



SÍNTESE DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS APARTIR DO GLICEROL

ELIANE RAMOS SPENCER

PATRÍCIA OLIVEIRA DA SILVA

Projeto de Final de Curso

Orientador

Donato Alexandre Gomes Aranda

Junho de 2009

Síntese de Combustíveis Líquidos a partir do Glicerol

Eliane Ramos Spencer
Patrícia Oliveira da Silva

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Nelson Furtado D.Sc.

Gisel Chenard Díaz M.Sc

Angel Arceo M.Sc

Orientado por:

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Junho de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Spencer, Eliane Ramos; Silva, Patrícia Oliveira da.

Síntese de Combustíveis Líquidos apartir do Glicerol/ Eliane Ramos Spencer;
Patrícia Oliveira da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

Projeto – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda.

AGRADECIMENTOS

À DEUS,

Por nos ter dado o dom da vida, saúde, e perseverança para lutarmos pelos nossos objetivos.

ÀS NOSSAS FAMÍLIAS,

Nosso porto seguro, onde sempre encontramos carinho, compreensão e apoio incondicional que nos fizeram chegar até aqui.

AO PROFESSOR DONATO ARANDA,

Grande mestre, orientador e amigo, pelo enorme apoio, não apenas nesse projeto, mas sim em todo período acadêmico.

AO LABORATORIO GREENTEC

Agradecimentos especiais ao Alex, Carla, Cristiane, Gisel e Reinaldo pelo suporte técnico e orientações no laboratório.

AOS NOSSOS AMIGOS,

Que nos apoiaram e compreenderam nossas ausências.

À ESCOLA DE QUÍMICA,

Por todo o suporte e aprendizado profissional e pessoal adquiridos.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

SÍNTESE DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS APARTIR DO GLICEROL

Eliane Ramos Spencer
Patrícia Oliveira da Silva

Junho de 2009

Orientador: Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, Dsc.

Resumo

Através da Lei 11.097 o uso do biodiesel no Brasil passou a ser obrigatório. Atualmente, todo diesel possui 3% de biodiesel. Isso significa aproximadamente 1,4 bilhão de litros de biodiesel consumidos por ano, ou mais de 140.000 toneladas/ano de glicerina. Esse volume é muito maior do que a glicerina utilizada normalmente para indústrias de cosméticos e alimentos. Uma aplicação da glicerina na indústria de combustíveis representaria um mercado muito maior, apto para absorver esse volume. Este projeto tem o objetivo de investigar a possibilidade de sintetizar combustíveis líquidos a partir da glicerina. Para isso, foram feitas reações de pirólise onde se utilizou glicerina purificada e diferentes catalisadores. Estas reações foram conduzidas em um reator batelada, sob as seguintes condições: temperatura 300°C, tempo de reação de 1 hora, agitação de 300 a 350 RPM e 10 % de catalisador. Foram coletadas alíquotas durante e no término da reação. Estas amostras foram analisadas pelo método da cromatografia gasosa e espectrometria de massas, a fim de conhecer os produtos formados. Em seguida calculou-se o percentual de oxigênio e o calor de combustão de alguns produtos. Os catalisadores utilizados foram caracterizados através da análise de fluorescência de raios-X e difração de raios-X. Os catalisadores que apresentaram melhores resultados foram Al_2O_3 (contendo sódio e potássio) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, do tipo hidrotálcita pois forneceram produtos com o percentual de oxigênio menor na molécula apresentando maior poder calorífico.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução.....	11
1.1. Objetivo e motivação.....	13
1.2. Organização do estudo.....	13
Capitulo 2 -Revisão bibliografica.....	15
2.1. Biodiesel.....	15
2.1.1. Definição de biodiesel.....	15
2.1.2. Processos de produção de biodiesel.....	16
2.2. Glicerol.....	19
2.2.1. História.....	21
2.2.2. Aplicações.....	21
2.2.3. Mercado.....	24
2.2.4. Produção de glicerina como subproduto da reação de síntese do biodiesel	32
2.3. Reações.....	33
3.3.1. Pirólise.....	33
3.3.2. Reação de adição de Michael.....	35
2.4. Catalisadores.....	36
2.4.1. História.....	36
2.4.2. Tipos de catalisadores.....	36
2.4.3. Catalisador.....	37
2.4.4. Catalisadores utilizados.....	38
2.4.5. Hidrotalcita.....	38
2.4.6. Zeólitas.....	39
2.4.7. Caracterizações físico-químicas.....	41
2.4.7.1. Fluorescência de raio -X.....	41
2.4.7.2. Difração de raio- X.....	42
2.5. Reator batelada.....	43
2.6. Cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GCMS).....	45
2.7. Combustíveis líquidos e seu poder calorífico.....	47

Capitulo 3 - Materiais e Métodos.....	50
3.1. Caracterização físico-química dos catalisadores.....	50
3.1.1. Fluorescência de raio -X.....	50
3.1.2 Difração de raio- X.....	50
3.2. Síntese de combustíveis líquidos.....	51
3.3. Reação de conversão de glicerol.....	52
3.4. Análise dos resultados por GCMS.....	53
Capitulo 4 - Resultados e Discussões.....	54
4.1. Fluorescência de raio-X.....	54
4.2. Difração de raio-X.....	56
4.3. Cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GCMS).....	60
4.4. Cálculo do calor de combustão.....	65
4.4.1. Cálculo do calor de combustão de hidrocarbonetos.....	66
4.4.2. Cálculo do calor de combustão de compostos oxigenados.....	67
4.5 Discussões	68
Capitulo 5 - Conclusão e Sugestões.....	69
5.1. Conclusões.....	69
5.2. Sugestões.....	70
Capitulo 6 - Referências Bibliográficas.....	71
Anexos.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:Produção industrial de biodiesel utilizando processo de transesterificação, partindo de uma matéria prima graxa.....	16
Figura 2:Tecnologias referentes a síntese do biodiesel.....	18
Figura 3: Molécula de glicerol.....	20
Figura 4: Reação de transesterificação.....	31
Figura 5: Reator Batelada.....	45
Figura 6: Exemplificação do Resultado obtido via GCMS.....	47
Figura 7: Mecanismo proposto da transformação de glicerol.....	51
Figura 8: Cromatograma do catalisador 4 obtido via GCMS.....	60
Figura 9: Cromatograma do catalisador 4 (faixa 0 a 5).....	60
Figura 10: Cromatograma do catalisador 4 (faixa 5 a 7).....	60
Figura 11: Cromatograma do catalisador 6 obtido via GCMS.....	61
Figura12: Cromatograma do catalisador 6 (faixa 5 a 7).....	61
Figura13: Cromatograma do catalisador 6 (faixa 5 a 7).....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Dados de importação da glicerina.....	26
Tabela 2: Dados de Exportação da glicerina	29
Tabela 3: Catalisadores utilizados nas reações.....	38
Tabela 4:Características dos poros de algumas peneiras moléculares.....	41
Tabela 5:Classificação de combustíveis.....	47
Tabela 6:Poder calorífico superior e inferior de alguns combustíveis.....	49
Tabela 7: Resultados da fluorescência de raio X dos catalisadores 1,2 e 3.....	54
Tabela 8: Resultados da fluorescência de raio X dos catalisadores 4, 5 e 6.....	54
Tabela 9: Resultados da fluorescência de raio X dos catalisadores 7, 8 ,e 9.....	55
Tabela 10: Resultados da fluorescência de raio X dos catalisadores 10 e 11.....	55
Tabela 11:Caracterização dos catalisadores através da difração de raio- X.....	60
Tabela 12:Resultados de GCMS e percentual de oxigênio do catalisador 4.....	63
Tabela 13: Resultados de GCMS e o percentual de oxigênio do catalisador 4.....	64
Tabela 14: Resultados de GCMS e o percentual de oxigênio do catalisador 6.....	64
Tabela 15: Resultados de GCMS e o percentual de oxigênio do catalisador 6.....	65

