#### MARGARIDA LOURENÇO CASTELLÓ

# AVALIAÇÃO DO USO POTENCIAL DA ZEÓLITA ZSM5 NA PIRÓLISE DO GLICEROL

Tese apresentada ao Curso de Doutoramento do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Donato A. G. Aranda Orientador: Prof. Dr. Jo Dweck

Rio de Janeiro

2013

Castelló, Margarida Lourenço Avaliação do uso potencial da zeólita zsm5 na pirólise do glicerol / Margarida Lourenço Castelló. – 2013.

213f.: il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, ano.

Orientadores: Donato Alexandre Gomes Aranda Jo Dweck

1. ZSM5. 2. Glicerol. 3. Análises térmicas. 4. Catálise. I. Aranda, Donato Alexandre Gomes; Dweck, Jo. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Avaliação do uso potencial da zeólita zsm5 na pirólise do glicerol

### MARGARIDA LOURENÇO CASTELLÓ

# AVALIAÇÃO DO USO POTENCIAL DA ZEÓLITA ZSM5 NA PIRÓLISE DO GLICEROL

Tese apresentada ao Curso de Doutoramento do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Donato A. G. Aranda Orientador: Prof. Dr. Jo Dweck

Aprovado em:\_\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda Escola de Química – UFRJ

Prof. Dr. Jo Dweck Escola de Química – UFRJ

Dr.<sup>a</sup> Maria Luisa Aleixo Gonçalves Instituto de Química – UFRJ

Dr.<sup>a</sup> Alessandra Rangel Cassella CENPES - Petrobrás

Dr.<sup>a</sup> Maura Berger Maltez Melchert USP

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cheila Gonçalves Mothé TPQB - Escola de Química– UFRJ

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lidía Yokohama TPQB - Escola de Química – UFRJ

Dedico este trabalho aos meus filhos muito amados: Pilar, Vera e Ramiro.

#### AGRADECIMENTOS

O tempo nos cria e nos molda. Enquanto escoa deixa marcas que escolhemos para ser quem somos – ou quem queremos ser. Então, acumulamos as memórias que contam nossa história. Ou contamos nossas histórias com as memórias que nos permitimos ter, e assim moldamos o tempo. Ele encolhe ou dilata ao menor prazer ou dor, não é mais uma grandeza física: é uma percepção, um dos nossos sentidos.

Nos últimos quatro anos, enquanto eu preparava esta tese, o tempo que passou por mim permitiu experimentar uma gama enorme de sentimentos. De todos, hoje, quero falar de gratidão.

É em criança que aprendemos a amar. Minha madrinha me ensinou, simplesmente amando. Ela me amou sem motivo, sem razão, sem medida, sem que eu nada fizesse para merecer – e às vezes fiz por não merecer. Mas ela é assim mesmo: corpo frágil, caráter inquebrantável, quase 100 anos de doçura e generosidade!

Não me lembro bem dos partos que tive, mas me reinvento mãe a cada dia. Nunca acho que faço o suficiente, mas sempre quero tentar outra vez. Entre um e outro, vejo meus filhos crescerem e se tornarem pessoas de bem. Eles não escreveram nenhuma palavra desta tese, mas estavam presentes em cada uma delas.

Foi um desses golpes de sorte, um átimo. Conheci Donato num minuto, no outro ele era meu orientador. Mais uma volta dos ponteiros, aqui estamos defendendo juntos uma tese de doutorado. Não, não foram anos: foram momentos preciosos em que pude contar com um amigo de talento inigualável.

Jo Dweck não é um nome. É um sésamo, uma fórmula mágica, um jeito de ser, um espírito ímpar. Referência bibliográfica, sim, com muito orgulho. Mas mais que isso: professor querido, orientador amigo, cientista arguto, sempre solícito, sempre afável, sempre disponível, sempre... Jo Dweck é adjetivo!

*Fortuna* ou *virtu*? No compasso dos acontecimentos tive a fortuna de encontrar professores, mestres, doutores, homens e mulheres que sustentam a alma daquilo que entendo por universidade – o lugar do saber, a academia. Sua maior virtude é sempre aproveitar a oportunidade do encontro para ensinar. Devo muito aos professores Eduardo Falabella, Lídia Yokoyama, Abrahan Zakon, Peter Sedl, Márcio Nele, Luiz d'Ávila, Maria Antonieta, Mônica Antunes, Nei Pereira.

Quando eu a conheci, era Prof. Dra. Maria Luisa Aleixo Gonçalves. Título pomposo, porte nobre, palavras precisas, gestos delicados. Gentilmente ela se ofereceu para fazer umas análises TG-MS para mim. E fez! Hoje fico envaidecida quando a encontro e ela sorri. Aí, ela é Maria Luisa, uma pessoa querida a quem muito admiro.

Mas um doutorado não começa com a tese. Não, antes há o exame de qualificação! O meu foi fundamental para dar rumo às pesquisas. Os conselhos preciosos da Prof. Cheila me ajudaram a delinear melhor os trabalhos, e a Prof. Elisabeth Monteiro dedicou algumas de suas horas a me ensinar a melhor maneira de manipular as amostras.

Maria Teresa apareceu do nada. Um dia se materializou no Laboratório de Análises Térmicas, e nada foi como antes. Ainda bem! Sem ela essa tese ainda levaria uns anos para ser concluída.

Nunca imaginei que desse tanto trabalho fazer uma tese de doutorado! E nunca poderia fazer sozinha. Mas vez por outra a ajuda vinha de onde eu nem suspeitava. Assim foi que Alex conseguiu e tratou amostras de ZSM5 prá mim, ao mesmo tempo que convenceu vários colegas do LADEQ a me fornecerem glicerol, etanol, água miliQ. Cristiane foi formidável e de uma paciência monástica quando precisei fazer as CG-MS. Yordanka, sempre eficiente, conseguia passagens e informações. Lá em Palmas, além de me receberem com muito carinho, a Prof. Glaucia, a Luana, a Lígia e o Gezer foram incansáveis no apoio que deram para fazer as pirólises no forno tubular. Maria Júlia (DPI) e Antonieta Middea (CETEM) arrumaram tempo não sei de onde só prá fazer o FRX e o DRX que pedi. E não fossem o Júlio, a Roselee, a Marlene e os outros colegas da Secretaria, acho que nem matrícula eu teria mais!

Eles eram meninos, há alguns anos, quando comecei a orientá-los. Primeiro Bruno, depois Lucas. Acompanhei as mudanças que fizeram ser os homens admiráveis que são hoje. Primeiro Bruno, depois Lucas. Um dia quero que tenham de mim o orgulho que tenho e sempre tive deles. Mas isso eles podem fazer ao mesmo tempo!

E quando eu contar como foram esses anos de pesquisa, vou me lembrar da inestimável ajuda de amigos. Amigos que encontrei dentro e fora da família. Aninha, Bia, Alfredo, João Arthur, João Pedro, Susana, Magui, Margareth, Ana Paula, Tia D, Lena, Felipe, Gyzelle, Flavinha, Andreas, Tati, Danúbia, Serrano, Rubens, Thiago, Adriana, Simone, Ralph, Luciene... quantos amigos!

Não importa quanto tempo passe, serei sempre grata a todos vocês!

"Va a ser complicado." "No me importa."

#### RESUMO

Em função da crescente produção de biodiesel, principalmente por rota de transesterificação de triglicerídeos, a oferta de glicerol também aumentou muito nos últimos anos. Entre as propostas que têm surgido para seu aproveitamento estão as conversões térmicas. O glicerol pode ser convertido a um grande número de diferentes substâncias, e já se conhecem tecnologias capazes de privilegiar este ou aquele produto em função das condições operacionais e do catalisador usado. A ZSM5 é um catalisador tradicional nas refinarias de petróleo por sua capacidade de favorecer pirólises de hidrocarbonetos. A presente tese trata de estudo feito sobre o potencial uso de uma ZSM5 comercial para uso como catalisador de processos de pirólise do glicerol a baixas temperaturas. Foram avaliadas por análises térmicas pirólises que ocorreram até 300°C em aquecimentos dinâmicos, e outras realizadas em corridas isotérmicas em escala de bancada a 250°C. Foram estudadas as atividades catalíticas da ZSM5 antes e depois de seu pré-tratamento térmico a 500°C, com e sem uso simultâneo de adição de água ou álcool. Para a melhor interpretação e discussão dos resultados obtidos, foi feito um estudo por análises térmicas das transformações que esta zeólita sofre quando submetida a aquecimento até 1200°C. Na presente tese foi possível concluir que a ZSM5 utilizada tem marcante atividade catalítica sobre a pirólise do glicerol, sobretudo acima dos 40% de conversão. Por análises térmicas verificou-se que os mecanismos de pirólise foram os mesmos para os mesmos graus de conversão no uso da ZSM5 pré-tratada ou não. A faixa de temperatura de ocorrência da pirólise foi menor no caso da ZSM5 pré-tratada, sendo portanto, mais indicada para uso nos processos de pirólise do glicerol. As pirólises catalíticas das misturas do glicerol com etanol ou água geram produtos diferentes e de menor diversidade dos obtidos na pirólise catalítica apenas do glicerol, portanto mostrando que o uso destes aditivos direciona as reações de craqueamento. Os dados do comportamento térmico da ZSM5 indicam que sua desidroxilação, que promove o colapso de sua estrutura, ocorre apenas a temperaturas superiores a 700°C. Portanto, a regeneração da ZSM5 após seu uso no craqueamento catalítico do glicerol tem que ser realizada abaixo desta temperatura.

# Palavras-chave: ZSM5. Glicerol. Análise térmica. Zeólita. Catálise. Cinética química.

#### ABSTRACT

Due the growing production of biodiesel, mostly generated by the transesterification of triglycerides route, the supply of glycerol also increased greatly in recent years. Among the many proposals that have emerged for this trialcohol are thermal conversions. The glycerol can be converted to a large number of different substances, and that are already technologies to favor this or that product according to operating conditions and catalyst used. ZSM5 is a traditional catalyst in oil refineries for its ability to promote the pyrolysis of hydrocarbons. This thesis is based on the study of the potential use of this zeolite for pyrolysis processes of glycerol at low temperature. Pyrolises occurring up to 300°C were evaluated by thermal analysis at dynamic heating conditions, as well as in other runs performed up to 250°C in laboratory scale. Catalytic activities of ZSM5 before and after a thermal treatment at 500°C were studied, with and without the addition of water or ethanol. For a better interpretation and discussion of the results, a study by thermal analysis of this zeolite transformations was done when heated up to 1200°C. It was concluded that the ZSM5 has a remarkable catalytic activity on the pyrolysis of glycerol, particularly above 40% of conversion. By thermal analysis, it was verified that the pyrolysis mechanisms were the same for same degrees of conversion, when pre-treating the ZSM5 or not. The pyrolysis occurs at lower temperature ranges in the case of the pre-treated ZSM5, being this one the most indicated for pyrolysis processes of glycerol. The catalyzed pyrolysis of the mixtures of glycerol with ethanol or water lead to different products and of lesser diversity than those obtained in the pyrolysis without these additives, indicating that their use directs the cracking reactions. The ZSM5 is dehydroxylated and suffers partial collapse of the structure when exposed to temperatures exceeding 700°C. The conclusion is that, after serving as a catalyst in a process of pyrolysis of glycerol, the regeneration of the ZSM5 must be done at temperatures below 700°C.

Keywords: ZSM5. Glycerol. Thermal analysis. Zeolit. Catalysis. Chemical kinetics.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Fórmula estrutural plana do glicerol (1,2,3-propanotriol)25
Figura 2.1: Curvas TG da ZSM5 em aquecimento dinâmico a 1°C.min <sup>-1</sup> até 1400 min comparando a zeólita antes (linha cheia) e depois (linha pontilhada) da calcinação a 500°C (Adaptado de YAN, 1997)48
Figura 3.1: Partição da amostra de glicerol em frascos menores para evitar mudança na composição (por absorção de umidade) das amostras usadas ao longo da pesquisa
Figura 3.2: pesagem dos componentes das misturas59
Figura 3.3: Técnica de homogeneização das misturas64
Figura 3.4: Forno tubular usado nas pirólises67
Figura 3.5: Equipamento completo montado para a pirólise e coleta das fases condensadas
Figura 3.6: Confecção das barquinhas de alumínio usadas nos ensaios de pirólise
Figura 3.7: Posicionamento do termopar durante as pirólises (a seta vermelha evidencia a ponta do termopar)71
Figura 3.8: Posicionamento da barquinha com glicerol, ficando o termopar central a 1/3 da altura do corpo de cone formado pelo líquido (tomando-se a base da barquinha como referência). A seta vermelha indica a direção do centro do forno
Figura 3.9: Curvas TG e DTG de ZSM5 pura e de mistura Glicerol-ZSM5 em aquecimento dinâmico a 10°C.min <sup>-1</sup> até 500°C em N <sub>2</sub> seguido de aquecimento a 20°C.min <sup>-1</sup> até 1000°C em ar, em base à massa inicial de cada amostra
Figura 3.10: Curvas TG e DTG de ZSM5 pura e de mistura Glicerol-ZSM5 em aquecimento dinâmico a 10°C.min <sup>-1</sup> até 500°C em N <sub>2</sub> seguido de aquecimento a 20°C.min <sup>-1</sup> até 1000°C em ar, em base à massa inicial da amostra
Figura 4.1: Soluções glicerol-etanol (à esquerda) e glicerol-água (à direita) turvas, mostrando que a solubilização não é imediata mesmo com agitação
Figura 4.2: Difratograma da ZSM5 Virgem. Espécies cristalinas identificadas: azul – silicato de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .54SiO <sub>2</sub> ); vermelho – óxido de silício (SiO <sub>2</sub> ); verde – óxido de silício hidratado (Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> .H <sub>2</sub> O ou Si <sub>12</sub> O <sub>23</sub> (OH) <sub>2</sub> )
Figura 4.3: Curva TG da ZSM5 (Cat Virgem) em aquecimento dinâmico em N2 até 1200°C a 10°C.min <sup>-1</sup>

Figura 4.4: Adição de glicerol à ZSM5 (Cat Virgem) com formação de pó úmido ....92

Figura 4.5: Mistura de ZSM5 (Cat 100) com glicerol após 5min (esquerda) e 20 min (direita) da união dos componentes, com manipulação enérgica
Figura 4.6: Misturas 1:1 de ZSM5 (Cat 100) com glicerol (à esquerda), solução glicerol-etanol 10% (centro), e solução glicerol-água 10% após 24 de repouso em temperatura ambiente de 24°C95
Figura 4.7: Misturas 2:1 de ZSM5 (Cat 100) com glicerol puro (esquerda), glicerol- água (centro), e glicerol-etanol (direita), após 24 de repouso, mostrando comportamento de fluidos
Figura 4.8: Misturas Cat 100-glicerol (puro e em misturas com água e etanol) em diversas proporções mássicas (de 1,3 a 1,6) após 7 dias de repouso, sendo as três últimas da direita as misturas 1:1,6 de Glic Cat, GlicH2O Cat e GlicEt Cat, respectivamente
Figura 4.9: Misturas Cat 100-glicerol na proporção 1,50 e 1,55 após 10 minutos dos processos de homogeneização99
Figura 4.10: Curvas DTG de glicerol puro até 1000°C em N <sub>2</sub> a 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup> 100
Figura 4.11: Curvas DTG de glicerol com 1% de ZSM5 (Cat 500) até 500°C em N <sub>2</sub> a 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup> 102
Figura 4.12: Curvas DTG de glicerol com 5% de ZSM5 (Cat 500) até 500°C em N <sub>2</sub> a 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup> 102
Figura 4.13: Curva TG de glicerol com 20% de Cat 500 até 500°C em N <sub>2</sub> a 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup> 105
Figura 4.14: Curvas DTG de glicerol com 20% de Cat 500 até 500°C em N <sub>2</sub> a 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup> 105
Figura 4.15: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) do Cat 500 até 500°C em N <sub>2</sub> a 10°C.min <sup>-</sup> 1106
Figura 4.16: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) da mistura de glicerol com 20% m/m de Cat 500 até 500°C em N2 a 10°C.min <sup>-1</sup> 107
Figura 4.17: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) do resíduo de pirólise da mistura glicerol-Cat 500 até 1000°C em ar a 10°C.min <sup>-1</sup> 108
Figura 4.18: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-água 10% sem (linha contínua) e com (linha tracejada) a presença do Cat 500 até 500°C em N <sub>2</sub> a 20°C.min <sup>-1</sup> 110
Figura 4.19: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) da mistura glicerol-água em presença de Cat 500 até 500°C em N <sub>2</sub> a 20°C.min <sup>-1</sup> 111

Figura 4.20: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) do resíduo de pirólise da mistura glicerol-água-Cat 500 até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> 112
Figura 4.21: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-etanol com (linha contínua) e sem (linha tracejada) Cat 500 até 500°C em N <sub>2</sub> a 20°C.min <sup>-1</sup>
Figura 4.22: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-etanol em presença de Cat 500 até 500°C em N <sub>2</sub> a 20°C.min <sup>-1</sup> 115
Figura 4.23: Curva TG do resíduo de pirólise da mistura glicerol-etanol em presença de Cat 500 até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> 116
Figura 4.24: Análise do efeito da ZSM5 (cat 500) sobre a cinética de pirólise do glicerol pelo método das isoconversões de OFW118
Figura 4.25: Cromatogramas de íons totais de glicerol puro(superior) e de mistura 1:1 glicerol-ZSM5 (inferior) após pirólise rápida a 600ºC119
Figura 4.26: Ampliação do cromatograma de íons totais (até 3,5 min) da pirólise rápida a 600ºC da mistura 1:1 de glicerol com ZSM5
Figura 4.27: Cromatograma de íons totais dos produtos de pirólise rápida do glicerol a 600°C em presença de ZSM5121
Figura 4.28: Resíduo da pirólise rápida do glicerol a 600°C123
Figura 4.29: Barquinhas do pirolisador após o aquecimento a 600°C da ZSM5 pura (à direita) e da mistura glicerol-Cat 500 (à esquerda)124
Figura 4.30: Forno tubular, com a inclinação apropriada para o escorrimento de produtos voláteis que se condensem ao longo do reator
Figura 4.31: Resíduo de ZSM5 deixada na parede do tubo devido ao extravasamento da amostra127
Figura 4.32: Curva de aquecimento do glicerol puro, onde T <sub>f</sub> é a temperatura do forno, T <sub>c</sub> é a temperatura central (dentro do tubo, abaixo da barquinha), e T <sub>i</sub> é a temperatura inicial (dentro do tubo, antes da barquinha)129
Figura 4.33: Unha e extremidade de saída do tubo de quartzo após aquecimento de glicerol puro
Figura 4.34: Curva NCDTA de glicerol puro em aquecimento isotérmico a 244°C por 2h
Figura 4.35: Curva NCDTA de glicerol puro em aquecimento não isotérmico, de 23 a 244°C, por 2h
Figura 4.36: Resíduo do aquecimento da mistura glicerol-Cat 100 (a seta mostra a bolha que se formou)134

Figura 4.37: Resíduo do aquecimento da mistura glicerol-Cat 100 após 4,5h a 244°C
Figura 4.38: Curva de aquecimento da mistura ZSM5-glicerol puro, onde T <sub>f</sub> é a temperatura do forno, T <sub>c</sub> é a temperatura central (dentro do tubo, abaixo da barquinha), e T <sub>i</sub> é a temperatura inicial (dentro do tubo, antes da barquinha)136
Figura 4.39: Curva NCDTA da mistura glicerol-Cat 100 em aquecimento isotérmico a 244°C
Figura 4.40: Curva NCDTA da mistura glicerol-água-Cat 100 em aquecimento isotérmico a 244°C140
Figura 4.41: Resíduo do aquecimento da mistura glicerol-água-Cat 100 após 4,5h a 244°C
Figura 4.42: Curva de aquecimento da mistura glicerol-etanol-Cat 100, onde T <sub>f</sub> é a temperatura do forno, T <sub>c</sub> é a temperatura central (dentro do tubo, abaixo da barquinha), e T <sub>i</sub> é a temperatura inicial (dentro do tubo, antes da barquinha)140
Figura 4.43: Curva NCDTA da mistura glicerol-etanol-Cat 100 em aquecimento isotérmico a 244°C por 4,5h141
Figura 4.44: Resíduo do aquecimento da mistura glicerol-etanol-Cat 100 após 4,5h a 244°C
Figura 4.45: Curvas NCDTA dos aquecimentos isotérmicos em N <sub>2</sub> a 250°C do glicerol puro (linha azul claro, chamada de Glic), e das misturas com o Cat 100 do glicerol puro (Glic Cat), linha vermelha; glicerol-água (Glic H2O Cat), linha verde; glicerol-etanol (GlicEtCat), linha azul escuro
Figura 4.46: Curvas DTA dos aquecimentos isotérmicos em N <sub>2</sub> a 250°C do glicerol puro (linha azul claro, chamada de Glic), e das misturas com o Cat 100 glicerol puro (Glic Cat), linha vermelha; glicerol-água (Glic H2O Cat), linha verde; glicerol-etanol (GlicEtCat), linha azul escuro
Figura 4.47: Curvas TG das amostras de ZSM5 (Cat virgem, Cat 100 e Cat 500) em aquecimento dinâmico a 10°C.min <sup>-1</sup> em nitrogênio até 500°C seguido de ar a 20°C.min <sup>-1</sup> em ar até 1000°C em base à massa inicial do Cat 100153
Figura 4.48: Curvas TG e DTA da ZSM5 (Cat virgem, Cat 100 e Cat 500), em aquecimento dinâmico a 20°C.min <sup>-1</sup> em N <sub>2</sub> até 500°C seguido de ar até 1000°C com base à massa inicial do Cat Virgem
Figura 4.49: Curvas TG, DTG e DTA de Cat virgem até 1200°C em nitrogênio, a 10°C.min <sup>-1</sup> 157
Figura 4.50: Volume médio de poros da ZSM5 após calcinação por 30min em temperaturas de 100, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C158

Figura 4.51: Curvas DTG da pirólise do glicerol com Cat100 em nitrogênio até 500°C seguido de aquecimento em ar até 1000°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup>
Figura 4.52: Comparação entre as curvas DTG do Cat100 puro e da mistura Glic Cat 100 em razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> até 500°C em N <sub>2</sub> , seguido de aquecimento até 1000°C em ar
Figura 4.53 Curvas TG e DTG da mistura glicerol-Cat100 e do Cat100 em aquecimento dinâmico em N <sub>2</sub> até 500°C a 10°C.min <sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> em base à massa inicial da mistura162
Figura 4.54: Curvas DTG da pirólise da solução glicerol-água com Cat100 em nitrogênio até 500°C seguido de aquecimento em ar até 1000°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup>
Figura 4.55: Comparação entre as curvas DTG do Cat100 puro e da mistura GlicH20Cat100 em razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> até 500°C em N <sub>2</sub> , seguido de aquecimento até 1000°C em ar
Figura 4.56: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-água-Cat100 e do Cat100 em aquecimento dinâmico em N <sub>2</sub> até 500°C a 10°C.min <sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat 100 na mistura
Figura 4.57: Curvas DTG da pirólise da solução glicerol-etanol com Cat100 em nitrogênio até 500°C seguido de aquecimento em ar até 1000°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min-1
Figura 4.55: Comparação entre as curvas DTG do Cat100 puro e da mistura GlicEtCat100 em razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> até 500°C em N <sub>2</sub> , seguido de aquecimento até 1000°C em ar166
Figura 4.59: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-etanol-Cat100 e do Cat100 em aquecimento dinâmico em N <sub>2</sub> até 500°C a 10°C.min <sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat 100 na mistura
Figura 4.60: Curvas DTG da pirólise do glicerol com Cat 500 em nitrogênio até 500°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup> seguido de aquecimento em ar até 1000°C a 20°C.min <sup>-1</sup>
Figura 4.61: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-Cat100 e do Cat500 em aquecimento dinâmico em N <sub>2</sub> até 500°C a 10°C.min <sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat 100 na mistura
Figura 4.62: Curvas DTG da pirólise da mistura glicerol-água com Cat 500 em nitrogênio até 500°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min <sup>-1</sup> seguido de aquecimento em ar até 1000°C a 20°C.min <sup>-1</sup> 174
Figura 4.63: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-água-Cat500 e do Cat500 em aquecimento dinâmico em N <sub>2</sub> até 500°C a 10°C.min <sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat 100 na mistura

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Pontos de ebulição e pressão de vapor de misturas glicerol-água31
Tabela 3.1: Resumo das condições das análises dinâmicas por TG-MS76
Tabela 3.2. Resumo das condições das análises isotérmicas por TG-MS76
Tabela 4.1: Composição mássica das amostras de ZSM5 usadas nos testes depirólise do glicerol
Tabela 4.2: Comparação entre os volumes ocupados pelos componentes da mistura e pelas misturas após homogeneização, comprovando a retração de volume94
Tabela 4.3: Temperaturas de máxima conversão do glicerol com 1% ZSM5103
Tabela 4.4: Temperaturas de máxima conversão do glicerol com 5% ZSM5103
Tabela 4.5: Valores de energia de ativação calculados pelo Método de Kissingerpara glicerol puro e em misturas com ZSM5103
Tabela 4.6: Comparação entre as porcentagens de coque formado durante a pirólise das misturas de glicerol, glicerol-água e glicerol-etanol com ZSM5 em corridas dinâmicas a 10°C.min <sup>-1</sup>
Tabela 4.7: Identificação por MS dos picos cromatográficos dos produtos de piróliserápida do glicerol a 600°C em presença de ZSM5122
Tabela 4.7: Identificação por MS dos picos cromatográficos dos produtos de pirólise rápida do glicerol a 600°C em presença de ZSM5 122   Tabela 4.8: Comparação entre as porcentagens de resíduo carbonoso formado durante o aquecimento por 4,5h de glicerol, glicerol-água e glicerol-etanol a 244°C 146
Tabela 4.7: Identificação por MS dos picos cromatográficos dos produtos de pirólise rápida do glicerol a 600°C em presença de ZSM5
Tabela 4.7: Identificação por MS dos picos cromatográficos dos produtos de pirólise rápida do glicerol a 600°C em presença de ZSM5 122   Tabela 4.8: Comparação entre as porcentagens de resíduo carbonoso formado durante o aquecimento por 4,5h de glicerol, glicerol-água e glicerol-etanol a 244°C 146   Tabela 4.9: Produtos das frações de pirólise identificados por CGMS 147   Tabela 4.10: Compostos identificados por CGMS no resíduo da pirólise do glicerol 140
Tabela 4.7: Identificação por MS dos picos cromatográficos dos produtos de pirólise rápida do glicerol a 600°C em presença de ZSM5 122   Tabela 4.8: Comparação entre as porcentagens de resíduo carbonoso formado durante o aquecimento por 4,5h de glicerol, glicerol-água e glicerol-etanol a 244°C 146   Tabela 4.9: Produtos das frações de pirólise identificados por CGMS 147   Tabela 4.10: Compostos identificados por CGMS no resíduo da pirólise do glicerol 150   Tabela 4.11: Valores de Ea dos para as transformações referentes aos picos DTG nas curvas de pirólise das misturas GlicCat100, GlicH2OCat100 e GlicEtCat100, em corridas a 10°C.min <sup>-1</sup> até 500°C em N <sub>2</sub> e até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> , nas misturas 1:1,6

Tabela 4.13: Comparações entre as energias de ativação e a porcentagem de coque formado nas distintas metodologias apresentadas para a mistura GlicCat100 .....179

Tabela 4.14: Valores de Ea calculados para glicerol puro e para o glicerol na misturaGlicCat100 pelo método das isoconversões de OFW183

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM: American Society for Testing and Materials

Cat 100: ZSM5 tratada a 110°C por 24h

Cat 500: ZSM5 tratada a 500°C por 8h

Cat virgem: catalisador (ZSM5) sem tratamento prévio

Cat: catalisador (ZSM5)

CETEM: Centro de Tecnologia Mineral

CG: cromatografia gasosa

- CHNS: análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio, e enxofre
- DPI: Departamento de Processos Inorgânicos

DRX: difração de raios X

DTA: análise térmica derivativa

DTG: análise termogravimétrica derivada

DTP-NH<sub>3</sub>: dessorção em temperatura programada de amônia

Ea: energia de ativação

ENUTT: Encontro Nacional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas

EQ: Escola de Química

FCC: craqueamento catalítico em leito fluidizado

FID: detector de ionização de chama

FRX: fluorescência de raios X

FTIR: espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourrier

Glic: glicerol

GlicCat: mistura glicerol-ZSM5

GlicEt: solução glicerol-etanol

GlicEtCat: mistura glicerol-etanol-ZSM5

GlicH2O: solução glicerol-água

GlicH2OCat: mistura glicerol-água-ZSM5

ICTAC: International Congress of Thermal Analysis and Calorimetry

INPI: Instituto Nacional de Propriedade Industrial

Iso: aquecimento isotérmico

JSBS: Journal of Sustainable Bioenergy Sistems

LEDBio: Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustível

MAS-NMR: espectroscopia do ângulo mágico com ressonância magnética nuclear

MS: espectrometria de massas

NCDTA: análise térmica derivativa não convencional

OSW: Osawa-Flynn-Wall

OTP-MS: oxidação em temperatura programada com espectrometria de massas

SAR: relação sílica/alumina

T: temperatura absoluta

Tc: temperatura central do forno

TCD: detector de condutividade térmica

T<sub>f</sub>: temperatura do forno

TG: análise termogravimétrica

TG-MS: análise termogravimétrica com espectrometria de massas simultânea

Ti: temperatura na entrada do forno

TIPB: tri-isopropil-benzeno

TPA: tetrapropilamônio

TPD: dessorção a temperatura programada

UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFT: Universidade Federal do Tocantins

ZSM5: zeolite socony mobil 5

α: grau de conversão

β: razão de aquecimento

# SUMÁRIO

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO 23			
1.1	JUSTIFICATIVA			
1.2	OBJETIVOS			
2	REVISÃO BILBIOGRÁFICA			
2.1	1 GLICEROL E GLICEROQUÍMICA			
2.2	2.2 ARGILAS E ZEOLITAS PARA CATALISADORES			
2.3	3 ESTUDOS CINÉTICOS POR ANÁLISES TÉRMICAS			
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54		
3.1	PREPARO DA AMOSTRAS	54		
3.1.1	Glicerol	54		
3.1.2	Misturas glicerol-água e glicerol-etanol	55		
3.1.3	ZSM5	57		
3.1.3.	1 FRX	58		
3.1.3.2	3.1.3.2 DRX 59			
3.1.3.3	3.1.3.3Análises térmicas60			
3.1.4	Misturas com ZSM5	60		
3.1.4.	1 Para as análises preliminaries	60		
3.1.4.2	2 Para a pirólise rápida	61		
3.1.4.3	3 Para as pirólises no forno tubular	61		
3.1.4.4	4 Para as análises térmicas no Q600	62		
3.2	PIRÓLISE RÁPIDA	62		
3.3	PIRÓLISE EM ESCALA DE BANCADA	63		
3.3.1	Adaptação do forno e o sistema de pirólise	63		
3.3.2	Confecção e posicionamento das barquinhas	68		
3.3.3	DTA não convencional	71		
3.4	ANÁLISES TÉRMICAS 7'			
3.4.1	Análises térmicas convencionais 71			

3.4.5	Análises termogravimétricas acopladas ao espectrômetro de massas				
		73			
3.5	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	75			
3.6	.6 ANÁLISES DOS PARÂMETROS CINÉTICOS				
3.6.1	6.1 Método de Kissinger				
3.6.2	3.2 Método das Isoconversões				
3.7	TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS				
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS				
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	83			
4.1.1	Misturas glicerol-água e glicerol-etanol	84			
4.1.2	Caracterização da ZSM5	84			
4.1.2.	1 Fluorescência de raios X	85			
4.1.2.2	2 Difração de raios X	86			
4.1.2.3 Análises termogravimétricas					
<b>4.1.3 Misturas com a ZSM5</b> 8					
4.1.3.1 Misturas glicerol-ZSM5 a 1%, 5% e 20%					
4.1.3.2 Misturas para a pirólise rápida		88			
4.1.3.3 Misturas para a pirólise em escala de bancada		89			
4.1.3.4 Misturas para as análises térmicas no Q600		96			
4.2	ANÁLISES TÉRMICAS PRELIMINARES				
4.2.1	1 Estudos do glicerol puro				
4.2.2	Estudos das misturas glicerol-ZSM5	100			
4.2.3	Estudos das mistura glicerol-água-ZSM5	110			
4.2.4	Estudos das mistura glicerol-etanol-ZSM5	114			
4.2.5	Comparação dos resultados	118			
4.3	PIRÓLISE RÁPIDA	120			
4.4	PIRÓLISES EM ESCALA DE BANCADA	127			
4.4.1	Experimentos com glicerol puro	131			
4.4.2	Experimentos com misturas glicerol-ZSM5	136			
4.4.3	Experimentos com misturas glicerol-água-ZSM5	141			
4.4.4	Experimentos com misturas glicerol-etanol-ZSM5	143			
4.4.5	5 Comparação dos resultados 140				
4.4.6	6 Análises cromatográficas 14				

4.4.6.	1 Das frações de pirólise	150			
4.4.6.2 Dos resíduos de pirólise		151			
4.4.7	7 Análises simultâneas TG-MS 15				
4.5	ESTUDOS DA ZSM5 POR TG 15				
4.6.	ESTUDOS DO EFEITO DA ZSM5 NA PIRÓLISE DO GLICEROL E DE SUAS				
SOLU	ÇÕES	157			
4.6.1	1 Misturas glicerol-Cat100 15				
4.6.2	Misturas Glicerol-Cat500	167			
4.6.3	Estudos pelo método das isoconversões	169			
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	187			
6	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS				
REFE	RÊNCIAS	191			
ANEX	OS				
ANEX	O 1: ANÁLISES POR DRX	198			
ANEX	EXO 2: ANÁLISES POR TG-MS DA MISTURA GLIC CAT500 202				

#### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1. JUSTIFICATIVA

Desde que foi obtido pela primeira vez por Karl Wilhem Scheele, em 1799 (MORRISON,1980), o glicerol tem sido usado na fabricação de um grande número de produtos industrializados, seja como matéria-prima, carga, umectante, plastificante, anticongelante. As propriedades singulares deste triálcool (Figura 1.1) permitem a larga gama de aplicações, além de sugerirem seu potencial de vir a transformar-se em muitos outros produtos.



Figura 1.1: Fórmula estrutural plana do glicerol (1,2,3-propanotriol)

Nos últimos anos, graças ao aumento da produção de biodiesel, o glicerol passou a ocupar o centro da atenção de pesquisadores que viram o mercado nacional ser inundado por uma quantidade desse produto que ultrapassa em muito sua demanda. Antes que ele se transforme em uma ameaça ao meio ambiente, esforços têm sido envidados nos laboratórios das universidades de todo o mundo, numa busca de rotas tecnológicas capazes de converter o glicerol em precursores de polímeros, hidrocarbonetos, hidrogênio, ou simplesmente fazer dele outro combustível.

Em todo processo químico, os balanços de massa e de energia terminam por traduzirem-se em lucros ou prejuízos financeiros. Entretanto, a tomar outros fatores em conta na contabilidade geral do processo, o fator tempo é indubitavelmente dos mais relevantes. Os fenômenos de catálise atuam diretamente nesses balanços, à medida que favorecem a obtenção de certos produtos, diminuem as demandas energéticas das conversões, e aceleram as reações.

As argilas, por sua característica estrutural, parecem naturalmente destinadas a catalisar conversões químicas, e assim têm cumprido este papel desde o início da segunda Revolução Industrial. A abundância da matéria-prima e a diversidade de tipos de argilominerais ensejou a busca por tratamentos que tornassem essas argilas catalisadores eficientes. As zeólitas, com suas estruturas nanotubulares, ocupam lugar de destaque na indústria de derivados de petróleo e petroquímica, portanto, desde o início do século XX.

Dentre as zeólitas sintéticas, a ZSM5 (*Zeolite Socony Mobil 5*) é uma das mais usadas no craqueamento catalítico do petróleo. Portanto, sua capacidade de catalisar reações de craqueamento de hidrocarbonetos está comprovada, toda a tecnologia de produção já está consolidada, e seu emprego em outros processos industriais poderia ser implementado em curto espaço de tempo. Além disso, a ZSM5 é um pentasil, ou seja, uma zeólita de estrutura morfológica propícia não apenas à quebra, mas também à síntese de moléculas.

Descritos, portanto, os fatores que delimitam a pesquisa, os estudos foram dirigidos para verificar se a ZSM5 pode promover a conversão térmica do glicerol, mesmo em condições brandas de temperatura e pressão, levando à obtenção de produtos de maior valor agregado.

