



**UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO DE JANEIRO**



**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA**

**ACETILAÇÃO DE CETAS DA GLICERINA PARA USO EM MISTURAS
COM COMBUSTÍVEIS**

THAYS DE CARVALHO MARTINS LEITE

**RIO DE JANEIRO
AGOSTO/2012**

THAYS DE CARVALHO MARTINS LEITE

**ACETILAÇÃO DE CETAIS DA GLICERINA PARA USO EM MISTURAS
COM COMBUSTÍVEIS**

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado para
obtenção do grau em Química
com Atribuições Tecnológicas
pela Universidade Federal do
Rio de Janeiro.

PROFESSOR CLAUDIO JOSE DE ARAÚJO MOTA – ORIENTADOR
BIANCA PERES PINTO, DOUTORANDA – CO-ORIENTADORA

**RIO DE JANEIRO
AGOSTO/2012**

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pela minha vida, por me proporcionar a realização de um sonho, por não me deixar fraquejar e desistir em todos os momentos de dificuldade, em todas as vezes que pensei em desistir e que não iria conseguir.

A minha filha Maria Emília, meu maior incentivo, minha razão de viver, de lutar todos os dias e por entender a minha ausência. Aos meus pais Aurélio e Rosângela por me darem a vida, por me ensinarem tudo, principalmente, por criarem e educarem minha filha. Ao meu irmão Thyago, por estar sempre comigo, me ajudando. Às minhas avós Neuza e Maria Adelina, que infelizmente não se encontram entre nós, mas me ensinaram grande parte das coisas que eu sei. Aos meus tios, principalmente ao meu tio Antônio que sempre foi um grande amigo e sei que olha por mim onde ele estiver. Enfim, a toda minha família pelo apoio e ensinamentos de vida.

As minhas amigas de infância e de toda a vida, Hevelline, Nathalia Mathias, Letícia, Daniele, Rafaela e Nathália Figueiredo que, mesmo distantes, estão comigo nas minhas dificuldades e alegrias, me apoiando, me ouvindo e me ajudando, pelas horas de estudos, conversas, desabafos, choros, alegrias e vitórias. Ao meu compadre Rômulo por me ouvir, me compreender e ser sempre meu amigo. A minha amiga Carol por estar presente em todos os momentos, pelos conselhos, apoio e longas conversas.

A todas as pessoas que passaram pela minha vida acadêmica e me ajudaram de alguma forma, principalmente Renata Souto, por me permitir viver em seu alojamento. A todos do LARHCO e que já passaram por ele, pelas horas de descontrações, principalmente ao Jair por todas as ajudas e a Bianca por me orientar, por todas as conversas, por me defender, me ajudar, me compreender e me incentivar todas as vezes que as coisas não davam certo, todas as vezes que os equipamentos não funcionavam ou que faltava luz. Ao professor Cláudio pela oportunidade de fazer o projeto final de curso no LARHCO e assim fazer parte do programa Químico do Petróleo. A professora Débora pela ajuda nas fragmentações. A professora Paula Fernandes pela orientação em quimiometria e

pela boa vontade e interesse em me ajudar. Ao professor João Cajaíba pela orientação, pelo auxílio e preocupação quando passei mal, e pelo incentivo em continuar estudando. A professora Cássia pela ajuda, por me orientar na Iniciação Científica, pela amizade, por me aconselhar, por ser como uma segunda mãe para mim, me apoiando em várias etapas do meu ciclo acadêmico.

Ao Erick por todas as vezes que me esperou, por me ajudar, por ser um exemplo, por ser meu amigo, por me consolar e me mostrar o caminho todas as vezes que eu não enxergava, por me aconselhar, me entender, pela dedicação, e por dividir comigo os pesos e as vitórias da minha vida.

A banca composta pela professora Cássia e pela professora Michelle pela atenção e pela disponibilidade.

Ao CNPq- PIBIC pelas bolsas concedidas durante a graduação.

RESUMO
PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ACETILAÇÃO DE CETAS DA GLICERINA PARA USO EM MISTURAS COM COMBUSTÍVEIS

ALUNA: Thays de Carvalho Martins Leite

ORIENTADORES: Claudio Jose de Araújo Mota, DQO – Instituto de Química – UFRJ e Bianca Peres Pinto – Instituto de Química - UFRJ

Neste trabalho foi investigada a acetilação do cetil de glicerina/acetona com anidrido e ácido acético na presença de sólidos ácidos. Realizou-se um planejamento fatorial fracionário em dois níveis 2^{4-1} a fim de se estudar o efeito de quatro fatores (tratamento térmico dos catalisadores, reagentes, razão molar e temperatura) sob os quatro catalisadores testados (resina amberlyst-15, argila K-10, fosfato de nióbio e zeólita beta). As reações foram realizadas em regime descontínuo, analisando a cinética de transformação e a seletividade aos produtos 2,2-dimetil,1,3-dioxolano-4-acetóxi, di e triacetina num período de 2 horas. Os resultados mostraram altos valores de conversão e seletividade ao produto, sem necessidade de excesso de reagentes e tratamento térmico dos catalisadores, além do uso de temperatura ambiente. Através do planejamento fatorial fracionário foi possível concluir que o único fator significativo para as reações estudadas foi o tipo de reagente, sendo o mais importante o anidrido acético para todos os casos. Dessa forma, a síntese desses derivados oxigenados mostra-se como alternativa para a produção de aditivos melhoradores das propriedades físico-químicas de combustíveis, auxiliando no escoamento da glicerina excedente e consolidando o uso do biodiesel como fonte de energia.

SUMÁRIO

1) Introdução.....	1
2) Objetivo	10
3) Metodologia	10
3.1. Materiais.....	10
3.2. Procedimento Experimental.....	10
3.2.1. Tratamento dos catalisadores	10
3.2.2. Reações com cetil	11
3.2.3. Condições cromatográficas da análise dos derivados acetilados	13
3.2.4. Separação dos produtos	13
3.3. Planejamento Experimental.....	14
4) Resultados e Discussões.....	16
4.1. Planejamento Experimental.....	18
4.2. Reações com anidrido acético.....	23
4.3. Reações com ácido acético.....	28
5) Conclusões.....	30
6) Referências Bibliográficas	31
7) Anexos	34

1) Introdução

Atualmente, uma das principais fontes poluentes são os gases e partículas emitidos por veículos para a atmosfera. Logo, as especificações estão mais rigorosas em relação aos limites dessas emissões, que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

O combustível que apresenta a maior demanda no Brasil é o óleo diesel, que vem sendo utilizado em vários setores da sociedade, principalmente no transporte¹. São necessárias pesquisas sobre novas tecnologias de combustíveis diesel, a fim de melhorar o desempenho da combustão desses veículos. O óleo diesel é conhecido por produzir emissões significativas de poluentes, especialmente NO_x e material particulado. Uma alternativa empregada para melhorar a qualidade do diesel é misturá-lo a produtos gerados a partir da biomassa e a utilização de aditivos para melhorar suas propriedades².

Para atender a essa demanda surgem como alternativa os biocombustíveis, derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia³.

O biocombustível que mais vem se destacando é o biodiesel que é um combustível biodegradável, proveniente de matérias-primas renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais e que pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de origem fóssil. É um combustível utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão⁴.

O primeiro motor a diesel foi apresentado durante uma exposição Mundial de Paris em 1900, funcionando com óleo de amendoim. Porém seu uso foi breve e logo ele foi substituído pelo uso de diesel derivado de petróleo devido a fatores econômicos e técnicos⁵.

No Brasil, a partir de 1920, foram iniciadas as primeiras pesquisas pelo INT (Instituto Nacional de Tecnologia) no uso de biocombustíveis. Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará, com a finalidade de encontrar fontes alternativas de energia realizou pesquisas e revelou um novo combustível com propriedades semelhantes ao do óleo diesel, o biodiesel. Mas somente em 1975 o uso de óleos vegetais foi proposto oficialmente, através do Pró-óleo – Plano de produção de óleos Vegetais para Fins Energéticos através de Resolução nº7 do Conselho Nacional de Energia⁵.

No início dos anos 80 a empresa cearense Produtora de Sistemas Energéticos (Proerg) realizou a primeira patente brasileira para biodiesel e produziu cerca de 300 mil litros do biocombustível. Em 1980, foi criado o PRODIESEL, que nos primeiros anos enfatizou a soja e depois ao amendoim em 1981. Em 1982 a colza e o girassol tiveram destaque, em 1986 o dendê. Em 1983 o Governo Federal lançou o Programa de óleos Vegetais – OVEG, para teste de misturas de biodiesel em veículos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros⁵.

O biodiesel pode ser obtido através do craqueamento ou da esterificação de ácido graxo. No entanto, a reação mais utilizada é a transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeos), com metanol ou etanol, usando catalisadores básicos. Nessa reação ocorre a formação de três moléculas de ésteres de ácidos graxos e uma molécula de glicerina a partir de triglicerídeos (Figura 1).

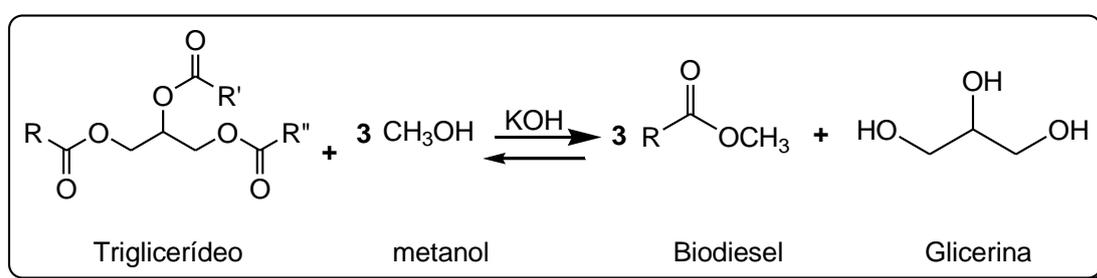


Figura 1. Reação de transesterificação para produção de biodiesel.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), determinou que no período de 2005 a 2007 o biodiesel fosse utilizado de forma facultativa, misturado ao óleo diesel na proporção máxima de 2 % de biodiesel

para 98 % de diesel, formando o chamado B2, que se tornou obrigatório em janeiro de 2008. Em junho desse mesmo ano, o diesel passou a conter 3 % de biodiesel, o chamado B3. Com a obrigatoriedade do B5, a partir de 01 de janeiro de 2010, estão sendo produzidas cerca de 300 mil toneladas por ano de glicerina, indicando um excesso muito grande deste composto, uma vez que são formados 1 kg de glicerina para cada 9 kg de biodiesel⁶.