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico1: Dados de importação da Glicerina/Ano:2006.....	27
Gráfico 2: Dados de importação da Glicerina/Ano:2007.....	27
Gráfico 3: Dados de importação da Glicerina/Ano:2008.....	28
Gráfico 4: Dados de importação da Glicerina/Ano:2009.....	28
Gráfico 5: Dados de Exportação da Glicerina/ 2006.....	30
Gráfico 6: Dados de Exportação da Glicerina/ 2007.....	30
Gráfico 7: Dados de Exportação da Glicerina/ 2008.....	31
Gráfico 8: Dados de Exportação da Glicerina/ 2009.....	31
Gráfico 9: Difratoograma de raios-X do catalisador 1	56
Gráfico 10: Difratoograma de raios-X do catalisador 2.....	56
Gráfico 11: Difratoograma de raios-X do catalisador 3.....	57
Gráfico 12: Difratoograma de raios-X do catalisador 4.....	57
Gráfico 13: Difratoograma de raios-X do catalisador5.....	57
Gráfico14: Difratoograma de raio x do catalisador 6.....	58
Gráfico 15: Difratoograma de raio x do catalisador 7.....	58
Gráfico 16: Difratoograma de raio x do catalisador 8.....	58
Gráfico 17: Difratoograma de raio x do catalisador 9.....	59
Gráfico 18: Difratoograma de raio x do catalisador 10.....	59
Gráfico 19: Difratoograma de raio x do catalisador 11.....	59

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Combustível é qualquer material capaz de produzir grandes quantidades de calor, tanto por combustão como por fissão nuclear. Desta forma são incluídos na definição de combustível as fontes não renováveis como os combustíveis fósseis e as renováveis como álcool da cana de açúcar. Os biocombustíveis são obtidos a partir de derivados de produtos agropecuários, sendo considerados fontes renováveis de energia.

A revolução industrial introduziu o consumo intensivo de energia para produção de bens, com isso o carvão mineral e posteriormente o petróleo, passaram a ser as principais fontes de energia. Com o passar do tempo verificou-se que estes tipos de combustíveis eram limitados e impactantes, e se passou a pesquisar outras fontes alternativas de energia, entre elas os biocombustíveis.

O biodiesel pode ser identificado como mono-álquil éster de ácidos graxos, derivado de fontes renováveis como óleos e gorduras vegetais. Encontra-se registrado na Environment Protection Agency EPA-USA como combustível e como aditivo para combustível, e pode ser usado puro a 100% (B100), em mistura com o diesel de petróleo (B20) ou numa proporção baixa como aditivo 1 a 5 %. Sua utilização está associado a substituição de combustíveis fósseis em motores de ciclo diesel, sem necessidade de nenhuma modificação no motor.

A utilização de biodiesel como combustível apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente

devido em primeiro lugar, a sua contribuição ao ambiente, reduzindo a poluição nos centros urbanos. Em segundo lugar como estratégia de energia renovável em substituição ao óleo diesel e derivados de petróleo.

Glicerina é principalmente produzida como um subproduto da produção de sabões, óleo-químico e, mais recentemente, biodiesel. É possível classificar dois tipos de glicerina, a glicerina sintética proveniente do petróleo e a “natural” produzida a partir de óleos e gorduras.

A glicerina bruta oriunda do processo de transesterificação para obtenção do biodiesel apresenta água, álcool, sabão e impurezas inerentes à matéria-prima, porém para o produto ser colocado em mercados nobres, precisa ser purificada. No processo convencional utiliza-se catálise básica homogênea.

Provavelmente, o aumento da oferta de glicerina deverá implicar, em um primeiro momento, redução do seu preço e, até mesmo, fechamento de algumas plantas de produção. Dessa forma, diante da possibilidade de ocorrer uma oferta excessiva de glicerina no mercado com a produção em larga escala de biodiesel, torna-se prudente considerar a glicerina produzida na transesterificação, para fins de análise de viabilidade do projeto de biodiesel, como um subproduto de baixo valor agregado.

Neste trabalho, foram realizadas reações utilizando glicerina P.A. e diferentes catalisadores comerciais a fim de transformar a glicerina em combustível líquido. Os resultados das reações foram estudados através do método de Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa. Os métodos de Fluorescência de Raio-X e Difração de Raio-X foram empregados para a caracterização físico-química dos catalisadores.

1.1. Objetivo e motivação

Através da Lei 11.097 o uso do biodiesel no Brasil passou a ser obrigatório. Atualmente, todo diesel possui 3% de biodiesel. Isso significa aproximadamente 1,4 bilhão de litros de biodiesel consumidos por ano, ou mais de 140.000 toneladas/ano de glicerina. Esse volume é muito maior do que a glicerina utilizada normalmente para indústrias de cosméticos e alimentos. Uma aplicação da glicerina na indústria de combustíveis representaria um mercado muito maior, apto para absorver esse volume.

1.2. Organização do estudo

O capítulo 1 - Introdução e motivação

O capítulo 2 - Revisão Bibliográfica –onde é feita uma breve revisão acima dos seguintes tópicos:

- Biodiesel - definição e métodos de produção.
- Glicerol - descrição, histórico, bem como usos e aplicações e informações de mercado.
- Reações - Pirólise e Reação de Adição de Michael.
- Catalisadores – Histórico, catálise e apresentação dos catalisadores utilizados.
- Hidrotalcita – Definição e estrutura
- Zeólita – Definição e estrutura
- Reator batelada – Definição, usos, vantagens e desvantagens
- GCMS - Definição

- Combustíveis líquidos e seu poder calorífico
- Caracterização físico-química - Incluindo técnicas de Fluorescência de raios-X e Difração de raios-X

O capítulo 3 - Materiais e Métodos

O capítulo 4 - Resultados e Discussões

O capítulo 5 - Conclusões e sugestões

CAPÍTULO 2:REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Biodiesel

2.2.1 – Definição de Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, seja proveniente de óleo ou de gordura vegetal ou animal. Pode ser utilizado puro ou misturado em quaisquer proporções com o óleo mineral, de origem fóssil, notadamente o óleo diesel, em motores do ciclo diesel, sem a necessidade de onerosas adaptações.

A União Européia definiu biodiesel como um éster metílico produzido com base em óleos vegetais ou animais (Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu). Dessa forma, o biodiesel comercializado na Europa tem de ser obtido pela rota metílica, ou seja, tem de utilizar o metanol no processo de produção.

Nos Estados Unidos, o biodiesel é definido como um combustível renovável, produzido a partir de óleos vegetais ou animais, para ser utilizado em motores de ciclo diesel. O bicomcombustível tem de atender às especificações da norma ASTM D 6751 (ASTM – American Society of Testing and Materials).