Visto que o glicerol é extremamente higroscópico, é de se esperar que, em seu processamento em escala industrial, a água esteja sempre presente. Por outro lado, o levantamento bibliográfico mostrou que os processos de reforma catalítica com vapor d'água são vantajosos. Entrementes, dado que no bojo dos objetivos da pesquisa estava o de se testarem apenas conversões em condições de baixa temperatura e pressões próximas à ambiente, a reforma com vapor d'água não se enquadrava no pressuposto. Assim, uma vez que a glicerina (solução de glicerol produzida industrialmente, frequentemente com outras impurezas) chega ao mercado com até 10% m/m de água, pareceu conveniente avaliar o efeito da ZSM5 na pirólise da mistura glicerol-água nesta concentração.

Entre as funções orgânicas mais versáteis está a função álcool, da qual o glicerol é legítimo representante. Os álcoois podem converter-se em moléculas de outras funções (oxigenadas ou hidrocarbonetos), além de reagirem bem com outros

compostos para a produção das demais funções (nitrogenadas, organometálicas, sulfuradas, fosforadas). O etanol é também um álcool, tem uma produção grande e crescente no Brasil e no mundo, sendo mais usado atualmente como combustível para motores do ciclo Otto. Pelo exposto, da mesma forma que se avaliou o papel catalítico da ZSM5 na mistura glicerol-água, avaliou-se também a pirólise catalisada pela ZSM5 da mistura glicerol-etanol na mesma concentração, ou seja, 10% m/m.

#### 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta Tese foi estudar o potencial uso de uma ZSM5 comercial como catalisador de processos de pirólise a baixas temperaturas do glicerol puro e suas misturas com água ou etanol.

Os objetivos específicos foram:

 verificar a capacidade catalítica da ZSM5 por análises térmicas, por comparação das energias de ativação das conversões térmicas do glicerol na presença ou não daquele catalisador;

 comparar a atividade catalítica da ZSM5 com e sem prévio tratamento térmico nos processos de pirólise do glicerol puro;

 testar a influência da ZSM5 nos processamentos térmicos de misturas glicerol-água e glicerol-etanol, ambos em concentrações 10% m/m, pelo estudo das energias de ativação da conversão global, em cada caso respectivo.

 realizar processamentos em escala de bancada em condições operacionais indicadas nas análises anteriores, para constatação da ação catalítica da ZSM5, pela identificação dos produtos formados, quando de seu uso na pirólise do glicerol puro e de suas misturas com água ou etanol.

 testar a influência da relação mássica entre a ZSM5 e os reagentes (glicerol puro, mistura glicerol-água e mistura glicerol-etanol) na energia de ativação dos respectivos processos globais de pirólise;

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 GLICEROL E GLICEROQUÍMICA

Conhecido da humanidade há mais de 250 anos, o glicerol experimentou seu auge quando, por obras do jovem químico italiano Ascânio Sobrero, converteu-se em explosivo. A trinitroglicerina abriu caminhos, alimentou guerras e rendeu a Alfred Nobel boa parte de sua fortuna. À parte as cogitações éticas, parece óbvio que se pode dizer da natureza contraditória dessa substância o mesmo que se pode dizer da consciência humana – e foi a conclusão a que chegou Nobel ao instituir a premiação a quem melhor contribuísse para a paz entre os homens. Uma vez disponível o recurso, é o uso dele que determina seu caráter, e mesmo este está sujeito a julgamento de valor que depende de todos os fatores sociais, temporais e mesmo pessoais que cercam aquele que julga (KANT, 1905, p. 101-126).

Embora num contexto científico sejam as descobertas mais recentes aquelas que impulsionam o conhecimento da natureza e as tecnologias, por vezes é o olhar para trás que pode trazer novidades. O glicerol, por sua ampla aplicação nas mais distintas manufaturas, já possui farta literatura a respeito de suas propriedades físicas, químicas, organolépticas, medicinais. Desprezar todos esses dados poderia ser, no mínimo, leviano quando o objetivo dessa pesquisa era exatamente o de explorar o potencial do glicerol de transformar-se em outras substâncias. E foi com este fito que a revisão bibliográfica, longe de desprezar publicações mais antigas, iniciou-se justamente entre os mais amarelados livros da Biblioteca Paulo Geyer, a biblioteca da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Data de 1869 o apanhado histórico que fez o próprio Adolph Wurtz (p.322) a respeito do importante papel que teve o glicerol na defesa da teoria da atomicidade, feita por Berthelot. Em um trabalho publicado em 1854 e que ficou célebre, Berthelot demonstrou que o glicerol era um álcool "triatômico", já que precisava de três moléculas de ácido para reagir e formar um corpo neutro, enquanto que os álcoois comuns precisavam de apenas uma. Wurtz, então, publicou a Teoria das Combinações Glicéricas, um estudo sobre a natureza do glicerol, que ao mesmo tempo confirmava ser esta substância um álcool e propunha que a classe dos

álcoois era formada por uma série de substâncias que diferiam entre si pelo número crescente de átomos e de hidroxilas, como numa série matemática.

O Dicionário de Química Aplicada (THORPE, 1928, p.430-431) dá conta de que este triálcool descoberto por Scheele (e por ele denominado "*princípium dulce*") pode reagir como uma base tri-hidroxilada frente a ácidos graxos formando sais – os triglicerídeos, o que é uma forma de ver óleos e gorduras. O processo inverso, ou seja, aquele no qual o triglicerídeo se combina com água sob certas condições, ilustra a hidrólise, cujos produtos são três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol neutro. Neste processo, se houver neutralizações parciais, originam-se os mono e diglicerídeos, o que explica os óleos e gorduras naturais serem misturas de mono, di e triglicerídeos formados por vários tipos de ácidos graxos diferentes ligados à molécula de glicerol.

Thorpe (*ibid.*, p.431) já revelava, em 1928, que o glicerol pode ser encontrado livre no sangue e nos licores de fermentação alcoólica. Segundo ele, Pasteur já havia demonstrado que na fermentação alcoólica de 100 partes de açúcar há a produção típica de 3,5 partes de glicerol. A partir de 1912, com o crescente interesse pelo glicerol, processos foram patenteados visando a recuperação do glicerol das vinhaças de destilarias. No processo Barbet, por exemplo, o material era concentrado, misturado com gesso calcinado e *kieselguhr* (um tipo de diatomácea), e a glicerina era destilada sob pressão reduzida, enquanto a raspagem das retortas prevenia a caramelização. Em outro processo, a vinhaça era seca, tratada com ácido, e o glicerol era extraído por solventes como o etanol. Crescentes quantidades de glicerina podem ser obtidas por fermentação com *Saccharomyces elipsoideus* em presença de carbonato de sódio e cloreto de amônio na temperatura de 30-32°C, quando de 20-25 partes de açúcar são convertidas em glicerol, e a maior parte do restante em álcool e dióxido de carbono.

Em 1928 (THORPE, *loc. cit.*), pesquisadores de uma grande empresa química alemã (a Connstein & Lüdecke) desenvolveram um processo prático de produção em escala industrial de glicerol a partir da fermentação de açúcar. O processo se baseia no fato de que o percentual de glicerol aumenta se a fermentação se processa em presença de substâncias alcalinas, particularmente sulfito de sódio, através do que é possível a obtenção de 20 partes de glicerol puro, 27 partes de

etanol e 3 partes de aldeído, de 100 partes de açúcar. Após a remoção da levedura por filtração, e do álcool e do aldeído por destilação, faz-se a precipitação de sais com cloreto de sódio e, em seguida, com carbonato de sódio, sendo o líquido neutralizado com ácido clorídrico, e os sólidos removidos por filtração. Após a concentração e a destilação, obtém-se glicerina crua, ou seja, uma solução glicerinosa composta, aproximadamente, por 89% de glicerol, 10% de água, e o restante formado principalmente por mono, di e triglicerídeos, além de sais solúveis que podem conferir colorações que vão do amarelo pálido ao marrom. Da mesma forma, as indústrias de sabão sustentaram por muito tempo a demanda por glicerina, e a depender da rota tecnológica de saponificação, a solução glicerinosa adquiria diferentes nomenclaturas. Assim, a glicerina crua de saponificação, ou de destilação, ou de lixívia, desde os anos 1880 passou a ser produto de grande interesse no mercado, destinada à produção de nitroglicerina. Desde então, e entre 1917 e 1918, a solução glicerinosa comercialmente disponível (qualquer que fosse a origem e, portanto, a denominação), constituía-se de um produto líquido, viscoso, de coloração entre o amarelo e o marrom, cuja concentração de glicerol ia de 77,2 a 85,8%, sendo o restante formado principalmente por água e compostos orgânicos. Já a glicerina destilada, conforme o nome sugere, era o produto da destilação a vácuo, com vapor superaquecido, das glicerinas cruas. Sua coloração variava entre incolor e amarelo e o produto comercializado tinha seu conteúdo de glicerol avaliado pela gravidade específica da solução, ficando tipicamente em torno de 1,220-1,260 (o que significa glicerol com cerca de 25% de água). O motivo para essa alta concentração de água é uma soma de fatores: o glicerol é solúvel em água em qualquer proporção (vale notar que a mistura desses componentes provoca aumento de temperatura e retração de volume); sua ebulição sob pressão de 760 mm Hg se dá a 290°C, mas provoca uma leve decomposição, daí a necessidade de se promover a destilação em baixa pressão; no ponto de ebulição da água apreciáveis quantidades de glicerol escapam com o vapor d'água; a pressão de vapor das soluções aguosas aumenta com o aumento da temperatura da solução em ebulição, assim grande parte do glicerol volatiliza junto com o vapor d'água (teoricamente, uma mistura saturada de vapores de água e glicerol, sob pressão atmosférica, não pode ter mais do que 0,3% de glicerol, mas a grande miscibilidade dessas substâncias fornece misturas cuja composição não pode ser simplesmente calculada pela Lei de Dalton, senão por medição prática direta). Numa concentração de até a 50%, nenhum glicerol escapa

com o vapor d'água, mesmo que a solução diluída seja posta em condições de ebulição por longo tempo. Em concentração de aproximadamente 70%, traços de glicerol escapam, e mesmo sob vácuo em soluções com concentração superior a 80% o vapor d'água carreia consideráveis quantidades de glicerol. A Tabela 1.1 reproduz alguns dos valores revelados por Thorpe (*ibid.*, p. 439) em que são comparadas as concentrações de glicerol e água em soluções de 0 a 100% com seus respectivos pontos de ebulição a 760 mm Hg e suas pressões de vapor a 100°C.

9/ gligonal	0/ água	Ponto de ebulição a 760 mm Hg	Pressão de vapor a 100°C
76 gitteror	70 agua	°C	mm Hg
100	0	290	64
99	1	239	87
98	2	208	107
97	3	188	126
96	4	175	144
95	5	164	162
94	6	156	180
93	7	150	198
92	8	145	215
91	9	141	231
90	10	138	247
85	15	127,5	326
80	20	121	396
70	30	113,6	496
60	40	109	565
50	50	106	618
40	60	104	657
30	70	102,8	690
20	80	101,8	717
10	90	100,9	740
0	100	100	760

Tabela 1.1: Pontos de ebulição e pressão de vapor de misturas glicerol-água

Fonte: THORPE, 1928, p.439

Uma vez que as pesquisas desenvolvidas para o trabalho aqui apresentado incluíam o aquecimento de glicerol, muito do levantamento bibliográfico buscou esse tema. Ainda no Dicionário de Química Aplicada, Thorpe (*ibid.*, p. 439) relata que durante aquecimento lento de glicerol em cadinho de platina a 150-160°C há a evaporação gradual sem deixar resíduos, mas que a 150°C os vapores se queimam

numa chama azulada não luminosa sem emitir qualquer odor. Entretanto, se o glicerol é aquecido rapidamente no mesmo cadinho de platina, ele se queima com formação de acroleína, produzindo um resíduo de poligliceróis.

Em 1930, na cidade de Barcelona, era editada a Grande Enciclopédia de Química Industrial, que equipara a importância do glicerol à dos ácidos graxos naquela altura da história. Na obra coordenada pelos doutores Stohmann, Kerl, Bunte, Neumann, Binz e Hayduck (1930, p.571-572) são expressas propriedades físicas e químicas do glicerol puro, a começar por este ser definido como um álcool. Afirmam os autores que em estado de absoluta pureza, o glicerol forma cristais sólidos, duros, pertencentes ao sistema rômbico, que fundem a 22°C dando lugar a um líquido de densidade 1,262. Outras características e propriedades são relatadas na obra, e este parágrafo dedica-se a enunciá-las. Contam os autores que no comércio o glicerol sempre se encontra na forma de um líquido espesso e de aspecto oleoso, e se mantém líquido mesmo nos invernos mais frios, solidificando-se espontaneamente unicamente em "certas e desconhecidas condições". O glicerol é miscível em água e etanol em todas as proporções, é muito higroscópico, e possui sabor doce. Nas soluções aquosas o glicerol não se volatiliza, mas a presença de sais faz com que experimente uma decomposição parcial. Aquecido com cloreto de cálcio forma CO<sub>2</sub>, acroleína, propionaldeído, acetona, álcool alílico, fenol e ésteres glicéricos. O aquecimento em presença de bissulfato de potássio produz acroleína, que se reconhece por seu odor penetrante, e se alcança os 150°C pode inflamar-se. Já naquela data se sabia que o glicerol, aquecido em recipiente aberto em contato com o ar até a ebulição, produz um resíduo escuro que, fortemente aquecido, desaparece (ibid., p. 575). Pelo relatado, pode-se deduzir que este tipo de aquecimento, em ar, leva à formação de produtos de oxidação orgânicos, o que hoje se poderia chamar de coque ou resíduo carbonoso.

Da mesma forma, Ernst Berl e Jean d'Ans (1945, p.601) introduzem um procedimento para determinação de resíduo total em glicerinas brutas que consiste em aquecer lentamente alguns gramas de amostra em uma cápsula de Pt, a 160°C. Fazem ainda a recomendação de se adicionar algumas gotas de água, de quando em quando, para evitar a formação de poligliceróis, o que permite concluir que, nessa temperatura, mesmo em aquecimento lento, o glicerol pode, após certa taxa de volatilização, sofrer reações químicas de perda intramolecular de água com

consequente condensação dos radicais formados. Mais adiante (*ibid.*, p. 602), ao descrever um método para determinação de cinzas em glicerina comercial, os autores recomendam a evaporação do glicerol contido na amostra fazendo que esta seja aquecida em cápsula de platina sobre placa de amianto, e recomendam que a chama não toque a placa. O resultado esperado é um resíduo carbonoso que, após calcinação, resulta em cinzas. O mesmo procedimento deve ser adotado para a determinação de teor de cinzas em glicerina refinada, destilada (destinada à fabricação de dinamite) e bidestilada (para as indústrias farmacêuticas, com densidade relativa à água de 1,2653 a 15°C) (*ibid.*, p.607-609). Os autores também afirmam que, se o glicerol é puro, se evapora progressivamente a 160°C, pois um aquecimento rápido levaria à formação de poligliceróis.

Enquanto o glicerol quimicamente puro é incolor, a glicerina que se emprega para nitração pode variar de amarelo pálido a pardo escuro. Durante a Primeira Guerra Mundial (1914-1919), a glicerina que se obtinha por fermentação de açúcar era chamada "fermentol" ou "protoglicerina", não era tão pura quanto a glicerina de saponificação, e dava menor rendimento de nitroglicerina. O ideal, quando se objetiva a produção de explosivo, é uma glicerina que contenha ao menos 99% de glicerol e menos de 1% de água, o que significa um peso específico mínimo de 1,262 a 15°C (Id., 1946, p.1245). Entretanto, a nitroglicerina apresentou um inconveniente: ela congelava nas temperaturas invernais dos países subtropicais. Se a cada problema corresponde uma solução, esta não tardou, e logo se passou à produção da dinamite incongelável: uma mistura de nitroglicerina е tetradinitroglicerina. O método consistia em fazer a nitração da mistura de glicerol e diglicerol produzida durante o aquecimento da glicerina pura a 250-260°C em presença de pequenas quantidades de carbonato de sódio anidro ou bicarbonato de sódio (*ibid.*, p. 1249). Tem-se, portanto, outra informação sobre o comportamento do glicerol quando submetido a aquecimento: há a formação de um dímero na temperatura de 250-260°C, que pode ser favorecida pela presença de substâncias básicas.

Winnacker e Weingaertner (1958, p. 538) descrevem o glicerol como um líquido oleoso, solúvel em água, de sabor adocicado, que ferve a 290°C e funde a 17°C. Preocupam-se os autores em citar as aplicações do glicerol que, já no pósguerra, encontrou outros fins além da fabricação de explosivos. Naquela época, como hoje, já se empregava o glicerol como matéria-prima para a obtenção de ésteres na indústria de resinas sintéticas (como as resinas alquídicas e gliptais – ambos exemplos de poliésteres), como plastificante para filmes, como umectante em fitas de máquinas de escrever, em pastas de dente, tintas para copiadoras e impressoras, fluido de freio (como aditivo anticongelante), e na indústria de tabaco para conservar úmido o produto final.

Sem desmerecer trabalhos anteriores, algumas propriedades do glicerol tiveram seus valores ligeiramente modificados, seja por maior acurácia dos métodos, seja por melhores ou mais sensíveis equipamentos. A Enciclopédia Ullman de Química Industrial (2003, p.678) confirma o valor do ponto de ebulição do glicerol em 290°C sob pressão atmosférica (101,3 kPa), mas corrige o ponto de congelamento, estabelecendo-o em 18°C. Afirma também que o estado cristalino é raramente alcançado, entretanto, por conta da forte tendência ao supercongelamento. Um estado sólido vítreo pode ser observado entre -70°C e -110°C, e a cristalização pode ser observada em uma temperatura próxima ao 0°C desde que se semeiem cristais de glicerol no seio líquido. O ponto de congelamento de soluções glicerol-água pode chegar a cerca de -48°C quando a concentração de glicerol alcança cerca de 65%m/m.

As propriedades químicas do glicerol são as mesmas esperadas para os demais álcoois, sendo os grupamentos hidroxila primários ligeiramente mais reativos do que o secundário. Na presença de pequenas quantidades de ácidos minerais fortes o odor típico de acroleína se faz notar na temperatura de 160°C, tornando-se mais vigorosa a produção desse aldeído a 200°C. Já o aquecimento em meio neutro ou alcalino inibe a formação de acroleína, e em 180°C inicia-se um processo de desidratação que forma poligliceróis. Entre outras propriedades físicas, vale destacar para os objetivos das pesquisas apresentadas neste trabalho, os calores de vaporização do glicerol a 55°C e a 195°C, respectivamente 88,2 kJ.mol<sup>-1</sup> e 76,1kJ.mol<sup>-1</sup> (CHRISTOPH *et alii*, 2003, p. 680).

Em 2006, já sob a pressão do significativo aumento da oferta de glicerina (principal subproduto da indústria de biodiesel), Mota (2006, 25-31) sugere o potencial de o glicerol vir a transformar-se em insumo para as indústrias petroquímicas. Nesse sentido, o autor lembra que a desidratação do glicerol pode

levar a duas importantes rotas de produtos petroquímicos: plásticos e aditivos para gasolina. No primeiro caso, a desidratação da hidroxila central leva ao 3-hidroxipropanal cuja desidratação forma acroleína e esta, oxidada, se transforma em ácido acrílico (que pode figurar como insumo na produção de plásticos ou ser convertido em acrilonitrila). Se ocorrer a desidratação da hidroxila primária, há a formação da alfa-hidroxi-acetona que, por hidrogenação, se converte em propilenoglicol (aditivo anticongelante). Seguindo as rotas de desidratação, pode-se chegar também à epicloridrina (usada na produção de resinas epóxi), ao formaldeído, ao ácido fórmico, ao carbonato de glicerina, para citar apenas alguns. Outra possibilidade é a obtenção de éteres e ésteres de pequena cadeia carbônica que sirvam de aditivos antidetonantes para a gasolina, em substituição aos usados atualmente (que são oriundos do petróleo).

Mota, Silva, e Gonçalves (2009, p. 639-648) discutem a transformação química de glicerol em éteres, acetais e ésteres de grande aplicação tecnológica, especialmente no setor de combustíveis. O uso potencial do glicerol na produção de monômeros precursores de plásticos levou aos estudos mais apurados da hidrogenólise, da desidratação a acroleína, e da oxidação, inclusive, a gás de síntese. Também foram consideradas as transformações em epicloridrina (1-cloro, 2,3-epoxipropano) e carbonato de glicerol (1-hidroximetil 1,3-dioxalan 2-ona) pela relevância econômica desses produtos. Graças a uma larga árvore de produtos, o termo "gliceroquímica" aparece no artigo, muito apropriadamente, para fazer referência à diversidade de produtos que podem ser obtidos a partir do glicerol. A glicerina (como é chamada a solução comercial do glicerol com cerca de 95% de pureza) é produzida numa proporção de 100kg para cada 1mil litros de biodiesel, o que significa uma disponibilidade crescente deste triálcool nos próximos anos. Embora tenham sido investigadas pelos autores rotas tecnológicas que demandam altas pressões (cerca de 45MPa) e temperaturas pouco modestas (da ordem de 300°C), parece bastante promissora a busca por catalisadores capazes de converter o glicerol em produtos de alto valor agregado, por tecnologias energética e economicamente favoráveis.

May, Salvadó, Torras, e Montané (2010, p. 751-759) estudaram a conversão de glicerol em água supercrítica na faixa de 510-550°C sob 350 bar, usando dois tipos de catalisadores: um leito de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) não porosa e inerte (em

experimentos hidrotérmicos), e um leito de zircônia com 1% de rutênio (Ru). O glicerol foi usado na proporção de 5% m/m em reator isotérmico de leito fixo com tempo de residência entre 2 e 10s. A hidrotermólise do glicerol formou produtos solúveis em água como acetaldeído, ácido acético, hidroxiacetona, e acroleína, além de gases como H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. O catalisador propiciou a formação de ácido acético em detrimento à de acroleína e promoveu a gaseificação dos produtos de decomposição do glicerol. Os gases produzidos em maior guantidade foram hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, e em menor quantidade metano e eteno. A conversão completa do glicerol se deu a 510°C após 8,5s e a 550°C após 5s, ambos com o uso do catalisador Ru/ZrO2. O catalisador não foi suficientemente ativo para promover a completa gaseificação já que grandes quantidades de produtos primários (como ácido acético e acetaldeído) ainda estavam presentes. Os balanços de carbono ficaram entre 80 e 60%, decrescendo continuamente à medida que aumentava o tempo de residência. Os autores atribuem esse comportamento parcialmente à formação de metanol e acetaldeído (que não foram convenientemente recuperados e analisados pelo método empregado na pesquisa), mas também à formação de depósitos de carbono. A deposição de carbono não foi observada nos poros internos do catalisador, mas apenas na sua superfície, especialmente em tempos de residência mais altos. Isso está relacionado com a alta concentração de ácido acético e outras espécies ácidas em experimentos catalíticos, que podem polimerizar para formar precursores de coque (ou "pré-coque", como preferem chamar os autores). A deposição de carbono fez com que a produção de hidrogênio fosse bem menor do que a esperada, por exemplo, a 550°C quando ela ficou em 50% do valor estequiométrico.

Qadariyah, Mahfud, Sumarno, Machmudah, Wahyudiono, Sasaki, e Goto, (2011, p. 9267-9271) estudaram a degradação do glicerol com água subcrítica ou crítica. As reações foram feitas em um reator de batelada numa faixa de temperatura de 200 a 400°C, com um tempo de reação de 20-60 minutos. Os efeitos da temperatura e o tempo de reação foram observados, mostrando que a degradação do glicerol produz acetaldeído, acroleína (propenal), álcool alílico (prop-2-en-1-ol), e produtos não identificados. A maior produção (%mol) de acroleína (0,20), acetaldeído (7,17) e álcool alílico (96,69) ocorreu após a conversão de 99,92% do glicerol. A acroleína se formou em ambas as rotas reacionais, enquanto que com a água subcrítica formou-se, além dela, apenas acetaldeído, e com a água crítica apenas o álcool alílico. A cinética da reação global mostrou tratar-se de uma reação de pseudoprimeira ordem, sendo calculado o valor de 39,6 kJ.mol<sup>-1</sup> para a energia de ativação da reação com água subcrítica.

Kim, Jung, e Park (2011, p. 177-187) conduziram a desidratação do glicerol sobre catalisadores de sílica-alumina com diferentes razões molares Si/AI e, para fins de comparação, sobre SiO<sub>2</sub> e n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A caracterização dos catalisadores foi feita usando técnicas de difração de raio X (DRX), dessorção em temperatura programada de amônia (DTP-NH<sub>3</sub>), oxidação em temperatura programada com espectrometria de massas (OTP-MS), espectroscopia de infravermelho (FTIR) após adsorção de piridina ou glicerol, espectroscopia do ângulo mágico com ressonância magnética nuclear (MAS-NMR), espectroscopia de Raman e análises CHNS (carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre). A conversão inicial do glicerol a 315°C é extremamente dependente da quantidade total de sítios ácidos nas sílica-aluminas. A produção de acroleína foi proporcional à concentração de sítios ácidos de Brönsted, enquanto que a hidroxiacetona foi produzida na proporção dos sítios ácidos de Lewis. Entre os testes catalíticos, durante as primeiras 2h de teste a seletividade da acroleína foi preponderante em Si<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>2O<sub>x</sub>. Enquanto a razão molar água/glicerol era da ordem de 2/11, a seletividade da acroleína aumentou significativamente com a água de alimentação do reator. Os autores defendem que a acumulação de espécies de carbono com pontos de ebulição mais altos nos sítios ácidos mais fortes foi a principal causa da desativação do catalisador. Embora o teste de DRX não tenha mostrado carbono cristalino, foram observadas grafita cristalina e amorfa pela espectroscopia de Raman, que podem ser removidas em ar acima de 700°C. A pesquisa sugere que catalisadores ácidos sólidos mesoporosos com sítios ácidos de Brönsted moderados podem ser bons candidatos para a produção de acroleína, assim como para uma conversão estável do glicerol.

Buhler, Dinjus, Ederer, Kruse, e Mas (2001, p. 37-53) testaram a decomposição do glicerol em água próxima à condição supercrítica, em faixas de temperatura entre 349 e 475°C, em pressões de 25, 35 ou 45 MPa, com tempos de reação de 32 a 165s, em diferentes concentrações iniciais. As reações foram feitas em reator tubular, e observaram-se conversões de 0,4 a 31%. Os principais produtos de degradação do glicerol foram metanol, acetaldeído, propionaldeído, acroleína,

álcool alílico, etanol, formaldeído, monóxido de carbono, dióxido de carbono, e hidrogênio. A cinética não-Arrhenius da degradação global, o grau de conversão da reação dependente da pressão e, sobretudo, a distribuição dos produtos, levaram os autores a concluir pela ocorrência da competição entre duas marchas reacionais. Uma consiste em etapas de reação iônica (favorecida em altas pressões e/ou baixas temperaturas); a outra é uma degradação em radicais livres (favorecida nas condições inversas, ou seja, baixas pressões e/ou altas temperaturas). A fim de descrever um modelo reacional e calcular os parâmetros cinéticos, os autores optaram por trabalhar com os resultados da degradação do glicerol a 45 MPa em todas as temperaturas, e calcularam uma energia de ativação global de 150 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Suprum, Lutecki, e Papp (2011, p. 134-139) testaram a performance de catalisadores bifuncionais do tipo MO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub> (contendo diferentes sítios ácidos e diferentes óxidos de metais de transição) na degradação do glicerol. Foi usado um reator de fluxo contínuo e os gases efluentes eram analisados por TPD-TG-MS (dessorção em temperatura programada-termogravimetria-epectrometria de massas) simultâneos. Os autores observaram que a atividade catalítica inicial, bem como a seletividade para acroleína (propenal) e acetol (hidroxipropanona) dependem significativamente da acidez e do tipo de óxido de metal de transição empregado. Quanto maior a acidez, maior a seletividade para acroleína na seguinte ordem: W, Mo, Cu, V, Fe, Cr, Ce, sendo vanádio, ferro e cromo semelhantes. Por outro lado, catalisadores contendo Mn, Cr e Fe favorecem a formação de produtos de oxidação com quebra das ligações C-C. Em um procedimento descrito pelos autores como típico, 50 mg do catalisador foi colocado em um cadinho de coríndon (safira sintética ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) conectado a uma microbalança. Para as medições simultâneas TPD (NH<sub>3</sub>)-TG-MS, os catalisadores eram pré-tratados em um reator de leito fixo a 280°C na presença de vapor (15%v/v) por 2h. Após o período de resfriamento as amostras eram saturadas com vapor de glicerol a 145°C por 20h. A adsorção de glicerol era feita nesta temperatura para excluir gualquer reação prioritária na análise de TPD-TG-MS. Nesta temperatura a concentração de glicerol na fase gasosa era de 1,5%v/v. Após o resfriamento em temperatura ambiente, o catalisador era analisado por TPD-TG-MS. Durante a dessorção as amostras eram aquecidas até 850°C em uma razão de aquecimento de 15°C.min<sup>-1</sup> em fluxo de He de 75 mL.min<sup>-1</sup>. Durante o aquecimento os produtos de dessorção eram identificados por MS. A performance
catalítica foi medida durante a passagem a 1g.h<sup>-1</sup> dos vapores de uma solução aquosa 5%m/m de glicerol, que vinham de um evaporador e alimentavam continuamente o reator. Os produtos de reação eram condensados e coletados para análise por CG-FID (cromatografia gasosa com detector por ionização de chama). Após os primeiros 90 minutos de passagem do fluxo, os principais produtos da reação foram acroleína e acetol. Em menor quantidade foram detectados acetaldeído, propionaldeído, álcool alílico, ácido acrílico, ácido propiônico, acetona, monóxido de carbono, dióxido de carbono, fenol e outros compostos cíclicos C6. Finalmente os autores concluem que, nas condições descritas e considerando-se os resultados de todos os catalisadores testados, prepondera a formação de acroleína e de acetol entre 220 e 300°C, alcançando o máximo em 240°C.

Melero, Vicente, Paniagua, Morales, e Munoz, (2012, p. 142-151) focaram seus estudos na esterificação do glicerol com etanol sobre catalisador de sílica mesoporosa com sítios de ácido arilsulfônico para produzir ésteres etílicos de glicerol que podem ser usados como substituintes de gasolina ou de óleo diesel. As máximas conversões do glicerol a etil-gliceróis ocorreram a 200°C, numa razão molar etanol/glicerol de 15/1, com 19% m/m de catalisador. Nessas condições houve conversão de 74% do glicerol com 42% de rendimento de éter etílico após 4h de reação, embora ainda com significante presença de glicerol entre os subprodutos. Entretanto, em temperaturas mais baixas (160°C) e com menos catalisador (razão (14%m/m) na presença de alta concentração de etanol molar etanol/glicerol=15/1) há menor presença de glicerol residual, maximizando a seletividade dos etil-gliceróis. É interessante destacar que a pesquisa demonstrou haver um comportamento catalítico bem semelhante tanto no uso de glicerol com alta pureza, quanto no uso do glicerol com pequeno grau de umidade.

Cho, e Moon (2011, p. 7311-7314) estudaram a reforma de glicerol sobre catalisadores à base de Ni (preparados pelo método de impregnação a seco) visando à produção de hidrogênio. Os processos ocorreram a até 225°C, a 23 bar, com um tempo de residência de 4h. Os estudos mostraram que a presença de Co (junto com o Ni na γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) favoreceu a conversão do glicerol e a seletividade do hidrogênio, e que não houve grandes mudanças nas partículas de Ni após a reação.

Suprum, Glaeser, e Papp, (2011, p. 253-260) dedicaram-se à reação de

oxidação do glicerol visando à obtenção do ácido acrílico como alternativa à rotas petroquímicas. Entretanto, essa conversão catalítica apresenta vários problemas, como condições reacionais severas, catalisadores de difícil preparação, e grandes quantidades de subprodutos indesejáveis. No estudo, as etapas da reação de conversão do glicerol em fase gasosa sobre óxidos de metais de transição (Mo, V, e W) suportados em TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> foram investigadas segundo dois métodos: experimentos estacionários de oxidação do glicerol com possível formação de intermediários (acroleína, propionaldeído e acetaldeído); reações de superfície com temperatura programada de conversão do glicerol em presença e em ausência de O<sub>2</sub> na fase gasosa. Os três metais de transição testados se mostraram hábeis na catálise da oxidação do glicerol a ácido acrílico. A reação predominante em presença de oxigênio é a rápida oxidação destrutiva e sucessiva do glicerol a CO<sub>x</sub>, e a desidratação do glicerol a acroleína (que é o fator limitante).

Objetivando à produção de hidrogênio, Chen, Ding, Cong, Ngoc, Dou, Dupont, Ghadiri, e Williams (2011, p.779-788), testaram a reforma de glicerol em escala piloto. Os autores observaram que a quantidade de H<sub>2</sub> teoricamente possível (por cálculos termodinâmicos) foi apenas ligeiramente superior à produzida e imputam essa perda à conversão incompleta do vapor. Alta temperatura, baixa pressão, lenta alimentação e pequena taxa de fluxo de gases foram favoráveis à reforma do glicerol, bem como foi verificada uma razão de alimentação água:glicerol ideal, qual seja 9,0. Os experimentos mostraram que a conversão do glicerol é fortemente influenciada pela razão água:glicerol, mas que é pouco sensível aos outros parâmetros. Paralelamente, Hawangchu, Atong e Sricharoenchaikul (2010, p. 709-724) preferiram testar o glicerina bruta, ou seja, a fração glicerinosa que comparece como principal rejeito da fabricação de biodiesel. Embora seu método seja muito diferente (estes cientistas usaram micro-ondas para iniciar a reação de conversão), também eles verificaram que a glicerina bruta produz mais hidrogênio do que o glicerol puro. Como o objetivo na realidade era o de produzir gás de síntese, os autores compararam as conversões com e sem o catalisador Ni/SiC 1%, observando que a produção cresceu significativamente. Concluíram que a taxa máxima de conversão ocorre na temperatura de 600°C, sem adição externa de O2, e que o produto emerge com uma taxa H<sub>2</sub>:CO de 1,32 e capacidade calorífica de 9,18 MJ.m<sup>3</sup>. Da mesma forma, Rennard, Kruger, e Schmidt (2009, p. 89-98) também concluíram que a adição de água ao glicerol aumenta a produção de gás de síntese, melhorando a seletividade para hidrogênio. Nos testes que desenvolveram, os autores fizeram passar uma mistura glicerol-água por um nebulizador, à temperatura ambiente, de forma a obter uma mistura de gotículas. Sobre o catalisador de Rh-Ce a 600°C, por um período testado que variou de 30 a 90 minutos, chegaram a uma produção máxima de H<sub>2</sub>. Vale ressaltar que sem água, nas mesmas condições reacionais, com catalisador de Pt, o glicerol puro produziu uma variedade de substâncias químicas inclusive metilglioxal, hidroxiacetona, acroleína, acetaldeído e olefinas.

A pirólise rápida do glicerol foi investigada por Paine III, Pithwalla, Naworal e Thomas Jr em 2007 (p. 297-331) com o objetivo de investigar o mecanismo reacional. A metodologia empregada no estudo é distinta da pirólise rápida realizada na pesquisa desenvolvida para a elaboração da presente tese, mas os dados disponibilizados pelo artigo são valiosos porquanto mencionam a composição química dos produtos de pirólise obtidos. No trabalho, os autores aqueceram cigarros elétricos contendo amostras de glicerol e analisaram as fumaças resultantes por CG-MS. O resultado foi a formação de acetaldeído e acroleína, sugerindo que há dois mecanismos reacionais em competição: um favorecido pela presença de sais de potássio e ácidos, outro pela presença de álcalis. No primeiro caso, há a formação de um intermediário que é uma ligação de hidrogênio entre 1 e 3 grupos hidroxila para gerar simultaneamente enol acetaldeído, formaldeído e H<sub>2</sub>O. O segundo caso (favorecido pela presença de álcalis) envolve a quebra das ligações de hidrogênio entre hidroxilas vizinhas, sendo um rearranjo de pinacol seguido pela fragmentação do aldol formado pelo ânion 3-oxopropoxila intermediário.

Por outro lado, Suprum, Glaeser e Papp (2011, p. 253-260) também se lançaram ao estudo sobre etapas das reações do glicerol, mas o fizeram em torno da oxidação catalisada por misturas de óxidos metálicos. Mais uma vez cabe notar que foram selecionados do artigo as informações pertinentes à pesquisa que embasaram esta tese, como a identificação dos produtos formados e a influência dos catalisadores. Os autores foram capazes de demonstrar que os óxidos de W, V e Mo suportados em sílicas catalisam as reações de oxidação do glicerol a ácido acrílico – um produto que era desejável por seu potencial uso na indústria petroquímica. Sendo assim, eles alertam para a relação molar O<sub>2</sub>/glicerol que, se for

muito acima da estequiométrica poderá levar à formação de CO<sub>x</sub>, e para a desidratação intermolecular com formação de acroleína, ambas reações que comprometem o rendimento de ácido acrílico.