Diversas fontes de matéria-prima podem ser utilizadas para produção de biodiesel como, por exemplo, gordura animal, principalmente do abate de gado, aves e suínos⁷, algas⁷, gorduras residuais de fritura, de origem doméstica ou de restaurantes, indústrias de alimentos e esgotos domésticos⁷, principalmente, os óleos vegetais derivados, como a soja (que corresponde a 90 % da produção brasileira de óleo)⁷, mamona, girassol⁸, milho, canola, coco, palma, pinhão manso⁷.

Apesar da grande diversidade de oleaginosas, algumas não podem ser utilizadas devido ao pouco rendimento em óleo (Tabela 1) ou devido às insaturações presentes em suas estruturas. Todavia esses problemas, muitas vezes, podem ser superados com o uso de aditivos, como por exemplo, antioxidantes ou misturas de duas ou mais matérias-primas⁷.

Apesar de muitos testes mostrarem a viabilidade do biodiesel como combustível, seu uso é restrito devido aos elevados custos de produção, aos problemas causados aos motores e ao excesso de glicerina produzido. Logo, é preciso investir no desenvolvimento científico e tecnológico, de forma, a buscar novas aplicações em larga escala para a glicerina.

Tabela 1. Rendimento em óleo de diversas oleaginosas.

Oleaginosas	Rendimento em óleo (%)
Algodão	30 - 40
Amendoim	40 - 50
Arroz	15 - 23
Babaçu	58 - 67
Coco	50 - 65
Gergelim	48 - 55
Girassol	45 - 55
Linhaça	35 - 45
Mamona	45 - 55
Milho	30 - 36
Palma	35 - 45
Soja	18 - 21

O glicerol é um tri-álcool com três átomos de carbono e tem o nome sistemático 1,2,3-propanotriol, dado pela IUPAC. É um líquido incolor, sem cheiro e muito viscoso, solúvel em água e higroscópio devido à presença de três hidroxilas. Dentre suas propriedades físico-químicas, destacam-se a densidade que é de 1,261 g/cm³, o ponto de fusão 18,2 °C, ponto de ebulição de 290 °C e o seu ponto de fulgor que é de 160 °C⁹.

A glicerina possui diversas aplicações industriais, contudo, seu uso é limitado ao seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95 %. A glicerina bruta vegetal apresenta 30 % de impurezas, o que evidencia a necessidade de purificá-la, a fim de viabilizar o seu emprego no setor industrial.

A glicerina loira, geralmente, apresenta cerca de 80 % de glicerol e 20 % entre água, metanol e sais dissolvidos. Esta glicerina é proveniente dos processos de produção do biodiesel, após sofrer tratamento ácido para remoção de ácidos graxos, formados no processo e neutralização do catalisador¹.

Devido às suas propriedades físico-químicas, a glicerina pode ser empregada em diversos setores, como na indústria farmacêutica (em xaropes, pomadas, antibióticos), na indústria alimentícia (umectante na fabricação de balas, refrigerantes, e doces) e na indústria de cosméticos (como emolientes, umectantes em creme hidratantes, pastas de dente, desodorantes e maquiagens)¹⁰. Outros produtos podem ser obtidos através da glicerina como éteres, acroleína, acetais e gás de síntese¹⁰. A Figura 2 mostra a distribuição da glicerina no mercado brasileiro⁹.

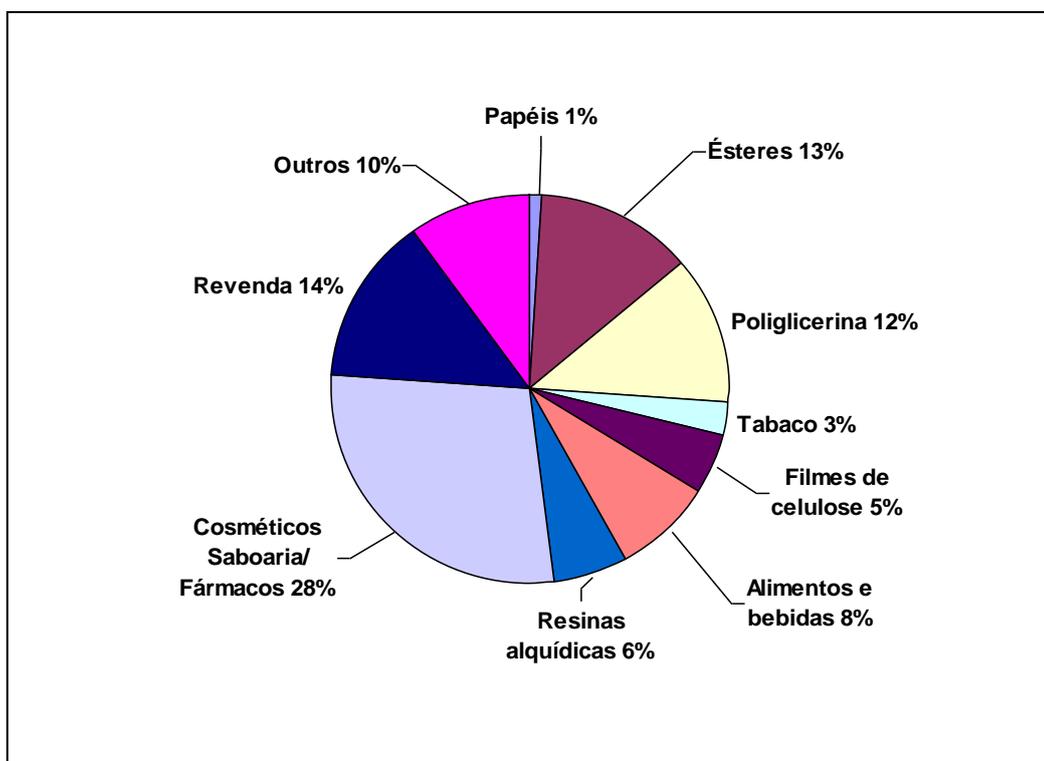


Figura 2. Distribuição do consumo de glicerina pelos diferentes setores industriais no Brasil.

Com a introdução de um grande volume de glicerina no país, estes setores não serão capazes de consumir toda glicerina gerada pela produção do biodiesel. Portanto, é necessário encontrar novas opções de utilização da glicerina excedente gerada, de forma a viabilizar a economia do biodiesel.

Uma das rotas de escoamento da glicerina é a sua utilização como aditivo em combustíveis. Devido a problemas de solubilidade, polimerização e decomposição a altas temperaturas, a glicerina não pode ser adicionada

diretamente ao combustível. Logo, sua transformação em derivados compatíveis com a gasolina, diesel e biodiesel vem sendo amplamente estudada¹¹. Alguns produtos derivados da glicerina são mostrados na Figura 3¹².

Uma aplicação promissora para o uso da glicerina é a transformação química com o intuito de produzir derivados com potencial energético que possam competir com os derivados do petróleo, como o metil terc-butil éter (MTBE), que vem sendo banido por ser considerado carcinogênico¹³.

Aditivos oxigenados tem sido alvo de estudos, pois eles são conhecidos por melhorar o processo de combustão e, portanto, o desempenho do motor¹⁴. Hoje em dia há uma tendência ao uso desses aditivos oxigenados derivados de biomassa, como etanol, biodiesel e alguns derivados do glicerol. Há relatos que os aditivos produzidos a partir do glicerol são capazes de melhorar a viscosidade de combustíveis, o número de cetano, o ponto de névoa e a emissão de poluentes^{15,16}.

Mono, di e triacetina são obtidos através da esterificação do glicerol com o ácido acético. A monoacetina é usada como aditivo alimentar e na fabricação de explosivos. A mistura de mono e diacetina pode ser utilizada em produtos químicos para a indústria alimentícia e de cosméticos. A triacetina tem utilidade em filtros de cigarros e no aumento da octanagem da gasolina. A mistura de mono, di e triacetina já foi empregada no preparo de solventes para tintas de impressão e corantes¹⁷. A triacetina tem sido testada como aditivo em combustíveis, sobretudo biodiesel, melhorando sua viscosidade e fluidez.