No Brasil, a Lei 11.097/05 define biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

2.1.2 - Processos de Produção de Biodiesel

Existem quatro formas clássicas de obtenção de biodiesel a partir de triglicerídeos (Ma & Hanna,1999): utilização direta de óleos vegetais, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação/esterificação.

Uso direto de óleos vegetais apresenta uma série de inconvenientes como a alta viscosidade, baixa volatilidade e presença de ácidos graxos livres. Os principais problemas associados ao uso dos óleos vegetais como combustíveis são a combustão incompleta levando a formação de depósitos de carbono no motor e o espessamento do óleo devido à polimerização dos ácidos graxos insaturados.

Pirólise é a conversão de uma substância em outra por aquecimento, catalisado ou não, e envolve reações em ausência de ar e quebra de ligações químicas gerando moléculas menores. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados [SUAREZ *et al*,2007].

A produção industrial de biodiesel utilizando processo de transesterificação, partindo de uma matéria prima graxa qualquer está representada na figura abaixo:

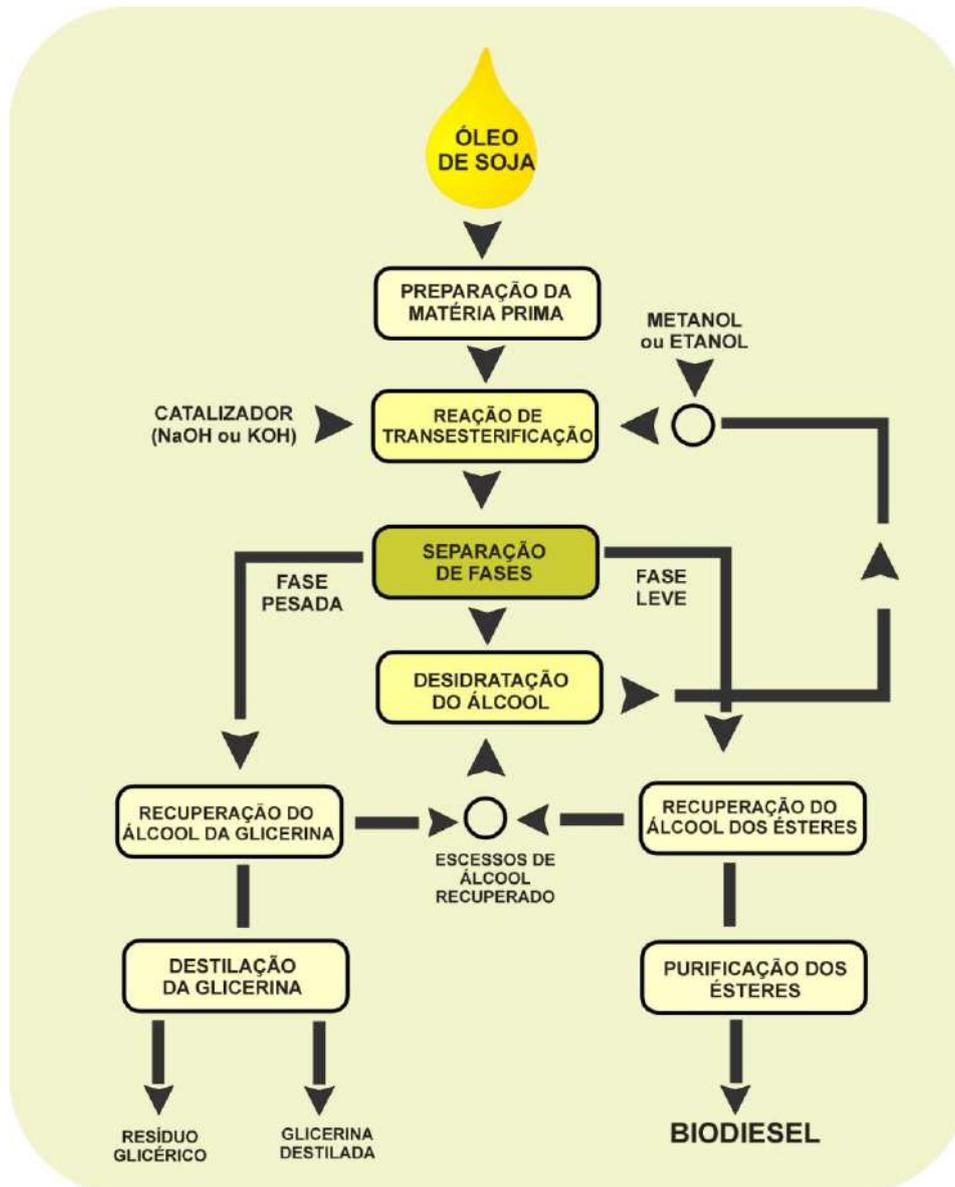


Figura 1: Produção industrial de biodiesel utilizando processo de transesterificação, partindo de uma matéria prima graxa

A transesterificação é a transformação química de triglicerídeo (óleo ou gordura) em ésteres (biodiesel), ocorre no reator onde são adicionados à matéria prima um catalisador básico (NaOH ou KOH) e álcool (etanol ou metanol). Depois de completa a reação química, observa-se uma mistura reacional de duas fases, uma pesada e outra leve. A fase pesada contém glicerina bruta, excesso de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase mais leve é composta de ésteres metílicos ou etílicos, de acordo com o álcool utilizado,

excesso de álcool e impurezas oriundas da matéria prima. Estas duas fases são separadas e seguem etapas distintas para obtenção de produtos reacionais e recuperação do álcool residual.

A fase pesada é submetida a um processo de destilação separando o álcool e a glicerina bruta. A fase leve também é submetida a um processo de destilação, mas separadamente, onde o álcool é recuperado e os ésteres metílicos ou etílicos são liberados para etapas seguintes.

Os ésteres são lavados por centrifugação e desumificados obtendo assim o biodiesel cujas características devem atender as especificações definidas nas normas técnicas estabelecidas para biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

A glicerina bruta obtida também chamada de “glicerina loira” apesar de conter impurezas constitui o subproduto rentável. No entanto a glicerina pura tem maior valor no mercado. A purificação da glicerina é feita por destilação a vácuo, resultando em produto límpido e transparente denominado comercialmente como glicerina destilada (PARENTE,2006).

A figura a seguir ilustra algumas tecnologias referentes a síntese do biodiesel.

Processos industriais

Tecnologia	Processo	Observações
IFP (ROBBE)	Catalisador: Hidróxido de sódio. Óleo semi-refinado. Purificação dos ésteres por lavagem com água e água acidulada.	Bons rendimentos. Ésteres > 96,5%. Purificação eficiente dos ésteres. Menos de 200 ppm de glicerina residual. Purificação em contínuo e transesterificação em descontinuo. Glicerina a 65% (a aumentar para 80%).
NOVAOL	Catalisador: Metilato de sódio. Óleo refinado. Purificação dos ésteres por decantação da glicerina em armazenagem intermédia.	Alto rendimento. Ésteres > 98%. Produção de glicerina concentrada (90%). Purificação de ésteres e glicerina em contínuo. Sem lavagens. Alto nível de glicerina residual. Transesterificação em descontinuo.
BALLESTRA (ESTERECO)	Catalisador: Metilato de sódio. Óleo semi-refinado. Purificação dos ésteres por lavagem.	Processo simples e contínuo. Bons rendimentos. Ésteres > 97%. Glicerina 80%.
HENKEL	Catalisador: Metilato de sódio. Purificação dos ésteres. Destilação para remover sabões.	Produção de glicerina concentrada (92%). Fábrica compacta. Elevados consumos energéticos. Alto nível de glicerina residual.
FINAOLEO	Altas pressões. Não usa catalisador alcalino.	Processo simples. Glicerina de boa qualidade. Alto consumo energético. Elevado volume de efluentes.
VOGEL & NOOT	Catalisador: Hidróxido de potássio. Óleo bruto.	Processo simples em descontinuo.
KRUPP	Purificação dos ésteres por passos sucessivos de centrifugação.	Purificação eficiente dos ésteres. Processo complexo. Muitas centrifugações. Glicerina diluída.