E em se tratando de pirólises com um objetivo específico, isto é, visando à formação de determinados produtos, Valliyappan, Bakhshi e Dalai (2008, p. 4476-4483) publicaram um artigo no qual defendem a utilização do glicerol como matériaprima para a produção de combustíveis limpos (como hidrogênio) ou para sua conversão em gás de síntese (que seria posteriormente, por sínteses de Fischer-Tropsh, convertido em outros combustíveis). Os autores fizeram a pirólise do glicerol puro em diferentes fluxos de N<sub>2</sub> (30-70 mL.min<sup>-1</sup>) e em temperaturas que variavam de 650 a 800°C, sob pressão atmosférica. O glicerol era colocado em reator tubular preenchido com materiais de diferentes granulometrias, como quartzo, carbeto de silício ou areia. Os produtos obtidos eram na maior parte gasosos, e consistiam em geral de uma mistura de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Os autores observaram também que a temperatura, o fluxo de gás de arraste, e o diâmetro das partículas do enchimento do tubo tiveram profundos efeitos na conversão do glicerol e na distribuição dos produtos formados. A composição molar da mistura gasosa produzida variava entre: 70-93% de gás de síntese; 3-15% de CH<sub>4</sub>; 2-12% de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Melero, Gemma, Paniagua, Morales e Munoz (2012, p. 142-151), por sua vez, não se restringiram aos experimentos com o glicerol puro: eles investigaram a esterificação deste triálcool em reação com o etanol, visando à produção de combustíveis ou aditivos para combustíveis. Para isso, os pesquisadores usaram etanol anidro e sílicas mesoporosas tratadas por ácido arilsulfônico. As melhores condições para maximizar a conversão do glicerol em etil-gliceróis são: temperatura de 200°C, razão molar etanol/glicerol = 15/1, estando o catalisador em uma proporção mássica de 19%. Após 4 horas de reação houve a conversão de 74% do glicerol, sendo que 42% se converteram nos esperados éteres etílicos.

## 2.2 ARGILAS E ZEÓLITAS PARA CATALISADORES

Argilas ou argilominerais são minerais compostos principalmente de sílicio e alumínio, cada átomo desses elementos interconectados por átomos de oxigênio, formando respectivamente estruturas tetraédricas e octaédricas, tendo hidroxilas ligadas a átomos de alumínio. Seu uso data já da pré-história, quando por cozimento da massa argilosa úmida se obtinham peças de cerâmica que resistiram ao tempo, trazendo aos dias atuais testemunhos do estilo de vida de nossos ancestrais. Seu uso na construção civil é tradicional, e por isso Petrucci (1978, p.2-3) prefere denominar "materiais argilosos" às argilas consideradas puras, ou seja, aquelas cuja composição em hidrossilicatos de alumínio seja guase uma totalidade, diferenciando-se uns dos outros pela relação entre sílica e alumina, pela quantidade de água e pela conformação de suas unidades estruturais. Embora sejam muitas as variedades, três se destacam na fabricação de produtos cerâmicos: a caulinita, a montmorilonita e a ilita, todas com estrutura laminar. Os materiais argilosos se formaram pela decomposição feldspática, ou seja pela ação do CO<sub>2</sub> sobre os feldspatos, um processo que libera sílica e alumina sob formas coloidais - sendo a sílica um coloide negativo e a alumina um coloide positivo - com a formação de coágulos (*ibid.* p. 7-8). Estes, por cristalização lenta e contínua se transformam em hidrossilicatos de alumina que se arranjam na forma de redes cristalinas superpostas, formando lamelas cuja espessura não ultrapassa 20 nanômetros.

Norton (1973, p.1) prefere tratar de forma conjunta os minerais com propriedades semelhantes às dos materiais argilosos, incluindo os silicatos no grupo dos "argilominerais cristalinos". Assim, os silicatos, que constituem a base dos materiais argilosos, são formados por tetraedros de SiO<sub>4</sub> que se organizam em formas hexagonais condensadas e octaedros com Al em seu centro, tendo em seus vértices átomos de oxigênio ou radicas hidroxila que estruturam as redes cristalinas. Defeitos de rede formados, por exemplo, por substituição isomórfica de átomos de Si por átomos de Al, ou átomos de Al por átomos de Mg, geram sítios com carga negativa que se ligam a cátions metálicos, os quais se acomodam nessas estruturas podendo coordenar-se com moléculas de água, e conferem distintas características ao material formado, ou seja, ao grande grupo dos cristais argilosos.

44

A forma cristalina que assumem as argilas confere grande porosidade ao material, o que é particularmente interessante quando se pensa em catálise heterogênea. Além disso, a presença de cátions metálicos, que já existem nas argilas naturais ou que podem ser trocados por outros sinteticamente, oferecem a possibilidade de se terem sítios ativos capazes de catalisar as mais diversas reações químicas. Santos (1992, p. 959) destaca algumas propriedades dos argilominerais que os tornam aptos a desempenhar o papel de catalisadores: a) a estrutura cristalina com os átomos de oxigênio na superfície da folha hexagonal das camadas; b) facilidade em trocar os cátions alcalinos ou alcalinoterrosos por hidrogênio (através de tratamento ácido); c) elevada área específica (graças à morfologia anisométrica e às pequenas dimensões dos cristais); d) grande porosidade (que pode ainda ser aumentada por tratamentos que aumentem os tamanhos ou a distribuição dos poros). Desde 1936, por exemplo, usam-se a caulinita e a haloisita no craqueamento de frações pesadas de petróleo. Estas argilas mostraram-se eficientes na ruptura das ligações C—C, propiciando uma diminuição na temperatura do processo. Entretanto, observou-se a formação de pequenas quantidades de compostos orgânicos de alto peso molecular (coque), que se depositava sobre o catalisador, desativando-o. Atualmente se usam para o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos os catalisadores sintéticos com um alto teor de sílica e baixo teor de alumina, assim como argilas ativadas por tratamento ácido (e, por vezes, termicamente). As esmectitas ativadas por ácidos dão bons catalisadores de desidratação (ou de hidratação) de compostos orgânicos. Santos (*ibid.*, p. 960) menciona o processo de obtenção de etileno e de éter dietílico pela desidratação do álcool amílico em presença de caulim. Mais adiante, afirma que o diacetato de acroleína pode ser produzido a partir de acroleína e anidrido acético em presença de montmorilonita ativada por ácido (com um rendimento da ordem de 82%), e que a isomerização do butano em isobutano (importante processo da indústria petroquímica) é feita industrialmente por catalisador à base de haloisita. As argilas, como materiais contendo elevados teores de sílica e alumina, agem como eficientes catalisadores de isomerização. Assim, argilas são capazes de converter aldeídos em cetonas; montmorilonitas, caulinitas, vermiculitas e micas hidratadas, após ativação ácida, mostram-se bons catalisadores para as reações de isomerização de pinenos a canfenos e outras substâncias do grupo dos terpenos; argilas esmectícias (bentonitas) ativadas com ácidos isomerizam os xilenos; montmorilonitas ácidas

CASTELLÓ, M.L. Revisão Bibliográfica

transformam hidrocarbonetos naftênicos em frações típicas da gasolina; argilas podem ciclizar compostos, como por exemplo, na obtenção de ciclopentanonas a partir de ácidos alifáticos insaturados; caulinita é eficiente na alquilação do benzeno a propileno; catalisadores à base de argilas (*ibid.*, p. 962-3) são capazes de desidratar óleos de mamona e de peixe para a produção de óleos secativos; esmectitas conduzem à formação de hidrocarbonetos por craqueamento de óleos vegetais; catalisadores à base de esmectitas promovem a alcoxilação de aldeídos insaturados, como a acroleína levando a 1,1,3-trimetoxipropano.

Abreu e Santos (1995, p. 27-30) relatam experimentos em que cristais de vermiculita foram "fervidos" em glicerol. A deposição de grafite, tanto interlamelar quanto nas faces externas dos cristais levou à conclusão de que houve uma pirólise catalisada pelo argilomineral. Embora os autores não expliquem o efeito catalítico, eles admitem a ocorrência deste fenômeno para o fato de que, além do depósito carbonoso, o glicerol também promove a piroexpansão da vermiculita (o que significa que houve desprendimento de produtos gasosos). Segundo eles, processo análogo ocorre nos canais de catalisadores zeolíticos.

O aumento da industrialização, a partir da metade do século XX, levou a estudos cada vez mais detalhados sobre o preparo de catalisadores, vindo a ser este mesmo um importante segmento industrial: a produção em larga escala de catalisadores. Os argilominerais desempenham um papel importante neste cenário, pois seu espaço interlamelar propicia um íntimo contato de moléculas, favorecendo as mais diversas reações químicas. Santos (1992, p. 974) enaltece as qualidades dos argilominerais tratados quimicamente (e, por vezes, também termicamente) que podem receber, entre as camadas, cátions ou grupamentos iônicos que conferem certa estabilidade ao catalisador. Isso acarreta maior economia, já que estas estruturas, sustentadas por "pilares", resistem melhor às compressões mecânicas e aos processamentos térmicos, podendo inclusive ser mais facilmente regeneradas. Nesse contexto, um argilomineral de destaque na indústria de petróleo é a zeólita.

Zeólitas (do grego *zeo* + *lithos* = pedra que ferve) são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinoterrosos – predominantemente sódio e cálcio (LUZ, 1994, p. 3). A estrutura das zeólitas é composta de tetraedros do tipo TO<sub>4</sub> (T= Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, principalmente) unidos nos vértices pelos átomos

45

de oxigênio. Apresentam cavidades e canais interconectados de dimensões nanométricas onde se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros sorvatos. Graças a esta intrincada rede, exibem uma grande superfície interna que permite a transferência de matéria entre os espaços intercristalinos limitada exclusivamente pelas dimensões dos poros. Há um grande número de zeólitas naturais, mas nas mais comuns o T representa Si ou Al na fórmula TO<sub>4</sub>. A fórmula química da célula unitária é (*ibid.*, p.5): M<sub>x/m</sub> [(AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>]. m H<sub>2</sub>O, onde M representa um metal. Baseado na topologia da estrutura, Breck (apud LUZ, 1994, p. 7) classificou as zeólitas em 7 grupos, todos comportando anéis que podem ser originados por tratamentos químicos e térmicos que sustentam as indústrias das zeólitas sintéticas. A estrutura das zeólitas lhes confere propriedades importantes para as aplicações industriais, tais como: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada; estabilidade estrutural; propriedade de troca catiônica; uniformidade nos canais; adsorção de gases e vapores; propriedades catalíticas. Os processos de produção de zeólitas sintéticas são: formação e cristalização a partir de hidrogel aluminossilicatado; cristalização a partir de caulim calcinado (*ibid.*, p. 24). No Brasil, a produção se resume à necessidades da indústria petroquímica, o que vem sendo suprida pela FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores).

As reações de craqueamento demandam quebras das ligações covalentes (sigma ou pi), o que por si só já são processos com alta energia de ativação. Em moléculas como a do glicerol, em que as ligações a se quebrar são C-C, C-H, O-H e C-O já há muitos catalisadores testados com sucesso, que vêm sendo empregados em processos industriais de larga escala. Na indústria de petróleo, em que as ligações a serem quebradas são, na maior parte, as mesmas, o uso de zeólitas tornou-se economicamente proveitoso desde que se instalou nas refinarias, nos anos 40.

O que se disse sobre as zeólitas naturais também pode, via de regra, ser dito para as zeólitas sintéticas. Assim, estas também são aluminossilicatos hidratados de estrutura cristalina laminar e fibrosa que apresentam cavidades de dimensões nanométricas, interconectadas ou não, nas quais se alojam íons, moléculas, ou sais. As ligações entre os poros permite um trânsito material limitado apenas pelas dimensões dessas cavidades, que podem variar bastante entre zeólitas, mas que favorece o contato entre os reagentes e, por conseguinte, as reações químicas. O grande volume de poros das zeólitas faz com que sejam os catalisadores indicados em indústrias de refino de petróleo, favorecendo o craqueamento de moléculas de grande peso molecular.

A ZSM5 (*Zeolite Socony Mobil 5*) tem algumas características particulares, como o fato de possuir peculiar morfologia de poros. Essa zeólita (também chamada "pentasil" por sua estrutura cristalina que lembra pentágonos formando um mosaico tridimensional) possui dois sistemas de canais elípticos que se cruzam, um retilíneo e outro sinusoidal por onde se ligam as aberturas dos 10MR (anéis formados por 8 pentágonos e 2 hexágonos (PESTANA, 2010, p. 42)).Os vértices são formados por Al ou Si, e o oxigênio faz a ligação entre as cadeias de anéis. O tamanho de poro típico está entre 5,4 e 5,6 Å, a célula unitária cristalográfica tem 96 sítios (Si ou Al), 196 sítios de O, e número de cátions de compensação dependente da relação Si/Al (SAR) variando grandemente a partir de 12. São estes sítios, em que cátions de compensação imprimem uma carga protônica, que dão à ZSM5 a acidez necessária para a quebra das ligações C – C (*ibid.*, p.46).

Luna e Schuchardt (2001, p.9-11) classificam as zeólitas como catalisadores ácidos, e afirmam que estes aluminossilicatos podem aceitar com relativa capacidade a introdução de outros sítios ativos, metálicos ou óxidos metálicos, encapsulando-os. Essa propriedade confere a esta classe de catalisadores a possibilidade de atuar em um grande número de processos, o que já vem acontecendo há alguns anos, seja no craqueamento catalítico de frações de petróleo, seja na hidrogenólise de compostos orgânicos, seja na isomerização de frações de gasolina e gasóleo. Em particular a ZSM5 tem substituído com vantagens outras zeólitas modificadas no hidrocraqueamento de frações pesadas de petróleo para a produção de gasolina em temperaturas de 250 a 430°C com H<sub>2</sub> sob pressão de 15 a 150 atm. A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares, como: (1) grande área superficial e, portanto, grande capacidade de adsorção; (2) propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas até altamente hidrofílicas; (3) estrutura que propicia a existência de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas; (4) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas usadas na indústria; e (5) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade. Como exemplo, os autores citam que a epoxidação do ciclocteno ocorre nos canais da zeólita  $\beta$  (com poros = 0,6 a 0,7 nm), mas que não há reação quando a zeólita TS-1, de poros menores, é utilizada porque a olefina não chega a entrar nos canais. Assim, os autores advogam que as zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessária ao fenômeno da catálise.

Corma, Huber, Sauvanaud e O'Connor (2007, p.307) testaram a adição de glicerol à corrente de gasóleo de vácuo que alimenta a unidade de fracionamento catalítico (FCC) em uma refinaria de petróleo. As correntes de gasóleo receberam uma solução aquosa 50% m/m de glicerol. O resultado foi que o oxigênio foi removido na forma de CO, CO<sub>2</sub>, e H<sub>2</sub>O, enquanto desidratações e hidrogenações consecutivas deram origem a olefinas, parafinas e coque. O método usado pelos pesquisadores consistiu em alimentar um microrreator de leito fixo com a mistura de gasóleo e a solução de glicerol e recolher os gases produzidos em uma bureta (por deslocamento de água) a 5°C. O tempo de residência da corrente era de 30 s, a 500°C, e após a reação o catalisador era purgado por 15 minutos com N<sub>2</sub> em fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Os gases foram analisados por cromatografia com detector de ionização de chama (FID) ou detector de condutividade térmica (TCD) visto que havia interesse me quantificar H2, CO, e CO<sub>2</sub>. Embora tenham sido testados 6 diferentes catalisadores, para os objetivos da presente pesquisa, é suficiente ressaltar que, quando a mistura catalítica usada foi ZSM5 com 15% de uma argila ligante, a presença do glicerol levou a uma maior seletividade para aromáticos. Sendo a ZSM5 um conhecido aditivo de catalisadores para FCC (craqueamento catalítico em leito fluidizado), também foi testada a atividade para o craqueamento catalítico do glicerol. Os dados demonstraram que a mistura glicerol-água 50% sofreu craqueamento quando a taxa de conversão era de 45 a 90%. Num panorama geral em que os produtos eram formados por coque, gases e aromáticos, a ZSM5 mostrou-se mais seletiva para CO, etileno, propeno e n-butano (*ibid.*, p. 311).

A ZSM5 é uma zeólita sintética de grande aplicação na indústria de petróleo, pois sua alta relação sílica/alumina (SAR) é capaz de catalisar reações que levam aos desejados produtos das linhas de gasolina e diesel. Claudia Sousa (2007, p.13) lembra que as zeólitas podem ser submetidas a modificações como, por exemplo, pela inclusão de sítios ácidos fortes e/ou sítios metálicos. O uso de zeólitas ácidas como catalisadores é tradicional na área de petróleo devido à sua atuação na alquilação, no craqueamento, no hidrocraqueamento e na isomerização de hidrocarbonetos. Em zeólitas de maior SAR (razão Sílica/Alumina) há a conversão de hidrocarbonetos oxigenados em parafinas e aromáticos. No ramo dos catalisadores com sítios metálicos, a autora cita ainda a redução catalítica de óxidos de nitrogênio em zeólitas de alta sílica modificadas com cobre, ferro, entre outros metais.

As zeólitas do tipo ZSM5 têm sido produzidas industrialmente por várias rotas, a depender de uma série e fatores – dentre os principais, obviamente, o uso a que se destina. Alves, Nascimento, Veloso Zotin e Henriques (2012, p.1554-1559) estudaram a geração de mesoporos nessa zeólita e a influência que isso teria sobre a conversão de etanol em olefinas. Para as autoras, a geração de mesoporosidade em zeólitas pode ser realizada, por exemplo, pela síntese direta do aluminossilicato mesoporoso, a utilização de direcionadores de carbono no gel de síntese e as modificações pós-síntese, como os tratamentos hidrotérmico, térmico, alcalinos ou ácidos. A criação de mesoporos através de tratamento térmico pós-síntese é considerado um método de baixo custo, fácil controle de processo e boa reprodutibilidade. No entanto, foi observada uma destruição parcial da estrutura cristalina. Já o uso do tratamento alcalino remove átomos de silício da estrutura cristalina da zeólita (dessilicação) gerando mesoporos e preservando os átomos de Al associados à acidez do material. Neste método, a concentração da solução de NaOH é fundamental para a formação de mesoporos sem perda de cristalinidade da zeólita. Para efeito das pesquisas que o grupo desenvolveu, a zeólita ácida (HZSM5) foi obtida pela calcinação em ar estático em temperatura de 450°C por 4,5h.

Lima e outros sete colaboradores (2005) estudaram algumas zeólitas, e do trabalho deles extraiu-se, para os objetivos desta tese, algumas informações relevantes sobre a ZSM5. Os autores fizeram a caracterização físico-química por difração de raios X (DRX) usando uma metodologia semelhante à usada nesta

pesquisa. Concluíram que os tratamentos térmicos que se possam dar ao catalisador (para remover o agente direcionador de sítios ativos, ou calcinação, ou secagem, por exemplo), não são capazes de alterar a estrutura cristalina da ZSM5. Os testes catalíticos mostraram que a ZSM5 tem alta atividade catalítica para a desidratação do etanol com a produção de água, eteno e éter dietílico, com alta seletividade para o eteno.

Yan, Davis e Gavalas (1997, p.1652-1661) apresentaram um artigo do qual faz parte a preparação de membranas de ZSM5 com 1,2,3-triisopropilbenzeno (TIPB) para que, em seu papel de catalisador, houvesse maior seletividade para o isobutanoato de n-butila. Para isso, a zeólita era impregnada com o TIPB por 24 em temperatura ambiente e, a seguir, calcinada em ar até 500°C por 2h. Dos vários dados interessantes desse trabalho, vale ressaltar (visando o objetivo desta tese), as análises térmicas realizadas com a ZSM5 usada. As análises termogravimétricas permitiram notar que o tratamento térmico eliminava microdefeitos das zeólitas, mas que os espaços dos poros intercristalinos não eram afetados. A Figura 2.1 mostra uma perda de massa em torno dos 100°C devida à evaporação do TIPB adsorvido nos cristais da ZSM5 (já que seus poros são pequenos demais para que chegue a haver uma absorção). A perda de massa entre 300 e 400°C, segundo o autor, se deve à remoção do cátion tetrapropilamônio usado na síntese do catalisador. Portanto, o propósito da calcinação da ZSM5 era liberar seus canais e com isso aumentar a área específica interna do catalisador, aumentando sua atividade.



Figura 2.1: Curvas TG da ZSM5 em aquecimento dinâmico a 1°C.min<sup>-1</sup> até 1400 min comparando a zeólita antes (linha cheia) e depois (linha pontilhada) da calcinação a 500°C (Adaptado de YAN, 1997)

Tallon e Buckley (1986, p. 1469-1475) fizeram a investigação sistematizada da decomposição térmica da ZSM5 submetendo amostras a um "cozimento" crescente (ou seja, exposição a temperaturas crescentes). O estudo todo foi conduzido com amostras previamente calcinadas a 500°C por 1h para a remoção da base orgânica usada na preparação do catalisador. Dessa forma, em uma bandeja eram dispostas em fila os cadinhos com amostras de 10 mg. Em temperaturas que variaram de 750 a 1200°C, cada cadinho era sistematicamente retirado e as amostras respectivas calcinadas até cada temperatura foram analisadas por espectrometria de absorção de infravermelho. Os autores fazem um detalhado estudo cinético da decomposição em função da temperatura, da substituição dos íons Na<sup>+</sup>, da concentração de Al na rede cristalina da zeólita e da umidade. Na interpretação que dão aos dados, a decomposição de cada unidade cristalina é iniciada pelo encontro mútuo ativado termicamente entre um par de sítios defectivos. Visto que o objetivo era o de investigar a relação entre o "cozimento" e a mudança de estrutura, a conclusão é a de que a perda da capacidade catalítica da ZSM5 se dá por perda da cristalinidade de parte da estrutura. Isso não acontece quando se promove a recuperação do catalisador a 600°C para a retirada de coque. Embora a ZSM5 mostre uma grande estabilidade térmica, sua estrutura colapsa extensivamente a partir dos 750°C, tornando-se gradativamente um sólido amorfo. Os autores não usaram análise térmica convencional, mas fizeram aquecimentos diversos a altas temperaturas em fornos e afirmam que acima de 1075°C pode-se ver que já houve desidroxilação (quebras das ligações da estrutura com OH<sup>-</sup>), e que a estrutura fica parcialmente amorfa. Este, inclusive, é um comportamento típico das argilas em geral que ocorre porém em níveis de temperatura menores, como ressalta Dweck (2008, p.129-135) no estudo que realizou sobre as argilas naturais e organofílicas brasileiras.

El Hage-Al Asswad e outros (1987, p. 221-227) estudaram a decomposição parcial dos íons orgânicos oclusos na ZSM5. A estrutura e a configuração dos cátions de tetrapropilamônio (TPA) foram examinadas por técnicas de ressonância magnética nuclear (NMR) e pela combinação de técnicas de análises térmicas com NMR. A conclusão a que chegaram é a de que a baixas temperaturas (em torno dos 350°C) o pico endotérmico assinala a saída dos íons TPA menos fortemente ligados aos defeitos SiO<sup>-</sup> da estrutura, enquanto que a 475°C outro efeito endotérmico se deve aos íons TPA que estavam neutralizando os centros negativos de [Si-O-AI]<sup>-</sup>. Os cristais de ZSM5 são ortorrômbicos até 500°C, quando uma parte se torna monoclínica. Essa mudança de cristalinidade, por sua vez, depende da quantidade de TPA disponível. Assim, maiores quantidades de TPA na estrutura promovem uma maior estabilidade dos cristais ortorrômbicos.

# 2.3 ESTUDOS CINÉTICOS POR ANÁLISES TÉRMICAS

O estudo do glicerol pura, por análises térmicas, suscitou um reduzido número de pesquisas, o que torna raros os artigos que seriam de interesse imediato para esta tese. Contudo, como esta envolve estabilidade térmica, fenômenos e estudos de cinéticas de volatilização e de pirólise do glicerol, foi feito um levantamento de bibliografia sobre estudos com objetivos similares realizados por análises térmicas. Kucerik, Kamenárová, Válková, Pekar, e Kislinger (2006, p. 715-20) aplicaram a técnica de TG/DTA simultâneo para estudar a influência de algumas funções orgânicas no comportamento termo-oxidativo de ácidos húmicos de lignina. A medida da estabilidade térmica foi tomada pelo deslocamento da temperatura de *onset* dos picos exotérmicos de degradação. Foram comparadas as perdas de massa registradas pelas curvas TG em pequenos ou grandes intervalos de temperatura ("índice termogravimétrico") como forma de avaliar a influência de certos compostos nas reações de recombinação que ocorrem durante a degradação termo-oxidativa de ácidos húmicos. Ficou comprovado que alguns compostos podem de fato afetar a estabilidade térmica dos ácidos húmicos mesmo em concentrações relativamente baixas. Porém o índice termogravimétrico se presta melhor a uma avaliação qualitativa do que quantitativa sobre a relação existente entre as partes húmicas biodegradáveis no conjunto de matéria orgânica extraída.

Dweck e Sampaio (2004, p. 385–391) estudaram a decomposição térmica de óleos vegetais em ar por TG/DTA simultâneo. Foram testados óleo de canola, girassol, milho, oliva e soja em atmosfera de ar a fim de promover a queima dos óleos durante a análise e permitir, assim, que fosse estimado seu calor de combustão. As temperaturas de *onset* obtidas por extrapolação na curva TG foram usadas para comparar as estabilidades térmicas dos óleos, mostrando que o óleo de milho apresentava maior estabilidade térmica, enquanto o óleo de oliva era o menos estável entre os óleos estudados. Os calores de combustão foram estimados a partir das curvas DTA, mostrando uma relação linear inversa entre estes e as estabilidades térmicas dos óleos, com exceção do óleo de milho, o qual mostra para seu relativamente modesto calor de combustão, uma grande estabilidade térmica.

Vecchio, Campanella, Nuccilli, e Tomassetti (2008, p. 51-56) fizeram um estudo cinético da decomposição térmica de triglicerídeos contidos em óleo de oliva extravirgem por TG e DTG, acima de 550°C em distintas razões de aquecimento (de 5 a 12,5 °C.min<sup>-1</sup>). O trabalho dedicou-se ao estudo de quatro ácidos graxos C18 (saturados ou insaturados) esterificados com glicerina (ou seja, triglicerídeos dos ácidos esteárico, oleico, linoleico e linolênico) sob as mesmas condições experimentais. Foram usados os métodos de Kissinger e de isoconversão de Ozawa-Flynn-Wall (OSW), que demonstraram que a mais significante variação de

energia de ativação observada na evolução do processo ocorre na degradação de cadeias insaturadas.

Lisboa e Watkinson (1999, p. 151-156) aplicaram a termogravimetria para o estudo da cinética química tanto da pirólise como da combustão do óleo de xisto. Os autores fizeram análises termogravimétricas (TG) isotérmicas e sob razão de aquecimento constante, e demonstraram que os parâmetros cinéticos de ambas as reações — pirólise e combustão — podem ser obtidos se forem estas consideradas reações de primeira ordem. As investigações estabeleceram as bases para o uso das análises termogravimétricas nesta determinação, e sustentam que o método é confiável, desde que: a) o tamanho das partículas das amostras de xisto não ultrapasse 0,25 mm; b) estas tenham massa de aproximadamente 20 mg; c) no estudo da pirólise seja usado gás inerte como nitrogênio (ultrapuro ou grau técnico); d) se tenha um fluxo de gás de arraste de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Este fluxo, os autores ressaltam, é bem acima do recomendado pelo fabricante do aparelho usado, mas necessário nas análises de xisto para evitar que alguns voláteis se condensem nas partes de menor temperatura do forno ou das partes internas do equipamento.

Uma pesquisa realizada por análises térmicas por Oliveira (2012), sobre a cinética de volatilização de óleo diesel e deste aditivado com diferentes percentuais de biodiesel (2,5, 5, 10 e 20% v/v, respectivamente B2,5, B5, B10 e B20) verificou, por métodos cinéticos termoanalíticos isoconversionais de Osawa Flynn Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e de Blazejowsky, que a energia de ativação da volatilização das misturas decrescia até o B5 (46,54 J/mol) em relação ao caso de diesel puro (63,29 J/mol). Porém à medida que o teor aditivado era aumentado, a energia de ativação aumentava (65,65 J/mol para o B10 e 74,62 J/mol para o B20), o que, segundo a autora, sugere que a adição de 5% seria mais indicada para uma melhor performance de motores diesel.

Em 2011, Castelló, Dweck, e Aranda (p.737-746) publicaram artigo no qual contam de suas experimentações com o glicerol submetido ao aquecimento até 600°C. Os dados que alimentaram as pesquisas foram de TG, DTG e DTA, em análises dinâmicas e isotérmicas. Através da comparação das energias de ativação calculadas pelo método de Kissinger, e pelo método independente da cinética de isoconversão de Osawa-Flynn-Wall, foi possível concluir que o glicerol não sofre

simples volatilização, embora seja esse o processo predominante quando o grau de conversão ainda não atingiu os 40% da massa total. A confirmação dessas conclusões deu-se pelo uso de outro método — o de Blazejowsky — que permite os cálculos das entalpias de volatilização baseado nas equações de Van't Hoff. Segundo os autores, a Ea (energia de ativação) do processo global de volatilização do glicerol (em aquecimentos a 10, 15 ou 20°C.min<sup>-1</sup>) se situa em torno dos 104-107 kJ.mol<sup>-1</sup>, enquanto que a entalpia da conversão térmica foi calculada para duas faixas de conversão. Entre 10 e 40% de conversão o valor calculado esteve na faixa de 83-93 kJ.mol<sup>-1</sup>, e entre 50 e 90% se localizou entre 113-163 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Em julho de 2013, durante o IV Encontro Nacional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas (ENUTT), Castelló, Dweck, e Aranda apresentaram trabalho em que mostram, por estudos termoanalíticos, que a ZSM5 pré-tratada a 500°C por 4h, catalisa a pirólise do glicerol mesmo em temperaturas mais baixas. Os autores testaram o glicerol em misturas em que o catalisador representava 1%, 5% ou 18% da massa total das misturas. A conclusão a que chegaram foi que a energia de ativação do processo total de pirólise, calculada pelo método de Kissinger, é menor em presença do catalisador. Enquanto para o glicerol puro a transformação global tinha uma energia de ativação de 107,03 kJ.mol<sup>-1</sup>, a mistura com 1% de catalisador teve a energia de ativação calculada em 77,4%, e a mistura com 5% apresentou a energia de ativação igual a 65,2 kJ.mol<sup>-1</sup>. A maior quantidade de catalisador (18%), entretanto, apresentou uma energia de ativação maior, quando calculada para o processo global, que foi de 76,76 kJ.mol<sup>-1</sup>. Visto que as curvas DTG tinham mais ombros, os autores interpretaram que a maior quantidade de catalisador favoreceu a pirólise com a ocorrência consecutiva de outras reações químicas.

Outro trabalho de Castelló, Dweck e Aranda, já aceito para publicação pelo *Journal of Sustainable Bioenergy Sistems* (JSBS) (2013), trata da pirólise rápida do glicerol. Foram feitos ensaios em um pirolisador rápido, cuja taxa de aquecimento era de 800°C.s<sup>-1</sup>, em atmosfera de hélio, a 600°C. Os gases produzidos passavam por um cromatógrafo a gás e eram analisados por espectrometria de massas. As amostras analisadas eram de glicerol puro e de glicerol em mistura com ZSM5 prétratada a 500°C por 4h, em uma proporção de volumes iguais. Nessa proporção a ZSM5 ficava em quantidade tal que o resultado da mistura era uma pasta. Os autores concluíram que, nas condições do experimento, o glicerol sofre pouca conversão, predominando sua simples volatilização, mas que a presença da ZSM5 foi capaz de propiciar a formação de uma grande variedade de produtos, ainda que em pequenas quantidades. Dentre os produtos formados destacam-se os compostos oxigenados e os hidrocarbonetos olefínicos ou aromáticos (com duas ou mais ligações duplas), alguns típicos das correntes de gasolina ou de diesel.

Um estudo realizado já há mais de 30 anos, conduzido por Williams, Irsa, Zmora e Beuhler (1982, p. 2185-2190) propunha-se determinar as energias de ativação de várias substâncias quando submetidas a um aquecimento rápido. O método consistia em se colocarem soluções aquosas da substância analisada no cadinho do aparelho de aquecimento rápido, deixar que secasse por 6-10 segundos e, em seguida, numa rampa de 4000 K.s-1, promover a rápida volatilização da amostra. Os gases eram analisados por um detector de massas (MS), mas o processo de volatilização não durava mais do que alguns milissegundos. Para o glicerol, os autores calcularam que energia de ativação estariam em torno de 75 kJ.mol<sup>-1</sup>.

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

## 3.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.1.1 Glicerol

Foi usado glicerol bidestilado da Proquimios lote 08/0618 com validade até dezembro de 2013. Os dados do fabricante incluem dizer que se tratava de glicerol com pureza igual a 99,5%, teor de resíduos após ignição de 0,005%, e água em um máximo de 0,5%.

O frasco de 1 litro foi aberto e seu conteúdo foi distribuído da seguinte forma: cerca de 14mL de glicerol foram transferidos diretamente para um tubo de ensaio de polietileno de 15,0mL com tampa rosqueável, e esta foi imediatamente colocada. O procedimento foi repetido na mesma hora com outros nove tubos, totalizando portanto dez tubos de ensaio com cerca de 14mL de glicerol em cada um. O restante foi deixado no frasco de origem.

Este procedimento teve o objetivo de evitar que, à medida em que repetidamente fosse aberto o frasco de glicerol, este mudasse sua composição, em especial com respeito ao teor de água, dada sua grande a higroscopicidade. Assim, ao longo da pesquisa desenvolvida para esta tese, cada amostra foi retirada de um tubo, em sequência, sendo estes numerados de 1 a 10. Nas análises térmicas destinadas aos estudos cinéticos foram tomadas alíquotas dos frascos 1, 2, 3 e 4 nesta sequência, permanecendo o frasco 5 como testemunho (Figura 3.1). Nas análises térmicas complementares foram usados os conteúdos dos frascos 6, 7 e 8. As pirólises rápidas foram realizadas com o conteúdo do frasco 9, e os experimentos de termoprocessamento em reator tubular, que demandavam maiores quantidades de amostra, foram feitos com amostras retiradas diretamente do frasco original.



Figura 3.1: Partição da amostra de glicerol em frascos menores para evitar mudança na composição (por absorção de umidade) das amostras usadas ao longo da pesquisa

#### 3.1.2 Misturas glicerol-água e glicerol-etanol

Foram preparadas misturas em dois diferentes momentos. No primeiro, objetivando as análises térmicas convencionais, foram preparadas, em pesagem por adição, soluções glicerol-água e glicerol-etanol ambos em concentrações próximas a 10% em massa. Foi usada água deionizada por um equipamento *Millipore Corporation* ("água *milliQ*"). O álcool empregado foi etanol absoluto PA (*pro analysis*) lote 1003464 VETEC. No segundo, tendo em vista a necessidade de maior quantidade de solução, a mistura foi feita em saquinhos de polipropileno de 200mL de capacidade. A balança analítica usada nas pesagens foi a Bioprecisa FA-2104N cuja carga máxima é de 215g. Uma vez que o objetivo era preparar cerca de 100g de cada mistura, era preciso usar na pesagem materiais leves. A opção foi por pequenos sacos de polipropileno, transparentes, com fechamento do tipo zíper em uma das bordas, que era acomodado em um copo plástico descartável de 200 mL (Figura 3.2). As pesagens foram feitas por adição.



Figura 3.2: pesagem dos componentes das misturas

#### 3.1.3 Zeólita

A zeólita usada foi a pentasil amoniacal (ZSM5) da SENTEX com a seguinte especificação técnica: relação sílica/alumina (SAR) 25,0-29,0; volume de poros 0,110-0,140 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>; área específica 350-370 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; moída com tamanho médio de partícula 1,7-3,0 micra; concentração típica de SiO<sub>2</sub> 94% m/m e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,9% m/m. A ZSM5 usada era, portanto, uma zeólita amoniacal, sintetizada pelo fabricante para ser usada como catalisador da indústria de petróleo. Apenas para simplificar a escrita e a citação, nesta tese ela é apenas chamada "ZSM5", como foi o costume durante os quatro anos dedicados à pesquisa desta tese. Foram usadas amostras com diferentes tipos de preparação:

Nas análises preliminares: a zeólita foi aquecida a 500 °C por 8 horas. Após o resfriamento, em dessecador, a amostra foi dividida em 4 partes, com cerca de 16 gramas cada. Uma a uma foram condicionadas em sacos plásticos, e estes encerrados em frascos plásticos com tampa rosqueável, ali permanecendo até seu uso. Esta amostra foi usada nos estudos preliminares, em que foram feitos os aquecimentos do glicerol puro, do glicerol com adição

de 1%, 5% ou 20% de catalisador. A mesma amostra foi usada, um ano depois, nas análises térmicas em que o catalisador estava em proporção mássica muito maior. Esta foi denominada Cat500.