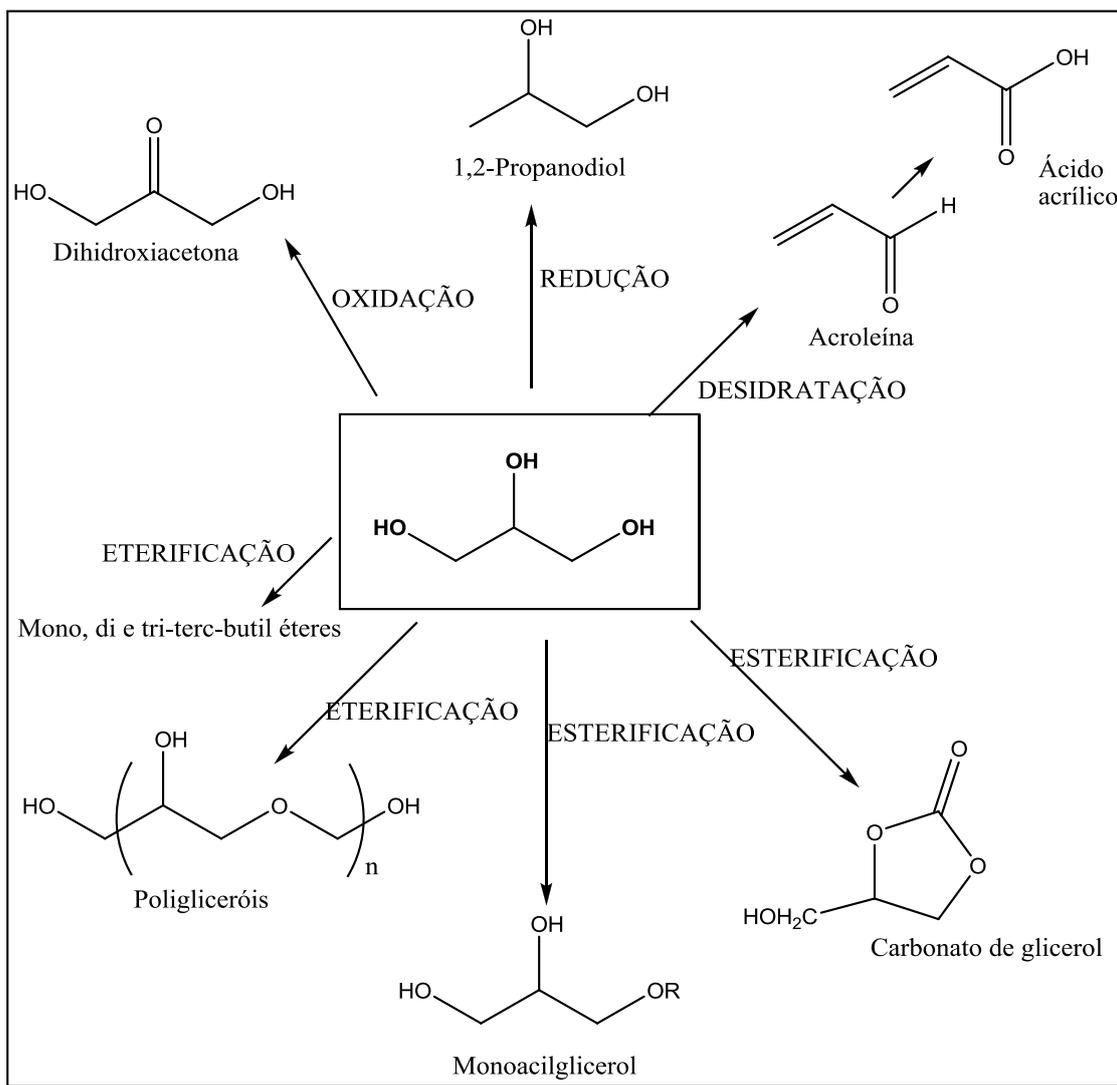


Figura 3. Produtos de alto valor agregado produzidos a partir da glicerina.

Devido às propriedades de fluxo a frio e a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel¹⁸, os aditivos derivados do glicerol vem crescendo no mercado e dentre esses compostos, os cetais e acetais estão sendo amplamente estudados.

O cetal é um composto obtido através da reação de alcoóis com cetonas. Na reação do glicerol com a acetona, o composto formado em maior porcentagem é o cetal com anel de 5 membros, o 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana-4-metanol¹. Esses compostos são substâncias atóxicas.

Os cetais podem ser aplicados como aditivos para combustíveis, como surfactantes, flavorizantes, solventes para uso em medicina, plastificantes

dentre outros⁸. A preparação da molécula já é conhecida e sua reação está descritas na Figura 4¹⁹.

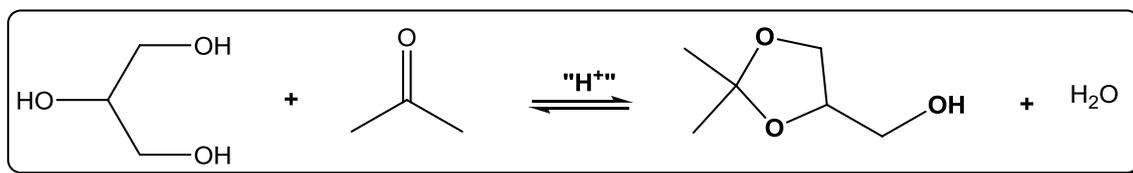


Figura 4. Reação do glicerol com acetona sob catálise ácida.

Para os estudos relacionados a produtos derivados da glicerina são usados alguns catalisadores sólidos ácidos e neste trabalho, em especial, foram utilizados catalisadores como a zeólita, resina de troca iônica, fosfato de nióbio e argila.

Os catalisadores sólidos ácidos estão entre os mais usados na indústria petroquímica e possuem facilidade de manipulação, simplicidade e versatilidade para serem utilizados no desenvolvimento de novos processos.

O catalisador Amberlyst-15 é uma resina de troca iônica com 20% de divinilbenzeno com base em poliestireno sulfonado. Apresenta condições heterogêneas de trabalho, sendo facilmente manipulada, podendo ser reciclada²⁰.

Argilas são rochas formadas por um grupo de minerais denominados argilominerais. Dentre os argilominerais podemos destacar a Montmorilonita K-10 que é uma argila comercial com uma moderada força ácida. Apresenta baixo custo, condições reacionais brandas e não é corrosiva²¹.

O fosfato de nióbio apresenta propriedades físico-químicas que permitem a utilização em catálise ácida. Entretanto, é extremamente sensível ao aumento de temperatura. As maiores reservas de nióbio do mundo estão localizadas no Brasil, líder mundial na sua produção²². Seus compostos são importantes constituintes de catalisadores heterogêneos, sendo utilizados na produção de éteres e poliésteres, em isomerização e polimerização de olefinas,

na síntese de Fischer-Tropsch e em diversas reações de hidrogenação e oxidação²³.

As zeólitas são aluminossilicatos de estrutura tridimensional, contendo canais e cavidades com dimensões moleculares²⁴. São os principais catalisadores da indústria petroquímica, atuando em craqueamento, isomerização e processos de alquilação de hidrocarbonetos²⁵. Os átomos de alumínio na zeólita beta podem produzir tanto sítios ácidos de Bronsted como de Lewis²⁶. A zeólita beta possui razão Si/Al alta, o que aumenta a hidrofobicidade no interior dos poros, podendo preservar mais os sítios ácidos, da presença de água no meio reacional, ou da formada na reação.

2) Objetivo

Estudar a acetilação do cetal de glicerol/acetona (solketal) com anidrido e ácido acético na presença de catalisadores ácidos heterogêneos.

3) Metodologia

3.1. Materiais

O cetal foi preparado de acordo com metodologia desenvolvida no laboratório e publicada na literatura¹⁹. Os catalisadores utilizados foram resina amberlyst-15 da Room and Hass, argila K-10 da Fluka, fosfato de nióbio fornecido pela CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, e a zeólita beta da Zeolyst. Os demais reagentes utilizados (dioxana, anidrido acético, ácido acético e n-pentano) com grau de análise (PA), foram obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich ou Vetec.

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Tratamento dos catalisadores

Diferentes tipos de sólidos ácidos foram pesados em balão de fundo redondo de duas bocas de 50 mL de capacidade, de modo a manter o mesmo número de sítios ácidos entre eles (1,5 mmols). A ativação do catalisador foi realizada no próprio balão de reação, utilizando forno mufla com rampa de aquecimento de 10 °C/min, até atingir a temperatura de pré-tratamento de cada catalisador (Tabela 2). Depois de alcançada esta temperatura, a mesma foi mantida por 60 minutos. Este pré-tratamento foi utilizado para remover a água e impurezas adsorvidas no sólido ácido.

Tabela 2. Dados de temperatura de pré-tratamento, acidez e massa de catalisador utilizada.

Catalisadores	Temperatura (°C)	Acidez (mmol/g) ^a	Massa (g)
Fosfato de nióbio	90	0,34	4,41
Amberlyst- 15	120	4,70	0,32
Argila K-10	150	0,57	2,63
Zeólita Beta	300	1,40	1,07

^a Os valores de acidez tiveram como base o trabalho de Pinto, 2009.

Para manter o mesmo número de sítios ácidos em todas as reações, utilizou-se uma massa de catalisador correspondente a 1,5 mmol de sítios ácidos para cada reação, possibilitando, desta forma, a comparação da atividade catalítica dos materiais. A acidez dos catalisadores foi medida pela adsorção de n-butilamina, conforme procedimento relatado na literatura²⁸.

3.2.2. Reações com cetal

Após o pré-tratamento dos catalisadores e resfriamento a temperatura ambiente, adicionou-se 10 g de cetal e uma quantidade de anidrido acético ou ácido acético em diferentes proporções molares (Tabela 3), além de 1 µL de dioxana, utilizada como padrão interno.

Tabela 3. Razão molar de anidrido acético ou ácido acético em relação ao cetal.

Razão molar (Reagente/anidrido ou ácido acético)	Anidrido acético (mL)	Ácido acético (mL)
1:1	7,2	4,5
3:1	21,6	13,5

Adaptou-se ao balão um condensador de refluxo, mantendo-se a outra boca do balão fechada com septo de borracha para retirar alíquotas durante a reação, e introduziu-se uma barra de agitação magnética. Em seguida, colocou-se o balão em contato com o banho de óleo, a 24 °C ou 60 °C, durante 2 horas. Foram retiradas alíquotas em intervalos de 20 minutos, de modo a acompanhar a cinética da reação (Figura 5).



Figura 5. Esquema reacional.

Realizaram-se experimentos sem o pré-tratamento dos catalisadores, repetindo-se a metodologia descrita acima.

Foram realizadas reações em branco (ausência de catalisador) e também reações em maior escala utilizando um reator de aço inox de 2 litros.

3.2.3. Condições cromatográficas da análise dos derivados acetilados

Todas as alíquotas foram recolhidas por uma pipeta automática de 50 µL, adicionadas em pequenos frascos contendo 1 mL de pentano P.A. como solvente, filtradas logo em seguida e analisadas num espectrômetro de massas quadrupolar, modelo 5973 Network da Agilent, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, utilizando o modo SCAN. Este equipamento está acoplado a um cromatógrafo a gás modelo 6850 da Agilent.

As condições de análise utilizadas foram: coluna capilar 30 m x 320 µm HP-1, fase estacionária apolar com 0,25 µm de metil-silicone, hélio como gás de arraste e uma razão de divisão de fluxo de 100:1.

A temperatura do injetor e da interface do detector foi de 250 °C e a da fonte de 150 °C. A programação da temperatura da coluna foi 165- 185 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foram injetadas alíquotas de 1µL.

3.2.4. Separação dos produtos

Após 120 minutos de reação filtrou-se a solução a fim de retirar o catalisador do meio. Após a filtração destilou-se a solução utilizando uma aparelhagem de destilação acoplada a uma bomba de vácuo. A primeira fração a ser retirada continha o anidrido, a segunda fração retirada continha o cetal e a última fração continha o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-acetóxi juntamente com a triacetina.

Diversos solventes foram testados para separação dessas frações, como: água, etanol, metanol, acetona, diclorometano, acetato de etila, clorofórmio, heptano, tolueno e hexano a fim de separar o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-acetóxi da triacetina. No entanto, não se obteve êxito, pois todos formavam somente uma fase, com exceção do hexano que formou duas fases, mas ambas contendo a triacetina e o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-acetóxi.