Workshop "Biodiesel em Oeiras" – 20/05/2005

Figura 2: Tecnologias referentes a síntese do biodiesel.

2.2-Glicerol

Glicerol ou Propano-1,2,3-triol (IUPAC, 1993) é um composto orgânico (contém na sua estrutura moléculas de hidrogênio e carbono) pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente (25 °C), higroscópico (tem a capacidade de absorver água), inodoro, viscoso e de sabor adocicado. O nome origina-se da palavra grega *glykos* (γλυκός), que significa doce. O termo Glicerina (Nº CAS: 56-81-5) refere-se ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95%.

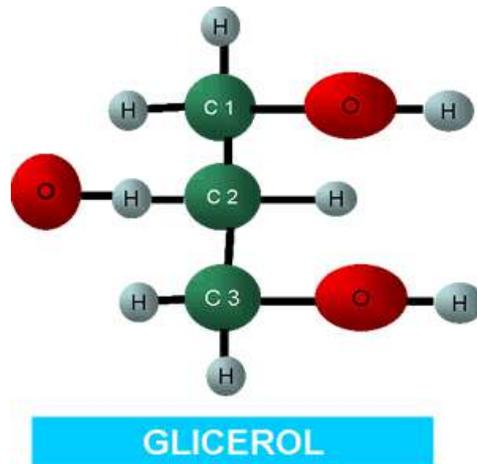


Figura 3: Molécula de glicerol

O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos graxos tais como o ácido estereárico, oleíco, palmítico e láurico para formar a molécula de triacilglicerol. Os óleos de coco e de palma (dendê) contêm uma alta quantidade (70 - 80%) de ácidos graxos com cadeia carbônica de 6 a 14 carbonos. Estes rendem muito mais glicerol do que os óleos contendo ácidos graxos de 16 a 18 carbonos, tais como gorduras, óleo de algodão, soja e oliva. O glicerol combinado está presente também em todas as células animais e vegetais, fazendo parte de sua membrana celular, na forma de fosfolipídios.

Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol nos Estados Unidos ainda provém dos glicerídeos (óleos e gorduras naturais) e, o restante, da produção do glicerol sintético (subproduto da fabricação de propileno), da produção de ácidos graxos e também de ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

2.2.1 – História

Por volta de 600 a.C, os fenícios divulgaram um conhecimento alquimista de como se fazer sabão, que alguns séculos mais tarde, teve sua divulgação via Marselha dentro dos costumes gauleses e germânicos. Nenhuma referência antiga pode ser encontrada com os nomes "glicerina" ou "glicerol", pois esses nomes datam do século XX unicamente. No período da Renascença da Itália, referências de como se fazer sabão podem ser encontradas pela Europa Central e regiões da Alemanha nos séculos seguintes. Por volta do século XIV, no reinado de Carlos I, a coroa Inglesa monopolizava o comércio e fabricação de sabão e, até mesmo, cobrava uma taxa das pessoas que possuíam uma preferência por "limpeza". No século seguinte, este conhecimento foi levado da alquimia à química, um exemplo histórico está em C.G. Geoffrey (1741), que intensificou seus estudos acerca da natureza das substâncias gordurosas, desencadeando a descoberta da glicerina. Menos de 40 anos depois, o químico Sueco Carl Wilhelm Scheele foi o primeiro a isolar esse composto, em 1779, pelo aquecimento de uma mistura de litargírio (PbO) com óleo de oliva. Foi ele quem formalizou a descoberta de que os óleos e gorduras naturais contém o que chamamos hoje de glicerina. Na época, ele a batizou de "o doce princípio das gorduras".

2.2.2 - Aplicações

- **Saúde e fatores de risco**

O glicerol é reconhecido como seguro para o consumo humano desde 1959, podendo ser utilizado em diversos produtos alimentícios para os mais diversos propósitos. Vários estudos mostraram que uma grande quantidade de glicerol

(sintético ou natural) pode ser administrada sem aparecimento de qualquer efeito adverso à saúde.

- **Alimentos e bebidas**

É frequentemente utilizado como:

1. Umectante e agente suavizante em doces, bolos e sorvetes, retardando a cristalização do açúcar;
2. Agente umectante nas embalagens de queijos e carnes;
3. Solvente e agregador de consistência em flavorizantes e corantes;
4. Produção de mono-, di-, ou triglicerídeos para uso em emulsificantes;
5. Produção de polímeros, como poliglicerol, que são adicionados em margarinas;
6. Meio facilitador da transferência de calor, por estar em contato direto com o alimento, permitindo que algum alimento específico seja rapidamente resfriado para que não perca algumas características desejáveis.

- **Medicamentos**

Na área médica/hospitalar/farmacêutica há inúmeros produtos que utilizam o glicerol. Entre eles:

1. Pomadas;
2. Elixires, xaropes;
3. Anestésicos;
4. Seus derivados são utilizados como tranquilizantes e agentes para controle da pressão, como a nitroglicerina, que é um importante vasodilatador;

5. Em cosméticos ele entra em muitos cremes e loções que mantêm a umidade da pele.
6. Em cremes dentais, é comum ser utilizado para conferir-lhe brilho, suavidade e viscosidade.

Outras aplicações

1. Na produção de tabaco, quando as folhas são quebradas e empacotadas, o glicerol é pulverizado impedindo que as mesmas se tornem secas e quebradiças, o que poderia ocasionar o esfarelamento;
2. Na indústria têxtil, é utilizado para amaciar e flexibilizar as fibras;
3. Na indústria de papel na fabricação de alguns papéis especiais, que necessitam de alguns agentes plastificantes para conferir-lhes maleabilidade e tenacidade.
4. Pode ser utilizado como lubrificante em máquinas que fabricam produtos alimentícios, que entram em contato direto com o alimento ou, quando existir qualquer tipo de incompatibilidade com os produtos utilizados no processo, tais como em rolamentos expostos a solventes como gasolina ou benzina, que poderiam dissolver o óleo mineral;
5. Utilizado em misturas anti-congelantes;
6. Utilizado para preservar bactérias a temperaturas baixas.
7. Em cremes dentais, é comum ser utilizado para conferir-lhe brilho, suavidade e viscosidade

2.2.3 - Mercado

A glicerina é um dos principais co-produtos das indústrias baseadas em oleoquímica e, nas últimas décadas, com a introdução do biodiesel na matriz energética de vários países, a oferta tem aumentando significativamente face à demanda do mercado mundial, acarretando quedas de preço da glicerina (somente nos anos 90 esta queda foi da ordem de pelo menos 50%).