- Nos testes de pirólise rápida: foi usada uma amostra de ZSM5 pré-tratada a 500°C por 4h, vindo a ser resfriada naturalmente em dessecador por 1h. Foi acondicionada em saquinhos plásticos, como a Cat500, abertos apenas na ocasião das análises.
- Para o termoprocessamento em forno tubular era necessário o uso de quantidades maiores de zeólita. A ZSM5 foi acomodada em um recipiente de alumínio de 200 mL de capacidade, de forma a ocupar apenas metade da altura. Dessa forma foi levada à estufa a 110°C por 24h e resfriada em dessecador por 1h. Em seguida foi rapidamente transferida para uma sacola plástica, que foi bem vedada com fita adesiva, somente sendo aberta no momento do preparo das misturas. Esse mesmo preparo foi feito, mais tarde, para análises térmicas de misturas com excesso de ZSM5– quando o objetivo era o de comparar os efeitos da ZSM5 sobre a pirólise do glicerol, fosse ela aquecida a 110°C ou a 500°C. Esta foi denominada Cat 100.

A fim de melhor avaliar as amostras de ZSM5 submetidas a diferentes tratamentos térmicos antes de servirem ao propósitos catalíticos das pirólises, foram feitos exames de caracterização. Foram realizadas análises por fluorescência de raios X (FRX) e por difração de raios X (DRX) na ZSM5 em três situações: sem qualquer tratamento (e por isso chamada de "Cat virgem"); após aquecimento de 24h a 110°C (chamada "Cat 100"); após tratamento térmico por 8h a 500°C (chamada "Cat 500").

#### 3.1.3.1 FRX

As análises por FRX são um conjunto de técnicas qualitativo-quantitativas que se baseiam na medida das intensidades dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra. Resumida e genericamente falando, a análise por FRX consiste de três etapas: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (Nascimento, 1999). A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (análise quantitativa) em que cada elemento se encontra presente na amostra, em relação aos outros elementos presentes, sendo os resultados em geral expressos na forma de óxidos (com exceção dos halogênios, os quais em geral são expressos na forma dos respectivos radicais halogenetos). As zeólitas obtidas como produtos de síntese, podem ser submetidas a modificações, como por exemplo, pela inclusão de sítios ácidos fortes e/ou metálicos, daí a importância desse tipo de análise para a caracterização da ZSM5 usada nesta pesquisa. Conforme já dito na Revisão Bibliográfica, zeólitas de maior razão Si/AI (SAR) permitem a conversão de hidrocarbonetos oxigenados a parafinas e aromáticos, o que justifica a relevância de se determinarem os teores de silica e de alumina da ZSM5 disponíveis em cada amostra, a depender de cada tratamento térmico prévio.

Para esta tese, as amostras de ZSM5 foram analisadas no Departamento de Processos Inorgânicos (DPI) da Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), que forneceu a seguinte descrição do método: "o equipamento utilizado consistia em um espectrômetro da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio. Na realização das análises, as amostras estavam calcinadas e em forma de pastilha."

#### 3.1.3.2 DRX

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir em um cristal, um feixe de raios X interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (EWING, 2004, p.179). Visto que a ZSM5 é um catalisador, essa técnica

serviu para identificar as fases cristalinas presentes e as possíveis alterações destas que o tratamento térmico dado à zeólita poderia provocar.

Para esta pesquisa, os testes foram realizados no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), que forneceu a seguinte descrição do método: "o difratograma de Raios-X (DRX) da amostra, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 $\theta$ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>."

### 3.1.3.3 Análises térmicas

O comportamento térmico da ZSM5 permitiria saber que alterações ela poderia sofrer durante o processo de pirólise. Assim, no aparelho de análises térmicas TG/DTA simultâneo da *TA Instruments* modelo Q600, foram feitas análises com a ZSM5 nas seguintes condições: aquecimento dinâmico a 10°C.min<sup>-1</sup> até 1200°C, em N<sub>2</sub> ou em ar (em ambos os casos usou-se fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>). Foram usadas massas de cerca de 12 mg, em cadinhos de alumina (conforme descrição contida no item 3.4 desta tese).

#### 3.1.4 Misturas com ZSM5

#### 3.1.4.1 Para as análises preliminares

Nas análises preliminares, as misturas catalisador-glicerol eram feitas na hora da análise, de forma a estarem em uma concentração de 1, 5, ou 20% m/m do catalisador. Uma pequena porção de glicerol era colocada em um tubo plástico de centrífuga com tampa (de 1,0 mL), e logo em seguida o catalisador era adicionado e

misturado com auxílio de uma pequena espátula. A amostra era então levada à análise correspondente. Todo o processo não levava mais de 5 minutos. As análises térmicas foram feitas pelo menos 1 hora após o preparo das misturas, não ultrapassando, entretanto, 48h. É oportuno dizer que a informação sobre o espaço de tempo decorrido entre o preparo e as análises das misturas não configura um melindre de somenos importância. Ao contrário, no capítulo 4 (Discussão dos Resultados) estão detalhadas as razões que levaram a este cuidado e que se relacionam com a estabilidade física das misturas.

#### 3.1.4.2 Para a pirólise rápida

As amostras submetidas à pirólise rápida foram preparadas da seguinte forma: em um béquer de 50 mL foram vertidos cerca de 10mL de glicerol, sobre o qual se colocou igual volume de ZSM5. Seguiu-se rápida e vigorosa agitação com bastão de vidro, e tão logo a mistura mostrou-se visualmente homogênea, foi retirada amostra para análise.

### 3.1.4.3 Para as pirólises no forno tubular

O preparo das misturas em quantidade maior mostrou-se particularmente problemático, conforme está detalhado no capítulo 4 (Discussão dos Resultados). Pode-se dizer, contudo que, após exaustivo trabalho, foram analisadas misturas preparadas de acordo com a seguinte metodologia: os mesmos saquinhos plásticos usados para as misturas glicerol-água e glicerol-etanol foram acomodados em copos descartáveis e, na mesma balança daquelas misturas, foram pesados aditiva e consecutivamente a ZSM5 e a fase líquida (glicerol puro, glicerol-água, ou glicerol-etanol). Os saquinhos eram fechados e iniciava-se a manipulação para que se procedesse à homogeneização da mistura. Visto as misturas apresentarem característica plástica, com o auxílio de um bastão de madeira forçava-se o contato entre as fases (Figura 3.3), e as misturas resultantes eram usadas até 24h depois do preparo.



Figura 3.3: Técnica de homogeneização das misturas

### 3.1.4.4 Para as análises térmicas no Q600

Em pesagem por diferença foram sendo colocados em um gral, consecutivamente, a ZSM5 e a fase líquida, de forma que a massa total da mistura não ultrapassasse 20g. As misturas preparadas tinham uma relação mássica ZSM5/líquido igual a 1,6. Com o pistilo foi feita a homogeneização - à guisa de simulação do que aconteceria em um moinho de bolas. As misturas assim obtidas eram (ao contrário das anteriores) sólidos pulverizados que, acomodados em pequenos frascos plásticos de 15mL, ali permaneciam bem fechados até serem usados.

## 3.2 PIRÓLISE RÁPIDA

Foram analisados os gases efluentes da pirólise rápida do glicerol em um sistema composto por: pirolisador, cromatógrafo a gás (CG) e espectrômetro de massas (MS).

O pirolisador era de fabricação CDS modelo *Pyroprobe 5000 series*, e foi operado remotamente com ajuda do software do próprio equipamento. As condições operacionais foram: temperatura inicial 150°C por 20 segundos, seguida de um aquecimento até 600°C numa razão de 800°C.s<sup>-1</sup>, com He a 1mL.min<sup>-1</sup> como gás de arraste. O duto de transferência (*transfer line*) para o cromatógrafo estava numa temperatura de 280°C, bem como a válvula de entrada no cromatógrafo (*valve oven*).

A barquinha usada era de quartzo, com 2,5 cm de comprimento e 2,5 mm de diâmetro externo, fabricada pela CDS. As amostras eram colocadas no centro geométrico da barquinha com auxílio da ponta de uma micropipeta que apenas tocava o fundo. Como o glicerol e as misturas usadas tinham uma viscosidade muito alta, bastava esse leve toque para que uma parte da amostra aderisse ao quartzo.

O cromatógrafo CG era da Agilent Technologies modelo 6890N. A coluna de 30 metros era da JW modelo DB5 (metilsilicone com 5% de fenil-metilsilicone), de polaridade média, possuía diâmetro interno 0,25mm, e o filme interno era de 0,25 micrômetros. Antes das análises, a coluna foi limpa de possíveis impurezas permanecendo por 20 minutos a 300°C com um fluxo de He de 3 mL.min<sup>-1</sup>. Para a análise, o programa de temperaturas escolhido deixou a coluna por 10 min a 40°C, seguido de aquecimento até 280°C numa rampa de 30 min, e nesta temperatura permaneceu por mais 10 min. O gás de arraste foi o He, a 1 mL.min<sup>-1</sup>, e a *transfer line* para o MS também estava a 280°C.

O espectrômetro de massas usado era de fabricação da Agilent Techlologies modelo 5973N, e também foi operado remotamente com auxílio do programa do próprio equipamento, que ofereceu o método padrão de aquecimento (*standard tune method*). O gás de arraste foi o He, num fluxo de 1 mL. min<sup>-1</sup>, numa pressão de 1,8.10<sup>-5</sup> torr.

Foram feitas: uma corrida em branco, uma corrida com a zeólita pura, e duas corridas com a mistura glicerol-ZSM5. Todas foram realizadas nas mesmas condições operacionais acima descritas.

## 3.3 PIRÓLISE EM ESCALA DE BANCADA

#### 3.3.1 Adaptação do forno e o sistema de pirólise

O forno bipartido utilizado para a pirólise é de fabricação da EDG Equipamentos modelo FTHI 40 - 10P - bipartido 1300 série 18/9555, de propriedade da Universidade Federal do Tocantins (UFT) (Figura 3.4). O sistema de pirólise usado, conforme a seguir descrito, é do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustível (LEDBio) da referida universidade. A fim de tornar possível a alimentação contínua do gás inerte (N<sub>2</sub>) para a pirólise, a condensação de componentes do gás gerado, o recolhimento das fases condensadas e o devido tratamento e eliminação dos gases não condensáveis, toda uma vidraria (condensador, separador de fases gás/líquido, balão de recolhimento de condensado, lavadores de gás) está adaptada ao forno (Figura 3.5), constituindo o sistema de pirólise. O separador de fases cilindrico foi modificado em relação ao seu projeto original, aumentando sua altura para que tivesse sua parte inferior graduada, para quantificação em tempo real de condensado que se formava, e melhor visualização das fases, antes de serem recolhidas separadamente em respectivos balões de recolhimento de condensado. Cabe informar que no projeto original do sistema, o recolhimento e a separação de fases condensadas eram feitos em pera de decantação, que ficava abaixo do separador gás/líquido.

O forno tem no seu interior, em exposição direta a suas resistências elétricas um reator tubular de mulita para melhor homogeneização da temperatura, dentro do qual é inserido um tubo de quartzo de menor diâmetro para promover a selagem do sistema e acomodar as amostras. As extremidades esmerilhadas deste tubo de quartzo conectam-se a duas unhas (conexões de vidro): uma para entrada do gás inerte e outra para saída dos gases que se dirigem ao condensador de bolas, refrigerado a água a 19-25°C, para posterior análise.



Figura 3.4: forno tubular usado nas pirólises

Durante a pirólise, foi mantido no interior do tubo de quartzo um fluxo de nitrogênio ajustado manualmente por ação da válvula de admissão de gás até que, visualmente, o borbulhamento nos frascos lavadores fosse moderado. Feita a medição por deslocamento de coluna d'água em contagem de tempo com cronômetro, os valores forneceram uma média de 130 mL.min<sup>-1</sup> que foi admitida como a usada durante os experimentos, com erro experimental de 10 mL.min<sup>-1</sup> (sendo este o desvio máximo das 10 medidas tomadas). Os gases não condensáveis efluentes do separador gás/líquido, e já resfriados no condensador,

antes de sua eliminação para o ambiente externo ao prédio do laboratório passavam por três frascos lavadores, na seguinte ordem: água destilada, etanol anidro, solução 0,1% de NaOH.

Não é de se esperar que um forno tubular tenha distribuição de temperatura uniforme por todo seu volume. Pelo contrário, o regular é que a parte central do forno seja mais quente, resfriando-se à medida que se aproxima das bordas. No centro do forno entre as resistências e a parede externa do reator de mulita, havia um termopar, ligado ao controlador de temperatura do mesmo, cujo objetivo era medir a temperatura, que acionava o sistema do controlador que atuava na modificação da corrente nas resistências do aparelho, de forma a atender aos programas de aquecimento definidos em cada análise.

Contudo, uma melhor análise dos experimentos com o glicerol e a ZSM5 exigia um maior apuro nas medições das temperaturas de operação na região interna ao tubo de quartzo. Dessa forma, modificaram-se as unhas de entrada e saída de gases originais do sistema para introdução de dois termopares de cromelalumel (tipo K) em bulbos de aço inox com isolação mineral de 1,5 mm de diâmetro. Visto que o tubo de quartzo tinha 1,20m (e terminava nas duas unhas de 7cm cada), e que o comprimento dos bulbos de aço de cada termopar era de 0,60 m, suas pontas foram posicionadas de forma a que uma ficasse alinhada com o centro do forno, embaixo da barquinha com a amostra, e a outra apenas alguns centímetros antes, mais próxima à entrada de gás (Figura 3.5). Assim, seria possível acompanhar a temperatura a que a amostra estava sendo efetivamente submetida (representada por  $T_c$ ) e a temperatura de entrada (representada por  $T_i$ ), como forma de medida mais efetiva de distribuição do calor. Os termopares foram ligados a dois multímetros digitais MINIPA, sendo um ET-1110 DMM, e outro ET 1110 A. As temperaturas foram sendo acompanhadas em intervalos regulares, e anotadas a cada 5min.



Figura 3.5: Equipamento completo montado para a pirólise e coleta das fases condensadas

O programa de aquecimento usado foi escolhido com base nas limitações operacionais do aparelho e no objetivo de evitar a volatilização do glicerol e mantê-lo em contato prolongado com a ZSM5. Dado que se desejava chegar mais próximo da realidade industrial (em que se faria a alimentação glicerol no forno sem aquecimento prévio), o ideal seria usarem-se razões elevadas de aquecimento, mas o forno limitava-se à razão nominal de 30°C.min<sup>-1</sup>. Parecendo satisfatória (ainda que não a idealmente concebida), o forno foi programado para executar, em todas as corridas de pirólise, aquecimentos na razão nominal 20°C.min<sup>-1</sup> (por apresentar menores diferenças entre a temperatura nominal (T<sub>f</sub>) e a temperatura lida pelos termopares instalados no forno A temperatura das isotermas, também nominal, foi de 250°C. O tempo das isotermas variou entre 2,5 e 4h. Os termopares foram responsáveis pelos valores reais de temperatura usados na construção dos gráficos e discussão dos resultados.

#### 3.3.2 Confecção e posicionamento das barquinhas

Uma vez que as amostras destinadas à pirólise eram pastosas ou líquidas, era preciso que ficassem acomodadas em um cadinho, e de preferência, mais barato possível. As dimensões do equipamento e as temperaturas de análise permitiram que fossem confeccionadas barquinhas de 20cm, de alumínio. Para este fim usaram-se folhas de alumínio de embalagens comerciais (as popularmente conhecidas "quentinhas"), por serem de maior espessura que as folhas de alumínio em rolo usadas para embalar e /ou proteger alimentos. Estas, depois de manualmente esticadas, eram cortadas em retângulos de 25X6cm, e enroladas em um bastão de madeira que lhes servia de molde. Com isso, houve uniformidade de preparo e as barquinhas saíram similares em dimensões e forma, conforme mostra a Figura 3.6.



Figura 3.6: Confecção das barquinhas de alumínio usadas nos ensaios de pirólise

Antes das corridas, as barquinhas foram enchidas com água destilada a fim de verificar se havia vazamento. Depois de esvaziadas ficavam na estufa a 100°C por 1h para secar, e deixadas para resfriamento em dessecador.

Com auxílio de uma longa haste de metal as barquinhas eram introduzidas no tubo de quartzo de tal forma que o termopar interno central ficasse com sua ponta, no centro geométrico de seu eixo horizontal, em contato com a superfície externa inferior da barquinha, e a superfície interna inferior do tubo de quartzo, como mostra a Figura 3.7.



Figura 3.7: Posicionamento do termopar durante as pirólises (a seta vermelha evidencia a ponta do termopar)

As amostras de glicerol eram líquidas e as das misturas com a ZSM5 eram pastosas. A inclinação do forno fazia com que os fluidos escorregassem pela barquinha concentrando-se na extremidade mais baixa. Por esse motivo, durante as análises das amostras a barquinha sofreu um posicionamento diferente, de tal sorte que o tronco de cone definido pelo fluido ficasse sobre o termopar. Para isso, a barquinha foi deslocada para a entrada do tubo de quartzo, ficando o termopar a cerca de 1/3 da altura do fluido, tomada a base da barquinha como referência (Figura 3.8).



Figura 3.8: posicionamento da barquinha com glicerol, ficando o termopar central a 1/3 da altura do corpo de cone formado pelo líquido (tomando-se a base da barquinha como referência). A seta vermelha indica a direção do centro do forno.

#### 3.3.3 DTA não convencional

Corridas em branco (ou seja, com a barquinha vazia, nas mesmas condições operacionais de análise com as amostras) foram realizadas. Os valores de temperatura em função do tempo foram anotados e tomados como "valores de referência". Cada análise feita em seguida, com as amostras, tinha também suas temperaturas anotadas nos mesmos tempos da corrida em branco. Fazendo-se a subtração entre os valores assim medidos (temperatura da amostra – temperatura de referência) em função do tempo, foi possível obter curvas de análise térmica diferencial. Assim, a adaptação do forno tubular do sistema de pirólise o transformou em um aparelho de DTA não convencional. Em função dessa adaptação, está sendo preparado junto com pesquisadores que haviam projetado o sistema de pirólise utilizado, pedido de patente para submeter ao INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial).

# 3.4 ANÁLISES TÉRMICAS

### 3.4.1 Análises térmicas convencionais

As análises térmicas foram realizadas em dois aparelhos TG-DTA simultâneo da *TA Instruments*: 1) modelo SDT 2960 (que será referenciado neste documento como equipamento *SDT 2960*). 2) modelo Q600 (que será denominado nesta tese apenas *Q600*). Ambos foram operados em fluxo de N<sub>2</sub> ou de ar de 100 mL. min<sup>-1</sup>. O SDT 2960 não permitia a troca automática de gás de purga, e por isso a corrida devia ser interrompida ao alcançar a temperatura desejada para que se procedesse à operação de troca do gás. Isso provocava o resfriamento do forno, e para que houvesse uma uniformidade na metodologia, cada bateria de análises era feita até uma temperatura específica, a depender do objetivo da análise. Nos casos em que se pretendia apenas determinar a quantidade de coque formada, o resfriamento era até 100°C abaixo da temperatura máxima da rampa; quando o objetivo era analisar as amostras das misturas usadas nas pirólises em maior escala (aquelas realizadas no forno tubular), o resfriamento se dava até 30°C, pois assim se poderia ter uma amostra de resíduo mais fiel àquelas obtidas nos experimentos em maior escala. O Q600 permitiu que se mudasse a metodologia, pois a troca de gases era automática. Nele foram feitas as análises de outras amostras, visto que o objetivo era a comparação do comportamento da ZSM5 e, portanto, os estudos cinéticos e as proporções mássicas reais do catalisador em casa amostra, além da determinação da quantidade de coque formado.

Foram usados cadinhos de alumínio fabricação *TA Instruments*, modelo T50202 sem tampa nas análises preliminares. As análises subsequentes foram feitas cadinhos abertos de alumina, fabricação *TA Instruments*, modelo 961060.901.

As análises cinéticas preliminares foram feitas no SDT 2960, em atmosfera de N<sub>2</sub> a 100 mL.min<sup>-1</sup>. Utilizaram razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>. As amostras usadas, de cerca de 10 mg, foram submetidas ao aquecimento desde temperatura ambiente até 500°C. As curvas termogravimétricas derivadas (DTG) foram obtidas pelo *software* do equipamento. A este método foram submetidas as amostras de glicerol puro, ou com ZSM5 nas concentrações de 1 e 5%m/m.

As análises com 20% de catalisador também foram feitas no SDT 2960 nas razões de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>. Mas nesses casos as amostras eram submetidas ao seguinte programa: aquecimento em N<sub>2</sub> até 500°C; após resfriamento em N<sub>2</sub> até temperatura ambiente, novo aquecimento a 20°C.min<sup>-1</sup> até 1000°C em ar sintético em fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>.

O objetivo dos aquecimentos em ar, após os processamentos de pirólise foi a determinação do coque residual formado em cada processamento, que era queimado totalmente quando exposto ao ar até a temperatura de 1000°C.

As amostras de glicerol puro, por serem muito viscosas, não puderam ser pipetadas. Assim, com o auxílio de um clips (que é metálico, não poroso, inerte e tem a ponta cilíndrica), foram feitas as amostragens. A ponta do clips era rinsada três vezes no glicerol a ser analisado. Só então era mergulhada e a gota que se formasse em torno dela caía dentro do cadinho. O tempo de acomodar o cadinho na temobalança era suficiente para que o glicerol se espalhasse uniformemente pelo fundo. Embora fossem menos viscosas, as misturas glicerol-agua e glicerol-etanol
com a ZSM5 também eram amostradas assim, com a ponta do clips, com o cuidado de que todas as amostras tivessem aproximadamente a mesma massa. Já as amostras em pó foram colocadas nos cadinhos com auxílio de uma pequena espátula metálica.

As misturas usadas no forno tubular (para as pirólises em maior escala), bem como o glicerol e a ZSM5 puros, também foram submetidas às análises térmicas no SDT 2960. Neste caso, as amostras das respectivas misturas foram submetidas a dois programas de aquecimento:

- dinâmico (rampas com razões de 10, 15, e 20 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 100mL.min<sup>-1</sup>. Após o resfriamento (dentro do forno, sob fluxo de nitrogênio) até cerca de 30°C, era feito novo aquecimento, dessa vez em ar (com o mesmo fluxo), a 20°C.min<sup>-1</sup> até 1000°C.
- isotérmico a 250°C por 4,5h em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 100mL.min<sup>-1</sup>. Após resfriamento, era feito o aquecimento em ar (com o mesmo fluxo) a 20°C.min<sup>-1</sup> até 1000°C.

Por fim, as misturas em que a proporção mássica ZSM5/fase líquida era 1,6 (que tinham aspecto de pó) foram submetidas ao seguinte programa: rampas com razões de 10, 15, e 20 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 100mL.min<sup>-1</sup> até 500°C, seguidas de aquecimento em ar (com mesma vazão) a 20°C.min<sup>-1</sup> até 1000°C.

## 3.4.2 Análises termogravimétricas acopladas ao espectrômetro de massas

As mesmas amostras sólidas (que foram submetidas às análises térmicas no Q600 para estudo cinético) também passaram por outra investigação: o da composição química dos seus produtos de pirólise. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UFRJ em um equipamento STA449 Jupiter, com purga de gás He puro ou, como gás oxidante, ar sintético. As massas de amostra eram de

10mg, e foram usados cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com volume de 85µL. Foram feitas corridas dinâmicas e isotérmicas, em condições descritas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

• Condições da análise TG/DSC

SEGMENTO	CONDIÇÃO	ATMOSFERA
1	T inicial =35°C	He (35mL/min)
2	Aquecimento de 35-500°C a 20°C/min	P2= He (45mL/min) + PG= He (35mL/min)
3	Aquecimento de 500- 1000°C a 20°C/min	P1 = ar sintético (45mL/min) + PG = He (35mL/min)

Tabela 3.1: Resumo das condições das análises dinâmicas por TG-MS

Tabela 3.2.	Resumo	das c	ondicões	das aná	ilises	isotérmicas	por	TG-MS
140014 0121	1100001110		011013000	and and		10000011110000	P°.	10110

SEGMENTO	CONDIÇÃO	ATMOSFERA
1	T inicial =35°C	He (35mL/min)
2	Aquecimento de 35-250°C a	P2= He (45mL/min) + PG= He
2	30°C/min	(35mL/min)
3	Isoterma 30 min	P2= He (45mL/min) + PG= He
		(35mL/min)
1	Aquecimento de 250°-1000°C	P1 = ar sintético (45mL/min) + PG =
4	a 30°C/min	He (35mL/min)

 Condições da análise MS: o ensaio acoplado ao TG foi realizado no modo de detecção MID e foram procuradas as massas (m/z) referentes às substâncias descritas na Revisão Bibliográfica ou que já haviam sido encontradas nas análises cromatográficas das frações condensadas das pirólises em maior escala.

## 3.5 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

As pirólises realizadas em escala de bancada com o forno tubular forneceram frações líquidas que foram analisadas por um sistema CGMS (cromatografia gasosa acoplada a um espetrômetro de massas). O equipamento usado foi um Schimadzu GC-2010 com detetor CGMS QP 2010 Plus. A coluna usada foi DB-5HT da Agilent, com 15 metros. O programa de análise foi: 40°C por 10 min seguido de rampa de 30 minutos até 280°C, permanecendo nessa temperatura por 10min. O gás de arraste foi o He num fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>, sendo que no espectrofotômetro a pressão era de 1,8.10<sup>-5</sup> torr (aproximadamente 2,5.10<sup>-8</sup> atm).

As amostras foram injetadas diretamente no aparelho. Entretanto, os resíduos de pirólise eram sólidos, e por isso foi preciso eleger um método de solubilização de seus componentes. Assim, em um pequeno frasco plástico com tampa (*eppendorf*) foi colocado cerca de 1 grama de amostra, e lá mesmo ela foi pulverizada mecanicamente com a ponta da espátula de aço. Em seguida, juntaram-se 2 mL de diclorometano (pureza cromatográfica). Feita intensa agitação manual por cerca de 1 minuto, a mistura foi deixada em repouso por 24 horas. Este mesmo procedimento foi repetido para amostras dos resíduos das pirólises de glicerol e das misturas glicerol-água e glicerol-etanol

Os três *eppendorfs*, cada um com uma das amostras de resíduo, foi centrifugado numa centrífuga Sorvall Fresco a 1300 rpm por 10min. O líquido sobrenadante de cada um passou por um filtro Millipore PVDF de 0,22 micrômetro e foi recolhido em um *eppendorf* individual. Só então as amostras foram injetadas no CGMS.

# 3.6 ANÁLISES DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Estudos cinéticos se aplicam à análise de uma transformação em função do tempo, em determinadas condições operacionais, seja ela química ou física, e levam em conta a Lei de Arrhenius (Equação 3.1):

$$k = A \cdot e^{(-E/RT)}$$
(Equação 3.1)

onde **A** é o fator de frequência (expresso em *tempo*<sup>-1</sup>), **E** é a energia de ativação (*energia.mol*<sup>-1</sup>) e **R** é a constante universal dos gases (=8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) (LEVENSPIEL, 1974). Os parâmetros cinéticos **E** e **A** devem ser determinados por métodos numéricos, como descrevem Speyer (1994) e Willson (2002, p. 152) ou por *softwares* específicos (ARAÚJO e MOTHÉ, 2003). Neste trabalho os dados foram extraídos de análises feitas por ensaios dinâmicos e isotérmicos, e os estudos cinéticos foram os do Método de Kissinger (1957, p. 1702-1706), e do Método das Isoconversões de Osawa-Flynn-Wall (1992, p. 159-165).

### 3.6.1 Método de Kissinger

O método resulta da aplicação e análise das equações de transferência de calor ao que ocorre quando amostra e referência são submetidas a razões de aquecimento constantes em uma análise DTA. Tem como base o fato de que a temperatura do pico DTA de uma transformação variará com a razão de aquecimento, desde que as demais condições experimentais sejam mantidas constantes, e que o pico DTA (que representa o máximo do efeito térmico da transformação) ocorre quando a taxa de reação é máxima. Os estudos de Kissinger enfocam a cinética de reações químicas, e ressaltam que, para uma dada razão constante de aquecimento  $\beta$ , a taxa de conversão máxima de uma determinada reação se dará em uma correspondente temperatura  $T_m$ . A Equação de Kissinger é bem conhecida (Equação 3.2), e se aplica a um grande número de processos, já que suas considerações fazem com que ela seja apoiada em um modelo que independe da cinética de reação

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{A \cdot R}{E_a} \cdot e^{-E/RT_m}$$
 (Equação 3.2)

Aplicando logaritmo neperiano (Equação 3.3), tem-se uma equação de reta:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + \ln (A \cdot R/E)$$
 (Equação 3.3)

A Equação 3.3 expressa valores de  $In\beta/T_m^2$  em função de  $1/T_m$ . Portanto, foram feitas curvas DTG em três razões de aquecimento ( $\beta$ ) distintas, 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>, que forneceram as respectivas temperaturas relativas à taxa de conversão máxima  $T_m$ . Os valores foram plotados num gráfico de  $In \cdot \beta / T_m^2$  versus  $1/T_m$  e, com auxílio do *software* Excel, foi determinado o coeficiente angular (que propiciou o cálculo de  $E_a$ ). A vantagem desse procedimento é poder fazer um teste de correlação de dados (no caso dessa pesquisa foi usado o fator de correlação R<sup>2</sup>, da Regressão Linear, automaticamente calculado pelo *software*). O valor de R<sup>2</sup> mais próximo de 1 revela dados mais próximos ao comportamento adequado à função linear, que indica – para os estudiosos da cinética reacional – que o fenômeno denunciado pelo pico se refere a um mecanismo único.

No presente trabalho, o modelo de Kissinger foi aplicado às curvas TG/DTG porque as transformações verificadas coincidiam seu máximo de efeito térmico com seu máximo de perda de massa. Visto que a variação de massa pode ser detectada mais prontamente do que o efeito térmico, a curva DTG foi escolhida para os cálculos. Cabe ressaltar que esse método já tem sido usado há algum tempo, e foi ele quem embasou alguns dos trabalhos anteriores e já publicados (conforme consta na Revisão Bibliográfica desta tese), oriundos das pesquisas que levaram à tese que aqui se apresenta.

Em 2012, durante o 15º Congresso Internacional de Termoanálise e Calorimetria (15th ICTAC, no original em Inglês), na cidade de Osaka – Japão – a equipe formada por Cheng, Zhu, Li e Li (2012) apresentou um estudo sobre a validade da Equação de Kissinger na determinação dos parâmetros cinéticos de Arrhenius. Os autores investigam as premissas de que:

a Equação de Kissinger (Equação 3.3) não depende da função de que f (x)
= (1-x)<sup>n</sup> ou, em outras palavras, da função do grau de conversão x;

2) o valor da energia de ativação da transformação **E** pode ser obtido pelo coeficiente angular da reta resultante dos valores graficamente representados em um plano cartesiano ln  $\beta/T_m^2$  vs  $1/T_m$ ;

 o fator de frequência A pode ser obtido pela interseção da reta com o eixo das ordenadas.

A conclusão a que chegaram é que a Equação de Kissinger tem sido, nos últimos 50 anos, uma equação que independe do modelo cinético (*"model free-kinetics"*) no que diz respeito à determinação da energia de ativação das transformações. Os autores sustentam, com base em métodos de avaliação proposto por outros cientistas, que o erro relativo para a energia de ativação calculada pelo método de Kissinger é menor ou igual a 5% para a maior parte dos modelos de reação que têm sido propostos até hoje. Entretanto, o fator de frequência A não pode ser simplesmente determinado pela interseção da reta da função com o eixo das ordenadas. Visto que a pesquisa desenvolvida para esta tese dependia apenas dos cálculos de  $\mathbf{E}_a$ , o método de Kissinger foi adotado.

## 3.3.2 Método das isoconversões

Este método considera que, ao seguir sua marcha, uma transformação química pode apresentar uma energia de ativação *E* distinta para cada grau de conversão, mantendo-se invariáveis as demais condições de operação, caso o mecanismo de reação possa variar durante sua ocorrência. Assim, um determinado grau de conversão  $\alpha$  pode ter um valor de  $E_{\alpha}$  ocorrendo a diferentes temperaturas, em função de cada razão de aquecimento  $\beta$  (ADERNE, 2000). De maneira independente, Osawa e a dupla de cientistas Flynn e Wall publicaram, em meados da década de 1960 estudos que assumem a validade da Lei de Arrhenius e consideram que, para uma mesma conversão  $\alpha$  a constante da reação depende

apenas da temperatura. Assim, eles apresentaram um método de determinação da energia de ativação que independe do modelo cinético, mas que pode ser aplicado a partir das análises térmicas. Neste método, atualmente conhecido como método de Ozawa-Flynn-Wall, foi utilizada uma relação linear aproximada entre o logaritmo da razão de aquecimento e a respectiva temperatura absoluta a uma dada conversão (log  $\beta$  *versus* 1/T), sendo a energia de ativação calculada a partir do coeficiente angular da reta (ARAÚJO, 2003). Otero, Calvo, Gil, García e Morán (2008, p. 6311-6319) descrevem as considerações matemáticas que levaram à Equação 3.4, onde as variáveis se relacionam graças à aproximação proposta por Doyle.

$$Ln \beta + 0,4567 \underline{E} \cdot \underline{1} = constante$$
 (Equação 3.4)  
R T

Uma vez que se usam os valores da temperatura absoluta, os valores de 1/T são muito pequenos, assim, os gráficos apresentados nessa tese plotam log  $\beta$  *versus* 1/T (x 1000).

## 3.7 METODOLOGIA DE CÁLCULO

Um aparelho de termogravimetria é um poderoso instrumento que, aliado a técnicas matemáticas, princípios fundamentais da química quantitativa e da química pode fornecer dados analítica, е estequiometria, importantes para 0 desenvolvimento de tecnologias de processos químicos. No caso da tese que aqui se apresenta, a investigação se desdobrou sobre o papel da ZSM5 nas pirólises do glicerol (puro e em mistura com água e com etanol), levando em conta os tratamentos prévios e as proporções desse catalisador nas misturas reacionais. Por isso, a determinação exata da guantidade de ZSM5 em cada caso foi feita através das análises das curvas TG. Da mesma forma, foram as curvas TG que propiciaram os cálculos das quantidades de coque formado.

Para as determinação do coque, partiu-se da premissa de que, após a pirólise, tudo o que restava sobre o cadinho era uma mistura de catalisador com o resíduo carbonoso. Então, se após o aquecimento em ar até 1000°C só resta a massa de óxidos advindas da ZSM5, a diferença deve ser a massa de coque formado. O cálculo é simples, mas como eram muitas as corridas, usou-se o seguinte método: nas curvas TG do catalisador puro usado em determinada mistura foi anotada a massa percentual residual a 1000°C (mrc). Da curva TG obtida da mistura desse mesmo catalisador com alguma das amostras analisadas foi anotada a respectiva massa percentual residual a 1000°C (mrgc), que tem a mesma composição química de mrc (Figura 3.9).



Figura 3.9: Curvas TG e DTG de ZSM5 pura e de mistura Glicerol-ZSM5 em aquecimento dinâmico a 10°C.min<sup>-1</sup> até 500°C em N<sub>2</sub> seguido de aquecimento a 20°C.min<sup>-1</sup> até 1000°C em ar, em base à massa inicial de cada amostra

As curvas TG obtidas em base à massa inicial de cada amostra, conforme Figura 3.9, não podem ser diretamene comparadas, pois a massa inicial de cada uma não tem a mesma composição. Por outro lado, a proporção entre a massa residual em cada ponto de qualquer curva TG e a massa inicial de amostra não variam, quando a curva toda é multiplicada por uma constante. Como as massas calcinadas em ar a 1000°C de ambas amostras têm mesma composição, para poder comparar as curvas TG do catalisador puro e da amostra composta pela mistura deste com glicerol (puro ou aditivado com água ou álcool), fez-se em cada caso uma modificação da apresentação da curva TG do catalisador em base à massa inicial da mistura de cada caso. Dessa forma, o valor da massa calcinada do catalisador a 1000°C nessa base fica representando o mesmo percentual da massa inicial da mistura. Assim, toda a curva TG do catalisador puro foi multiplicada por um fator que era dado pelo cociente (m<sub>rgc</sub>)/(m<sub>rc</sub>). A Figura 3.10 ilustra o resultado e mostra, nesse exemplo, os valores que foram usados para os cálculos seguintes.