Garcia e colaboradores¹⁷ estudaram a reação do cetel com anidrido acético com temperatura ambiente e 4 horas de reação. Após o término da reação dissolveu o produto em acetato de etila, lavou com solução saturada de NaHCO₃, água e salmoura e secou com MgSO₄ anidro, e por fim evaporou no rota-evaporador. Destilou a vácuo para retirar água e ácido acético residuais, formando uma mistura de triacetina e 2,2- dimetil, 1,3-dioxolana, 4- acetóxi. Utilizaram diferentes técnicas de destilação e cromatografia flash e também não tiveram sucesso na separação. Eles testaram, então, 5 % em volume da mistura do 2,2- dimetil, 1,3-dioxolana, 4- acetóxi com triacetina em B50 e B100 e observaram melhoras nos valores de viscosidade das misturas.

3.3. Planejamento Experimental

O planejamento fatorial fracionário é uma ferramenta estatística adequada para avaliar os efeitos das variáveis e as suas interações através de poucos experimentos. Este planejamento é empregado quando o número de variáveis é igual ou maior que 4 e possibilita obter as mesmas informações que os planejamentos fatoriais completos, porém com menor número de experimentos.

Um planejamento fatorial fracionário em dois níveis 2^{4-1} foi realizado para estudar o efeito de quatro fatores (tratamento térmico dos catalisadores, reagentes, razão molar e temperatura) sob quatro catalisadores, após 2 horas de reação, para as reações com cetel. A matriz do planejamento está representada na Tabela 4 e a matriz dos experimentos na Tabela 5.

Tabela 4. Matriz do planejamento.

Simbologia	Variáveis	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
X₁	Tratamento dos catalisadores	Sem tratamento térmico	Com tratamento térmico
X₂	Reagentes	Ácido acético	Anidrido acético
X₃	Razão molar	1:1	1:3
X₄	Temperatura	24 ° C	60 ° C

Tabela 5. Matriz dos experimentos.

Exp	X₁	X₂	X₃	X₄
1	Sem	Ácido	1:1	24 °C
2	Com	Ácido	1:1	60 °C
3	Sem	Anidrido	1:1	60 °C
4	Com	Anidrido	1:1	24 °C
5	Sem	Ácido	1:3	60 °C
6	Com	Ácido	1:3	24 °C
7	Sem	Anidrido	1:3	24 °C
8	Com	Anidrido	1:3	60 °C

4) Resultados e Discussões

Nas reações do cetal com anidrido e ácido acético utilizando todos os catalisadores testados houve a formação do produto esperado, o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-acetóxi m/z 174 nas diferentes proporções, conforme Figura 6.

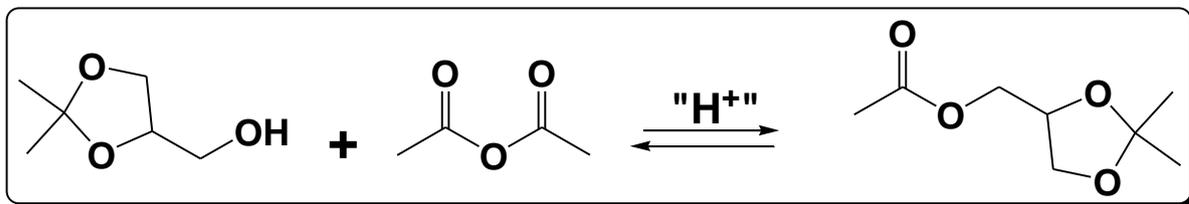


Figura 6: Reação do cetal com anidrido acético.

Houve ainda a formação de mono, di e triacetina, devido, provavelmente, à hidrólise do solketal que fornece glicerol, que pode ser acetilado pelo excesso de anidrido.

A Figura 7 mostra a título de ilustração um cromatograma de íons totais da reação de acetilação do solketal.

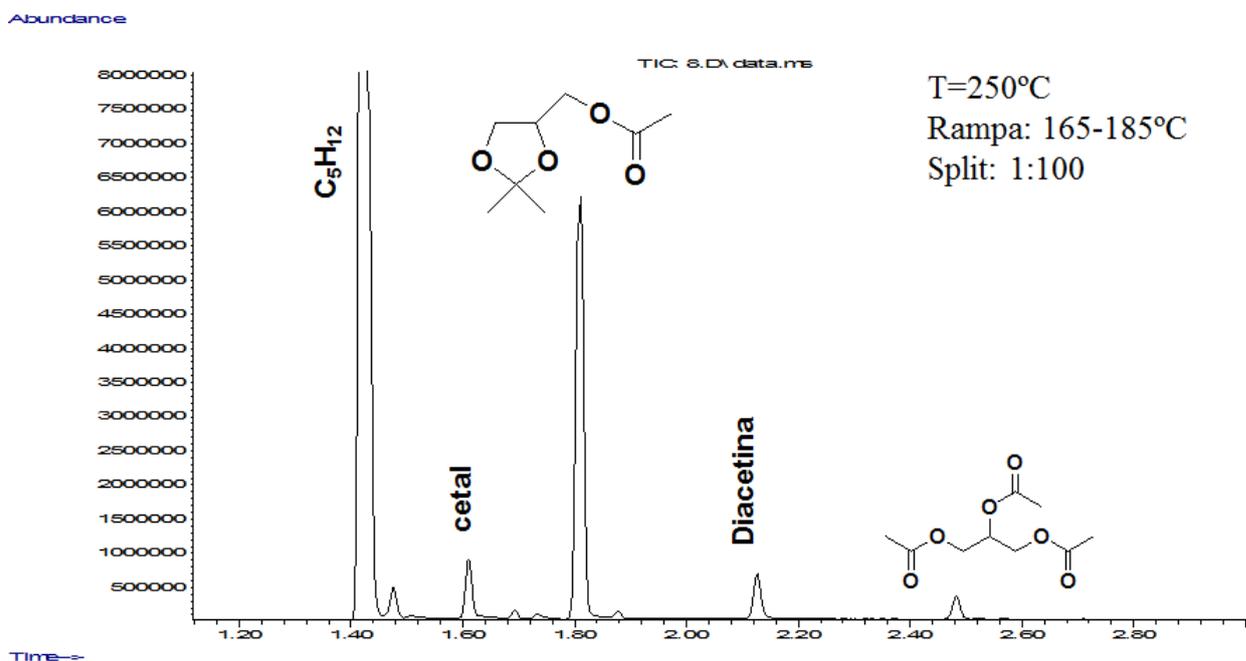


Figura 7: Cromatograma de íons totais da reação de acetilação do solketal.

Pode-se observar os picos m/z 43, 72, 101 e 159 como principais fragmentos no espectro de massas do cetali, conforme Figura 8.

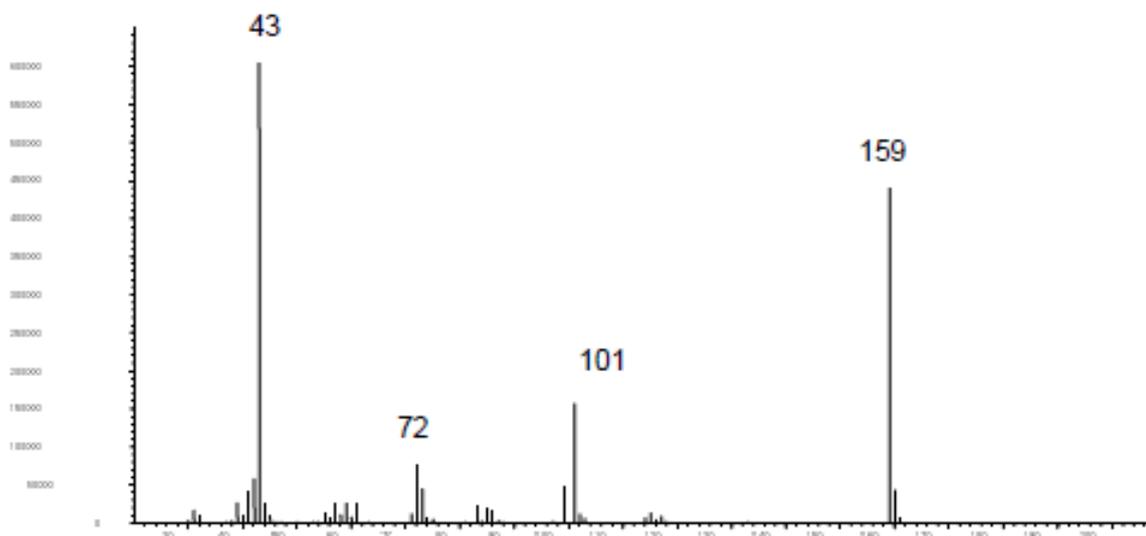


Figura 8: Espectro de massas 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana, 4- acetóxi.

Uma proposta de fragmentação, onde se verifica a formação de fragmentos típicos com grupos funcionais derivados de cetais, é mostrada na Figura 9.

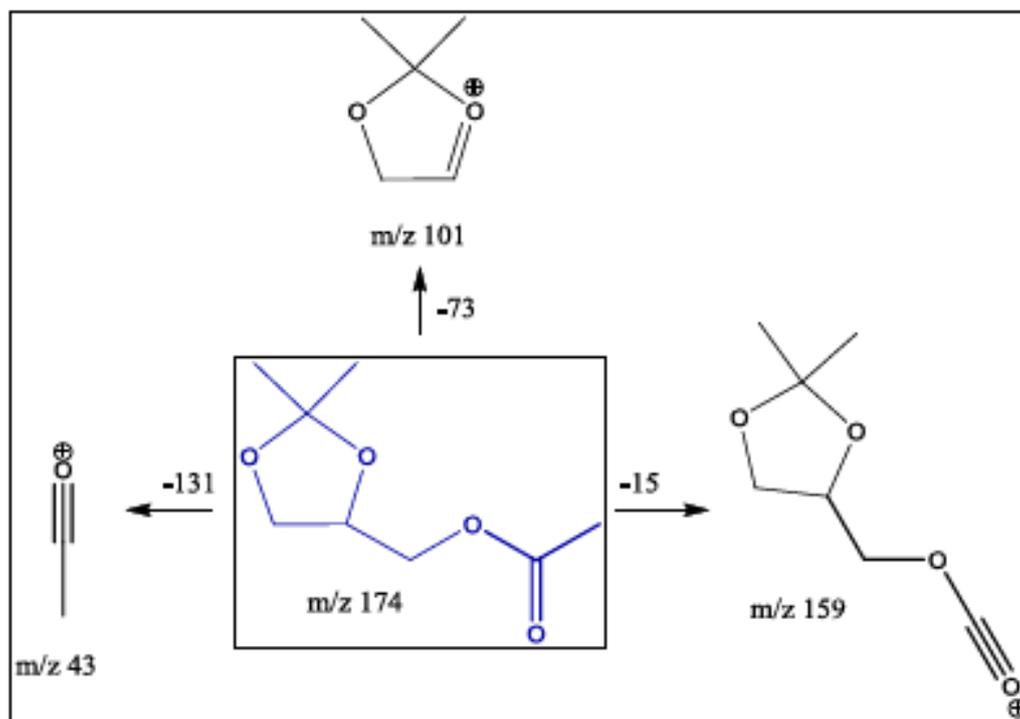


Figura 9: Proposta para a fragmentação da molécula 2,2- dimetil, 1,3-dioxolana, 4- acetóxi.