"A produção já é maior que a demanda. Dependendo do preço e da qualidade, o mais provável é que indústrias deixem de fabricar glicerina", mencionou Arrigo Miotto, gerente de vendas do Grupo Braidó, para a revista "Biodieselbr", em 2 de Maio de 2007.

A formação do mercado brasileiro de biodiesel trouxe um desafio para indústrias de componentes químicos que têm como parte de seu portfólio a produção de glicerina, provocando assim a deteriorização do mercado da glicerina sintética. Dow Química era a única produtora de glicerina sintética no país. Ela fechou sua planta em Freeport, Texas, em Janeiro de 2006, citando – em parte – a enchente de glicerina no mercado proveniente do biodiesel como uma das razões.

Segundo fontes ligadas às indústrias químicas, o preço médio da glicerina, que em 2005 chegou a R\$ 3 o quilo, hoje sai entre R\$ 1,60 e R\$ 1,70. Nas regiões onde usinas de biodiesel operam, observa Miguel Biegai, analista da consultoria Safras&Mercado, o valor médio cai para R\$ 0,60 a R\$ 0,70 o quilo. "Muitas usinas preferem se livrar dos estoques de glicerina a qualquer preço, porque não está em seu foco de negócios."(revista Biodieselbr,2007).

De acordo com levantamento da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim), a capacidade de produção das indústrias químicas é de 35,8 mil toneladas ao ano, mas a produção situa-se em torno de 12,9 mil, para um consumo anual de 13,5 mil toneladas. Desse volume, 48,9% são destinados à produção de cosméticos. Outros 14,5% são utilizados pela indústria farmacêutica, 11,9%, pelo setor de tintas e vernizes e o restante é vendido a outros segmentos.

A Brasil Ecodiesel, que tem capacidade para produzir 800 milhões de litros de biodiesel por ano, tem vendido a glicerina que produz (em torno de 30 mil toneladas) no mercado interno. A empresa estuda fazer investimentos em uma bidestilaria para obter diferentes graus de refino da glicerina, com vistas à exportação e alcançar um preço razoável.

A Granol, por sua vez, está utilizando a glicerina para geração de energia. Já a Petrobras, que conclui neste ano a construção de três usinas com capacidade para produzir 171 milhões de litros de biodiesel por ano e 17 mil toneladas de glicerina, desenvolve pesquisas para definir possíveis usos alternativos para o subproduto.

O impacto da glicerina produzida como subproduto do biodiesel também é sentida em outros países. O preço da glicerina nos Estados Unidos despencou de 100 US\$ centavos/lib em 1995 para menos que 40 US\$ centavos/lib em 2005; na Europa, o preço caiu de cerca de 1500EUR/t para menos que 500 EUR/t.

Para cada litro de biodiesel da transesterificação são gerados cerca de 100 mililitros de glicerina o que significa 80.000 toneladas/ano de glicerina a partir de 2008 (Programa Nacional B2). Frente a esta questão do excesso da glicerina no mercado as usinas têm adotado diferentes estratégias diante o baixo preço da glicerina no mercado e os pesquisadores buscam novos usos para este resíduo.

Uma das possibilidades em avaliação consiste em transformar essa glicerina em combustível. Outra será queimá-la diretamente, para gerar energia térmica.

➤ Dados de importação da glicerina de 2006 a 2009

Através das informações contidas na tabela abaixo o Brasil não comercializa glicerina via exportação ou importação.

Tabela 1: Dados de Importação da Glicerina

2006				
	Brasil	Países desenvolvidos	Países em desenvolvimento	Grupo dos G20
FOB(US\$)	0	35.343	53.881	26.305
Peso líquido(KG)	0	21.725	80.031	40.001
2007				
	Brasil	Países desenvolvidos	Países em desenvolvimento	Grupo dos G20
FOB(US\$)	0	22.667	94.443	68.000
Peso líquido(KG)	0	20.806	140.000	100.000
2008				
	Brasil	Países desenvolvidos	Países em desenvolvimento	Grupo dos G20
FOB(US\$)	0	159.903	0	0
Peso líquido(KG)	0	113.334	0	0
2009				
	Brasil	Países desenvolvidos	Países em desenvolvimento	Grupo dos G20
FOB(US\$)	0	6.168	36.832	36.832
Peso líquido(KG)	0	1.200	40.000	40.000