Figura 3.10: Curvas TG e DTG de ZSM5 pura e de mistura Glicerol-ZSM5 em aquecimento dinâmico a 10°C.min<sup>-1</sup> até 500°C em N<sub>2</sub> seguido de aquecimento a 20°C.min<sup>-1</sup> até 1000°C em ar, em base à massa inicial da amostra

O gráfico permite dizer que a 500°C (no gráfico, 499,53°C) a massa residual de catalisador é 55,17%, e da mistura catalisador-coque é 58,49% (em relação à massa inicial da mistura). Ora, se após a queima em ar as massas se igualam, isso significa que apenas restaram os óxidos do catalisador que, no caso representam 55,02% da massa inicial. Por diferença, tem-se:

Coque formado = (58.49-55.02)-(55.17-55.02) =

Se na amostra original da mistura havia 61,35% de catalisador (dado também fornecido pelo gráfico), pode-se calcular a porcentagem de glicerol convertido em coque durante a pirólise:

Glicerol convertido em coque = 3.32 \*100/(100-61.35) =

= 8.59% da massa de glicerol

Esta foi a metodologia adotada para os casos em que se determinaram, nas misturas finais (aquelas com relação mássica 1,6 de ZSM5/fase líquida). Nos casos em que a fase líquida era composta pela mistura glicerol-água ou glicerol-etanol, apenas descontou-se da massa inicial a respectiva massa de água ou de etanol presente na mistura, com base aos valores dados na ocasião do preparo das soluções.

# 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

## 4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

## 4.1.1 misturas glicerol-água e glicerol-etanol

Embora tanto a água quanto o etanol sejam totalmente solúveis em glicerol, em qualquer proporção, as misturas em que estes solutos contribuíam com apenas 10% da massa não eram facilmente homogeneizáveis. Um olhar atento sobre a Figura 4.1 revela que ambas as misturas estão turvas mesmo após vigorosa agitação. A homogeneidade visual (característica da solução verdadeira) só se dá após alguns minutos de agitação, ficando as misturas glicerol-água e glicerol-etanol totalmente transparentes.



Figura 4.1: Soluções glicerol-etanol (à esquerda) e glicerol-água (à direita) turvas, mostrando que a solubilização não é imediata mesmo com agitação

As misturas continham, respectivamente:

Glic Et = 105,6417g de glicerol + 10,0618g de etanol

GlicH2O = 91,7244g de glicerol + 9,4461g de água

## 4.1.2 Caracterização da ZSM5

## 4.1.2.1 Fluorescência de raios X

A Tabela 4.1 mostra os resultados dos testes de fluorescência de raios X (FRX) em amostras da ZSM5. Na primeira coluna (intitulada "Cat Virgem") estão os valores referentes à amostra de ZSM5 não tratada, ou seja, na forma como veio da fábrica. Na segunda coluna ("Cat 100") estão os valores dos testes de FRX feitos na amostra de ZSM5 após 24h de aquecimento em estufa a 110°C, assim como na terceira coluna ("Cat 500") estão os referentes à amostra tratada a 500°C.

% m/m	Cat Virgem	Cat 100	Cat 500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,20	5,40	5,60
SiO2	94,80	94,60	94,40

Tabela 4.1: Composição mássica das amostras de ZSM5 usadas nos testes de pirólise do glicerol

O que se pode notar é que os valores do fabricante ("concentração típica de SiO<sub>2</sub> 94% m/m e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,9% m/m") estão de acordo com as análises FRX realizadas. Pode-se, pelos dados, observar também que praticamente não há diferenças nas composições, indicando que o tratamento térmico não alterou as proporções mássicas de sílica e de alumina no material.

#### 4.1.2.2 Difração de raios X

As análises DRX tinham como objetivo determinar se o tratamento da ZSM5 a 500°C por 8h, ou a secagem a 110°C por 24h seriam capazes de alterar a estrutura cristalina da ZSM5. Conforme visto na Revisão Bibliográfica

(Lima e outros, 2005; El-Hage Al-Asswad e outros, 1987; Tallon e Buckley, 1986; Dweck, 2008), os difratogramas mostraram que a estrutura cristalina se preserva. Os tres difratogramas foram praticamente iguais, e por este motivo mostra-se na Figura 4.2 apenas o difratograma do catalisador virgem. Fazem parte dos Anexos desta Tese todos os resultados das análises de DRX.



Figura 4.2: Difratograma da ZSM5 (Cat Virgem). Espécies cristalinas identificadas: azul – silicato de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.54SiO<sub>2</sub>); vermelho – óxido de silício (SiO<sub>2</sub>); verde – óxido de silício hidratado (Si<sub>12</sub>O<sub>24</sub>.H<sub>2</sub>O ou Si<sub>12</sub>O<sub>23</sub>(OH)<sub>2</sub>)

Um dado notável revelado pelas análises por DRX foi que, além de silicato de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.54SiO<sub>2</sub>) e óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), também há uma espécie cristalina (identificada na forma de óxidos por Si<sub>12</sub>O<sub>24</sub>.H<sub>2</sub>O), que

equivale na realidade à espécie Si<sub>12</sub>O<sub>23</sub>(OH)<sub>2</sub>. Isso significa que há, de fato, hidroxilas presentes na estrutura, e que esta não se altera quando a ZSM5 é tratada até 500°C.

## 4.1.2.3 Análise termogravimétrica

A Figura 4.3 mostra a curva TG do Cat Virgem até 1200°C, em N<sub>2</sub>, a 10°C.min<sup>-1</sup>. Essa caracterização é importante, pois mostra as perdas de massa do catalisador, indicando que há três etapas de perda de massa na faixa de temperatura analisada.



Figura 4.3: Curva TG da ZSM5 (Cat Virgem) em aquecimento dinâmico em N2 até 1200°C a 10°C.min<sup>-1</sup>

O que se observa, de imediato, é que o catalisador perde, no total, 11,34% de sua massa original e em formas e quantidades diferentes em cada etapa de perda de massa. Consequentemente, após obtidas as curvas TG dos casos de glicerol ou das misturas com ZSM5, para poder verificar o que ocorreu com a fase líquida adicionada à ZSM5 foi preciso que, da curva TG da amostra, se deduzisse a perda de massa devida apenas ao catalisador usado, respectivamente, em função da temperatura. No caso mostrado na Figura 4.3, observando-se a curva DTG, há até cerca de 250°C a perda da água livre e adsorvida no catalisador durante seu manuseio – o que é de se esperar em um material poroso. Já a perda de massa entre 250 e 600°C só é observada no Cat Virgem e no Cat 100, pois no Cat 500 o precursor amoniacal foi eliminado durante o aquecimento a 500°C por 8h (conforme citado por Yan, Davis e Gavalas, 1997). Já a última perda de massa, é comum aos três casos (Cat Virgem, Cat 100 e Cat 500), pois se deve à decomposição da matriz zeolítica, que ocorre à medida que esta se desidroxila entre 750 e 1050°C nas condições operacionais da análise. No item 4.5 desta tese são apresentados, em detalhes, os estudos da ZSM5 por análises térmicas

#### 4.1.3 Misturas com a ZSM5

#### 4.1.3.1 Misturas glicerol-Cat 500 a 1%, 5% e 20%

A mistura em que a ZSM5 estava em concentração de 1% foi relativamente fácil de se homogeneizar. No início houve alguma resistência da zeólita, mas com um pouco de agitação com o bastão foi-se formando um gel amarelado. O mesmo aconteceu com a mistura a 5%, sendo que o tempo empregado na agitação foi um pouco maior. Já a mistura a 20%, por mais que se agitasse, não ficou com aspecto homogêneo. Houve a formação de duas fases: uma com aspecto de gel amarelado e a outra, na forma de pequenos flocos, espalhada ao longo do corpo fluido. Por isso foi importante sua análise térmica até 1000°C em ar: através da massa calcinada foi possível determinar

que, nessa mistura, a Cat 500 máxima em suspensão era de cerca de 18% (como demonstram os cálculos no item 4.4).

As misturas ficaram armazenadas, em seus respectivos tubos plásticos, por cerca de um ano. Os frascos foram deixados dentro de uma gaveta, na posição vertical, e vez por outra eram reexaminados. O que ocorreu foi que em todas as misturas houve aparecimento de duas fases. Em outras palavras, decorrida uma semana já era possível a observação de corpos sólidos de fundo nas misturas 5% e 20%, mas com vigorosa agitação (sem abrir o frasco, apenas movimentando-o), ambas voltavam ao aspecto original. Ao fim de seis meses as três misturas apresentavam fases sólidas de fundo, mas a de 20% já resistia às tentativas de fazê-la retornar ao aspecto de gel com flocos em suspensão: a fase sólida de fundo se acomodou de tal forma no fundo do tubo que dali não mais podia ser removida pelos movimentos de agitação manuais. Em um ano o mesmo comportamento foi observado nas outras duas misturas. Isso mostrou que, para efeitos de pesquisa, e de uso futuro industrial, não seria possível manter por longos tempos de armazenamento a homogeneidade e representatividade das amostras preparadas com as relações mássicas glicerol/catalisador acima. Foi dessa observação que surgiu a proposta de se tentarem misturas sólidas, obtidas com uso de maior teor de catalisador, conforme as que foram preparadas para as análises cinéticas finais, realizadas no Q600, detalhadas no item 4.1.3.4.

## 4.1.3.2 Misturas para a pirólise rápida

A mistura, feita em béquer e com auxílio de um bastão, mostrou-se inicialmente uma pasta dura. A zeólita se aglomerava em torno do bastão e dificultava o contato com o resto do pó. Entretanto, como para volumes iguais a massa de glicerol é bem maior do que a de ZSM5, rapidamente foi-se formando uma pasta amarelada opaca e homogênea, que escorria pelo bastão com uma viscosidade semelhante à do glicerol puro. Por isso, para as análises

de pirólise rápida foi feita a mistura com partes iguais (em volume) de glicerol e ZSM5 (Cat 500) em um tubo plástico de centrífuga com tampa. O tubo foi escolhido por ser quimicamente estável, porque não foi observada mudança de temperatura do sistema durante a mistura, e porque a tampa promovia uma eficiente forma de selagem, evitando que a mistura se pudesse alterar pela umidade do ar. Assim, feita vigorosa agitação manual por alguns minutos, a suspensão observada naquele momento parecia suficientemente homogênea para a amostragem. Foi desse corpo que se retiraram as amostras para a pirólise rápida.

### 4.1.3.3 Misturas para a pirólise no forno tubular

Dado que se queria trabalhar com excesso de zeólita e que a mistura em pasta seria mais favorável para o trabalho com o forno tubular (vista a inclinação dele), as proporções foram sendo testadas, empiricamente, visando o mínimo de plasticidade. Entretanto, o que se observou é que a ZSM5, que inicialmente não aceita a inserção dos líquidos, após intensa manipulação forma uma pasta dura e, cerca de 30 min depois, torna-se uma pasta fluida o bastante para se espalhar facilmente pelo saguinho. Assim, a título de se chegar a uma primeira aproximação, foi feita a mistura em béquer aberto, da zeólita bruta (no estado entregue pela fábrica, sem passar pela secagem em estufa, o Cat Virgem). O glicerol foi sendo adicionado aos poucos, com intervalos de 30 min, até 60% da massa de ZSM5 (o que equivale dizer que a relação mássica ZSM5/glicerol era, em média, de 1,66). A temperatura ambiente era de 22,4°C e a umidade relativa do ar era de 47%. Logo no início formavam-se aglomerados, como pequenas pedras, que eram desfeitos mecanicamente. Poucos movimentos depois, o aspecto voltava a ser de pó úmido (Figura 4.4), assim permanecendo mesmo após 48h de repouso. Repetido os testes de misturas com a ZSM5 seca, chegou-se à conclusão de que, para que se pudesse trabalhar com uma pasta, a relação mássica ZSM5/glicerol mais adequada era de 1,0.



Figura 4.4: Adição de glicerol à ZSM5 (Cat Virgem) com formação de pó úmido

Os testes preliminares de misturas mostraram que:

 Aparentemente a ZSM5 não se molha com facilidade com os líquidos utilizados.

2) À medida que se manipulava a mistura, havia um aumento significativo da temperatura. Para quantidades aproximadas de 50g de zeólita (Cat 100) com 60g de glicerol em temperatura ambiente de 24°C, a mistura chegou a uma temperatura estimada em torno de 50°C. Esse aumento de temperatura indica que a ZSM5 adsorveu a fase líquida utilizada. Como desta vez as quantidades utilizadas de ZSM5 e líquidos foram maiores, houve maior geração de calor total nos processos de adsorção exotérmicos ocorridos, levando a mais significativo aumento da temperatura da mistura.

3) Após 5 min de manipulação, e à medida em que a mistura se resfriava retornando à temperatura ambiente, observava-se que houvera desprendimento gasoso. O aspecto geral era de uma massa já plástica, amarelada, depositada no saquinho que ficava cheio de gás (Figura 4.5, esquerda). Tudo indica que, por efeito térmico durante a adsorção de líquido, o gás provavelmente liberado foi ar ou ar com vapor d'água. O efeito térmico mais significativo expandiu o ar que estava nos poros permitindo sua liberação, assim como certa quantidade de água do meio vaporizou-se parcialmente. Devido à elevada viscosidade inicial das misturas, o desprendimento e escoamento desses gases pelo meio para o seu exterior foi retardada, visto o tempo em que foi constatado o aparecimento dos gases (Figura 4.5).



Figura 4.5: Mistura de ZSM5 (Cat 100) com glicerol após 5min (esquerda) e 20 min (direita) da união dos componentes, com manipulação enérgica

4) Ao ser retirado o gás, observava-se que houve efetiva retração de volume (Figura 4.5, direita). Os valores que compõem a Tabela 4.2 se referem às massas das misturas e a seus respectivos volumes antes e depois do processo completo de homogeneização. A título de esclarecimento, vale dizer que os volumes finais foram medidos por deslocamento de coluna de água em proveta graduada, descontado o deslocamento devido ao saquinho vazio.

Componentes da	Massa/g	Volume/mL	Volume/mL	
mistura		(antes da mistura)	(24h depois da mistura)	
ZSM5 (Cat 100)	47,2	100	16	
Glicerol	47,2	40	40	
ZSM5 (Cat 100)	47,8	100	41	
Glicerol-água (10%)	47,3	35	41	
ZSM5(Cat 100)	46,4	100	16	
Glicerol-etanol (10%)	46,2	40	40	

Tabela 4.2: Comparação entre os volumes ocupados pelos componentes da mistura e pelas misturas após homogeneização, comprovando a retração de volume

Embora obtidos por método pouco preciso da comparação entre os volumes (antes e depois das misturas), e admitindo-se que que a retração volumétrica ocorreu pela adsorção da fase líquida nos poros, estimou-se uma medida aproximada do volume de poros da ZSM5 depois de seca a 110°C por 24h (Cat 100). Dividindo-se as diferenças entre os volumes respectivos e as massas de Cat 100 usadas em cada uma das misturas, os valores são: 1,99 mL.g<sup>-1</sup> na mistura com glicerol puro; 1,95 mL.g<sup>-1</sup> na mistura com glicerol-água; 2,01 mL.g<sup>-1</sup> na mistura com glicerol-etanol. Parece razoável que a maior retração ocorresse na mistura com água que, sendo uma molécula menor, consegue ocupar um volume maior de poros (pois inclui no seu total os maiores, em que cabem o glicerol e o etanol, e os menores, em que apenas ela possa ser admitida). Obviamente esses valores serviram apenas como referências para os estudos posteriores, já que a medição dos volumes não foi acurada. Além de terem sido usados provetas de 100 mL (que davam apenas uma precisão até o 1mL), os volumes finais das misturas foram lidos apenas levando em conta o volume que ocupavam no recipiente apesar de estarem num estado de agregação pastoso, o que implica em uma distribuição não uniforme de suas massas ao longo do recipiente. Críticas feitas ao método, o valor de 1,9 mL.g<sup>-1</sup> para o volume de poros a serem preenchidos pelo glicerol ou por suas misturas foi testado, mas o resultado foi uma suspensão por demais fluida para ser usada no forno tubular. Considerando-se a densidade do glicerol igual a 1,26 g.mL<sup>-1</sup>, a relação mássica ZSM5/glicerol se situava em apenas 0,4. Estes resultados indicam que tanto o glicerol, como suas misturas com água ou etanol, além de terem sido adsorvidos nos poros das partículas da ZSM5, o foram também nas suas superfícies externas, atuando como ligantes destas, diminuindo significativamente o volume aparente da fase sólida e consequentemente da mistura, pois na forma de pó o volume aparente devia bem maior. Cabe notar que essa retração ocorre também em sistemas água/argila, quando se mistura água com pó de argila, para formar respectivas massas plásticas (NORTON, 1973).

 após 2h de repouso, as misturas com massas equivalentes de ZSM5 (Cat 100) e glicerol (puro ou nas misturas com água e etanol) ficava plástica na temperatura ambiente;

6) Após 24h de preparo, as misturas estavam muito fluidas (Figura 4.6), sendo que aquela composta por Cat 100, glicerol e água (doravante denominada GlicCat100) era a mais fluida dentre as três.



Figura 4.6: Misturas 1:1 de ZSM5 (Cat 100) com glicerol (à esquerda), solução glicerol-etanol 10% (centro), e solução glicerol-água 10% após 24 de repouso em temperatura ambiente de 24°C

As misturas em que a zeólita era majoritária mostraram-se particularmente difíceis de serem manipuladas. O comportamento observado foi quando a massa da fase líquida (fosse glicerol puro ou em suas misturas com água ou etanol) estava entre 45 e 62% da massa de ZSM5. No início da manipulação o comportamento era o mesmo já descrito acima, mas após 2h de repouso havia um endurecimento significativo das misturas, o que tornava difícil a amostragem. Curioso foi notar que os fluidos obtidos tinham um comportamento dilatante, ou seja, enquanto permaneciam em repouso, assemelhavam-se a uma massa plástica, que escorria lentamente pelo saquinho pela ação do seu próprio peso, mas a qualquer tensão mecânica adicional externa respondiam com imediato endurecimento, ficando com textura semelhante à de um sólido (Figura 4.7). Segundo Jorge Alé (2011, p.2), fluido dilatante é aquele cuja viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. No caso das misturas aqui citadas, mesmo em repouso havia pequena taxa de cisalhamento, logo pequena viscosidade, e assim havia o escoamento lento. Quando se aplicava uma força adicional externa (para misturar ou para retirar uma amostra), se estava aumentando a taxa de cisalhamento aplicada e por isso aumentava a viscosidade da mistura, ou seja sua resistência ao movimento, comportando-se como um sólido.



Figura 4.7: Misturas 2:1 de ZSM5 (Cat 100) com glicerol puro (esquerda), glicerol-água (centro), e glicerol-etanol (direita), após 24 de repouso, mostrando comportamento fluidos

Por motivos de dificuldade em transferir as amostras dos saquinhos para a barquinha, foram usadas as misturam em que o Cat 100 e as fases líquidas estavam em equivalente proporção mássica. Ainda assim apresentavam comportamento dilatante, mas era mais fácil deixar que escorressem lentamente do saquinho para a barquinha durante a pesagem. Na outra mistura (com maior quantidade de zeólita) o escorrimento era muitíssimo lento, e qualquer tentativa de retirada de amostra desencadeava o endurecimento do fluido, ficando o bastão de vidro ou a espátula presa na massa.

## 4.1.3.4 Misturas para as análises térmicas no Q600

O objetivo dessas análises era estudar o comportamento e avaliar a extensão da capacidade catalítica da ZSM5 naquelas mesmas misturas testadas no forno tubular. Entretanto, após 30 dias as misturas haviam sofrido uma irremediável separação de fases. Ou seja, nos saquinhos trazidos da UFT, de Palmas, formou-se um corpo de fundo que já não aceitava mais a homogeneização com a fração fluida. Assim, não se poderia garantir que cada amostra submetida ao programa de análise térmica teria igual composição das demais. O problema suscitou a busca por uma nova forma de preparação e armazenamento da mistura que, inclusive, fosse favorável aos processos em maior escala, caso a pirólise que aqui se propõe venha a ser aplicada em escala industrial.

Ora, partindo-se da premissa de que maiores relações mássicas catalisador/reagente favorecem a conversão, parecia ser melhor escolha a insistência nas misturas com prevalência da ZSM5 sobre o glicerol e suas misturas. Assim, partindo-se daquela proporção das misturas originalmente testadas em Palmas (descrita no primeiro parágrafo do item 4.1.3.3), em que a relação mássica ZSM5/glicerol era 1,0, foram sendo testadas misturas em proporções cada vez maiores até que se alcançasse o limite mínimo dessa relação que proporcionasse uma mistura sólida, homogênea, estável por pelo

menos 7 dias (tempo necessário para que fossem feitas as análises térmicas, a julgar pelo planejamento de experimentos previamente elaborado).

A Figura 4.8 mostra o resultado obtido após 7 dias, em ordem crescente de quantidade de zeólita (Cat 100)/glicerol, em massa. O primeiro saquinho à esquerda tem 1,3 e é seguido, na ordem de leitura, pelos que têm 1,4, 1,5 e 1,6. Os dois saquinhos finais repetem a proporção 1,6 para as misturas ZSM5 com as soluções de glicerol-água e glicerol-etanol.



Figura 4.8: Misturas Cat 100-glicerol (puro e em misturas com água e etanol) em diversas proporções mássicas (de 1,3 a 1,6) após 7 dias de repouso, sendo as três últimas da direita as misturas 1:1,6 de Glic Cat, GlicH2O Cat e GlicEt Cat, respectivamente

Com o objetivo de refinar um pouco mais a pesquisa, foram testados valores mais próximos àquele 1,6. Sendo assim, foram refeitas misturas 1,50 (em quantidade maior) e misturas 1,55. Enquanto estavam sendo misturadas no gral, o comportamento parecia semelhante, mas ao serem transferidas para os saquinhos percebeu-se a diferença. Após ser amassada com o bastão, a mistura 1,50 se mostrou heterogênea, conforme se pode ver na Figura 4.9 (à esquerda). A aparência era de uma massa plástica com algumas regiões "secas". De fato, em 7 dias essa mistura tomou aspecto líquido (igual ao já visto na Figura 4.6). A mistura 1,55 (saquinho da direita na Figura 4.9) parecia mais promissora, mas apenas com o glicerol puro. Nas misturas com as soluções glicerol-água e glicerol-etanol o que se observou foi um

comportamento semelhante ao já visto nas misturas 1,5 do Cat 100 com o glicerol. Sendo assim, e parecendo satisfatório limitar as proporções em apenas 2 algarismos significativos, foi feita a opção pela proporção 1,6 para as três misturas, tanto para o Cat Virgem quanto para o Cat 100 e o Cat 500.



Figura 4.9: Misturas Cat 100-glicerol na proporção 1,50 (esquerda) e 1,55 (direita) após 10 minutos dos processos de homogeneização

O estudo pareceu particularmente interessante, e merecedor de ser detalhadamente descrito nesta tese, devido às possíveis aplicações industriais. Em se tratando de desenvolvimento de tecnologia de processos químicos, fazse mister ter em mente que as análises realizadas em escala laboratorial deverão sofrer muitos ajustes até que alcancem a escala industrial. Assim, um dos pontos mais vulneráveis de um processo químico é a composição da linha de entrada de um reator. O que se defende nesta tese é que, a fim de se manter constante em todos os pontos e por tempo suficiente a composição da mistura glicerol-ZSM5, o melhor é trabalhar com a mistura sólida e estável. Como já visto, a mistura entre glicerol e ZSM5 desprende calor, o que praticamente não se pôde observar nas misturas em que a zeólita estava na proporção mássica de 1,6 em relação ao glicerol (ou suas soluções). Além dessa vantagem operacional, há ainda outra: as misturas podem ser feitas em moinhos (de bolas, por exemplo, como foi simulado em laboratório pelo conjunto de gral com pistilo) que, além de promoverem o íntimo contato entre os componentes, também torna a mistura homogênea e num grau de compactação semelhante ao de pó (cuja trabalhabilidade é bastante satisfatória).

## 4.2 ANÁLISES TÉRMICAS PRELIMINARES

### 4.2.1 Estudos do glicerol puro

Para efeitos de análises preliminares do comportamento do glicerol submetido a termoprocessamento considerou-se o fenômeno global, ou seja, estudou-se a conversão do glicerol como um mecanismo singular. Assim, a energia de ativação (*E*) da conversão foi calculada pelo método de Kissinger nas curvas DTG. A Figura 4.10 mostra as curvas DTG do glicerol puro extraídas da dissertação de mestrado desta autora para fins de comparação.



Figura 4.10: Curvas DTG de glicerol puro até 1000°C em N2 a 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>

A Figura 4.10 ilustra o comportamento geral do glicerol puro, conforme igualmente observado em análises subsequentes, e que serviu de base para comparação do efeito que a ZSM5 exerce sobre o processo de pirólise do glicerol, em diversas proporções. A média calculada para a energia de ativação do processo global de pirólise do glicerol puro foi de 107,03 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### 4.2.2 Estudos das misturas glicerol-ZSM5

Um estudo exploratório iniciou as pesquisas sobre o efeito da ZSM5 no processo de pirólise do glicerol. Visto que não se tinham valores já estabelecidos por onde se pudesse começar, optou-se por um caminho de maior economia, ou seja, aquele que usasse menor quantidade de zeólita. Assim, os primeiros estudos foram feitos com misturas 1% e 5% em massa com o Cat 500. Essas primeiras misturas adquiriram o aspecto de gel, que mantiveram por cerca de 30 dias. Contudo, a dificuldade em molhar a ZSM5 com o glicerol levou à hipótese de que haveria um limite de admissão de glicerol pelos poros da ZSM5, e por isso deu-se um salto para a mistura de aproximadamente 20% em massa.

A Figura 4.11 mostra as curvas DTG da mistura glicerol-ZSM5 (Cat 500) com 1% de catalisador, e a Figura 4.12 faz o mesmo com o Cat 500 numa concentração de 5% em massa.



Figura 4.11: Curvas DTG de glicerol com 1% de ZSM5 (Cat 500) até 500°C em N2 a 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>



Figura 4.12: Curvas DTG de glicerol com 5% de ZSM5 (Cat 500) até 500°C em N2 a 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>

Os Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os valores de temperatura de conversão máxima (T<sub>m</sub>) dos picos das curvas DTG em cada razão de aquecimento.

$\beta$ (razão de aquecimento)	Massa da amostra	T <sub>m</sub>
(°C.min <sup>-1</sup> )	(mg)	(K)
10	10,7527	507,55
15	10,2338	515,91
20	10,9965	525,46

Tabela 4.3: Temperaturas de máxima conversão do glicerol com 1% ZSM5 (Cat 500)

Tabela 4.4: Temperaturas de máxima conversão do glicerol com 5% ZSM5 (Cat500)

$\beta$ (razão de aquecimento)	Massa da amostra	T <sub>m</sub>
(°C.min <sup>-1</sup> )	(mg)	(K)
10	9,3542	502,22
15	8,3835	511,70
20	10,4313	522,96

Os valores calculados para as energias de ativação estão no Tabela 4.5, agrupados para melhor visualização.

Tabela 4.5: Valores de energia de ativação calculados pelo Método de Kissinger para glicerol puro e em misturas com ZSM5 (Cat 500)

A un o stud	Energia de ativação	
Amostra	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	
Glicerol puro	107	
Glicerol-Cat 500 1%	77,4	
Glicerol Cat 500 5%	65,2	

As análises preliminares indicaram que a ZSM5 tem atividade catalítica no processo global de transformação do glicerol quando submetido a tratamento térmico, uma vez que diminui a energia de ativação do processo de transformação, acelerando sua ocorrência. Visto que houve um maior decréscimo da energia de ativação com o aumento da concentração de catalisador na mistura, foram realizados experimentos em que o catalisador estivesse em excesso. Assim, à certa massa de glicerol foi adicionada ZSM5 (cat 500) (que, na pesagem por diferença, mostrou estar na proporção de 23,56% m/m), o que resultou numa suspensão. Feita vigorosa agitação, e após 1h de repouso, a mistura continuava heterogênea, mas com uma viscosidade de gel. Após 24h houve um escurecimento, tornando-se a suspensão amarelada. Pelo exposto, depreende-se que a concentração de catalisador na mistura poderia não ser igual em todo o corpo, ou já estaria promovendo sua modificação mesmo em temperatura ambiente. Por isso, nas corridas termoanalíticas realizadas no SDT 2960, as amostras foram aquecidas até 500°C e resfriadas até a temperatura ambiente em nitrogênio, quando recomeçava o aquecimento até 1000°C em ar. O objetivo dessa metodologia era a obtenção da massa calcinada a partir da qual pôde-se saber a massa inicial de catalisador presente em cada amostra. Este procedimento também propiciou a eliminação por oxidação e/ou combustão do material preto formado após a pirólise, tudo indicando ser um resíduo carbonoso (que se poderia denominar, à primeira vista, "pré-coque") (VIANNA et alii, 2012; MAY et alii, 2010) depositado sobre o catalisador durante a pirólise em atmosfera inerte até 500°C. Cabe notar que a formação de coque indica que ocorreu craquemanto do glicerol durante sua pirólise.

A Figura 4.13 mostra as curvas TG deste aquecimento nas razões de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>, e a Figura 4.14 as curvas DTG de onde se extraíram os dados para o cálculo da energia de ativação pelo Método de Kissinger.



Figura 4.13: Curva TG de glicerol com 20% m/m de Cat 500 até 500°C em  $N_2$  a 10, 15 e  $20^{\circ} C.min^{-1}$ 



Figura 4.14: Curvas DTG de glicerol com 20% m/m de Cat 500 até 500°C em  $N_2$ a 10, 15 e $20^{\circ}C.min^{-1}$ 

Como se pode observar, há uma pequena diferença de massa residual no final das curvas TG. Isso se deve ao fato de que, como já dito antes, a mistura glicerol-ZSM5 com 20% m/m Cat 500 não era homogênea. Assim, as amostras não tinham igual composição mássica, rigorosamente falando. O valor calculado para a energia de ativação foi de 76,76 kJ.mol<sup>-1</sup>, maior portanto do que o calculado para as misturas com 5% de ZSM5, embora ainda menor do que o valor observado na ausência do catalisador.

Pode-se notar, particularmente nas curvas DTG (Figuras 4.12, e 4.14), que há claramente outro fenômeno (ou outros fenômenos) ocorrendo ao final da perda de massa, cuja intensidade ou extensão aumenta com o aumento da razão de aquecimento. Tudo indica que durante a pirólise do glicerol formam-se produtos que só se decompõem ao final da pirólise.Uma vez que há dois produtos submetidos ao mesmo aquecimento (glicerol e Cat 500), cada um pode afetar de maneira singular os fenômenos observados e, no entanto, ter os efeitos simultaneamente registrados nas curvas TG e DTG. Assim, com base na massa calcinada (ou seja, no resíduo de óxidos deixado pelo catalisador puro após aquecimento em ar), foram feitos os cálculos que permitiram determinar a concentração real de catalisador na mistura testada, e a massa percentual de coque formada durante a pirólise em nitrogênio até 500°C. A Figura 4.15 refere-se às curvas TG e DTG do catalisador puro (Cat 500), e a Figura 4.16 à da mistura, ambos aquecidos em atmosfera inerte.



Figura 4.15: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) do Cat 500 até 500°C em N<sub>2</sub> a 10°C.min<sup>-1</sup>

A perda de massa que é visualizada na Figura 4.15 refere-se basicamente à perda de água adsorvida nos poros do catalisador, visto sua grande superfície específica. A água é dessorvida primeiro dos poros maiores e, com o aumento de temperatura, dos poros menores, o que ocorre majoritariamente até 200°C, quando a perda de massa acumulada foi de 9% da massa inicial do catalisador.

Já no caso da curva TG da mistura glicerol-catalisador mostrada na Figura 4.16, observa-se uma perda de massa inicial também contínua o que indica que a água adsorvida inicialmente presente no catalisador (dada a elevada higroscopicidade do glicerol) está sendo vaporizada em conjunto com o glicerol. Cabe notar que o resíduo final observado na Figura 4.16 é composto pelos óxidos do catalisador e pelo coque residual formado.



Figura 4.16: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) da mistura de glicerol com 20% m/m de Cat 500 até 500°C em  $N_2$  a 10°C.min<sup>-1</sup>

A Figura 4.17 mostra as curvas TG e DTG do aquecimento em ar até 1000°C do produto contendo resíduo carbonoso produzido durante a pirólise anterior da mistura glicerol-catalisador. O valor de massa percentual residual de 92,41% (ao final da combustão do resíduo carbonoso (coque) a 670°C indicado pela fim do pico DTG respectivo) representa a massa apenas do catalisador antes de iniciar sua desidroxilação. Também com o auxílio da curva DTG, foi determinada a massa percentual residual de 96,26%, no início desta etapa e logo depois da dessorção dos gases adsorvidos no resfriamento anterior da amostra.



Figura 4.17: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) do resíduo de pirólise da mistura glicerol-Cat 500 até 1000°C em ar a 10°C.min<sup>-1</sup>

A Figura 4.17 mostra logo no início (por volta dos 50°C) uma certa irregularidade que não tem qualquer significado analítico. Trata-se do resultado obtido quando o programa de aquecimento exigia que o forno retomasse o aquecimento a uma razão de 20°C.min<sup>-1</sup>, estando todo o sistema numa temperatura próxima dos 50°C. Por isso (e porque essa faixa de temperatura não era de interesse para esta análise), esse comportamento não foi considerado, nem tampouco ameaçava a integridade das conclusões a que se poderiam chegar com os resultados da análise.

Tomado como referência que as composições químicas se equivalem, no final da pirólise em N<sub>2</sub> (Figura 4.16) e no início do aquecimento em ar após a saída dos produtos absorvidos durante o resfriamento (Figura 4.17), pode-se proceder ao cálculo proporcional:

96,26 partes da mistura ZSM5-coque — 91,51 partes de óxidos

18,66 partes da mesma mistura (final da pirólise) — x partes de óxido.

Assim calculado, sabe-se que se forma após a pirólise uma mistura que contém 17,73 partes de catalisador sem nenhum produto adsorvido na massa total residual da Figura 4.16 a 500°C, o que, por diferença, mostra terem-se formado 0,93 partes de coque na pirólise.

Pela figura 4.15, sabe-se que a 500°C, a massa de catalisador sem nenhum produto adsorvido representa 90,44% da massa do catalisador original usado na mistura. Portanto na mistura havia (17,73 x 100 / 90,44) = 19,60 % de Cat 500, diferindo do valor nominal dado pela pesagem durante a preparação da suspensão, de 23,56%. O fato não chegou a causar estranheza porque, além da nítida suspensão formada com aspecto de gel, havia uma distribuição irregular de aglomerados de catalisador. Por isso, será usado o valor 19,60% para essa mistura quando for necessário fazer alusão à sua concentração.

A título exploratório, outro cálculo proporcional permite deduzir que se as (100-19,60) = 80,40 partes de glicerol presentes em 100 partes da mistura glicerol-Cat 500 formam 0,93 partes de coque, isso significa que 1,16% do glicerol converte-se em coque.

#### 4.2.3 Estudos das mistura glicerol-água-ZSM5

A mistura glicerol-água preparada continha 11,13% de água e uma viscosidade bem inferior à do glicerol puro. A mistura com catalisador continha 20,11% m/m de Cat 500 (calculada com base na técnica de pesagem por adição), ficou amarelada desde o início, demandou uma agitação bastante enérgica para que toda a zeólita fosse molhada e devidamente misturada, e o processo de amostragem para o cadinho de termoanálise se deu com a ponta de um clips para papel.

Foram realizadas corridas em nitrogênio até 500°C a 20°C.min<sup>-1</sup> das quais se originaram as curvas TG e DTG da Figura 4.18.



Figura 4.18: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-água 10% sem (linha contínua) e com (linha tracejada) a presença do Cat 500 até 500°C em N<sub>2</sub> a 20°C.min<sup>-1</sup>
Pode-se observar que também nessa mistura glicerol-água a presença da ZSM5 acelera o processo de perda de massa, ainda que isso se dê de forma modesta (no caso da Figura 4.18, que é um exemplo das análise feitas, a diferença é de pouco mais de 10°C). Enquanto na mistura sem catalisador o pico DTG está em 239,84°C, em presença do catalisador essa temperatura cai para 229,44°C.

Visto que nas misturas glicerol-água também houve formação de coque durante a pirólise em nitrogênio, foram calculadas a concentração de ZSM5 na amostra testada e a porcentagem de coque produzido pela mistura.

A Figura 4.19 mostra as curvas TG e DTG do aquecimento em nitrogênio até 500°C da mistura glicerol-água em presença do Cat 500.