A reação não ocorre na ausência de catalisador ácido, nas condições empregadas no estudo, não havendo evidência de formação do produto desejado.

4.1. Planejamento Experimental

As Tabelas 6 a 9 mostram os resultados do planejamento experimental para a amberlyst-15, argila K-10, fosfato de nióbio e zeólita Beta, respectivamente após 120 minutos de reação.

As Figuras 10 a 13 representam o gráfico de Pareto calculado pelo software comercial *Statistica* 6.0 para a amberlyst-15, argila K-10, fosfato de nióbio e zeólita beta, após 120 minutos de reação.

Através dos resultados representados nas Tabelas 9 a 12 e utilizando-se o software comercial *Statistica* 6.0, foi possível calcular os efeitos principais para as reações de acetilação, utilizando a resina amberlyst-15, argila K-10, fosfato de nióbio e zeólita beta.

O *Statistica* calcula automaticamente o tipo de planejamento, que nesse caso, apresentou resolução IV, onde nenhum efeito principal é confundido com outros efeitos principais ou qualquer outro efeito de interação de segunda ordem, porém interações de segunda são confundidas entre si. Isso quer dizer que todos os efeitos não podem ser calculados, havendo uma superposição entre eles.

Para análise dos resultados de conversão, observou-se que o efeito principal X2 (reagente) é o mais significativo, mostrando que os melhores resultados de conversão são aqueles que utilizam o anidrido acético como reagente. O efeito X1 (tratamento térmico) é de interesse secundário, logo pode ser considerado inerte nas condições estudadas, o que pode ser confirmado através da tabela de Anova (Anexo). O modelo proposto consegue

explicar praticamente 100 % da variância (R^2) com os catalisadores estudados para as reações com cetil.

Tabela 6: Matriz de resultados para resina **amberlyst-15**.

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Conversão	Seletividade
1	Sem	Ácido	1:1	24°C	9	96
2	Com	Ácido	1:1	60°C	60	99
3	Sem	Anidrido	1:1	60°C	90	83
4	Com	Anidrido	1:1	24°C	90	91
5	Sem	Ácido	1:3	60°C	64	98
6	Com	Ácido	1:3	24°C	16	97
7	Sem	Anidrido	1:3	24°C	99	89
8	Com	Anidrido	1:3	60°C	99	6

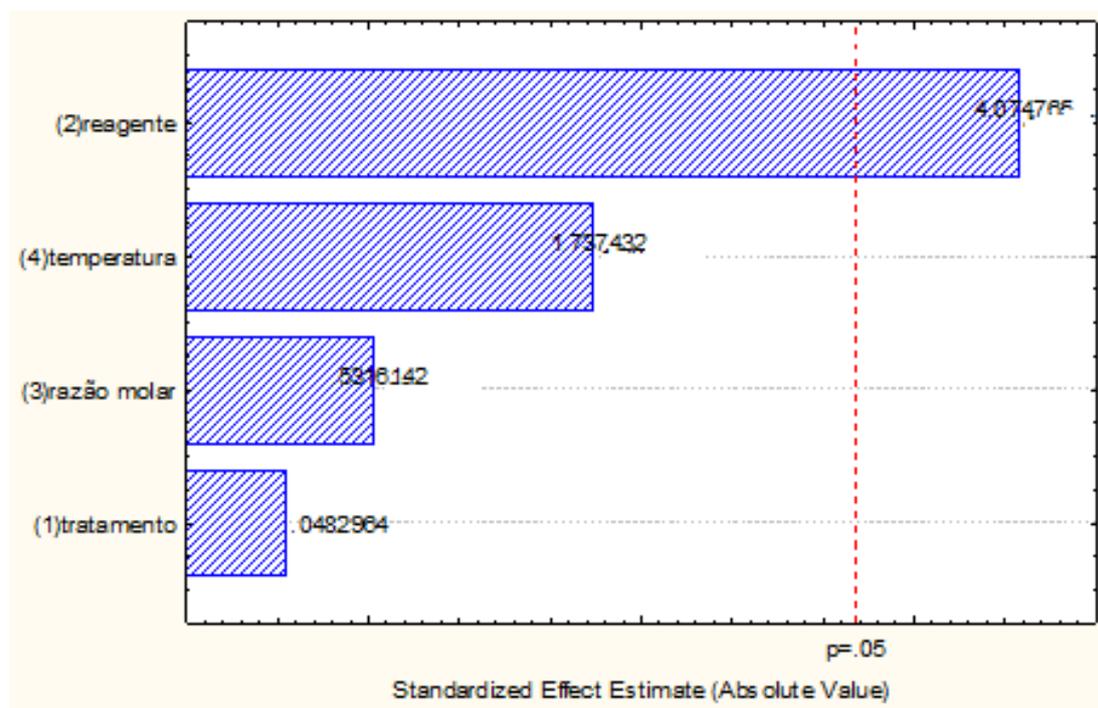


Figura 10: Gráfico de Pareto para conversão da resina **amberlyst-15**.

Tabela 7: Matriz de resultados para argila k-10.

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Conversão	Seletividade
1	Sem	Ácido	1:1	24°C	2	87
2	Com	Ácido	1:1	60°C	17	100
3	Sem	Anidrido	1:1	60°C	100	85
4	Com	Anidrido	1:1	24°C	93	91
5	Sem	Ácido	1:3	60°C	12	99
6	Com	Ácido	1:3	24°C	5	73
7	Sem	Anidrido	1:3	24°C	100	72
8	Com	Anidrido	1:3	60°C	100	74

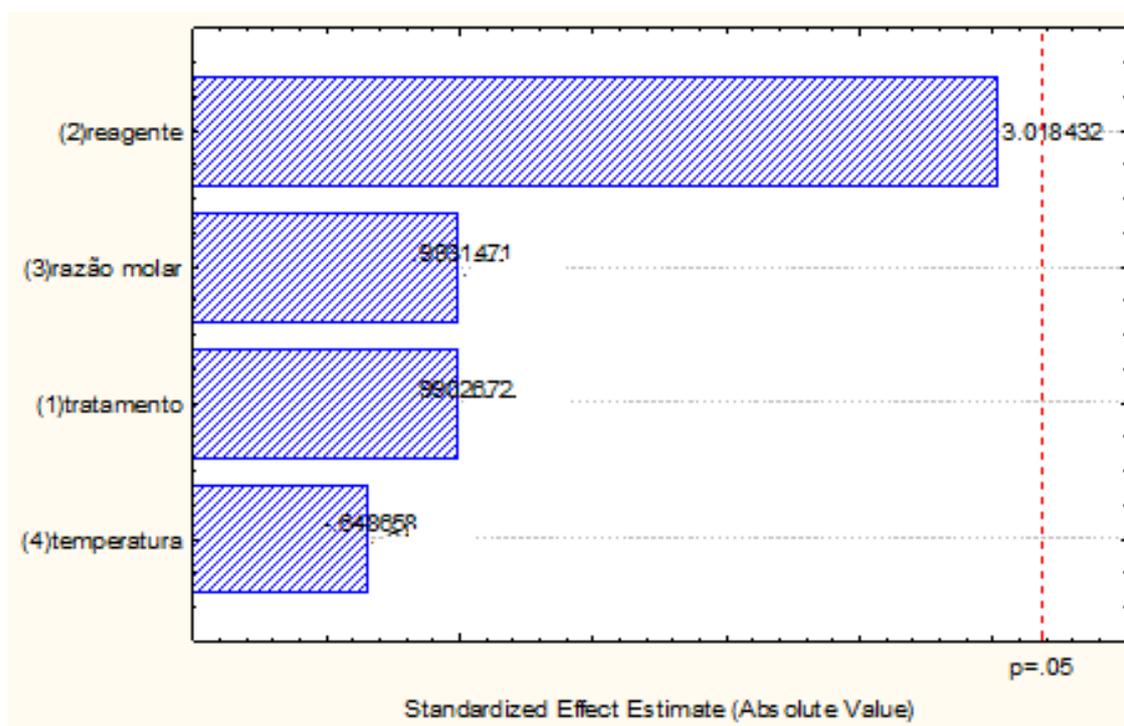


Figura 11: Gráfico de Pareto para conversão da argila K-10.

Tabela 8: Matriz de resultados para **fosfato de nióbio**.