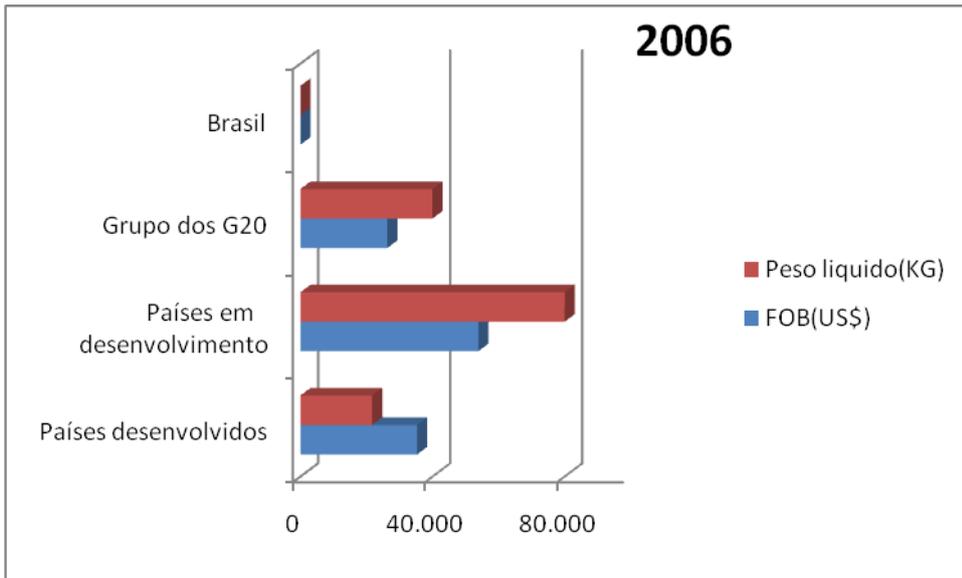


Gráfico1: Dados de importação da Glicerina/Ano:2006

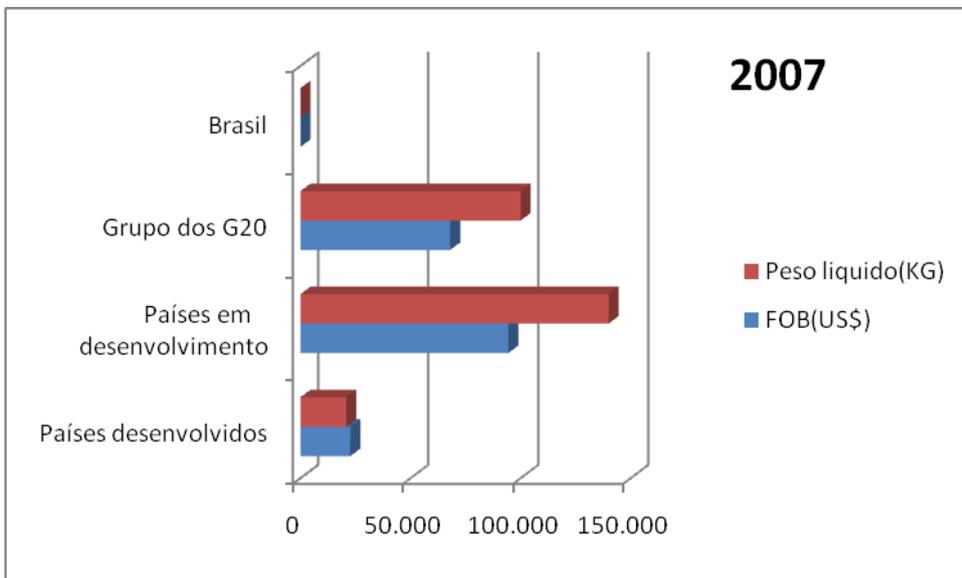


Gráfico2: Dados de importação da Glicerina/Ano:2007

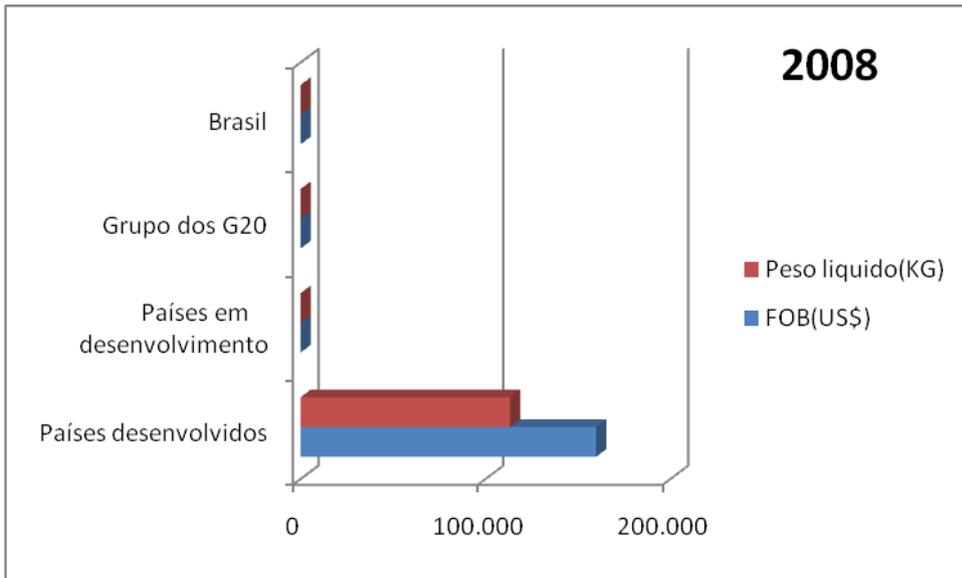


Gráfico3: Dados de importação da Glicerina/Ano:2008

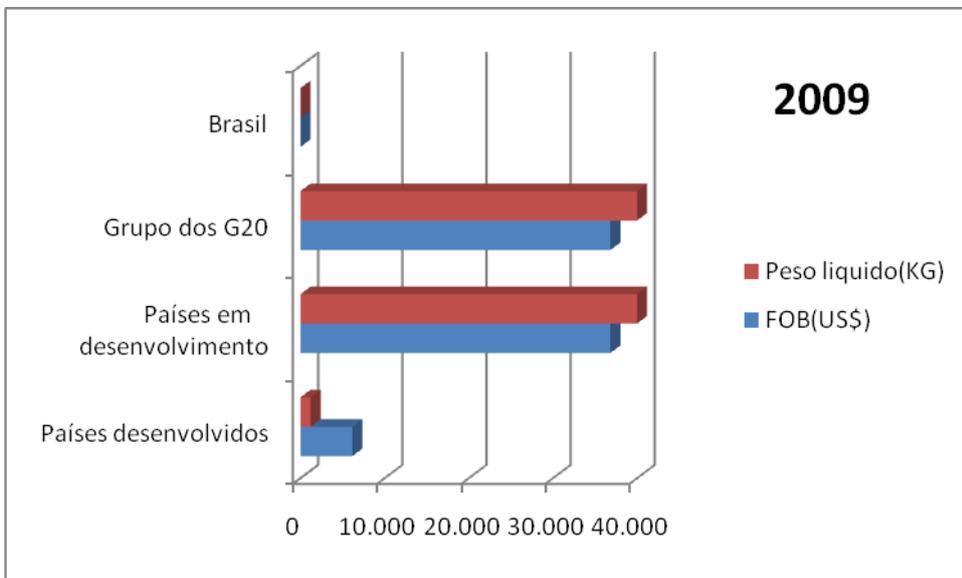


Gráfico4: Dados de importação da Glicerina/Ano: 2009 (De janeiro a março)

➤ Dados de exportação da glicerina de 2006 a 2009

Tabela2: Dados de Exportação da Glicerina

2006				
	Brasil	Países desenvolvidos	Países em desenvolvimento	Grupo dos G20
FOB(US\$)	0	13	25.903	23.530
Peso liquido (KG)	0	12	69.215	44.413
2007				
	Brasil	Países desenvolvidos	Países em desenvolvimento	Grupo dos G20
FOB(US\$)	0	92.270	1.555.649	798.008
Peso liquido (KG)	0	397.839	5.036.115	2.187.889
2008				
	Brasil	Países desenvolvidos	Países em desenvolvimento	Grupo dos G20
FOB(US\$)	0	2.888.302	8.985.122	7.746.879
Peso liquido (KG)	0	9.805.686	24.060.435	21.083.786
2009				
	Brasil	Países desenvolvidos	Países em desenvolvimento	Grupo dos G20
FOB(US\$)	0	330.000	2.404.028	2.553.011
Peso liquido (KG)	0	3.000.000	21.761.602	20.672.720