Figura 4.19: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) da mistura glicerol-água em presença de Cat 500 até 500°C em N<sub>2</sub> a 20°C.min<sup>-1</sup>

A Figura 4.19 mostra que, no final da pirólise, o que restou da amostra perfazia 11,81% da massa inicial. Esse resíduo preto, formado pela ZSM5 e o coque, estava isento de água e quaisquer outros compostos voláteis até 500°C. Ao ser resfriado até a temperatura ambiente, dentro do equipamento (SDT 2960), sob fluxo de N<sub>2</sub>, pode ter havido, dada a alta porosidade da ZSM5, adsorção de nitrogênio. Sendo assim, uma vez submetido ao aquecimento em ar até 1000°C, é compreensível que a perda de massa até aproximadamente 300°C, seja devida à saída dos compostos previamente adsorvidos, estando a massa residual ao final dessa perda com a mesma composição que tinha no final da pirólise. A Figura 4.20 mostra as curvas DT e DTG desse aquecimento com indicação das massas residuais antes e depois da queima do coque, respectivamente 93,09 e 88,19%.



Figura 4.20: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) do resíduo de pirólise da mistura glicerolágua-Cat 500 até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup>

De forma análoga ao caso anterior, visto que as composições químicas se equivalem no final da pirólise em N<sub>2</sub> (Figura 4.19) e no início do aquecimento em ar após a dessorção dos produtos adsorvidos durante o resfriamento (Figura 4.20), pode-se proceder ao cálculo proporcional:

93,09 partes da mistura ZSM5-coque — tem (93,09-88,19)= 4,90 partes coque

11,81 partes da mesma mistura (final da pirólise) — x partes de coque.

Assim calculado, sabe-se que se forma após a pirólise uma mistura que contém 11,19 partes catalisador sem nenhum produto adsorvido, na massa total residual da Figura 4.20 a 500°C, o que, por diferença, mostra terem-se formado 0,62 partes de coque.

Pela figura 4.15, sabe-se que a 500°C, a massa de catalisador sem nenhum produto adsorvido representa 90,44% da massa do catalisador original usado na mistura. Portanto na mistura havia (11,19 x 100 / 90,44) = 12,37 % de Cat 500. Esse valor é bem inferior à massa calculada na pesagem por adição (20,11%), o que condiz com a observação visual da mistura, uma suspensão amarelada, com aspecto de gel e muitos aglomerados de catalisador em suspensão.

Considerando-se que a mistura glicerol-água foi preparada numa concentração de 12,37% de catalisador, então é correto afirmar que dos 78,87% de glicerol apenas 0,69% formou coque. Isso significa que, nessas condições operacionais, 0,87% do glicerol formou resíduo carbonoso sobre a ZSM5, o que equivale a 0,78 % da mistura pirolisada de água-glicerol.

#### 4.2.4 Estudos das mistura glicerol-etanol-ZSM5

A mistura glicerol-etanol preparada continha 8,59% do álcool etílico absoluto, o que foi suficiente para fazer com que a viscosidade original (do glicerol puro) diminuísse consideravelmente. A mistura com ZSM5 era composta por 20,09% m/m de Cat 500 (calculado a partir da técnica de pesagem por adição), e adquiriu imediatamente uma coloração amarelada e um aspecto de gel. Por isso, foi também com o auxílio de um "clips" que foram colocadas as amostras nos cadinhos de termoanálise. A Figura 4.21 mostra as curvas TG e DTG das corridas em nitrogênio até 500°C a 20 °C.min<sup>-1</sup> da mistura glicerol-etanol com e sem o catalisador.



Figura 4.21: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-etanol com (linha contínua) e sem (linha tracejada) Cat 500 até 500°C em N<sub>2</sub> a 20°C.min<sup>-1</sup>

Também nesse caso é nítida a influência da ZSM5 nas temperaturas de máxima taxa de conversão global das misturas quando submetidas ao aquecimento. Sem a zeólita, a temperatura de interesse foi 252,60°C, enquanto que na sua presença essa temperatura caiu para 237,95 °C.

A observação da Figura 4.22 mostra que houve durante a pirólise em nitrogênio da mistura glicerol-etanol, na razão de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>, um resíduo correspondente a 13,21% da massa inicial formado por um resíduo carbonoso sobre a ZSM5.



Figura 4.22: Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) da mistura glicerol-etanol em presença de Cat 500 até 500°C em N<sub>2</sub> a 20°C.min<sup>-1</sup>

A Figura 4.23 mostra o aquecimento em ar deste resíduo, até 1000°C na mesma razão de 20°C.min<sup>-1</sup>.



Figura 4.23: Curva TG do resíduo de pirólise da mistura glicerol-etanol em presença de Cat 500 até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup>

De forma análoga ao caso da mistura anterior, tem-se que dos 13, 21% da massa residual do aquecimento em nitrogênio, 12,77% eram de Cat 500, o que significa a presença de 0,44% de coque. Os 12,77% de ZSM5 correspondem a 14,12% inicialmente presentes na amostra analisada. Assim, 85,88% da mistura glicerol-etanol produziram 0,49% de coque, o que significa 0,57% da massa (glicerol + etanol). Ora, considerando-se que apenas o glicerol seja capaz de deixar resíduo carbonoso (vistas as condições operacionais de análise), pode-se concluir que (85,88% x 90%) = 77,29% da amostra foi a responsável pela formação do coque, o que representa 0,63% em relação à massa de glicerol na mistura.

#### 4.2.5 Comparação dos resultados

A Tabela 4.6 mostra os valores calculados, a partir das curvas TG e DTG, das massas percentuais de ZSM5 (no caso, Cat 500) e de glicerol nas amostras das misturas feitas entre a zeólita e uma das três fases líquidas

estudadas: glicerol puro, mistura 10% glicerol-água e mistura 10% gliceroletanol. A terceira coluna mostra os valores percentuais de coque formado sobre o catalisador, em relação à massa da fase líquida. Na última coluna está a massa percentual de glicerol presente em cada uma das fases líquidas estudadas que efetivamente se transformou em coque.

Tabela 4.6: Comparação entre as porcentagens d	e coque formado du	rante a pirólise da	as misturas de
glicerol, glicerol-água e glicerol-etanol com ZS	M5 (Cat 500) em co	orridas dinâmicas	a 10°C.min <sup>-1</sup>

Amostra	% m/m de Cat 500 na amostra	% m/m de glicerol na amostra	% m/m de coque no resíduo	Porcentagem de glicerol transformado em coque
Glicerol-ZSM5 (cat 500)	19,60	80,40	0,93	1,16%
Glicerol-água- ZSM5 (cat 500)	12,37	78,87	0,78	0,87%
Glicerol-etanol- ZSM5 (cat 500)	14,20	77,29	0,57	0,63%

O cálculo da massa percentual de coque apenas em função do glicerol presente em cada caso pode suscitar questionamento sobre a possibilidade de que algum ou alguns dos produtos constituintes do resíduo carbonáceo tenha sido produto de reações com a água ou o etanol. De fato (e a julgar pelas análises CGMS mostradas no capítulo 4.4.6.2 desta tese), a presença desses aditivos altera a diversidade de compostos produzidos, mostrando que eles são na verdade reagentes. Contudo, a escolha de um parâmetro permite fazer comparações relevantes entre os sistemas estudados. No caso em questão, optou-se por tomar como parâmetro a massa de glicerol presente em cada mistura (como fizeram Melero e colaboradores (2012, p.142-151)), já que este composto está em maioria mássica, e é apenas ele que se pode converter em coque nas amostras GlicCat.

Visto que a mistura glicerol-Cat 500 é a que produziu mais coque, a conclusão é a de que foi nessa condição que o glicerol sofreu pirólise em maior extensão. Sendo assim, a cinética foi avaliada pelo método das isoconversões, de Osawa-Flyn-Wall (OFW) e os resultados estão na Figura 4.24.



Figura 4.24: Análise do efeito da ZSM5 (Cat 500) sobre a cinética de pirólise do glicerol pelo método das isoconversões de OFW

Os valores usados para os cálculos referem-se às conversões até 80% porque, acima deste valor, as curvas TG apenas mostravam os resíduos da ZSM5. O que se nota é que parece haver pelo menos dois eventos dignos de nota: na conversão 10% e na conversão 80%. Ou seja, a mudança da inclinação entre 10 e 20% é significativa, e permanece razoavelmente semelhante até os 80% de conversão, quando há novamente uma grande mudança na inclinação da reta. Como essas inclinações indicam a grandeza da Ea (Energia de ativação), pode-se dizer que até 10% de conversão a Ea relativamente baixa sugere que pode estar acontecendo prioritariamente a simples volatilização do glicerol. Entre 20 e 70% há outros fenômenos, mas parece ser a partir dos 80% de conversão que ocorrem as reações mais complexas, com maior Ea.

# 4.3 PIRÓLISE RÁPIDA

As análises dos gases efluentes do pirolisador mostraram que, nas condições de preparação das amostras, em pirólise rápida a 600°C, o glicerol puro sofre pouca pirólise. Em outras palavras, a maior parte da amostra foi apenas volatilizada. Embora este mesmo comportamento seja predominante na presença da ZSM5, há formação de grande variedade de compostos orgânicos em pequenas quantidades. A Fig. 4.25 mostra dois cromatogramas analisados por espectrometria de massas: o superior do glicerol puro, e o inferior da mistura glicerol-ZSM5 (neste caso, o Cat500).



Figura 4.25: Cromatogramas de íons totais de glicerol puro(superior) e de mistura 1:1 glicerol-ZSM5 (inferior) após pirólise rápida a 600°C

Na parte inicial do cromatograma de íons há uma coeluição, indicando que houve a formação de vários compostos de pequena massa, cuja separação não foi eficientemente cumprida pela cromatografia. Entretanto, para fins de observação preliminar, a Figura 4.26 mostra detalhes desse início (até 3,5min) de análise, onde se identifica a presença de compostos como 2-propenal (acroleína), acetaldeído, óxido de etileno e propanol.



Figura 4.26: Ampliação do cromatograma de íons totais (até 3,5 min) da pirólise rápida a 600°C da mistura 1:1 de glicerol com ZSM5

Já mais ao final do cromatograma, foram identificados outros compostos, em geral compostos oxigenados e hidrocarbonetos aromáticos ou olefínicos (2 ou mais ligações duplas), conforme ilustra a Figura 4.27.



Figura 4.27: Cromatograma de íons totais dos produtos de pirólise rápida do glicerol a 600°C em presença de ZSM5

Os picos indicados por números são os que tiveram a identificação positiva inequívoca. Já os que exibem letras são compostos oxigenados cuja identificação não foi possível dentro dos parâmetros estabelecidos na metodologia empregada neste estudo. Sendo assim, a Tabela 4.7 mostra a lista de compostos identificados.

Número do pico cromatográfico	Composto identificado	
1	Olefinas C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	
2	Benzeno; 1-hidroxi 2-propanona;	
3	Glucidol C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	
4	Tolueno	
5	2-ciclopenten 1-ona	
6	Etil-benzeno; Xilenos	
7	Olefinas PM=94	
8	Estireno	
9	Metil 2-cilcopenten 1-ona	
10	Alquilbenzeno C9	
11	Indano	
12	Indeno	
13	Metil indenos; Aromáticos C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> (PM 130)	
14	Naftaleno	
15	Dimetil-indeno	
16	Metil-naftaleno	
17	Alquil-naftalenos C2	
18	Alquil-naftalenos C3	
19	Tripropionato de propanotriol C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> (PM 260)	
20	Fluoreno	
21	Metil-fluorenos	
22	Fenantrenos	
23	Dimetil-fluorenos	
24	Metil-fenantrenos	

Tabela 4.7: Identificação por MS dos picos cromatográficos dos produtos de pirólise rápida do glicerol a 600°C em presença de ZSM5

Os resultados indicam que o glicerol sofreu não apenas quebra, mas também uma série de outras reações como desidratação intra e intermolecular, seguidas por ciclizações, isomerizações, polimerizações, oxidações. Este é um resultado que está de acordo com os estudos de Paine III *et alii* (2007, p.297-331), Corma *et alii* (2007, p.307), e Suprum et *alii* (2011, p.134-139), apresentados na Revisão Bibliográfica. Entretanto, como se pode notar pelos resultados cromatográficos, a maior parte do glicerol apenas sofreu volatilização, o que parece indicar que o tempo é fator de grande relevância no processo de pirólise. O resultado corrobora resultados de outros estudos, visto que a revisão bibliográfica já havia revelado que, além de ter um ponto de ebulição alto, o glicerol apresenta a grande versatilidade de outros

representantes da função álcool, podendo ser convertido em um grande número de compostos com relativa facilidade. Entretanto, outra informação desse experimento que reafirma os dados da bibliografia, é o fato de que, volatilizado, o glicerol tem melhor acesso aos sítios catalíticos da ZSM5 sendo, portanto, transformado em outras moléculas (SANTOS, 1992, p. 197-331; SUPRUM *et alii*, 2011, p. 134-139). O fenômeno de catálise não é único, entretanto, e como se deduz dos resultados dessa tese, na ZSM5 há a possibilidade de ocorrência de não um, mas de vários deles. Seja por sua composição (com sítios ácidos e consequente favorecimento à formação de acroleína ou hidroxipropanona), seja por sua morfologia (com cavidades em dimensões e formas que favorecem a quebra das moléculas com consequente polimerização, ciclização e isomerização), o fato é que a ZSM5 tem potencial para vir a ser usada industrialmente na conversão química do glicerol e na sua transformação em produtos de maior valor agregado.

A 600°C, em ambiente inerte, a pirólise rápida deixou sobre a zeólita um resíduo carbonoso preto (Figura 4.28), como já era esperado.



Figura 4.28: Resíduo da pirólise rápida do glicerol a 600°C

A conclusão a que se pode chegar, pelo observado, é que houve a formação de produtos orgânicos de maior massa molecular, possivelmente polinucleados (como é comum estar em coques), e que corrobora a interpretação de May *et alii* (2010, p.751-759).

A Figura 4.29 mostra as barquinhas após a pirólise rápida a 600°C, onde se observa que o escurecimento da zeólita não se deu por alguma transformação intrínseca, mas realmente pela deposição de compostos carbonosos oriundos da pirólise do glicerol. Assim, a barquinha da esquerda (sobre fundo branco) mostra o resíduo preto (a que se denomina, nesta tese, de "coque", em consonância com o citado na Revisão Bibliográfica). À direita (sobre fundo preto) está a barquinha que continha a ZSM5 pura, e que sofreu o mesmo tratamento térmico. Tendo ela mantido inalterada sua alvura, e apresentando um cromatograma semelhante ao "branco", a conclusão é de que a cor preta sobre a ZSM5 após o aquecimento da mistura com o glicerol só pode ser advinda de produtos formados nas reações de pirólise.



Figura 4.29: Barquinhas do pirolisador após o aquecimento a 600°C da ZSM5 pura (à direita) e da mistura glicerol-Cat 500 (à esquerda)

# 4.4 PIRÓLISES EM ESCALA DE BANCADA

Tomando como premissa que estudos referentes a processos químicos não devem prescindir de dados provenientes de mudanças de escala de processamento, foi preciso buscar uma forma de fazer as pirólises com maiores quantidades de amostras. De fato, o aumento de escala trouxe novas e valiosas informações sobre o comportamento das misturas (que auxiliaram na escolha da melhor técnica para lidar com elas), assim como permitiram a obtenção de maiores quantidades de produtos de pirólise.

O forno de pirólise é mantido inclinado para que as frações líquidas, que porventura se formem nas análises, caiam por gravidade em direção ao condensador (Figura 4.30). Por este motivo a barquinha com o glicerol não foi posicionada no meio do forno, mas numa posição tal que o tronco de cone formado pelo líquido posicionado em seu interior estivesse com sua meia altura sobre a ponta do termopar do centro do forno.



Figura 4.30: Forno tubular, com a inclinação apropriada para o escorrimento de produtos voláteis que se condensem ao longo do reator

O primeiro teste feito com glicerol puro foi descartado porque a barquinha estava furada. Entretanto foram anotadas as seguintes observações:

 44 min após o início do programa de aquecimento foram observados
mL de condensado. Nesse momento a temperatura do forno (T<sub>f</sub>) era de 250°C, a temperatura central (T<sub>c</sub>) era de 237°C e a temperatura de referência (aquela que o forno apresentava na corrida em branco, nos mesmos 44min de corrida) era de 181°C;

 a densidade do condensado, medida a 25,4°C em densímetro digital Anton Paar DMA 35 foi de 1,252 g/mL, o que corresponde à densidade do glicerol puro. Isso foi suficiente para que se abortasse o teste, para exame da barquinha;

 houve formação de vapores esbranquiçados na entrada do reator (o tubo de quartzo);

 houve condensação de glicerol em toda a extensão do tubo, mesmo mais próximo da entrada.

Com estes dados, foi escolhida a temperatura de trabalho (nominal, qual fosse 250°C), visto que a volatilização do glicerol era indesejável. O objetivo da pesquisa demandava que o glicerol permanecesse em contato com a ZSM5, e por isso era preciso trabalhar em temperatura suficiente apenas para fornecer energia ao sistema sem que, contudo, ela promovesse uma rápida vaporização do glicerol.

Um segundo teste foi realizado, dessa vez com a mistura ZSM5-glicerol preparada na seguinte proporção: 74,39g de ZSM5: 93,22g de glicerol. Visto que também esta mistura escorria pela barquinha, foi feito o mesmo posicionamento que no teste com glicerol puro (descrito acima). A massa usada no teste foi de 48,83g da mistura, o que se mostrou suficiente para que, na inclinação do forno, a amostra ficasse numa altura de cerca de 2mm abaixo da borda da barquinha.

Este teste também foi abortado após 11 min do programa de aquecimento (20°C.min<sup>-1</sup> até o patamar de 250°C). Quando a temperatura

central era de 90°C (o forno acabava de iniciar a isoterma), percebeu-se que uma pasta branca começava a escorrer pelo tubo. Após o resfriamento, pôdese dizer que:

1) em torno da barquinha havia marcas brancas típicas da ZSM5, mostrando que o glicerol havia volatilizado, deixando ali apenas a zeólita;

2) a massa de amostra restante na barquinha foi de 18g, suficiente para cobrir todo o fundo;

3) com o aumento da temperatura (a amostra foi deixada em recipiente aberto por 30 min na estufa a 60°C, e observada a cada 5min), há uma diminuição acentuada da viscosidade, ficando a mistura tão fluida que escorre com facilidade pelas paredes do recipiente. Como, mesmo nessa situação, não houve escorrimento pela barquinha, pôde-se concluir que ela não estava furada;

4) concluiu-se que houve extravasamento da amostra, já que a barquinha não estava furada;

5) havia marcas de zeólita seca, entre as paredes do tubo de quarzo (reator) e as paredes externas da barquinha (Figura 4.31), o que leva a crer que a amostra, ao aderir às paredes internas do tubo de quartzo, perdeu apenas glicerol, ficando a ZSM5 seca.



Figura 4.31: Resíduo de ZSM5 deixada na parede do tubo devido ao extravasamento da amostra

Os experimentos serviram de base para que fosse adotada uma outra metodologia, em que a massa de amostra não ultrapassasse 25g, ou seja, para que, ao escorrer pela barquinha inclinada, o fluido permanecesse a cerca de 2mm da borda, evitando seu transbordamento durante o aquecimento. Pela posição das marcas deixadas pela ZSM5 na barquinha, era plausível a suspeita de que o transbordamento pudesse, na verdade, ser o extravasamento de fluidos que formassem bolhas durante o aquecimento. Essas bolhas poderiam ser produtos gasosos, glicerol volatilizado ou apenas ar. A definição de sua natureza, contudo, não importava para a decisão seguinte, ou seja: que quantidade de amostra seria recomendável usar na barquinha para que não houvesse perda de amostra.

# 4.4.1 Experimento com glicerol puro

Uma massa de glicerol igual a 21,06g foi submetida ao programa de aquecimento, sendo a rampa de 20°C.min<sup>-1</sup> e o patamar da isoterma de 2h. A temperatura do banho de esfriamento contínuo da água de refrigeração do condensador era de 20-22°C durante todo o experimento, e a primeira gota que saiu do condensador aconteceu após 52min do início do experimento, quando a temperatura marcada pelo termopar central era de 227°C. O observado concorda com a descrição de Berl et al (1945, p.1249), segundo a qual o glicerol "evapora progressivamente" em aquecimento lento até 160°C. O gotejamento que se seguiu foi bem lento, escorrendo pela vidraria um líquido incolor e viscoso. Em torno da unha foram observadas muitas gotas de condensado incolor que ali permaneceram até o final do experimento, e mesmo 1h depois, enquanto se aguardava pelo resfriamento do forno. A Figura 4.32 mostra as curvas de temperatura em função do tempo, durante o aquecimento da amostra. A curva azul representa as temperaturas medidas pelo termopar central do forno (T<sub>f</sub>), a curva vermelha, as temperaturas medidas pelo termopar situado abaixo da barquinha com a amostra (T<sub>c</sub>), e a curva verde, as temperaturas medidas pelo termopar situado na entrada do tubo de quartzo, antes da barquinha (Ti).



Figura 4.32: Curva de aquecimento do glicerol puro, onde  $T_f$  é a temperatura do forno,  $T_c$  é a temperatura central (dentro do tubo, abaixo da barquinha), e  $T_i$  é a temperatura inicial (dentro do tubo, antes da barquinha)

Ao final do experimento foram recolhidos 16,34g de um condensado transparente, viscoso, de coloração amarelada (tendendo para tom de castanho). Na unha de saída e no tubo de quartzo ficaram presas muitas gotas que não tiveram condição suficiente para escorrer até o balão, proporcionando à face superior do tubo uma coloração gradual de castanho, do meio para o final (Figura 4.33).



Figura 4.33: Unha e extremidade de saída do tubo de quartzo após aquecimento de glicerol puro

Ainda que limitados pelas condições operacionais e pelos recursos do aparelho, os resultados dos programas de aquecimento poderiam fornecer uma análise térmica diferencial não convencional (NCTDA). Dessa forma, comparando-se as temperaturas centrais (T<sub>c</sub>) obtidas durante as análises com amostra e aquelas obtidas nos mesmos intervalos de tempo, sob as mesmas condições, de uma corrida em branco, foi possível construir uma curva DTA conforme mostra a Figura 4.34.



Figura 4.34: Curva NCDTA de glicerol puro em aquecimento isotérmico a 250°C por 2h

Embora a corrida em branco tenha demonstrado que o forno usado não obedece rigorosamente a um aquecimento isotérmico, essa aproximação foi considerada já que o foco principal dos experimentos era a formação de produtos em aquecimento isotérmico, não o estudo dinâmico dos casos. Visto que por 1h a temperatura se manteve constante na corrida em branco, pode-se inferir do gráfico da Figura 4.35 que os fenômenos ocorridos durante o aquecimento do glicerol puro foram predominante endotérmicos, característicos de volatilizações ou de reações de pirólise. Somando-se os dados do NCTA com as observações experimentais, nota-se que o pico endotérmico, após 17min de aquecimento, foi o principal responsável pelo produto líquido que se observou na unha de saída aos 45min de teste, na forma de gotículas.

Se for considerado, entretanto, que o aquecimento não foi realmente isotérmico, torna-se interessante outra investigação, qual seja 0 acompanhamento das temperaturas verificadas em cada etapa do aquecimento. Em alguns pontos-chave de uma curva NCDTA do aquecimento tomado como não isotérmico (muito embora tampouco se possa determinar uma razão de aquecimento, visto que esta variava à medida que se aproximava da programada), pode-se depreender a ocorrência de fenômenos. A Figura 4.35 mostra a curva, em linha tracejada, de forma a tornar mais visível as tomadas de temperatura semelhantes. Isto se torna claro quando os pontilhados se agrupam, como ocorre quando a temperatura chega aos 244°C.



Figura 4.35: Curva NCDTA de glicerol puro em aquecimento não isotérmico, de 23 a 250°C, por 2h

Comparando-se as duas curvas, o maior pico (que aconteceu aos 17min) foi verificado quando a temperatura atingiu os 161°C (sendo que a T<sub>c</sub> (portanto mais próxima da amostra) era 117°C). Isso mostra que o fluxo de nitrogênio dentro do tubo favoreceu grandemente a volatilização do glicerol, que aconteceu em temperatura bem inferior à de seu ponto de ebulição. Considerando-se que, após 2h de aquecimento, na barquinha ainda restou um resíduo amarelado de 0,80g, conclui-se que:

• o tempo de aquecimento, naquela temperatura, não foi suficiente para que se volatilizasse todo o glicerol;

 mesmo a uma temperatura relativamente baixa (considerando-se seu ponto de ebulição) o glicerol sofre transformação quando aquecido por longo tempo; O valor de temperatura do forno era de 250°C, mas o termopar próximo à amostra mostrava que a temperatura (T<sub>c</sub>) chegou no máximo a 244°C. O destilado recolhido era viscoso, amarelado, e pesava 16,34g. Portanto, deduzida da massa inicial da amostra o resíduo da barquinha, calcula-se que 3,79% da massa de glicerol não se converte em produtos gasosos quando aquecido a 244°C por 2h.

#### 4.4.2 Experimentos com misturas glicerol-ZSM5

Foram feitos vários experimentos até que se chegasse às condições ideais. Então, cada teste foi repetido duas vezes. Como os resultados foram bastante semelhantes, julgou-se desnecessária uma terceira repetição, que demandaria um tempo indisponível naquela altura da pesquisa em Palmas. Da mesma forma, nesta tese apenas uma das análises (de cada dupla de análises repetidas para cada caso específico) foi detalhadamente relatada, como forma de deixar registrados todos os procedimentos, discussões e conclusões. Em se tratando de processo novo, achou-se por bem assim proceder a fim de contribuir com possíveis desenvolvimentos de novas tecnologias, ao invés de basear os relatos em médias e observações genéricas.

Uma primeira corrida foi feita com o seguinte programa de aquecimento: rampa de 30°C.min<sup>-1</sup> até 250°C, seguido de patamar de 2h. Decorridos 85min do início do aquecimento, observou-se que um líquido esbranquiçado e viscoso escorria pelas paredes do condensador, sugerindo mais uma vez que houvera extravazamento da amostra. O teste, contudo, não foi abortado, pois ainda poderia fornecer dados interessantes sobre o prolongado aquecimento da amostra restante na barquinha. De fato, passados exatos 127 minutos do início do aquecimento (sendo 7min de rampa, e 2h de patamar, no programa do forno), o que se observou foi uma massa cerâmica cor de caramelo, recoberta por uma camada brilhante que, longe de formar uma superfície lisa, apresentava protuberâncias de forma semiesférica. A Figura 4.36 é uma foto deste resultado. A topografia do resíduo deixado na barquinha parecia testemunhar que, conforme se suspeitara, parece ter havido durante o aquecimento um desprendimento gasoso capaz de formar uma bolha que endureceu sob a camada brilhante de resíduo carbonoso que se formou. Provavelmente por se apresentar à temperatura de formação da bolha com textura impermeável e viscosa, essa camada de resíduo conseguiu evitar o desprendimento da bolha formada.



Figura 4.36: Resíduo do aquecimento da mistura glicerol-Cat 100 (a seta mostra a bolha que se formou)

Outra corrida, desta vez mais longa, foi feita com uma massa menor de amostra. Foram usados 18,21g de uma mistura preparada com 93,22g de glicerol e 74,39g de ZSM5. O programa de aquecimento foi: rampa de 30°C.min<sup>-1</sup> até 250°C por 4,5h. Pelo condensador circulava água na temperatura ambiente de 26,7°C. As primeiras gotículas se formaram em torno da unha de saída após 45min do início do aquecimento, quando a temperatura central tinha acabado de chegar aos 234°C. No entanto, apenas com 1h15min de teste, a primeira gota de condensado chegou ao balão. Nesse momento a temperatura era de 240°C. Quando se haviam passado 2h, a temperatura central já estava estabilizada em 241-243°C havia 35min, e não havia mais fração condensada chegando ao balão. O líquido amarelado foi recolhido e pesado: 4,60g. A partir desse ponto a temperatura começou a baixar um pouco, chegando no final do tempo de análise a 239°C, mas ainda assim produzindo outra fração de condensado, esta com 1,32g. O resíduo na barquinha tinha aspecto semelhante ao anterior (embora mais escuro), cor de caramelo com superfície brilhante (Figura 4.37). Sua massa era de 9,72g.



Figura 4.37: Resíduo do aquecimento da mistura glicerol-Cat 100 após 4,5h a 244°C

Simples cálculos proporcionais são capazes de revelar que na amostra havia 10,12g de glicerol puro misturadas a 8,08g de ZSM5. Se ao final do aquecimento o resíduo tinha 9,72g, pode-se dizer que 1,64g eram de resíduo carbonoso que não se volatilizava ou se não decompunha nas condições de temperatura utilizadas. A conclusão é que em presença de ZSM5, após 4,5h de aquecimento a cerca de 250°C, 16,26% do glicerol forma um resíduo

carbonoso, mostrando que a zeólita tem poder de craquear o glicerol mesmo em baixa temperatura.

A Figura 4.38 mostra a curva de aquecimento da amostra (em vermelho), em comparação com as curvas das temperaturas tomadas pelo termopar do forno (T<sub>f</sub>), e pelo termopar situado no início do tubo de quartzo (T<sub>i</sub>).



Figura 4.38: Curva de aquecimento da mistura glicerol-Cat 100, onde  $T_f$  é a temperatura do forno,  $T_c$  é a temperatura central (dentro do tubo, abaixo da barquinha), e  $T_i$  é a temperatura inicial (dentro do tubo, antes da barquinha)

A mesma metodologia de NCDTA foi aplicada para este caso, de glicerol puro com ZSM5 (Cat 100). O que se pode afirmar pela Figura 4.39 é que, a curva DTA assim obtida é parecida com a obtida para o glicerol puro, porém com picos DTA de menor intensidade, caracterizando-se por transformações endotérmicas.



Figura 4.39: Curva NCDTA da mistura glicerol-ZSM5 (Cat 100) em aquecimento isotérmico a 244°C por 4,5h

A mistura usada continha 93,22g de glicerol puro e 74,39g de ZSM5 (Cat 100). Desta, a amostra colocada na barquinha tinha 18,21g, o que significa que havia, bem homogeneizados, 10,12g de glicerol e 8,08g de Cat 100.

Os condensados recolhidos tinham, respectivamente, 4,60 e 1,32g, eram ambos amarelados e menos viscosos do que o glicerol puro.

Na barquinha, o resíduo carbonoso cor de caramelo com superfície brilhante, pesava 9,72g. Portanto, pode-se calcular a massa deste resíduo que era de 1,64g.

Cálculos proporcionais mostram que, se na amostra original havia 10,12g de glicerol, 16,26% em massa do glicerol se transformam em resíduo carbonoso em presença de ZSM5 (Cat 100).

#### 4.4.3 Experimentos com misturas glicerol-água-ZSM5

O objetivo dos testes com as misturas glicerol-água e glicerol-etanol era não apenas o de verificar a capacidade de craqueamento da ZSM5, mas de determinar se havia uma significativa diferença na mistura de compostos que se podia obter a partir da união desses reagentes. Por isso, os resultados das análises dos condensados encontram-se no capítulo 4.4.6 deste relatório.

A mistura com 47,87g de ZSM5 e 47,30g da solução glicerol-água forneceu uma amostra de 24,89g que foi aquecida no mesmo programa das outras: rampa de 30°C.min<sup>-1</sup> até 250°C por 4,5h.



Figura 4.40: Curva NCDTA da mistura glicerol-água-Cat 100 em aquecimento isotérmico a 244°C por 4,5h

A Figura 4.40 mostra a curva NCDTA obtida, em que fica notório o alargamento do pico endotérmico inicial que ocorre, provavelmente, pela maior quantidade de água presente. Também a partir de 170oC, nota-se o o alargamento da terceira etapa endotérmica, com uma área maior do que no caso anterior, indicando que outras reações de craqueamento devem estar acontecendo.

A água que recirculava pelo condensador foi mantida numa faixa de 19-23°C, mas a primeira gota surgiu no balão apenas 1h7min depois do início do aquecimento, quando a temperatura central era de 232°C e a água de refrigeração do condensador estava em 19°C. Entretanto, desde que o tempo de corrida era de apenas 1h, já se viam muitas gotículas se formando na unha de saída. Incolores e com uma viscosidade semelhante à da água, elas não se reuniam e não tinham peso suficiente para escorrer para o condensador.

Já com 1h47min a temperatura central era de 243°C e um fio de líquido viscoso e incolor começou a escorrer pelo condensador, parando cerca de 20min depois. Nesse ponto o condensado amarelado foi recolhido e pesado: tinha 0,47g. Em seguida, com a troca do balão, começou a acumular-se uma outra fase de condensado (de aparência entretanto semelhante à primeira), que parou após mais 20min. Essa nova alíquota tinha 1,60g, a até o final da corrida não se formaram mais condensados.

Na barquinha restava um resíduo com as mesmas características dos observados nas corridas com glicerol-Cat 100, embora numa tonalidade mais clara (Figura 4.41). Sua massa era de 14,13g.



Figura 4.41: Resíduo do aquecimento da mistura glicerol-água-Cat 100 após 4,5h a 244°C

Na amostra inicial de 24,89g de mistura, 12,52g eram de Cat 100 e 12,37 da mistura glicerol-água. Sendo assim, o resíduo final de 14,13g continha 1,61g de resíduo orgânico.

A mistura glicerol-água foi preparada em tal proporção que, naquela amostra, 11,21g eram de glicerol puro. Considerando-se que apenas o glicerol pode proporcionar resíduo carbonoso, então 14% do glicerol aquecido por 4,5h a 244°C em presença de ZSM5 converte-se em resíduo carbonoso.

## 4.4.4 Experimentos com misturas glicerol-etanol-ZSM5

O mesmo programa de aquecimento foi aplicado à mistura de ZSM5 (Cat 100) com a solução de glicerol-etanol, pelo mesmo período. A Figura 4.42 mostra as curvas de temperaturas da análise.



Figura 4.42: Curva de aquecimento da mistura glicerol-etanol-Cat 100, onde  $T_f$  é a temperatura do forno,  $T_c$  é a temperatura central (dentro do tubo, abaixo da barquinha), e  $T_i$  é a temperatura inicial (dentro do tubo, antes da barquinha)

Assim como nas amostras anteriores, a Figura 4.43 mostra a curva NCDTA obtida. Note-se que o pequeno pico inicial, que aparecia nos casos anteriores, provavelmente decorrente de saída de água, não está mais presente. Observa-se desde o início das medidas a fase descendente de um pico DTA maior, de forma contínua, possivelmente decorrente da volatilização conjunta do etanol com os outros produtos voláteis nas condições operacionais utilizadas.

Cabe observar que aos 25min de análise são percebidas gotículas incolores e pouco viscosas na unha de saída, quando a temperatura central era de 188°C. Entretanto, apenas com 40min de corrida começou o gotejamento no balão de recolhimento, e nesse momento o banho de refrigeração do condensador estava a 19°C. O gotejamento que se seguiu foi lento, mas constante, apenas sendo perceptível uma mudança de viscosidade no condensado após 1h35min do começo do aquecimento.



Figura 4.43: Curva NCDTA da mistura glicerol-etanol-Cat 100 em aquecimento isotérmico a 244°C por 4,5h

Ao final de 4,5h o destilado foi recolhido. Seu volume aproximado era de 1mL, e a massa era de 0,68g. Um paralelo que se trace entre a curva de aquecimento e as observações experimentais parece esclarecer que houve uma sobreposição de transformações, e que o destilado amarelado que foi produtos recolhido representava os resultantes das transformações endotérmicas acontecidas entre os 40min e 1h35min de aquecimento. O que de mais interessante se nota é que, em toda a faixa de temperatura, os fenômenos somados mostram o efeito endotérmico, e justamente próximo a 160° há uma maior intensidade desse efeito. Isso está de acordo com a observação das primeiras gotículas observadas na unha, pouco tempo depois.

No final da análise o que restou na barquinha foi um resíduo similar ao observado nas análises de glicerol-ZSM5 e glicerol-água-ZSM5, embora ainda mais claro do que os anteriores. Conforme se vê na Figura 4.44, espalhadas pela superfície havia várias pequenas bolhas de gás retidas pelos produtos formados.



Figura 4.44: Resíduo do aquecimento da mistura glicerol-etanol-Cat 100 após 4,5h a 244°C

Na amostra original foram misturados 46,46g de ZSM5 (Cat 100) com 46,23g da solução glicerol-etanol. Portanto, na amostra de 20,90g havia 10,47g de Cat 100 e 10,42g da solução. Como a solução foi preparada na proporção de 105,64g de glicerol para 10,06g de etanol, deduz-se que na amostra submetida ao aquecimento havia 9,52g de glicerol puro.