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Conversão	Seletividade
1	Sem	Ácido	1:1	24°C	14	70
2	Com	Ácido	1:1	60°C	25	41
3	Sem	Anidrido	1:1	60°C	80	96
4	Com	Anidrido	1:1	24°C	41	97
5	Sem	Ácido	1:3	60°C	30	97
6	Com	Ácido	1:3	24°C	3	95
7	Sem	Anidrido	1:3	24°C	84	97
8	Com	Anidrido	1:3	60°C	100	84

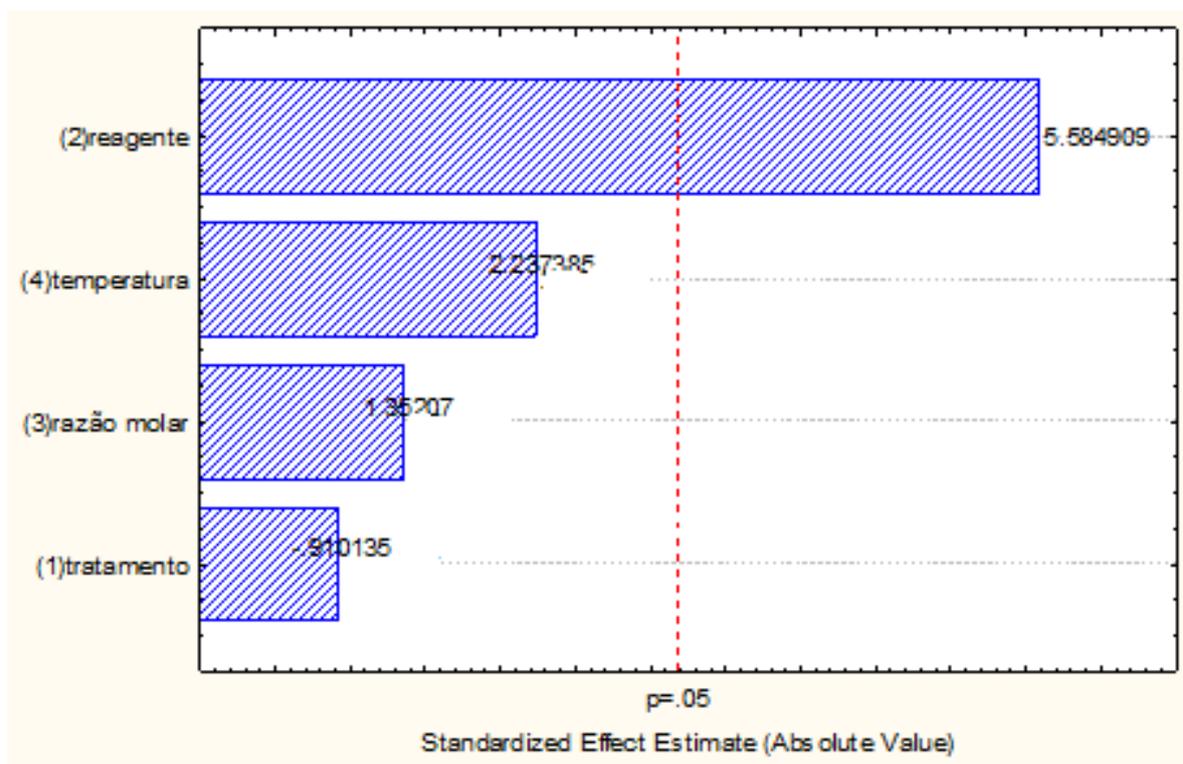
Figura 12: Gráfico de Pareto para conversão do **fosfato de nióbio**.

Tabela 9: Matriz de resultados para zeólita beta.

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Conversão	Seletividade
1	Sem	Ácido	1:1	24°C	2	98
2	Com	Ácido	1:1	60°C	35	99
3	Sem	Anidrido	1:1	60°C	92	88
4	Com	Anidrido	1:1	24°C	95	86
5	Sem	Ácido	1:3	60°C	39	99
6	Com	Ácido	1:3	24°C	3	90
7	Sem	Anidrido	1:3	24°C	100	69
8	Com	Anidrido	1:3	60°C	100	66

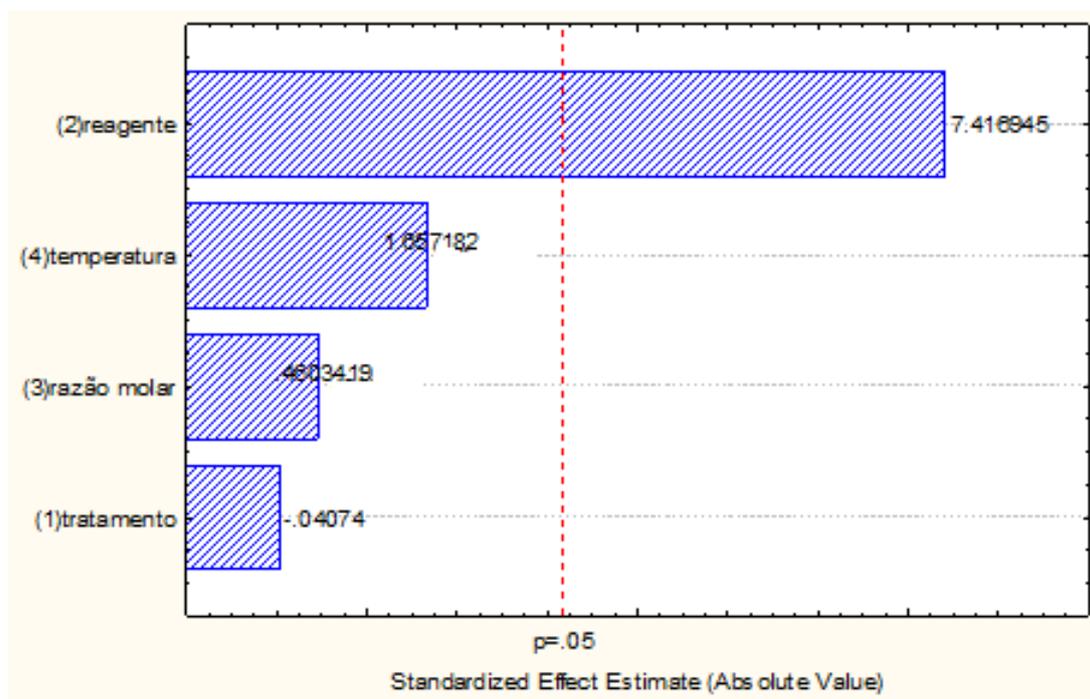


Figura 13: Gráfico de Pareto para conversão da zeólita beta.

As respostas para seletividade seguiram a mesma tendência da conversão, onde o único fator significativo foi o tipo de reagente, que no nível alto é o anidrido acético.

4.2. Reações com anidrido acético

Os resultados catalíticos são mostrados em termos de conversão do solketal ou em termos de seletividade dos derivados cetais. Os cálculos de conversão do solketal foram baseados na quantificação cromatográfica dos produtos.

A reação do solketal com o anidrido acético fornece bons rendimentos e seletividade ao produto sem a necessidade de excesso de reagentes. Reações com mais de 2 horas não apresentaram diferenças significativas em termos de conversão.

A reação em larga escala apresentou a mesma tendência dos realizados em bancada.

As Figuras 14 a 17 representam os resultados de conversão e seletividade para os catalisadores testados, a resina amberlyst-15, a argila K-10, o fosfato de nióbio e a zeólita beta, com tratamento térmico dos catalisadores, razão molar 1:1, anidrido acético, a 60 ° C.

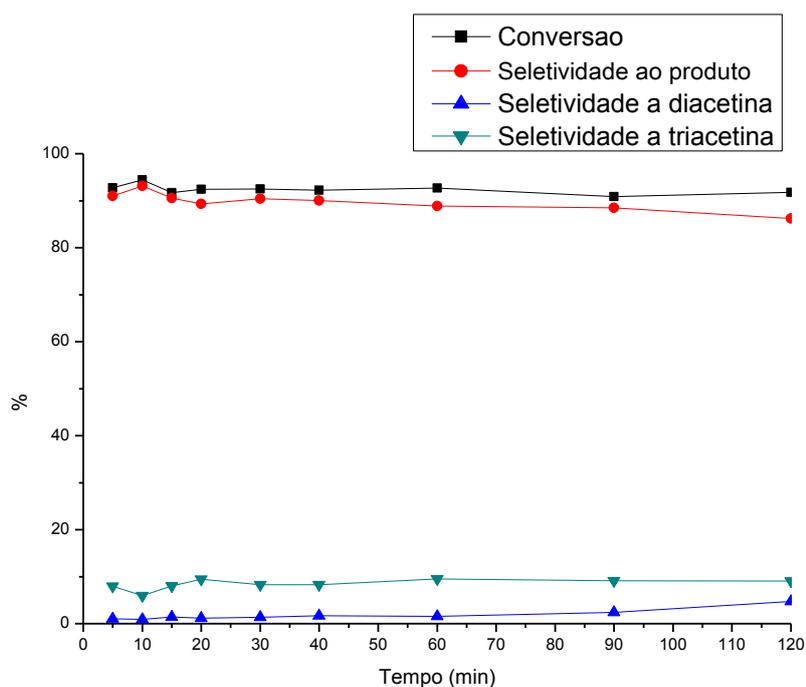


Figura 14: Cinética da acetilação do 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana-4-metanol com anidrido acético a 1:1, catalisada pela resina **amberlyst-15** a temperatura de 60°C, com o tratamento térmico do catalisador.

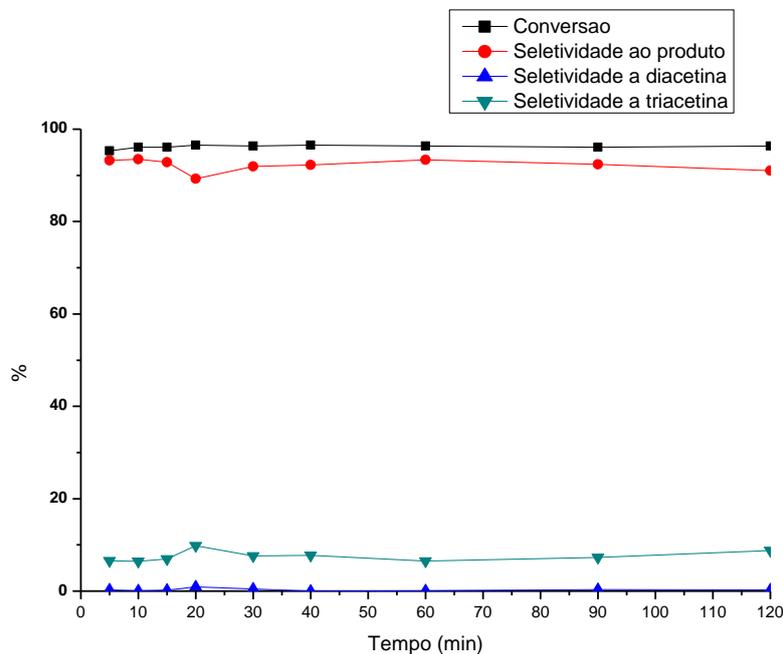


Figura 15: Cinética da acetilação do 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana-4-metanol com anidrido acético a 1:1, catalisada pela **argila K-10** a temperatura de 60°C, com o tratamento térmico do catalisador.