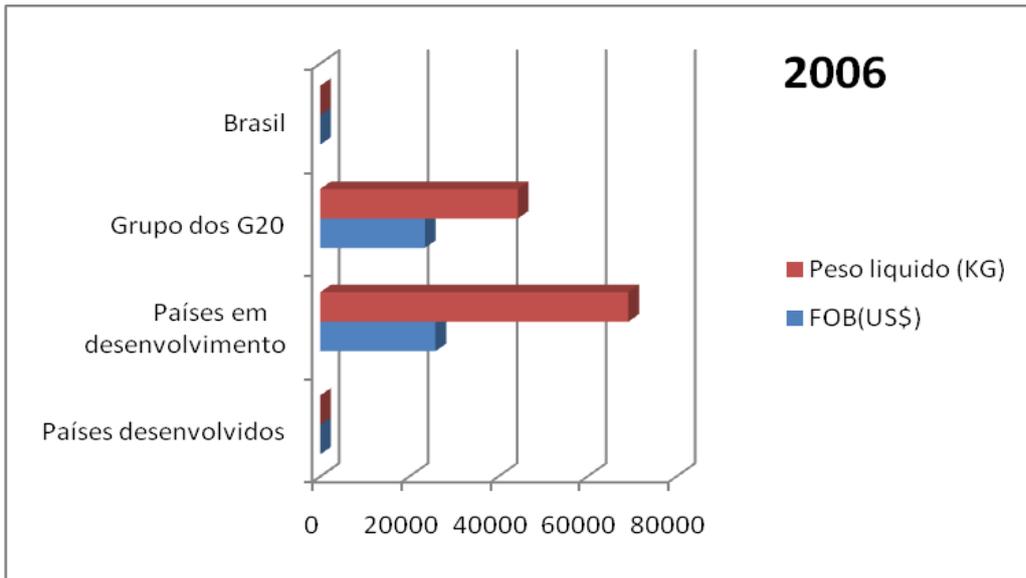


Gráfico5: Dados de Exportação da Glicerina/ 2006

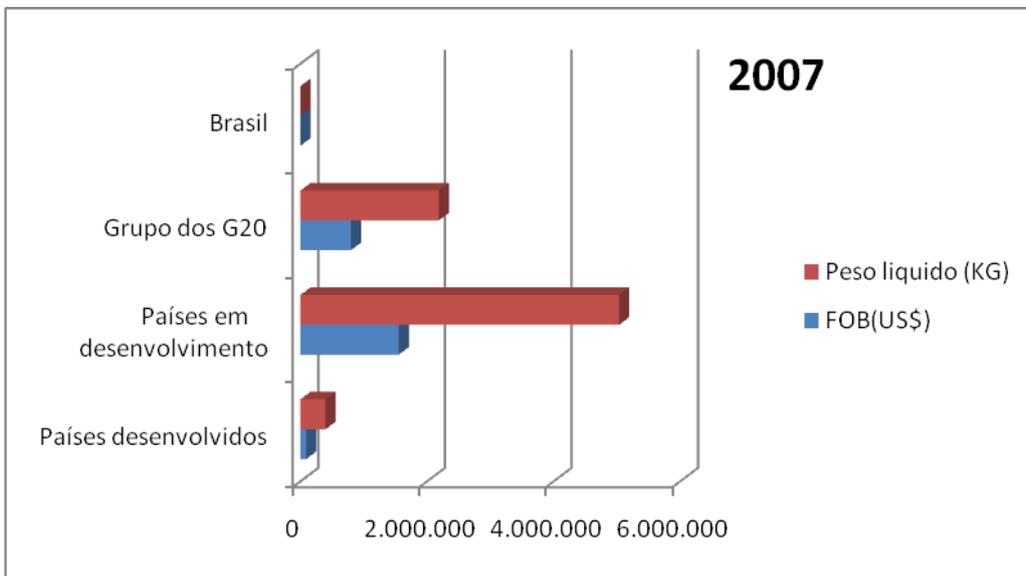


Gráfico6: Dados de Exportação da Glicerina/ 2007

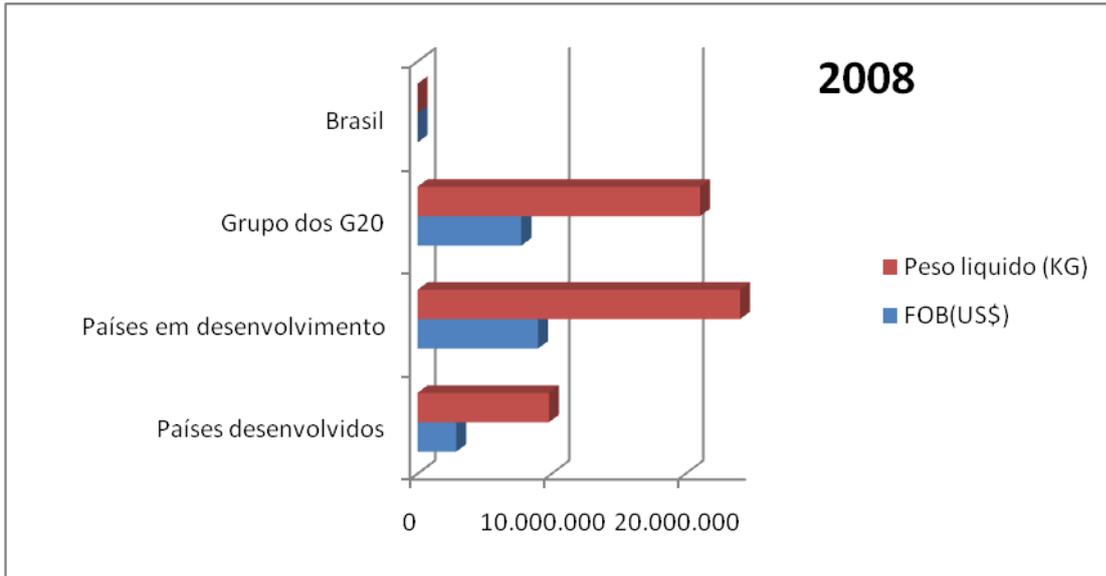


Gráfico7: Dados de Exportação da Glicerina/ 2008

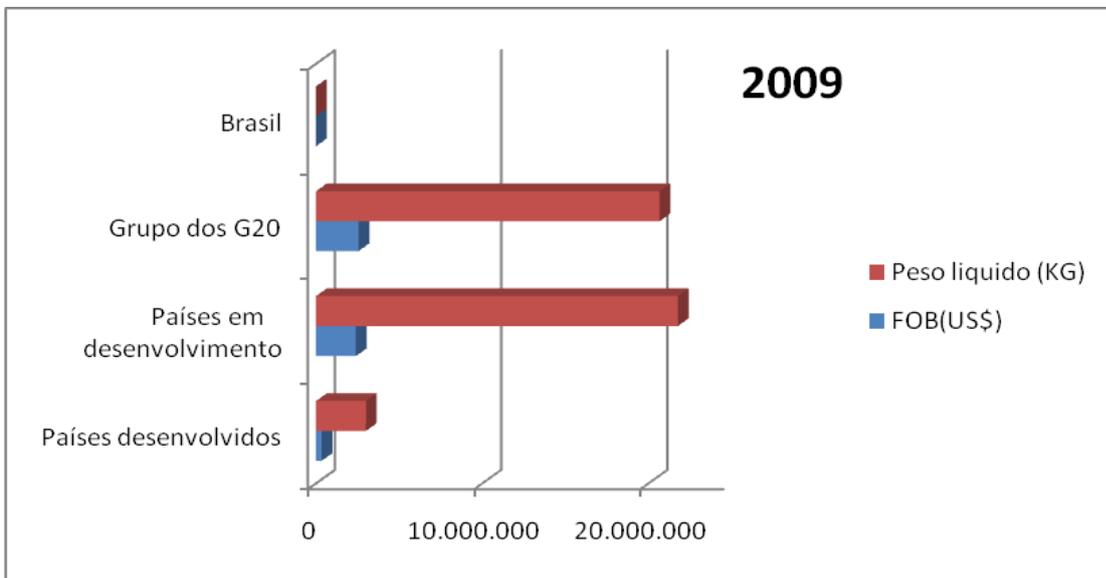


Gráfico8: Dados de Exportação da Glicerina/ 2009

2.2.4 - Produção de glicerina como subproduto da reação de síntese do biodiesel

Triglicerídeos são ésteres de glicerina nos quais os três oxidrilas (radicais – OH) reagiram com ácidos graxos, formando um único éster.

O processo que transforma o óleo vegetal em biodiesel é chamado transesterificação. Esta reação realiza a troca da glicerina, um tri álcool, que está ligado a três moléculas de ácidos graxos, por três moléculas de mono álcool, de cadeia molecular menor como, por exemplo, o metanol ou etanol, onde deveria preferir-se o etanol, pois, possui menos agressividade.