No final da análise, a barquinha foi pesada, e o resíduo tinha 11,72g, dos quais 10,47 se deviam exclusivamente à zeólita. Assim, calcula-se que o resíduo carbonoso pesava 1,24g. Considerando-se que apenas o glicerol pode ser convertido nesse resíduo, então é correto concluir que 13,08% do glicerol se transforma em produtos mais pesados.

#### 4.4.5 Comparação dos resultados

A Figura 4. 45 mostra as curvas NCDTA dos aquecimentos isotérmicos a 250°C do glicerol puro (linha azul claro, chamada de Glic), e das misturas com o Cat 100: a) glicerol puro (Glic Cat), linha vermelha; b) glicerol-água (Glic H2O Cat), linha verde; c) glicerol-etanol (GlicEtCat), linha azul escuro.



Figura 4.45: Curvas NCDTA dos aquecimentos isotérmicos em N<sub>2</sub> a 250°C do glicerol puro (linha azul claro, chamada de Glic), e das misturas com o Cat 100 do glicerol puro (Glic Cat), linha vermelha; glicerol-água (Glic H2O Cat), linha verde; glicerol-etanol (GlicEtCat), linha azul escuro

A observação destas quatro curvas, assim agrupadas, permite que seja mais facilmente visualizado o efeito que se defende nessa Tese, qual seja o do efeito catalítico da ZSM5 sobre a pirólise do glicerol mesmo a baixa temperatura. Como se pode notar, a curva referente ao glicerol puro é endotérmica e mostra discreta mudança de curvatura entre 160 e 200°C (faixa em que a literatura cita estarem-se formando produtos de pirólise como a acroleína, por exemplo). O que é notável é o acentuamento desses efeitos térmicos quando o glicerol (puro e em suas misturas com água e etanol) estão em presença da ZSM5 (Cat 100).

Visto que o NCDTA aqui utilizado para análises era uma inovação, fruto da necessidade de análises em escala de bancada, foi feito um estudo comparativo através das curvas DTA geradas pelo Q600. Assim, as mesmas amostras foram testadas em corridas isotérmicas a 250°C (e, neste caso, as curvas da Figura 4.46 estão feitas com base no tempo de análise).



Figura 4.46: Curvas DTA dos aquecimentos isotérmicos em N<sub>2</sub> a 250°C do glicerol puro (linha azul claro, chamada de Glic), e das misturas com o Cat 100 glicerol puro (Glic Cat), linha vermelha; glicerol-água (Glic H2O Cat), linha verde; glicerol-etanol (GlicEtCat), linha azul escuro

Para facilitar a visualização, as curvas foram feitas com o mesmo código de cores do NCDTA da Figura 4.45, mas o eixo das abscissas comporta os valores de tempo de análise porque, dadas as diminutas massas de amostra (em relação às usadas na escala de bancada), os efeitos se precipitavam, nada ocorrendo a partir de 30 minutos de corrida. A fim, entretanto, de manter possível a comparação com NCDTA, no mesmo gráfico está construída a curva de temperatura do forno (linha tracejada). Conforme se pode observar, há entre o DTA e o NCDTA uma semelhança de comportamento no que diz respeito às curvas, aos efeitos térmicos e às faixas de temperatura em que ocorrem. Posto isso, pode-se afirmar que não apenas o forno adaptado para análises NCDTA estava oferecendo resultados confiáveis, mas que de fato a ZSM5 tem marcante papel sobre as transformações, favorecendo inequivocamente as reações de pirólise e as reações consecutivas a elas.

Para uma melhor visualização, foram agrupados na Tabela 4.8 os valores das massas das amostras antes e depois das corridas, com o objetivo

de tornar clara a comparação entre a quantidade de resíduo carbonoso produzido em cada situação.

Tabela 4.8: Comparação entre as porcentagens de resíduo carbonoso formado durante o aquecimento isotérmico a 244°C por 4,5h de glicerol, glicerol-água e glicerol-etanol nas misturas 1:1 com Cat 100

Amostra	Massa da amostra/g	Massa de glicerol na amostra/g	Massa de resíduo carbonoso /g	Porcentagem de glicerol transformado em resíduo carbonoso
Glic-Cat 100	18,21	10,12	1,64	16,26%
GlicH2O- Cat 100	24,89	11,20	1,60	14,32%
GlicEt- Cat 100	20,90	9,52	1,24	13,08%

Comparadas à quantidade de resíduo carbonoso deixado pelo glicerol após 2h de aquecimento a 244°C (3,79%), as massas de resíduo carbonoso obtidos quando o aquecimento se dava em presença de Cat 100 são muito superiores. A conclusão pertinente, então, é a de que a ZSM5 (Cat 100) craqueia o glicerol, mesmo em baixa temperatura, produzindo um resíduo carbonoso. Aparentemente, a porcentagem deste resíduo formado diminui na proporção do aumento de volatilidade da substância a que é misturado.

# 4.4.6 Análises cromatográficas

## 4.4.6.1 Das frações de pirólise

À medida em que se promovia a pirólise, foram sendo recolhidos os produtos que se condensavam e que conseguiam chegar ao balão de recolhimento, no final da aparelhagem. No caso da mistura Glic-ZSM5 houve um intervalo de tempo sem condensação aparente, o que foi suficiente para que se fizesse a troca do balão, e se pudesse recolher uma segunda fração. Na mistura GlicH2O-ZSM5 isso aconteceu duas vezes, dando origem a três
frações. Já na mistura glicerol-etanol-ZSM5 a condensação se deu ininterruptamente, provendo apenas uma fração de condensado. A Tabela 4.9 mostra os resultados das análises cromatográficas de cada uma das frações.

GlicCat	GlicH2OCat	GlicEtCat	
PRIMEIRA FRAÇÃO	PRIMEIRA FRAÇÃO	PRIMEIRA FRAÇÃO	
Álcoois			
glicerol	Glicerol 1.2-pentanodiol	glicerol	
Aldeídos			
1-metil hexil-hidroxi-hexanal 3,4,5,6-tetra-hidroxi hexanal 3,4,5-tri-hidroxi pentanal 3-metlbutanal	(1,1-diciclopropil) 2-hexil 2- octanoato de metila	3-metilbutanal	
Ácidos			
	ácido 3-hidroxidodecanoico		
Cetonas			
4-hidroxi 2,3-di-hidrofuranona	4-hidroximetil 1,3 dioxolano 9,9-dimetoxibiciclo (3,3,1)nonan2,4-diona		
Ésteres			
acetato de 2-(2-(2- metoxietoxi)etoxila etanoato de 2-propenila	acetato de 2(2(2- metoxietoxi)etoxi)etila propoximetil oxirano metoxi acetanoato de tridecila	acetato de 2-propenila acetato de 2(2-butoxietoxi) hidroxietila acetato de 2(2(2- metoxietoxi)etoxi)etila	
Éteres			
di (2,3-di-hidroxipropil) éter isopropoxi metiloxirano vinil isopropil éter 2,3-epoxioctano 5-hidroxi 1,3-dioxolano 2-vinil 4-hidroximetil 1,3- dioxolano 2-etil 4-hidroximetil 1,3- dioxolano etoxi metiloxirano hidroxi-metiloxirano	propil 2-hidroxipropil éter metil 3,6-anidrohexopiranosídeo 3-hidroxi 1,6-epoxiciclohexano 2,3-dihidro 5-metil p-dioxina 5-hidroxi 1,3-dioxanolano 2-etil 5-hidroximetil 1,3 dioxolano 2-vinil 4-hidroximetil 1,3- dioxolano	3-etoxi 1,2-dihidroxipropano 5-hidroxi 1,3-dioxanolano 2-etil 5-hidroximetil 1,3 dioxolano	
Hidrocarbonetos			
	n-heptano		
SEGUNDA FRAÇAO	SEGUNDA FRAÇAO		
Alcools 1,2,3-butanotriol glicerol Aldeídos	1,2,3-butanotriol glicerol		
3-metilbutanal			
Cetonas	1		
1-hidroxipropanona			

Tabela 4.9: Produtos das frações de pirólise identificados por CGMS

Ésteres			
acetato de (1-butoxi)isopropila acetato de 2-(2-(2- metoxietoxi)etoxila 1-metil 2-oxo butanoato de etila	acetato de 2(2(2- metoxietoxi)etoxi)etila acetato de 2-propenila		
Éteres	•		
5-hidroxi 1,3-dioxolano metil p-dioxina 2-etil 4-hidroximetil 1,3- dioxolano	5-hidroxi 1,3-dioxolano 2-etil 4-hidroximetil 1,3- dioxolano metil 3,6-anidrohexopiranosídeo		
2,5-di-hidroximetil p-dioxina 2,2-dimetil 4-hidroximetil 1,3- dioxolano isobutil 2-hidroxipropil éter			
Hidrocarbonetos	•		
	n-heptano		
	TERCEIRA FRAÇÃO		
Álcoois			
	1,2-hexanodiol 1,2,3-butanotriol glicerol		
Aldeídos			
	3-metilbutanal		
Ésteres			
	acetato de 2(2(2- metoxietoxi)etoxi)etila acetato de 2-propenila		
Éteres			
	4-hidroximetil 1,3-dioxolano 5-hidroxi 1,3-dioxolano 2-etil 4-hidroximetil 1,3- dioxolano 2-vinil 4-hidroximetil 1,3- dioxolano propoxietil oxirano		

Facilmente se observa que a pirólise não foi completa, pois em todos os casos houve presença de glicerol. Dadas as condições dos experimentos, não foram observadas nas frações os compostos mais voláteis (como os observados no experimento da pirólise rápida). Isso não significa que eles não se tenham formado, mas apenas que o experimento não foi feito em temperatura adequada para condensá-los, caso se formassem. Como o objetivo desta pesquisa não era dirigir ou identificar as rotas que favorecessem este ou aquele produto, não houve qualquer análise quantitativa. Entretanto, a

identificação dos produtos formados foi definitiva para que realmente se comprovasse a hipótese de que o tratamento térmico do glicerol, mesmo a baixas temperaturas, em presença de ZSM5, não apenas promove sua pirólise, mas também a formação consecutiva de produtos orgânicos de maior valor agregado.

Os resultados, ainda que apenas qualitativos, também mostram que a presença de água promove reações de hidrólise enquanto que o etanol favorece a formação de ésteres (em particular os etanoatos), conforme ressaltado na Revisão Bibliográfica (MELERO *et alii*, 2012, p.142-151) De qualquer forma, a menor quantidade de produtos formados nos experimentos com etanol parecem deixar claro que boa parte do glicerol foi carreado pelo álcool antes que pudesse reagir, o que pode explicar o porquê de o primeiro pico DTA da Figura 4.43 ter sido tão largo e intenso.

#### 4.4.6.2 Dos resíduos de pirólise

Da mesma forma que se perderam os voláteis, restaram sobre o catalisador alguns produtos menos voláteis nos resíduos carbonosos observados. A forma de identificá-los por cromatografia requeria uma dissolução prévia, mas alguns obstáculos se apresentavam, e era preciso escolher o caminho que levasse aos resultados mais significativos para a pesquisa. Não tendo informações sobre que produtos seriam, não havia maneira segura de se fazer uma dissolução completa da mistura que envolvia a ZSM5. Porém, visto que o estudo não era quantitativo, restava a opção de eleger um solvente adequado para a cromatografia. Visto que o solvente em uso no equipamento e disponível no laboratório era o dicloroetano, este pareceu uma boa opção por ser capaz de dissolver compostos orgânicos de baixa polaridade. Talvez a técnica pudesse ser outra, mas os resultados na Tabela 4.10.

GLIC CAT	GLIC H20 CAT	GLIC ET CAT		
Álcoois				
9-hexabiciclo (6,1) nonan-4-ol 2-hexil octanol 3-octadeciloxi 1,2-propanetriol 2,5-pentadecadien 1-ol	ciclopropilmetanol ciclobutanol	1-tertbutil 3,5-di-hidroximetil 1- ciclohexeno		
Áldeídos	Áldeídos			
n-octanal n-decanal n-hexadecanal	acetaldeído	Heptanal Decanal		
Ésteres				
metoxiacetato de 1-metildodecila				
Éteres				
4,5 -epoxinonano metoxiacetato de 1-propildecila	metoxioxirano oxirano	polinucleados com heteroátomos de oxigênio (sarrenosíderos)		
Hidrocarbonetos				
	2,4-dimetil decano 2,9-dimetil decano			

Tabela 4.10: Compostos identificados por CGMS no resíduo carbonoso da pirólise do glicerol

Como se pode notar, há a formação de diversas moléculas orgânicas oxigenadas de médio peso. Uma análise com distinta metodologia talvez revelasse aqueles poligliceróis previstos por Thorpe (1928, p. 439). Visto que o resíduo de pirólise neste experimento era de cor caramelo, não preta (como na pirólise rápida, ou nas análises térmicas preliminares), pode-se concluir que as condições não foram suficientes para a formação de compostos polinucleados de maior peso molecular, o coque. Esse é um dado importante, pois indica que em condições de temperatura mais branda a pirólise do glicerol pode levar a compostos alifáticos, oxigenados ou não, que com relativa facilidade podem sofrer tratamento químico e se transformar em compostos típicos das frações de diesel e de gasolina (VALLIYAPPAN *et alii*, 2008, p.4476-4483).

#### 4.4.7 Análises simultâneas TG-MS

Embora as análises não tenham tido o objetivo de quantificar os produtos de pirólise formados, os resultados mostraram que houve presença

uma quantidade muito pequena (no limite de detecção do equipamento) das substâncias cuja presença foi investigada em base a indicações da literatura.

Entretanto, pode-se dizer que os picos mais significativos foram: CO<sub>2</sub> (simultâneo ao pico DTG de oxidação do coque), metano e etano (no início da primeira perda de massa), água (até 200°C e depois, entre 250 e 450°C), e acroleína (entre 250 e 500°C). Esses resultados foram os mesmos para as três amostras: GlicCat, GlicH2OCat e GlicEtCat, todos com o Cat500. Os resultados das análises fazem parte dos anexos desta tese.

A presença de água entre 250 e 450°C indica que nesta faixa de temperatura ela foi formada durante o craqueamento da molécula de glicerol, pois a formação de água por desidroxilação da estrutura da ZSM5 só ocorre acima de 700°C, conforme será a seguir detalhado.

# 4.5 ESTUDOS DA ZSM5 POR TG

A pesquisa que aqui se relata teve como meta o melhor entendimento do comportamento térmico da ZSM5, para uma melhor interpretação dos dados obtidos, e também para que as conclusões nela originadas pudessem servir no melhor entendimento de processos da indústria química que se utilizam desse catalisador. Sendo assim, o desenvolvimento de tecnologia toma como paradigma alguns pressupostos científicos, que se podem apoiar em dados empíricos. Dentre os mais importantes no presente caso está o fato de que as misturas de ZSM5 com glicerol (puro ou em soluções aquosas e alcoólicas) não se dá de forma trivial. Todas as experiências até aqui relatadas demonstraram que, além de desprenderem calor durante o processo de mistura, as concentrações dificilmente se mantêm constantes por todo o corpo ao longo do tempo. Assim, os estudos cinéticos que visavam investigar o real papel da ZSM5 nos processos de pirólise do glicerol careciam de uma mistura que se mantivesse estável, e por isso foram realizados com as misturas em que a ZSM5 estava numa proporção de 1,6 vezes a massa do glicerol (puro ou nas soluções testadas).

Isto posto, a investigação pôde prosseguir sobre a hipótese de que a ZSM5 deveria passar por um tratamento térmico antes de ser usada como catalisador. Assim, foram realizados os estudos cinéticos em três tipos de catalisador: a ZSM5 sem qualquer tratamento prévio (chamada de "Cat virgem"); a ZSM5 que ficou em estufa por 24h a 110°C, sendo resfriada em dessecador antes do uso (chamado "Cat 100"); a ZSM5 que passou por 8h de aquecimento a 500°C (denominada "Cat 500"). Os resultados fazem parte dos itens apresentados a seguir, de 4.7.1 a 4.7.3.

A Figura 4.47 ilustra o comportamento típico dos três catalisadores (Cat virgem, Cat100 e Cat500) quando submetidos a um programa de aquecimento dinâmico idêntico ao feito com as amostras das misturas. Para efeito de estudos foram feitas várias corridas, nas razões de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>, mas dado que em todas foi observado o mesmo comportamento comparativo, nesta Tese apenas consta uma dessas corridas, que ilustra as conclusões pertinentes. Na Figura 4.45 as curvas foram ajustadas com base à massa inicial do Cat 100.



Figura 4.47: Curvas TG das amostras de ZSM5 (Cat virgem, Cat 100 e Cat 500) em aquecimento dinâmico a 10°C.min<sup>-1</sup> em nitrogênio até 500°C seguido de ar a 20°C.min<sup>-1</sup> em ar até 1000°C em base à massa inicial do Cat 100

O que se observa é que o aquecimento a 110°C por 24 horas (Cat 100) altera um pouco a umidade que foi adsorvida pela amostra. Tanto no Cat virgem quanto no Cat 100 é em torno dos 500°C que se dá a estabilidade da massa. Assim, entre 200 e 500°C há a perda gradativa de massa, que se pode imputar às moléculas de água guardadas em poros mais internos da ZSM5 ou liberadas por desidroxilação, e à liberação do precursor amoniacal (usado no preparo industrial do catalisador). Justamente o Cat 500 confirma esta percepção, perdendo rapidamente sua umidade e mantendo-se estável termicamente desde a temperatura em torno dos 200°C até quase 700°C. Parece, portanto, razoável admitir que a ZSM5 tratada previamente a 500°C (e devidamente armazenada) mantém-se estável por pelo menos 18 meses.

Também da Figura 4.47 é possível depreender que o Cat 500 perde muito mais massa do que os outros até 200°C, o que se explica por sua maior adsorção de água, provavelmente pela sua maior área específica. Ora, o prétratamento da ZSM5 até 500°C foi capaz de liberar mais poros e conseqüentemente mais área específica do que o Cat Virgem ou Cat100, pois tratado termicamente até essa temperatura e resfriado, o Cat 500 adsorve mais substâncias do ambiente (mormente a água), vista a abertura de poros e ou a liberação de áreas superficiais pela dessorção dos cátions precursores amoniacais usados na síntese da HZSM5 (YAN *et alii*, 1997, p.1652-1661; TALLON *et al*, 1986, p.1469-1475).

Os estudos cinéticos desenvolvidos e relatados a seguir ajudarão a decidir se, em um processo industrial, este gasto energético se compensa pela redução da energia de ativação na pirólise do glicerol.

A Figura 4.47 chama ainda a atenção para a perda de massa que se dá após a temperatura de 700°C, e que se deve à decomposição térmica de parte de sua estrutura cristalina pela desidroxilação da mesma. A Figura 4.48 ilustra melhor esse fenômeno pois faz a curva TG acompanhar-se da curva DTA.



Figura 4.48: Curvas TG e DTA da ZSM5 (Cat virgem, Cat 100 e Cat 500), em aquecimento dinâmico a  $20^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup> em N<sub>2</sub> até 500°C seguido de ar até 1000°C com base à massa inicial do Cat Virgem

O que se observa é que, a partir dos 500°C todos se comportam da mesma maneira, e perdem massa a partir de 700°C de maneira mais significativa até os 1000°C (quando foi dado o término da análise). Entretanto, ocorre um pico endotérmico típico dos argilominerais, conforme ressaltado na Revisão Bibliográfica (YAN et alii, 1997, p. 1652-1661; EL-HAGE AL ASSWAD et alii, 1987, p. 221-227), e que neste caso indica uma que ocorre uma decomposição térmica, visto que há simultânea perda de massa. É nesta faixa de temperatura que ocorre a desidroxilação da zeólita, seguida (acima dos 850°C) da destruição de sua estrutura cristalina, dando lugar a uma mistura de óxidos amorfos (de acordo com a descrição análoga para argilas de Dweck, 2008, p. 129-135). Visto que para os objetivos da pesquisa bastava determinar a massa de óxidos remanescentes, os testes foram realizados apenas até os 1000°C.

As análises térmicas realizadas com os catalisadores puros totalizou cerca de 5 corridas para cada caso, mas para efeito de ilustração desta tese foi escolhida a coleção de curvas apresentada na Figura 4.46, que é representativa da média. Naturalmente os dados foram tratados de forma a que, ilustrativamente, as curvas coincidissem em seus valores finais de TG, pois sempre há uma variação entre amostras. Isso se dá por motivos operacionais como impossibilidade de se repetirem sempre as mesmas massas (rigorosamente falando, com precisão de 0,001mg), morfologia dos cristais, tamanho das partículas em cada amostra, e outros fatores que, ainda que sutis, afetam a saída de água e a desidroxilação das estruturas.

A Figura 4.47 mostra o Cat Virgem, o Cat 100 e o Cat 500 em aquecimento até 1000°C em nitrogênio. Embora essa faixa de temperatura esteja muito além da faixa de interesse dessa tese, o estudo das curvas TG/DTG do catalisador puro se mostrou necessário para fornecer dados sobre a ZSM5 no caso de ela vir a ser usada em processos industriais de pirólise do glicerol. Os resultados dos testes feitos nesta pesquisa foram coerentes com aqueles relatados na Revisão Bibliográfica. Em particular, observe-se que:

a. o aquecimento até 500°C deixa a ZSM5 estável. A curva TG (Figura 2.5)
 mostra perda de massa entre 300 e 400°C devida à saída algum produto

presente na fabricação da ZSM5. O mesmo aconteceu com as amostras de Cat Virgem e de Cat100 (Figura 4.48) com perda bastante provável do produto amoniacal usado na fabricação da ZSM5 usada nesta pesquisa (e que não mais ocorre no caso do Cat 500);

- b. ao esfriar a estrutura porosa, seja do Cat100 como a do Cat500, umidade é adsorvida do ambiente, a qual é perdida durante a respectiva análise térmica. Nos casos estudados, a umidade eventualmente adsorvida é perdida no caso do Cat 500 em faixa de temperatura menor do que a do Cat 100, e muito parecida com a da perda do TPIB (tetrapropil-isobutilamina), o que indica a maior porosidade do Cat 500 em relação ao Cat 100.
- c. Portanto, considerando segundo experimentos de Yushan Yan (1997, p. 1652-1661), que mesmo com 30 h de tratamento a 500°C a estrutura da ZSM5 não se altera, o que pode ser previsto pela manutenção da massa e pela curva DTA (Figura 4.48) das amostras de ZSM5 usadas nesta pesquisa entre 500 e 700°C, tudo indica que a perda de massa observada entre 700 e 1100°C, para Cat Virgem, Cat 100 e Cat 500 é sem dúvida decorrente de uma decomposição da estrutura matriz da ZSM5 (Figuras 4.48, e 4.49).



Figura 4.49: Curvas TG, DTG e DTA de Cat virgem até 1200°C em nitrogênio, a 10°C.min<sup>-1</sup>

O fenômeno endotérmico que se observa e que é simultâneo ao pico DTG entre 700 e 1100°C indica a estabilidade térmica da ZSM5 até 700°C, temperatura máxima que deve ser utilizada para sua regeneração durante a eliminação do coque formado após uso em craqueamento catalítico do glicerol. Digno de nota é o que acontece com a ZSM5 a partir dos 750°C, aproximadamente. Nota-se pela curva TG uma perda de massa, mais marcadamente visível pela curva DTG, e mais acentuada a partir dos 800°C. Isso indica que há perda de hidroxilas, o que pode levar ao colapso da estrutura cristalina e à perda do efeito catalítico.

A fim de corroborar essa interpretação, foram feitas análises complementares de volumes de poros em amostras de ZSM5 tratadas a 100, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C por 30 minutos, respectivamente. O resultado das análises feitas no Laboratório de Catalisadores da EQ está na Figura 4.50, que mostra o volume médio de poros.



Figura 4.50: Volume médio de poros da ZSM5 após calcinação por 30min em temperaturas de 100, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C

Fica claro que entre 500 e 700°C há a disponibilização de maior quantidade de poros menores (pela saída do precursor amoniacal), mas queda drástica desse volume médio de poros torna inequívoca a conclusão de que houve colapso da estrutura da ZSM5 a partir de 800°C.

# 4.6. ESTUDOS DO EFEITO DA ZSM5 NA PIRÓLISE DO GLICEROL E DE SUAS SOLUÇÕES

Para efeito de melhor compreensão os resultados são apresentados em grupos de acordo com o catalisador usado. Visto que não há diferença perceptível entre Cat Virgem e Cat 100 para efeitos da catálise do glicerol e de suas soluções na faixa de temperatura de interesse para esta tese, são apresentados os resultados das misturas em que foram usados o Cat 100 (o mesmo usado na pirólise em maior escala, no forno tubular) e o Cat 500. Conforme já esclarecido anteriormente, era preciso que as misturas fossem tais que se garantisse uma homogeneidade da mistura em todo o corpo das amostras por um tempo suficiente para que se fizessem as análises. Sendo assim, as análises cinéticas teriam como variável apenas o tipo de tratamento dado à ZSM5 para cada bateria de amostras (glicerol puro, glicerol com água e glicerol com etanol). Portanto, os resultados que a seguir são mostrados e discutidos referem-se às amostras em que a relação mássica entre ZSM5 e fase líquida era de 1,6.

### 4.6.1 Misturas glicerol-Cat100

Foram usados nestes experimentos, além do glicerol puro, as mesmas misturas glicerol-água e glicerol-etanol dos testes feitos em maior escala, no forno tubular.

### a) Glicerol puro

A Figura 4.51 mostra as curvas DTG da mistura GlicCat100 aquecidas em nitrogênio até 500°C em rampas de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>, seguidas de aquecimento em ar a 20°C.min<sup>-1</sup>.



Figura 4.51: Curvas DTG da pirólise do glicerol com Cat100 em nitrogênio até 500°C seguido de aquecimento em ar até 1000°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min-1

O primeiro pico é representativo da saída inicial de água (tanto do catalisador quanto do próprio glicerol). Assim, não surpreende que sua energia de ativação seja relativamente baixa, se comparada às seguintes: 48,51 kJ.mol<sup>-1</sup>. Para o segundo pico DTG, quando saem os primeiros produtos de pirólise, a energia de ativação calculada pelo método de Kissinger é de 82,03 kJ.mol<sup>-1</sup>. O terceiro pico (que praticamente se inicia antes que o segundo tenha terminado), dá conta de transformações mais complexas, que podem ir desde a pirólise até a formação de coque. Pelo método de Kissinger esse conjunto de reações tem uma energia de ativação de 133,76 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Por simples cálculos proporcionais, a mistura em proporção mássica 1,6 ZSM5/glicerol teria 61,53% de catalisador. Entretanto, o resíduo calcinado mostrado na Figura 4.51 é de 54,57%. Naturalmente há uma perda de massa devida exclusivamente ao catalisador puro, como mostra a Figura 4.52.



Figura 4.52: Comparação entre as curvas DTG do Cat100 puro e da mistura Glic Cat 100 em razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> até 500°C em N<sub>2</sub>, seguido de aquecimento até 1000°C em ar

Percebe-se que a massa do catalisador em base calcinada é de 88,97%, o que significa que o catalisador, sozinho, perde 11,03% de sua massa inicial. Então, pode-se calcular:

100% de Cat 100 ------ 88,97% de óxidos

X — 54,58% de óxidos formados na mistura GlicCat100

X=61,34%

Usando-se este valor como base para os cálculos, as curvas TG/DTG foram tratadas conforme descrito no capítulo Materiais e Métodos dessa tese. A Figura 4.53 mostra o resultado dessa operação para uma das corridas realizadas com a mistura glicerol-Cat100 a 10°C.min<sup>-1</sup> até 500°C em nitrogênio, passando automaticamente para ar a 20°C.min<sup>-1</sup> em ar.



Figura 4.53: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-Cat100 e do Cat100 em aquecimento dinâmico em  $N_2$  até 500°C a 10°C.min<sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup> em base à massa inicial da mistura

Nas condições descritas, 8,59% da massa de glicerol convertem-se em resíduo carbonoso.

# b) Mistura glicerol-água

A Figura 4.54 mostra as curvas DTG da pirólise do glicerol quando em mistura com água, em presença de ZSM5.



Figura 4.54: Curvas DTG da pirólise da solução glicerol-água com Cat100 em nitrogênio até 500°C seguido de aquecimento em ar até 1000°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min-1

O primeiro pico, de saída da água, também teve sua energia de ativação calculada. O valor, suficientemente modesto para ser imputado a uma simples volatilização, foi calculado em 38,30 kJ.mol<sup>-1</sup>. O pico maior, que denuncia as transformações químicas mais pujantes do processo, tevem uma energia de ativação calculada em 79,35 kJ.mol<sup>-1</sup>. O terceiro pico, que confirma a formação dos compostos de maior peso molecular (e que levarão ao resíduo carbonoso), tem energia de ativação de 133,76 kJ.mol<sup>-1</sup>. O valor, exatamente igual ao calculado na mistura GlicCat mostra que, a esta altura da conversão, já não há influência a presença da água: o que restou para esse conjunto de reações foram os produtos de pirólise do glicerol.

A Figura 4.55 mostra as curvas DTG do Cat 100 e da mistura feita entre ele e a solução 10% de glicerol com água.



Figura 4.55: Comparação entre as curvas DTG do Cat100 puro e da mistura GlicH20Cat100 em razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> até 500°C em N<sub>2</sub>, seguido de aquecimento até 1000°C em ar

Percebe-se que a massa em base calcinada é de 88,97%. Então, refazendo os cálculos como já anteriormente mostrados, chega-se à conclusão de que havia na amostra inicial 64,48% de Cat 100. Portanto, a mistura Cat 100-glicerol-água tinha 64,48% de ZSM5 e 35,52% de glicerol-água, sendo 32,20% de glicerol puro (o que representa 90,66% da massa total de glicerol na mistura GlicH2O). Com base nessa massa foram feitas as mesmas operações já anteriormente descritas nas curvas TG e DTG. O resultado, para uma das corridas, é mostrado na Figura 4.56.



Figura 4.56: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-água-Cat100 e do Cat100 em aquecimento dinâmico em  $N_2$  até 500°C a 10°C.min<sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat100 na mistura

O resultado é que o resíduo carbonoso formado correspondia a 11,84% da massa inicial de glicerol.

# c) Mistura glicerol-etanol

A Figura 4.57 mostra as curvas DTG da pirólise da amostra GlicEt, ou seja, aquela em que a fase líquida adicionada à ZSM5 era composta pela solução obtida entre glicerol e etanol.



Figura 4.57: Curvas DTG da pirólise da solução glicerol-etanol com Cat100 em nitrogênio até 500°C seguido de aquecimento em ar até 1000°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>

O primeiro pico mostra a transformação com energia de ativação mais baixa e, no caso presente, foi calculada em 39,39 kJ.mol<sup>-1</sup> – praticamente igual, portanto, aos casos anteriores. A segunda transformação tem a energia de ativação igual a 75,47 kJ.mol<sup>-1</sup>, o que faz dela a menor dentre as três misturas testadas. A terceira e última transformação, aquela que leva à formação de resíduo carbonoso, teve sua energia de ativação calculada em 122,26 kJ.mol<sup>-1</sup>.

A Figura 4.58 mostra as curvas DTG do Cat100 e da mistura Cat100 com a solução 10% de etanol (GlicEtCat100).



Figura 4.58: Comparação entre as curvas DTG do Cat100 puro e da mistura GlicEtCat100 em razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> até 500°C em N<sub>2</sub>, seguido de aquecimento até 1000°C em ar

Percebe-se que a massa em base calcinada é de 88,97%, o que significa que 64,58% da mistura original eram formadas exclusivamente pelo Cat 100. Portanto, a mistura glicerol-etanol-Cat 100 tinha 64,58% de ZSM5 e 35,42% da solução glicerol-etanol, sendo 32,34% de glicerol (o que corresponde a 91,30% de glicerol na solução GlicEt). A Figura 4.59 mostra as curvas TG e DTG de uma das corridas dessa mistura em razão e 10°C.min<sup>-1</sup> até 500°C em N<sub>2</sub> seguida de 20°C.min<sup>-1</sup> em ar até 100°C, com base à porcentagem de Cat100 na mistura original.



Figura 4.59: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-etanol-Cat100 e do Cat100 em aquecimento dinâmico em  $N_2$  até 500°C a 10°C.min<sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat 100 na mistura

A conclusão é que, nas condições descritas, o resíduo carbonoso formado corresponde a 12,39% da massa de glicerol presente na amostra original.

# d) Comparações

A Tabela 4.11 mostra os valores encontrados para as energias de ativação das transformações denotadas pelos três picos das curvas DTG bem como as porcentagens de resíduo carbonoso formado em relação à massa de glicerol presente em cada amostra. Tabela 4.11: Valores de Ea dos para as transformações referentes aos picos DTG nas curvas de pirólise das misturas GlicCat100, GlicH2OCat100 e GlicEtCat100, em corridas a 10°C.min<sup>-1</sup> até 500°C em N<sub>2</sub> e até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup>, nas misturas 1:1,6

Transformação	Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> GlicCat 100	Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> GlicH2OCat 100	Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> GlicEtCat 100
1	48,51	38,30	39,39
2	82,03	79,35	75,47
3	133,76	133,76	122,26
Resíduo carbonoso formado em relação ao glicerol/%	8,52	11,84	12,39

A julgar apenas por esse parâmetro já se poderia dizer que a presença de um produto volátil em solução com o glicerol diminui a energia de ativação da primeira transformação. Em outras palavras, o aquecimento promove a saída da substância mais volátil (nos casos estudados, água e etanol) e esta, por sua vez, arrasta o glicerol.

Sobre a segunda transformação, pode-se afirmar (tendo em mente os resultados das cromatografias das frações de pirólise), é que ocorrem reações de pirólise, de oxidação e de hidrólise do glicerol e outras decorrentes destas. Além das observações experimentais, as informações colhidas na revisão bibliográfica corroboram essa conclusão. A terceira transformação apresenta maior energia de ativação, e é quando se pirolisam os compostos mais pesados presentes, que darão origem ao resíduo carbonoso final.

Como se pode notar, nesse caso não foi observado que apenas o glicerol se converte em resíduo carbonoso. Isso não significa admitir a possibilidade de que água ou etanol possam fazê-lo, mas assumir a provável ocorrência de reações entre essas substâncias e os produtos de pirólise.

Sendo assim, eles devem fazer parte dos cálculos estequiométricos, não podendo ser eliminada a chance de que suas massas tenham sido somadas às de outras substâncias para formar os resíduos carbonosos. Esses compostos se formaram na etapa anterior, visto que na pirólise apenas do glicerol isso não ocorreu. As Figuras 4.57 e 4.58 mostram a evidencia dessa ocorrência analisadas pelas curvas

## 4.6.2 Misturas com a ZSM5 tratada a 500°C (Cat 500)

A metodologia de cálculo empregada aqui foi a descrita no item 3.7 desta tese (Materiais e Métodos). Como o raciocínio que levou aos cálculos já foram detalhados no item anterior (4.6.2.1), dessa vez a opção foi por um método mais rápido e prático.

#### a. Glicerol puro

A Figura 4.60 mostra as curvas DTG da pirólise do glicerol com Cat 500 em nitrogênio até 500°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup> seguido de aquecimento em ar até 1000°C a 20°C.min<sup>-1</sup>



Figura 4.60: Curvas DTG da pirólise do glicerol com Cat 500 em nitrogênio até 500°C nas **razões** de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup> seguido de aquecimento em ar até 1000°C a 20°C.min<sup>-1</sup>

A primeira coisa que chama a atenção neste gráfico (Figura 4.60) é que o segundo pico, na corrida a 20°C.min<sup>-1</sup> parece ter seu máximo em temperatura menor do que a que seria de se esperar. Contudo, um olhar mais atento mostra que, na verdade, o que há é uma superposição de picos. Em outras palavras, há outro(s) fenômeno(s) acontecendo quase que simultaneamente àqueles responsáveis pelo pico mais evidente. Isso mostra que o Cat 500 tem capacidade de pirolisar ainda mais o glicerol, formando ainda mais produtos.

O primeiro pico, que parece ser apenas o de volatilização de compostos mais leves ou do próprio glicerol arrastado pela água presente no catalisador, tem uma energia de ativação calculada por Kissinger igual a 39,63 kJ.mol<sup>-1</sup>. Aquilo que se poderia chamar de "segunda transformação" também teve sua

energia calculada, para fins de comparação, em 32,32 kJ.mol<sup>-1</sup>. Entretanto, o coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) para esses dados foi de 0,05, mostrando que os dados realmente não são compatíveis. Cabe ressaltar que o fenômeno se repetiu nas triplicatas de experimentos, não dando margem a se pensar em erro operacional. O mais provável a se pensar é que, na razão de 20°C.min<sup>-1</sup> a pirólise dos produtos formados se precipita, ocorrendo em temperatura inferior visto que alguns dos produtos já foram pirolisados pouco antes. Isso significa que há, nesse ponto da conversão, uma ocorrência de fenômenos simultâneos, sugerindo que mais de um fenômeno químico se processa ali. No entanto, para que se mantenha o mesmo método, serão considerados para fins de comparação com as outras misturas apenas 4 picos (Figura 4.60, a mesma coleção de corridas, porém com outras amostras). O último pico, anterior à queima do resíduo carbonoso, tem uma energia de ativação de 89,16 kJ.mol<sup>-1</sup>.