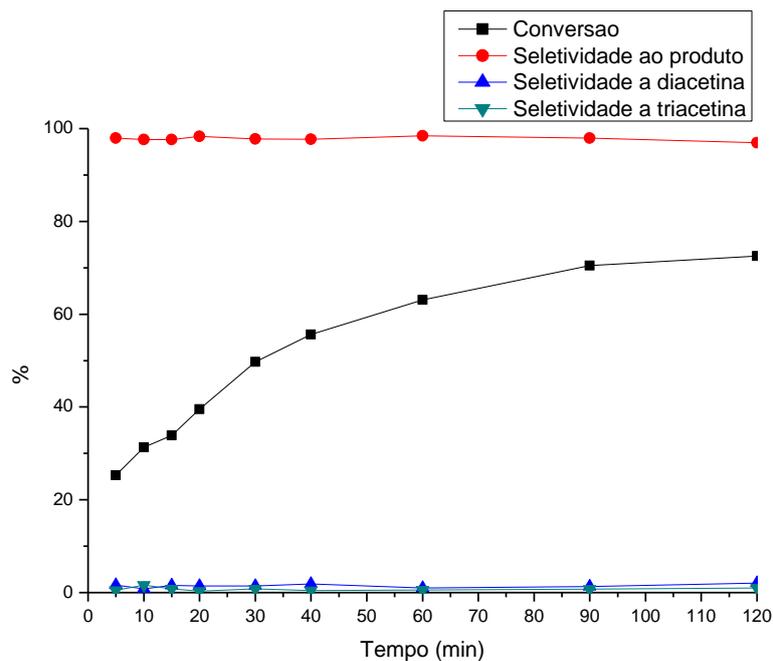


Figura 16: Cinética da acetilação do 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana-4-metanol com anidrido acético a 1:1, catalisada pelo **fosfato de nióbio** a temperatura de 60°C, com o tratamento térmico do catalisador.

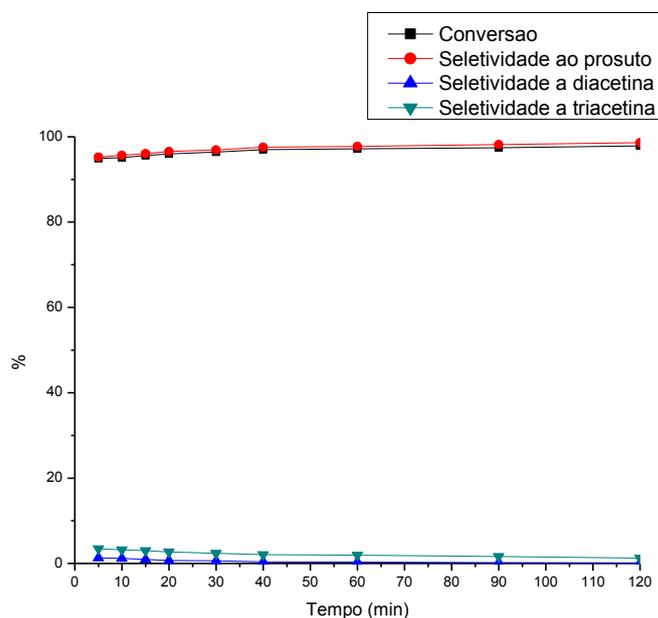


Figura 17: Cinética da acetilação do 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana-4-metanol com anidrido acético a 1:1, catalisada pela **zeólita beta** a temperatura de 60°C, com o tratamento térmico do catalisador.

Neste trabalho a água não foi retirada do meio reacional e como as reações são reversíveis, a presença de água pode deslocar o equilíbrio, alterando o rendimento da reação.

No caso da zeólita, quanto maior a razão molar Si/Al, maior a hidrofobicidade, favorecendo a expulsão das moléculas de água e preservando sua acidez. A razão Si/Al na zeólita beta é alta, logo, é possível que a água não tenha desativado seus sítios ácidos, preservando a eficiência do catalisador, conseqüentemente, contribuindo para uma maior seletividade ao produto.

A argila K-10 apresentou a melhor conversão e seletividade simultaneamente dentre os catalisadores testados. Isso pode estar relacionado com a capacidade da sua estrutura adsorver água, provavelmente impedindo a desativação desse catalisador. A resina amberlyst-15 também apresentou altos valores de conversão e seletividade e é o catalisador mais ácido dentre os

testados. O fosfato de nióbio mostrou menores valores de conversão, provavelmente por apresentar a menor acidez dentre os catalisadores testados.

Observou-se que em 5 minutos de reação, a seletividade ao produto estava próxima a 100 % com todos os catalisadores testados, sugerindo a formação do produto.

Houve formação do produto principal com e sem pré-tratamento dos catalisadores, não apresentando grandes variações na conversão e seletividade. Isso mostra que possíveis impurezas adsorvidas e/ou água presentes no catalisador não afetaram significativamente a reação.

Houve a formação do produto principal a temperatura ambiente com consideráveis valores de seletividade e conversão com todos os catalisadores testados, sendo a argila k-10 o melhor catalisador com 100 % de conversão em 5 minutos de reação e o fosfato de nióbio a melhor seletividade, com 97 %. A zeólita beta apresentou menor seletividade dentre os catalisadores testados com 69 % e o fosfato de nióbio a menor conversão, 41 %, nas condições 1:3, sem o tratamento do catalisador.

A Tabela 10 apresenta os valores de seletividade a triacetina na reação do solketal com anidrido acético na razão molar 1:3, a 60 °C e tratamento térmico dos catalisadores. Observa-se a formação da triacetina com todos os catalisadores a partir de 5 minutos de reação. À medida que a reação ocorre a seletividade a triacetina chega a 92 % com a resina amberlyst-15, diminuindo assim a seletividade ao produto. A formação deste composto ainda não é clara, mas uma possibilidade é que a hidrólise do solketal fornece glicerol, que pode então ser acetilado pelo excesso de anidrido. Nosso grupo de pesquisa mostrou que a triacetina é formada em alto rendimento pela reação do glicerol com anidrido acético²⁶.

Tabela 10. Seletividade a triacetina na reação do solketal com anidrido acético, com tratamento térmico, na razão 1:3 e a 60 °C.

Tempo (min)	Amberlyst-15	Beta	Fosfato	K-10
5	19	23	2	19
120	92	31	13	25

A Tabela 11 mostra a seletividade a triacetina na reação do solketal com anidrido acético na razão molar 1:3, sem o tratamento térmico dos catalisadores e a temperatura ambiente. Novamente, observa-se a formação da triacetina com apenas 5 minutos de reação, chegando a aproximadamente 28 % com a argila K-10 em 120 minutos, sendo este o melhor catalisador. Os valores não apresentam significativas variações ao decorrer da reação.

Tabela 11. Seletividade a triacetina na reação do solketal com anidrido acético, sem tratamento térmico, na razão molar 1:3 e a temperatura ambiente.

Tempo (min)	Amberlyst-15	Beta	Fosfato	K-10
5	9	23	1	27
120	11	27	2	28

Os demais valores de seletividade a triacetina não foram significativos, com resultados inferiores a 1%.

A Figura 18 mostra uma proposta de mecanismo para a formação do 2,2- dimetil, 1,3-dioxolana, 4- acetóxi. A primeira etapa é a protonação da carbonila através da transferência de um próton do catalisador, seguida do ataque nucleofílico do solketal. Perde-se, então, uma molécula de ácido acético e forma-se o 2,2- dimetil, 1,3-dioxolana, 4- acetóxi, com regeneração do catalisador.

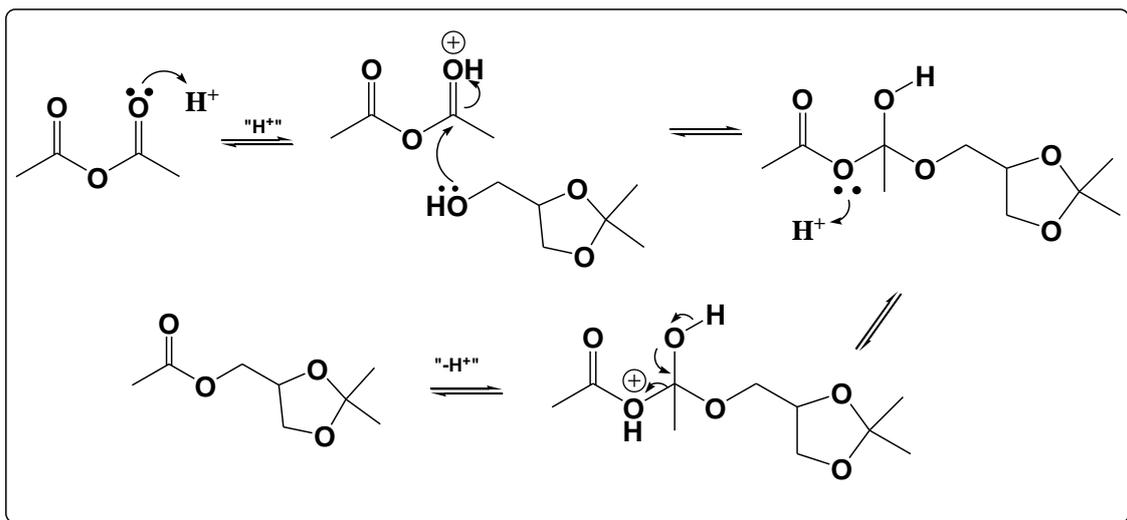


Figura 18: Proposta de mecanismo para obtenção do 2,2- dimetil, 1,3-dioxolana, 4- acetóxi.

4.3. Reações com ácido acético

As reações do solketal com ácido acético apresentam baixas conversões devido à alta porcentagem de cetal que não foi convertido no produto esperado. Observaram-se boas seletividades ao produto com todos os catalisadores, sendo a melhor seletividade na reação da argila K-10, com tratamento térmico, numa razão 1:1 e a temperatura de 60 °C, apresentando 96 % em 5 minutos de reação, chegando a praticamente 100 % com 120 minutos de reação, como pode ser observado na Figura 19.

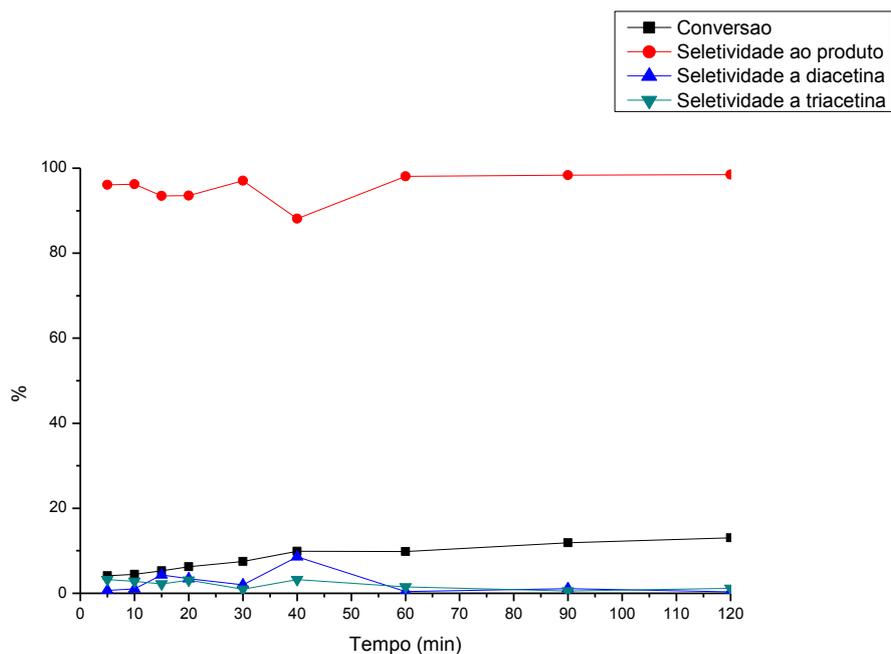


Figura 19: Cinética da acetilação do 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana-4-metanol com ácido acético a 1:1, catalisada pela **argila K-10** a temperatura de 60 °C, com o tratamento térmico do catalisador.

A Tabela 12 mostra a seletividade à triacetina na reação do solketal com ácido acético na proporção 1:1, sem tratamento térmico e a temperatura ambiente. Nesse caso, a seletividade, com todos os catalisadores testados, apresenta-se alta no início da reação e vai diminuindo com o passar do tempo. O fosfato de nióbio apresentou melhor seletividade à triacetina dentre os catalisadores testados.

Tabela 12. Seletividade a triacetina na reação do solketal com ácido acético, sem tratamento térmico, 1:1 e a temperatura ambiente.

Tempo (min)	Amberlyst-15	Beta	Fosfato	K-10
5	10	5	34	16
120	2	1	27	3

5) Conclusões

A acetilação do solketal com anidrido e ácido acético catalisada por sólidos ácidos mostrou-se eficiente, uma vez que se tem como produto o 2,2-dimetil, 1,3- dioxolana, 4- acetóxi com conversões e seletividade elevadas, utilizando curto tempo de reação além de proporções molares estequiométricas dos reagentes. Foi comprovada a eficiência dos catalisadores, o que torna a produção desses compostos via catálise heterogênea de grande interesse para a indústria, já que esses sólidos ácidos podem ser regenerados e reutilizados. Não foi observada formação de produtos sem o uso de catalisador.

Os resultados mostraram altos valores de conversão e seletividade aos produtos sem necessidade de excesso de reagentes e tratamento térmico dos catalisadores, além do uso de temperatura ambiente. Isso significa uma redução significativa dos preços totais de produção.

Argila K-10, resina amberlyst-15 e zeólita beta foram os catalisadores mais ativos em termos de conversão e seletividade; em 5 minutos de reação seus valores foram superiores a 90 %.

Através do planejamento fatorial fracionário foi possível concluir que para os resultados de conversão o único fator significativo para as reações estudadas foi o tipo de reagente, sendo o mais importante o anidrido acético. Os resultados de seletividade seguiram a mesma tendência da conversão, apresentando como único fator significativo o tipo de reagente.

Dessa forma, o estudo realizado mostrou-se eficiente para a produção de derivados oxigenados, que vem sendo testados como aditivos em combustíveis, como diesel e biodiesel. Logo, podem atuar auxiliando no escoamento da glicerina excedente e na consolidação do uso do biodiesel como fonte de energia.

6) Referências Bibliográficas

1. Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L., Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova*, 2009, 32,3, 639-648.
2. Ribeiro, N. M.; Pinto, A. C.; Quintella, C. M.; da Rocha, G. O.; Teixeira, L. S. G.; Guarieiro, L. L. N.; Rangel, C. M.; Veloso, M. C. C.; Rezende, M.J.C. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review. *Energy Fuels*, 2007, 21, 2433–45.
3. Definição de biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br> (Lei nº 9478, de 06/08/1997), acessado em junho de 2011.
4. Definição de biodiesel, Disponível em: <http://www.anp.gov.br> (Resolução ANP n. 14. 11 de maio de 2012) acessado em junho de 2012.
5. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/> acessado em maio de 2012.
6. Ferreira, P.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over sílica-included heteropolyacids. *Appl. Catal. B*, 2010, 98, 94-99.
7. Suarez, P.A.Z.; Santos, A.L.F.; Rodrigues, J.P.; Alves, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova*, 2009, 32,3, 768-775.
8. Gama, P.E.; Gil, R.A.S. S; Lachter, E.R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. *Quim. Nova*, 2010, 33,9, 1859-1862.
9. Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; Lima, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quim. Nova*, 2011, 34, 2, 306-319.
10. Milli, B. B.; Gripa, D. C.; Simonelli, G.; *Enciclopédia Biosfera*, 2011, 7,12, 1-9.
11. Royon, D.; L S.; G, E. E. Ketalization of glycerol to acetal in supercritical acetone. *J of Supercritical Fluids*, 2011, 58, 88-92.
12. Zheng, Y.; Chen, X. e Shen Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chem. Rev.*, 2008, 108, 12, 5253–5277, (Adaptado).

13. Rahmat, N.; Abdullah, A.Z, Mohamed, A.R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2010, 14, 987–1000.
14. Chen H, Wang J, Shuai S, Chen W. Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine. *Fuel* 2008;87:3462–8.
15. Mota, C.J.A.; da Silva, C.X.A.; Rosenbach, N.; Costa, J.; da Silva, F.; Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/ acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy Fuels*, 2010, 24, 2733–6.
16. Silva, P.H.R.; Gonçalves, V.L.C.; Mota, C.J.A.; Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. *Bioresour Technol*, 2010, 101, 6225–9.
17. Liao, X.; Zhu, Y.; Wang, S. G.; Chen, H.; Li, Y. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: esterification and acetylation. *Fuel Proc Technol*, 2009, 90, 988-993.
18. Garcia, E.; Laca, M.; Pérez, E.; Guarrido, A.; Peinado, J. New class of acetal derived from glicerina as a biodiesel fuel component. *Energy & Fuels*, 2008, 22, 4274-4280.
19. Mota, C. J. A; da Silva C. X. A. e Gonçalves V. L. C. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. *Green Chem.* 2009, 11, 38-41.
20. Mark A. Harmer; Qun Sun. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Appl. Catal. A*, 2001, 221, 45-62.
21. Pinto, B. P. Reações de eterificação do glicerol com alcoóis catalisadas por sólidos ácidos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro; 2009.
22. Aggarwal, G.; Park, S. J.; Smid, I. Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding. *Int. J. Refract. Metals and Hard Mat.*, 2006, 24, 253.
23. Tanabe, K. Application of niobium oxides as catalysts. *Catal. Today*, 1990, 8, 1-11.
24. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; Wiley: Nova York, 1974.
25. Corma, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.* 1995, 95, 559.

26. Silva, C. X. A. Estudo da influência de impurezas na glicerina frente a reação de cetificação. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, 2010.
27. Silva, L. N.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride; *Catal. Commun.*, 2010, 11, 1036-1039.
28. Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A., Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catal. Today*, 2008, 133-135, 673-677.

7) Anexos

Tabela 13: Anova para resultados com resina amberlyst-15.

ANOVA; Var.: conversão; R-sqr=.99997; (MODELO) 2**(3-0) design; MS Residual=.3486125 DV: conversão					
	SS	df	MS	F	p
(1) reagente	11554.28	1	11554.28	33143.62	0.003497
(2) razão molar	44.51	1	44.51	127.68	0.056195
(3) temperatura	576.81	1	576.81	1654.59	0.015648
1 by 2	12.28	1	12.28	35.21	0.106282
1 by 3	615.13	1	615.13	1764.50	0.015153
2 by 3	2.70	1	2.70	7.75	0.219503
Error	0.35	1	0.35		
Total SS	12806.06	7			

Tabela 14: Anova para resultados com argila K-10.

ANOVA; Var.: conversão; R-sqr=.93236; Adj.:.52655 (MODELO) 2**(3-0) design; MS Residual=999.045 DV: conversão					
	SS	df	MS	F	p
(1) reagente	9282.03	1	9282.031	9.290904	0.201814
(2) razão molar	1004.86	1	1004.864	1.005825	0.499076
(3) temperatura	428.66	1	428.659	0.429069	0.630821
1 by 2	1091.85	1	1091.846	1.092890	0.485868
1 by 3	1310.72	1	1310.720	1.311973	0.456916
2 by 3	653.77	1	653.773	0.654398	0.566988
Error	999.05	1	999.045		
Total SS	14770.94	7			

Tabela 15: Anova para resultados com fosfato de nióbio.

ANOVA; Var.: conversão; R-sqr=.98021; Adj.:.86146 (MODELO) 2**(3-0) design; MS Residual=178.3216 DV: conversão					
	SS	df	MS	F	p
(1) reagente	6714.66	1	6714.667	37.65481	0.102842
(2) razão molar	393.542	1	393.542	2.20692	0.377180
(3) temperatura	1077.64	1	1077.640	6.04324	0.245953
1 by 2	605.346	1	605.346	3.39469	0.316566
1 by 3	33.008	1	33.008	0.18510	0.741343
2 by 3	7.469	1	7.469	0.04189	0.871484
Error	178.322	1	178.322		
Total SS	9009.99	7			

Tabela 16: Anova para resultados com zeólita beta.

ANOVA; Var.: conversão; R-sqr=.99997; Adj.:99981 (MODELO) 2**(3-0) design; MS Residual=.3486125 DV: conversão					
	SS	df	MS	F	p
(1)reagente	11554.28	1	11554.28	33143.62	0.003497
(2)razão molar	44.51	1	44.51	127.68	0.056195
(3)temperatura	576.81	1	576.81	1654.59	0.015648
1 by 2	12.28	1	12.28	35.21	0.106282
1 by 3	615.13	1	615.13	1764.50	0.015153
2 by 3	2.70	1	2.70	7.75	0.219503
Error	0.35	1	0.35		
Total SS	12806.06	7			

Onde:

SS: Média quadrática

Df: Grau de liberdade

MS: Média quadrática

F: Teste F