A Figura 4.61 mostra as curvas TG e DTG da mistura Glic-Cat500 e do Cat500 puro com base à porcentagem inicial de Cat500 na mistura. A corrida mostrada serve de ilustração ao comportamento que se repetiu com outras amostras e com outras razões de aquecimento, e foi feita nas mesmas condições das outras mostradas neste capítulo.



Figura 4.61: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-Cat100 e do Cat500 em aquecimento dinâmico em  $N_2$  até 500°C a 10°C.min<sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat 100 na mistura

## b) Mistura glicerol-água

A Figura 4.62 mostra as curvas DTG da mistura GlicH2OCat500, ou seja, da mistura entre a solução 10% de glicerol com água e a ZSM5 prétratada a 500°C. As curvas sãos as de aquecimento dinâmico, em nitrogênio, a 10, 15 e 20°C.min-<sup>1</sup> seguidas de aquecimento em ar a 20°C.min.



Figura 4.62: Curvas DTG da pirólise da mistura glicerol-água com Cat 500 em nitrogênio até 500°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup> seguido de aquecimento em ar até 1000°C a 20°C.min<sup>-1</sup>

Mais uma vez chama a atenção o segundo pico que é, visivelmente, uma soma de picos. Desta vez, inclusive, é possível observar mais um ombro na DTG a partir do final desse segundo pico, além daquele que já era visto antes dele. A Ea da primeira transformação nesse caso foi calculada em 39,00 kJ.mol<sup>-1</sup>. O pico maior tem Ea = 70,98 kJ.mol<sup>-1</sup>, mas o coeficiente de correlação linear R<sup>2</sup> para esses casos foi de 0,83, denunciando que este é mais um caso de efeito de perda de massa possivelmente devida a mais de um fenômeno. O último pico mostra uma transformação com Ea = 130,99 kJ.mol<sup>-1</sup>.

A Figura 4.63 mostra as curvas TG e DTG da mistura GlicH2O-Cat500 e do Cat500 puro com base à porcentagem inicial de Cat500 na mistura. A corrida mostrada serve de ilustração ao comportamento que se repetiu com outras amostras e com outras razões de aquecimento, e foi feita nas mesma condições das outras mostradas neste capítulo.



Figura 4.63: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-água-Cat500 e do Cat500 em aquecimento dinâmico em N<sub>2</sub> até 500°C a 10°C.min<sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat 100 na mistura

## c) Mistura glicerol-etanol

A Figura 4.64 mostra as curvas DTG de um conjunto de corridas realizadas com a mistura feita entre a solução 10% de glicerol e etanol com a ZSM5 pré-tratada a 500°C. Foram corridas realizadas em nitrogênio até 500°C em razão de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>, seguidas de aquecimento em ar até 1000°C.



Figura 4.64: Curvas DTG da pirólise da mistura glicerol-etanol com Cat 500 em nitrogênio até 500°C nas razões de 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup> seguido de aquecimento em ar até 1000°C a 20°C.min<sup>-1</sup>

Também nesse caso há a clara percepção de que o pico maior é a soma de picos gerados por transformações distintas e simultâneas. A primeira transformação tem Ea = 42,60 kJ.mol<sup>-1</sup>. A segunda transformação foi calculada com Ea = 79,75 kJ.mol<sup>-1</sup>, e a última com Ea = 159,41 kJ.mol<sup>-1</sup>.

A Figura 4.65 mostra as curvas TG e DTG da mistura GlicEt-Cat500 e do Cat500 puro com base à porcentagem inicial de Cat500 na mistura. A corrida mostrada serve de ilustração ao comportamento que se repetiu com outras amostras e com outras razões de aquecimento, e foi feita nas mesma condições das outras mostradas neste capítulo.



Figura 4.65: Curvas TG e DTG da mistura glicerol-etanol-Cat500 e do Cat500 em aquecimento dinâmico em  $N_2$  até 500°C a 10°C.min<sup>-1</sup> e até 1000°C em ar a 20°C.min<sup>-1</sup> em base à massa percentual inicial de Cat100 na mistura

## d) Comparações

O Tabela 4.12 mostra os valores encontrados para as energias de ativação, calculadas pelo Método de Kissimger, das transformações denotadas pelos três picos das curvas DTG bem como as porcentagens de resíduo carbonoso formado em relação à massa de glicerol presente em cada amostra.

Tabela 4.12: Valores de Ea dos para as transformações referentes aos picos DTG nas curvas de pirólise
das misturas GlicCat500, GlicH2OCat500 e GlicEtCat500, em corridas a 10°C.min <sup>-1</sup> até 500°C em N2 e
até 1000°C em ar a 20°C.min <sup>-1</sup> .

Transformação	Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> GlicCat 500	Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> GlicH2OCat 500	Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> GlicEtCat 500
1	39,63	39,00	42,60
2	139,78	97,60	125,97
3	54,17	70,98	79,75
4	89,16	130,99	159,41
Resíduo carbonoso formado em relação ao glicerol/%	4,19	6,46	4,40

Assim como aconteceu com o Cat100, também a transformação relativa ao primeiro pico das corridas com o Cat500 têm uma energia de ativação relativamente baixa, sugerindo que nessa temperatura ocorre a volatilização do glicerol ou a sua volatilização somada ao arraste pelo vapor da substância (água ou etanol) mais volátil. Os dados mostram ainda que a presença de água promove a formação de mais produtos de pirólise, que acabam por formar maior proporção de coque. Se comparadas as energias de ativação nas três situações, pode-se observar que, de maneira geral, as pirólises aconteceram com maior energia de ativação nas mistura que continham etanol.

A Tabela 4.13 compara as energias de ativação e a porcentagem de coque formado em relação à massa de glicerol em todos os testes realizados usados como exemplo nesta tese para o Cat 100 e para o Cat 500.

ZSM5 + Glicerol	% de ZSM5 na mistura	Ea da transformação principal /kJ.mol <sup>-1</sup>	% de resíduo carbonoso formado
Glicerol puro	0,00	107,03	0,00
Cat100	64,50	82,03	8,59
Cat500	18,56	76,76	1,13
Cat500	63,30	54,17	4,19

 Tabela 4.13: Comparações entre as energias de ativação e a porcentagem de coque formado nas distintas metodologias apresentadas para as mistura GlicCat100 e GlicCat500

Pelos dados assim compilados fica claro que a ZSM5 tem um importante papel na pirólise do glicerol puro, diminuindo consideravelmente sua energia de ativação. Outra importante observação diz respeito à quantidade de resíduo carbonoso formado, que é quase 4 vezes maior quando também quase se quadriplica a quantidade de ZSM5 na mistura. Isso significa, em outras palavras, um significativo aumento na capacidade de priorizar as reações de pirólise sobre a simples volatilização do glicerol.

## 4.6.3 Estudos pelo método das isoconversões

Nas Figuras 4.66 e 4.67 são mostrados os gráficos de Lnβ *versus* 1000.T<sup>-1</sup> para o Cat100 e para o Cat500, respectivamente, a fim de propiciar uma melhor visualização dos pontos que se deseja comparar.



Figura 4.66: Análise do efeito da ZSM5 sobre a cinética de pirólise do glicerol nas misturas 1:1,6 de GlicCat100 pelo método das isoconversões de OFW, considerando a conversão da mistura



Figura 4.67: Análise do efeito da ZSM5 sobre a cinética de pirólise do glicerol nas misturas 1:1,6 de GlicCat500 pelo método das isoconversões de OFW, considerando a conversão da mistura

Imediatamente chama a atenção o salto que há entre 30% e 40% de conversão, em ambos os casos. Enquanto as Energias de ativação eram relativamente altas até 30% de conversão, nas misturas 1:1,6 (em que há cerca de 35% de glicerol) essas energias caem significativamente em 40%. Ora, admitindo-se que nessa faixa praticamente só há catalisador e um resíduo carbonoso (um pré-coque, como citado na Revisão Bibliográfica), é de se esperar que as transformações detectadas quando já houve 40% de conversão da mistura sejam apenas aquelas devidas ao catalisador e à pirólise do pré-coque.

A Figura 4.68 é a curva TG do glicerol na mistura GlicCat100. Em outras palavras, corrigida a TG do Cat100 para a massa dele na mistura 1:1,6, foi feita a subtração da TG da mistura menos a TG do Cat 100.



Figura 4.68: Curva TG do glicerol presente na mistura GlicCat100 a 10°C.min-1 em N2 até 500°C e em ar até 1000°C

Repetida a mesma operação para as corridas a 15 e a 20°C.min<sup>-1</sup>, as respectivas Ea foram calculadas para as conversões do glicerol puro presente nessa mistura de 10% a 90% (Figura 4.69).



Figura 4.69: Análise do efeito da ZSM5 sobre a cinética de pirólise do glicerol na misturas 1:1,6 de GlicCat100 pelo método das isoconversões de OFW, considerando a conversão apenas do glicerol na mistura

Até 30% de conversão não há uma sensível diferença entre as Ea do glicerol puro ou do glicerol nessa mistura, significando que ainda que a presença da ZSM5 possa ajudar no processo de volatilização do glicerol, isso se dá com pequeno abaixamento da energia de ativação, então não há uma evidente ação catalítica da ZSM5. Já a partir dos 40%, quando ocorrem outros fenômenos (como pirólise, ciclização, alquilação, oxidação, polimerização), a diminuição da Ea é crescente, o que indica uma evidente ação catalítica nos diferentes fenômenos citados. Para tornar mais clara esta interpretação, o Tabela 4.14 mostra as Ea calculadas para o glicerol puro e para o glicerol nessa mistura com o Cat100, e a diferença entre elas. Já nos 90% de conversão os dados extrapolam a área do gráfico e o R<sup>2</sup> é muito pequeno,
indicando que os dados não são compatíveis para cálculos de Ea de um fenômeno único.

Tabela 4.14: Valores de Ea calculados para glicerol puro e para o glicerol na mistura GlicCat100 pelo método das isoconversões de OFW

Amostra	Energia de ativação/kJ.mol <sup>-1</sup> Grau de conversão							
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
Glicerol	83,29	84,33	88,26	94,48	102,56	113,56	127,15	143,56
Glicerol na mistura GlicCat100 1:1,6	79,32	87,52	84,46	80,10	79,01	75,55	69,62	41,59
Abaixamento da Ea/kJ.mol <sup>-1</sup>	3,79	-3,18	3,80	14,38	23,54	38,01	57,53	101,97

Estudos anteriores (CASTELLÓ, 2009; CASTELLÓ *et alii*, 2011, p.737-746) mostram que acima de 50% de conversão o mecanismo associado à perda de massa do glicerol não pode ser único. Assim, a partir de 50% de conversão já há outras reações ocorrendo. Pode-se dizer que em presença da ZSM5 (Cat100) a Ea decresce significativamente em relação ao caso do glicerol puro. Então, a pirólise que ocorre a partir daí é, sem dúvida, catalisada pela ZSM5 numa extensão energética apreciável. A partir de 80% (conforme se observa na curva TG) ocorre uma segunda etapa de perda de massa diferente da anterior, visto a descontinuidade da parte da curva TG, o que é confirmado pelo respectivo segundo pico DTG

O mesmo estudo, pelos mesmos métodos, foi aplicado à mistura GlicCat500. A Figura 4.70 mostra as retas que representam as conversões de 10 a 90% do glicerol presente na mistura.



Figura 4.70: Análise do efeito da ZSM5 sobre a cinética de pirólise do glicerol na misturas 1:1,6 de GlicCat500 pelo método das isoconversões de OFW, considerando a conversão apenas do glicerol na mistura

Os valores de temperatura retirados das curvas no ponto em que há 10% de conversão não são compatíveis com uma reta. Isso se deve a um fenômeno de transformação significativo que acontece em todas as razões, mas que se intensifica na corrida a 20°C.min<sup>-1</sup>, conforme ilustra a Figura 4.71.



Figura 4.71: Curva TG do glicerol presente na mistura GlicCat500 a 20°C.min<sup>-1</sup> em N<sub>2</sub> até 500°C e em ar até 1000°C

Enquanto as corridas em razões menores mostravam 10% de conversão ainda dentro da primeira depressão da curva TG, nesta velocidade de aquecimento não é possível fazer a detecção gradual dessa transição. Da mesma forma, em 80 e 90% de conversão também não há pontos congruentes às suas respectivas retas, já que nessa faixa de temperatura não há o favorecimento das desidroxilações do catalisador (que está em razão mássica significativamente maior), porém há ocorrência de formação e pirólise de compostos maiores. A Tabela 4.15 mostra os valores calculados para as energias de ativação da conversão do glicerol presente nas misturas, nos graus de conversão de 10 a 80%.

Amostra	Energia de ativação/kJ.mol <sup>-1</sup> Grau de conversão							
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
Glicerol	83,29	84,33	88,26	94,48	102,56	113,56	127,15	143,56
Glicerol na mistura GlicCat500 1:1,6	79,32	87,52	84,46	80,10	79,01	75,55	69,62	41,59
Abaixamento da Ea/kJ.mol <sup>-1</sup>	3,79	-3,18	3,80	14,38	23,54	38,01	57,53	101,97

Tabela 4.15: Energias de	e ativação da conversã	o do glicerol presente	e nas misturas	GlicCat 500, no	s graus
	de conv	versão de 10 a 80%			

Embora os valores de temperatura tenham sido diferentes, as energias de ativação calculadas para os respectivos graus de conversão foram iguais, indicando que os mecanismos são semelhantes (Tabelas 4.55 e 4.54), tanto com o Cat100 quanto com o Cat500. O que ocorre é que, com a saída de moléculas de água do catalisador há reações de hidrólise, enquanto a cerca de 150°C ocorre a pirólise do glicerol com formação de acroleína (THORPE, 1928, p. 439; BERL et al, 1945, p. 601), e a produção de radicais livres (BUHLER et alii, 2001, p. 37-53). Estas moléculas e precursores, de menor tamanho, entram nos poros do catalisador dando início a uma série de reações. Com o aumento da temperatura todos os processos se intensificam, aumentando a quantidade de moléculas e radicais livres que têm acesso aos poros e, portanto, propiciando a ocorrência de outras reações. O Cat 500, já tendo recebido um tratamento térmico prévio, tem mais poros disponíveis do que o Cat 100, e por isso sua atividade catalítica é maior nesse caso. A Tabela 4.16 mostra os valores das temperaturas em que se deram as conversões apenas do glicerol de 10 a 80% nas misturas GlicCat 100 e GlicCat 500.

Amostra	Temperatura da conversão Grau de conversão/°C							
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
GlicCat 100	162	177	186	192	198	202	206	216
GlicCat 500	70	168	178	186	192	198	203	225

Tabela 4.16: Temperaturas da conversão do glicerol presente nas misturas com Cat 100 e Cat 500, nos graus de conversão de 10 a 80%

Como se observa, com o Cat 500 as conversões acontecem em uma temperatura menor (especialmente entre 10 e 30%), o que reforça a interpretação de que isso é demonstração de seu efeito catalítico sobre a transformação do glicerol.

### 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista o objetivo geral desta Tese, foi conduzido e levado a bom êxito o estudo do efeito da ZSM5 sobre a pirólise do glicerol puro em misturas com água e etanol, em condições brandas de temperatura e pressão. As análises realizadas e suas respectivas conclusões foram balizadas pelas técnicas de análises térmicas e confirmadas por técnicas complementares de análises (CGMS, TGMS, DRX, FRX). Os estudos cinéticos se basearam nas curvas TG, DTG e DTA e os métodos empregados na determinação dos parâmetros cinéticos foram os de Kissinger (para a conversão global) e de Osawa-Flynn-Wall (para as isoconversões).

Os objetivos específicos lograram êxito e propiciaram observações e estudos adicionais que levaram às seguintes conclusões:

- A ZSM5 tem ação catalítica sobre a conversão global do glicerol, atuando não apenas na sua pirólise, mas favorecendo a ocorrência de reações consecutivas a ela.
- As reações de pirólise catalítica de glicerol podem levar a um grande número de produtos, entre hidrocarbonetos, aldeídos, éteres, ésteres, inclusive moléculas cíclicas e de maiores pesos molares.
- A água e o etanol sendo mais voláteis do que o glicerol, favorecem sua volatilização por arraste de vapor e tudo indica que suas moléculas menores podem se alojar com mais facilidade nos poros da ZSM5 e reagir com os produtos de pirólise.
- As corridas feitas em escala de bancada a 250°C permitiram a obtenção de quantidades maiores de produtos de pirólise, o que propiciou sua identificação por CG-MS.
- Mesmas adições de água e de etanol diminuíram nessa ordem a diversidade de produtos formados, assim como a quantidade de resíduo carbonoso na pirólise catalítica do glicerol.

- A pirólise do glicerol puro, em presença da ZSM5, produziu grande variedade de ésteres de massa molar mediana, muitos éteres, alguns álcoois e alguns aldeídos, além de poucas cetonas.
- A mistura glicerol-água com 10% desta, nas mesmas condições de pirólise, levou à produção de muitos ésteres, ácidos carboxílicos e álcoois diferentes, poucos aldeídos e algum hidrocarboneto de peso médio.
- A pirólise da mistura glicerol-etanol com 10% deste, nas mesmas condições das anteriores, produziu pouca variedade de compostos, sendo a maioria pertencente às funções éster e éter, além de algum aldeído.
- Comparando-se os dois aditivos (água e etanol), pode-se dizer que uma substância mais volátil precipita e favorece a volatilização do glicerol em relação à menos volátil e ao glicerol puro.
- As modificações feitas no sistema de pirólise em escala de bancada possibilitaram a realização de análises térmicas diferenciais não convencionais dos processos de pirólise em tempo real, que contribuíram para melhor monitoramento de sua operação, assim como para melhor detecção e entendimento das diferentes etapas que ocorreram em cada caso.
- Maiores quantidades de ZSM5 tiveram maior ação catalítica sobre os processos globais de pirólise do glicerol, evidenciada por uma maior diminuição da energia de ativação do processo global de pirólise e pela formação de maior diversidade de produtos.
- A partir das matérias primas utilizadas, misturas com razões mássicas de ZSM5-glicerol (ou de suas soluções com água ou etanol) maiores ou iguais a 1,6 são mais recomendadas para processamento térmico, por serem sólidas e estáveis.
- Misturas com razões mássicas ZSM5-glicerol (ou de suas soluções com água ou etanol) menores que 1,6 geram suspensões instáveis, ou seja, que

em curto espaço de tempo se apresentam fluidas e separam fases, tornando mais difíceis manuseio, transporte e armazenamento.

- A ZSM5 tratada previamente a 500°C teve maior efeito catalítico sobre o processo global de conversão térmica do glicerol do que a tratada apenas a 100°C, e leva à formação de menos resíduo carbonoso.
- Por análise das energias de ativação em função do grau de conversão, notou-se que enquanto a ZSM5 pré-tratada a 100°C atuou sobre o processo de pirólise de maneira muito similar entre 30 e 80% de conversão, a prétratada a 500°C promoveu mecanismos de pirólise diferentes nessa faixa de conversão.
- Processos térmicos de regeneração do catalisador para a combustão do resíduo carbonoso não devem ultrapassar a temperatura de 700°C, para evitar o colapso parcial ou total de sua estrutura cristalina por desidroxilação.

# 6 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Utilizando a ZSM5 tratada a 500°C:

- Realizar estudos de pirólises com glicerol industrial.
- Realizar estudos de pirólises com adição de etanol industrial.
- Realizar estudos de pirólises com adição de ácido acético.
- Realizar estudos acima com misturas com razões mássicas de ZSM5-glicerol maiores que 1,6.
- Realizar estudos acima visando à quantificação dos produtos obtidos em escala de bancada e piloto.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, Lilian Deize Vieira de; SANTOS, Pérsio de Souza. Decomposição térmica de glicerol por vermiculitas brasileiras. Anais da Associação Brasileira de Química. v. 44, n. 1, p. 27-30, 1995
- ADERNE, R. Caracterização e estudo de oxidação de nitreto de alumínio. 2000. 136 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientador: Prof. Jo Dweck. Rio de Janeiro, RJ, 2000.
- ALÉ, Jorge A. Villar. Mecânica dos Fluidos: curso básico. Apostila. Pontifícia Universidade Católica. Porto Alegre, 2011. Disponível em <http://www.feng.pucrs.br/lsfm/MecFlu/Mecanica-Dos-Fluidos/APOSTILA%20MECANICA%20DOS%20FLUIDOS%202011.pdf
   Acessado em 08 nov. 2013.
- ALVES, Ingryd Carvalho. NASCIMENTO, Tâmara L. P. M. VELOSO, Cláudia O. ZANON, Fátima M. HENRIQUES, C. A. Mesopore generation in ZSM5 zeolites and their effects on conversion of etanol to olefins. Química Nova. V. 8, n. 8, p. 1554-1559, 2012.
- **5.** ARAÚJO, C.R. **Cinética de decomposição térmica de compósitos poliméricos com fibras de curauá**. Tese de Doutorado. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003
- BERL, Ernst; D'ANS, Jean (Coord.). Trad. Mariano Tomeo; Casimiro Brugués; José Castells; Lucio Lascaray; J.M. Plá Janini. Métodos De Análisis Químico Industrial. V. 3. Madri: Editorial Labor, 1945.
- 7. \_\_\_\_\_. V. 4. Madri: Editorial Labor, 1946
- BÜHLER, W; DINJUS, E. EDERER, H.J.; KRUSE, A.; MAS, C. *Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near and supercritical water*. Journal of Supercritical Fluids, v. 22, p. 37-52, 2002.
- CASTELLÓ, Margarida Lourenço. Estudo da glicerina por análises térmicas. 2009. 85 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade

Federal do Rio de Janeiro. Orientadores: Professores Donato A. G. Aranda e Jo Dweck. Rio de Janeiro, 2009.

- 10. CASTELLÓ, Margarida Lourenço; DWECK, Jo; ARANDA, Donato Alexandre Gomes. *Kinetic Study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 105, n. 3, p. 737-746, 2011.
- Avaliação da ZSM5 como catalisador no processo de pirólise do glicerol por termogravimetria. In: ENCONTRO NACIONAL DOS USUÁRIOS DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS, 6, 28-30 jul.2013, São Carlos. Anais... São Carlos, 2013. 1CD-ROM.
- 12. CASTELLÓ, Margarida. L.; DWECK, Jo.; ARANDA, Donato. A. G.; PEREIRA, Rosana. C. L.; GUIMARÃES NETO, Manoel. J. R. ZSM5 as a potential catalyst for glycerol pyrolysis. Journal of Sustainable Bioenergy Systems. 2013. Aceito para publicação em 29 out. 2013.
- 13. CHEN, Haisheng; DING, Yulong; CONG, Ngoc T.; DOU, Binlin; DUPONT, Valerie; GHADIRI, Mojtaba; WILLIAMS, Paul T. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. **Renewable Energy**, v. 36, n.2, 2011.
- 14. CHENG, Yi. ZHU, Xu-Qiang. LI, Xiang Yu. Li, Yan-Chun. *The development, misunderstanding and error of Kissinger equation in the past fifty years*. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, Tokio, 2012. **Anais**... ICTAC, 2012.
- 15. CHO, Su Hyun; MOON, Dong Ju. Aqueous phase reforming of glycerol over Ni based catalysts for hydrogen production. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 8, n. 11, p. 7311-7314, 2011.
- 16. CHRISTOPH, R. SCHIMIDT, B. STEINBERNER, U. DILLA, W. KARINEN, R. Glycerol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2003.
- 17. CORMA, Avelino; HUBER, George W.; SAUVANAUD, Laurent; O'CONNOR, P. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: catalytic cracking (FCC) reaction pathways and the role of catalyst. Journal of Catalysis, v. 247, n. 2, p. 307-327, 2007.
- DWECK, J. SAMPAIO, C. M. S. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 75. Springer. 2004

- 19. DWECK, J. Qualitative and Quantitative Characterization of Brazilian Natural and Organophilic Clays by Thermal Analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 92, n. 1, p. 129–135, 2008.
- 20. EL HAGE- AL ASSWAD, J. DEWAELE, N. NAGY, J. B. HUBERT, R. A. GABELICA, Z. DEROUANE, E. G. CREA, F. NASTRO, A. Identification of different tetrapropylammonium cations occluded in ZSM5 zeolite by combined thermal analysis (TG-DTA) and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. Zeolites, v. 8, p. 221-227, 1988.
- 21. EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. V. 1, 9<sup>a</sup> ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- 22. HAWANGCHU, Yotwadee; ATONG, Duangduen; SRICHAROENCHAIKU, Viboon. Enhanced microwave induced thermochemical conversion of waste glycerol for syngas production. International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 8, 2010.
- 23. KIM, Yong Tae; JUNG, Kwan-Deog; PARK, Eun Duck. Gas-phase dehydration of glycerol over silica-alumina catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, n. 107, p. 177-187, 2011.
- 24. KISSINGER, H. E. *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.
- 25. KUCERÍK, J. KAMENÁROVÁ, D. VÁLKOVÁ, D. PEKAR, M. KISLINGER, J. The role of various compounds in humic acids stability studied by TG and DTA. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 84, n. 3. Springer, 2006.
- 26. LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas, v. 1: Cinética Química Aplicada. Trad. Sérgio F. Calil. São Paulo: Edgar Blucher, 1974. Cap.2.
- 27. LIMA, Stevie H. SILVA, A. S. SOUZA, M. J. B. ARAÚJO, A. S. FERNANDES JR, V. J. CARVALHO, J. M. SILVA, A. J. N. Síntese, caracterização e aplicação catalítica das zeólitas HZSM5 e HZSM12 na desidratação de etanol. In: 3° CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2 a 5 out 2005, Salvador. Anais... 2005.
- 28. LISBOA, A. C. L. WATKINSON, A. P. Operating conditions for oil shale thermogravimetry. **Powder Technology**, v. 101. Elsevier, 1999.
- 29. LUNA, Fernando J. SCHUCHARDT, Ulf. *Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise*. **Química Nova**, v. 24, n. 6, nov.- dez. 2001. São Paulo.

Disponível em: http://dx.doi.org.10.1590/s0100-40422001000600027. Acesso em jul. 2012.

- 30. LUZ, Adão Benvindo da. *Zeólitas, propriedades e usos industriais*. **Série Tecnologia Mineral**, v. 68, Rio de janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- 31.MAY, Anna; SALVADÓ, Joan; TORRAS, Carles; MONTANÉ, Daniel. *Catalytic gasification of glycerol in supercritical water*. **Chemical Engineering Journal**, n. 160, p. 751-759, 2010.
- 32. MELERO, Juan A. GEMMA, Vicente. PANIAGUA, Marta. MORALES, Gabriel. MUNOZ, Patricia. Etherification of biodiesel-derived glycerol with etanol for fuel formulation over sulfonic modified catalystis. Bioresourse Technology. v. 103. n. 1. 2012
- 33. MELERO, Juan A.; VICENTE, Gemma; PANIAGUA, Marta; MORALES, Gabriel; MUNOZ, Patricia. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. Bioresourse Technology, v. 1, n. 103, p. 142-151, 2012.
- 34.MENEZES, R. R. FARIAS FILHO, J. FERREIRA, H. S. NEVES, G. A. FERREIRA, H. C. Reciclagem de resíduos da construção civil para a produção de argamassas. Cerâmica, n. 55, p.263-270, 2009.
- 35. MORENO, E. RAJAGOPAL, K. *Desafios da acidez na catálise em estado sólido*. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.
- 36. MORRISON, L. R. Glycerol. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 3<sup>a</sup> ed. New York: Wiley-Interscience Publications, 1980.
- 37. MOTA, Claudio J.A. *Gliceroquímica: a petroquímica renovável.* **Periódico Tchê Química**. Porto Alegre, v. 3, n. 6, p. 26-31, ago. 2006.
- 38. MOTA, Claudio J.A.; SILVA, Carolina X.A. da; GONÇALVES, Valter L.C. *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.* **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- 39. NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-FRX) e por reflexão total (TXRF). Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, USP, SP. Julho, 1999. Disponível em www.web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723/EDXRF\_TXRF.doc. Acesso em 03 mar 2012.
- 40. NORTON, F. H. Introdução à Tecnologia Cerâmica. Trad. Jefferson Vieira de Souza. São Paulo-SP: Edgard Blücher, 1973.

- 41. OLIVEIRA, Tatiana Fernandes de. Comportamento Térmico de Misturas Diesel-Biodiesel. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientadores: Professores Jo Dweck e Cheila Gonçalves Mothé. Rio de Janeiro, 2012.
- 42. OSAWA, T. FLYNN. WALL. *Estimation of activation energy by isoconversion methods*. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 159-165. Elsevier, 1992.
- 43. OTERO, M.; CALVO, L.F.; GIL, M.V.; GARCÍA, A.I.; MORÁN, A. Cocombustion of different sewage sludge and coal: a non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. Bioresource Technology, n. 99, 2008.
- 44. PAINE III, John B. PITHAWALLA, Yezdi B. NAWORAL, John D. THOMAS Jr, Charles E. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling. Part 1: the pyrolysis of gliceryn: discovery of competing fragmentation mechanisms affording acetaldehyde and formaldehyde and the implications for carbohydrate pyrolysis. Journal of Analytical Applied Pyrolysis, v. 80. 2007
- 45. PESTANA, Carolina Fernandes de Miranda. Desidratação do glicerol sobre catalisadores ácidos heterogêneos: formação de acroleína e ácido acrílico. 2010. 110 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 46. PETRUCCI, Eládio Gerardo Requião. **Materiais de Construção**. 3<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Globo, 1978.
- 47. QADARIYAH, Lailatul; MAHFUD; SUMARNO; MACHMUDAH, Siti; WAHYUDIONO; SASAKI, Mitsuru; GOTO, Motonobu. *Degradation of glycerol using hydrothermal process*. Bioresourse Technology, n. 102, p. 9267-9271, 2011.
- 48. RENNARD, David C.; KRUGER, Jacob S.; SCHIMIDT, Lanny D. Autothermal catalytic partial oxidation of glycerol to syngas and to nonequilibrium products. **ChemSusChem**, v. 2, n. 1, 2009.
- 49. SANTOS, Pérsio de Souza. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 3, 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992, p.955-979.
- 50. SPEYER, R. F. Thermal Analysis of Materials. New York: Marcel Dekker, 1994.

- 51. STOHMANN, F.; KERL, B.; BUNTE, H.; NEUMANN, B.; BINZ, A.; HAYDUCK, F. Gran Enciclopedia De Química Industrial: Teórica, Prática y Analítica, v. 6. Barcelona: Francisco Seix, 1930.
- 52. SUPRUM, W. GLAESER, R. PAPP, H. Reaction pathways for catalitic gas phase oxidation of glycerol over mixed metal oxides. In: CATALYSIS INNOVATIVE APPLICATIONS IN PETROCHEMISTRY AND REFINING, Leipzig, 2011. Anais... Leipzig, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft fuer Erdoel, 2011.
- 53. SUPRUM, Wladimir; LUTECKI, Michal; PAPP, Helmut. *TPD-TG-MS* investigations of the catalytic conversion of glycerol over MO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub> catalysts. Chemical Engineering Technology, v. 34, n. 1, p. 134-139, 2011.
- 54. TALLON, J. L. BUCKLEY, R. G. *Thermal Decomposition of the Zeolite Catalyst ZSM-5*. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 6, p. 1469-1475, 1987.
- 55. THORPE, Edward. A Dictionary Of Appied Chemistry. Londres: Longmans, Green and Co. Ltd., 1928. explosives to kyrofin.
- 56. VALLIYAPPAN, T. BAKHSHI, N.N. DALAI, A.K. *Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas.* **Bioresourse Technology**, v. 99. 2008.
- 57. VECCHIO, S. CAMPANELLA, L. NUCCILLI, A. TOMASSETTI, M. *Kinetic* study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 91, n. 1. Springer. 2008.
- 58. VIANNA M.M, MELCHERT M.B.M, MORAIS L.C, BÜCHLER P.M., DWECK J., Sewage sludge coke estimation using thermal analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.106, n° 2, p. 437-443, DOI: 10.1007/s10973-011-1392-1. 2012
- 59. WIKIPEDIA. Glycérol. Disponível em <http://fr.wikipedia.org/wiki/Glyc%C3%A9rol>. 2013. Acessado em 01 nov. 2013.
- 60. WILLIAMS, Wesley Brian. IRSA, A. Peter. ZMORA, Hagal. BEUHLER, Robert J. *Kinetics of volatilization in rapid heating mass spectroscopy: activation energies for some hydrogen-bonding species*. Journal of Physical Chemistry, v. 87, n. 12, 1983.

- 61. WILLSON, R. J. *Calorimetry*. In: Haines, P. J. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK, 2002. p. 152
- 62. WINNACKER, Karl. WEINGAERTNER, Ernst (Coord.). Trad. Atonio Sanromá Nicolau. Tecnología Química: Química Industrial Orgânica: combustibles y lubricantes. Barcelona, 1958.
- 63. WURTZ, Adolph. Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours. Revue de Deux Mondes, v. 82, 1869. Disponível em <http://books.google.com.br/books?id=fUYoAAAAYAAJ&pg=PA298&lpg =PA298&dq=Histoire+des+doctrines+chimiques+depuis+Lavoisier+jusqu %E2%80%99%C3%A0+nos+jours.+Revue+de+Deux+Mondes&source= bl&ots=GJykogSEuJ&sig=KcfWGOBco6PeSEI2cHaa2adklR0&hl=fr&sa= X&ei=imucUrzZC5evsQTxmoCADg&ved=0CCcQ6AEwAA#v=onepage& q=Histoire%20des%20doctrines%20chimiques%20depuis%20Lavoisier %20jusqu%E2%80%99%C3%A0%20nos%20jours.%20Revue%20de%2 0Deux%20Mondes&f=false>. Acessado em 05 jul 2010.
- 64. YAN, Yushan. DAVIS, Mark. GAVALAS, George R. Preparation of zeolite ZSM5 membranes by in-situ crystallization on porous a-Al2O3.
  Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 34, n. 5. p. 1652-1661. Washington: American Chemical Society, 1995.

# ANEXO 1: ANÁLISES POR DRX

### COORDENAÇÃO DE ANÁLISES MINERAIS – COAM Setor de Caracterização Tecnológica – SCT

BOLETIM DE ANÁLISES						
043 SCT/ 2013						
Ensaio <b>Difração de Raios X</b>						
Identificação da Amostra	Identificação do Solicitante					
Número de entrada (SCT): 2013-0483 a	Nome: Margarida Lourenço Castello					
2013-0485	Instituição: Escola de Química-URRJ					
Descrição: Zeolita catalisador	Tel./Ramais: 25627594					
Identificação do solicitante: cat virgem,	E-mail: margarida.castello@gmail.com					
cat 100 e cat 500	<b>Data:</b> 14/11/2013					
	Realizado por: Josimar Firmino /					
Pesquisador responsavel: Reiner Neumann	Antonieta Middea					
leletone: 3865-/266	Telefone: 3865-7266					

MY + 1.7 mm - Cat-Virgem -2013-483 - File: Cat-Virgem -2013-483.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 80.044 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 93.5 s - Temp.: 25 ◆ 00-044-0003 (\*) - Aluminum Silicate - Al2O3·54SiO2 ■ 00-043-0784 (1) - Silicon Oxide - SiO2







### ANEXO 2: ANÁLISES POR TG-MS DA MISTURA GlicCat500

Data: 19 de outubro de 2013.

### 1. Dados experimentais:

- Equipamento: STA449 Jupiter
- Gás He puro (PG)
- Gás Inerte: He (P2)
- Gás Oxidante: Ar sintético (P1)
- Massa de amostra: 10mg
- Cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volume de 85µL

#### 2. Resultado do ensaio por Termogravimetria:

São apresentadas neste item as curva TG, DTG e DSC das amostras enviadas tanto em corrida dinâmica quanto em corridas isotérmicas.

#### 2.1 Ensaios dinâmicos

















![](_page_207_Figure_1.jpeg)

#### 2.3.1 Amostra GlicCat

A seguir é apresentada a curva TG e os sinais m/z observados pelo EM para a amostra GlicCat.

![](_page_208_Figure_3.jpeg)

![](_page_208_Figure_4.jpeg)

![](_page_209_Figure_1.jpeg)

![](_page_209_Figure_2.jpeg)

![](_page_209_Figure_3.jpeg)

![](_page_210_Figure_1.jpeg)

![](_page_210_Figure_2.jpeg)