Cerca de 20% da molécula do óleo vegetal é formada por glicerina que torna-o mais espesso e viscoso. A troca da glicerina, por um álcool de cadeia menor, produz um óleo mais fino e de menor viscosidade.

A reação química pode ser representada da seguinte forma:

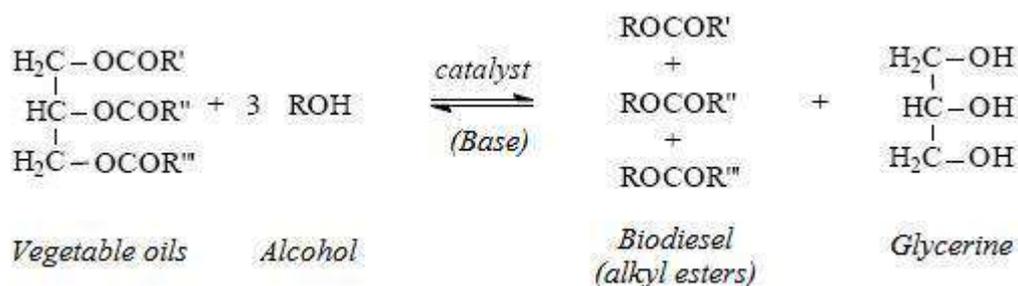


Figura 4: reação de transesterificação

A substituição da glicerina por outro álcool causa a sua ruptura do triglicerídeo, e a molécula de triglicerídeo origina quatro moléculas menores, uma molécula de glicerina (triálcool), e três ésteres. A glicerina quando pura apresenta densidade de aproximadamente 1,26 g/ml, ao passo que os resultantes desse processo apresentam densidade relativa, em geral, menor que 1,00g/ml (devido

ao excesso de álcool utilizado na reação). Por ser mais densa e pouco miscível em meio aos ésteres, a glicerina separa fisicamente destes, podendo ser facilmente conduzida por outro recipiente, enquanto os ésteres são refinados para serem vendidos como biodiesel.

Genericamente, 100 kg de óleos vegetais reagindo com 10 kg de álcool produzem 100 kg de biodiesel e 10 kg de glicerina.

A glicerina bruta oriunda do processo de transesterificação para obtenção do biodiesel apresenta água, álcool, sabão e impurezas inerentes à matéria-prima, porém para o produto ser colocado em mercados nobres, precisa ser purificada. No processo convencional utilizando catálise básica homogênea, a purificação começa com a adição de um ácido inorgânico para neutralizar o catalisador. Então obtêm-se duas fases, a menos densa onde encontram-se os ácidos graxos, produto da reação do sabão com ácido inorgânico, e a fase mais densa composta de glicerina, que contém ainda sais proveniente da reação do ácido com o catalisador básico, álcool e água. Após a centrifugação dessa mistura têm-se uma glicerina denominada loira que passará pelo processo de destilação a vácuo para resultar em um produto com 99% de pureza [PARENTE,2003].

2.3 - Reações

2.3.1 - Pirólise

Pirólise (do Grego pyr, pyrós = fogo + lysis = dissolução) - é um processo onde ocorre uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio. Este sistema é bastante utilizado pela indústria petroquímica.

A pirólise ou carbonização é o mais simples e mais antigo processo de conversão de um combustível (normalmente lenha) em outro de melhor qualidade e conteúdo energético (carvão, essencialmente). O processo consiste em aquecer o material original (normalmente entre 300°C e 500°C), na “quase-ausência” de ar, até que o material volátil seja retirado. O principal produto final (carvão) tem uma densidade energética duas vezes maior que aquela do material de origem e queima em temperaturas muito mais elevadas. Além de gás combustível, a pirólise produz alcatrão e ácido piro-lenhoso. A relação entre a quantidade de material de origem e a de combustível gerado varia muito, de acordo com as características do processo e o teor de umidade do material de origem. Nos processos mais sofisticados, costuma-se controlar a temperatura e coletar o material volátil, visando melhorar a qualidade do combustível gerado o aproveitamento dos resíduos. Embora necessite de tratamento prévio (redução da acidez), o líquido produzido pode ser usado como óleo combustível.

Nos processos de pirólise rápida, sob temperaturas entre 800°C e 900°C, cerca de 60% do material se transforma num gás rico em hidrogênio e monóxido de carbono (apenas 10% de carvão sólido), o que a torna uma tecnologia competitiva com a gaseificação. Todavia, a pirólise convencional (300°C a 500°C) ainda é a tecnologia mais atrativa, devido ao problema do tratamento dos resíduos, que são maiores nos processos com temperatura mais elevada (RAMAGE; SCURLOCK, 1996).

2.3.2 - Reação de Adição de Michael

Uma das reações mais utilizadas na formação da ligação carbono-carbono é a reação de Michael, convencionalmente caracterizada pela adição de nucleófilos (doadores de Michael) a olefinas ativadas (aceptores de Michael). Embora essa reação tenha sido descoberta por Komnenos e Claisen, foi efetivamente desenvolvida por Michael que a partir de 1887 relatou, em uma série de artigos, a adição de malonatos a enonas, catalisada por base em solventes próticos. A reação de Michael difere de reações de alquilação por regenerar a base no meio reacional e, devido a esse fato, apenas uma quantidade catalítica da mesma é necessária. Embora a adição de Michael seja normalmente catalisada por base, há casos em que é possível efetua-la sob catálise ácida, empregando ácidos de Lewis tais como SnCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , BF_3 etc.

O MECANISMO NUCLEOFÍLICO

Em texto clássico, Ingold propôs um mecanismo para a reação de Michael que envolve basicamente três etapas :

- (i) abstração de um próton do doador pela base, formando um carbânion ou um enolato (quando o doador é um carbonílico);
- (ii) ataque nucleofílico ao carbono β do acceptor (etapa lenta da reação), formando um intermediário aniônico;
- (iii) abstração de um próton do meio reacional pelo intermediário aniônico, formando o aduto de Michael.

2.4 - Catalisadores

2.4.1 - Histórico

Os catalisadores têm sido utilizados pelo ser humano por mais de 2000 anos. Os primeiros usos mencionados de catalisadores foram a produção do vinho, queijo e pão. Descobriu-se que era sempre necessário adicionar uma pequena quantidade da batelada anterior para fazer a nova batelada.

Todavia, foi somente em 1835 que Berzelius começou a reunir as observações de antigos químicos sugerindo que pequenas quantidades de uma origem externa poderiam afetar grandemente o curso de reações químicas. Esta força misteriosa atribuída à substância foi chamada catalítica. Em 1894, Oswald expandiu a explicação de Berzelius ao afirmar que catalisadores eram substâncias que aceleravam a velocidade de reações químicas sem serem consumidas.

Em mais de 150 anos desde o trabalho de Berzelius, os catalisadores têm desempenhado um importante papel econômico no mercado mundial.

2.4.2 - Tipos de Catálise

Dentre os tipos de catálise podemos citar:

Catálise ácida: A que é provocada por íons hidrogênio ou por substância de natureza ácida.

Catálise ácido-básica: A que é provocada por íons ácidos e também por íons básicos.

Catálise básica: A que é provocada por íons hidroxila ou por substância de natureza básica.

Catálise heterogênea: É um tipo de catálise onde reagentes, produtos e catalisadores encontram-se em uma fase diferente/distintas. A catálise heterogênea envolve mais de uma fase; normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Nesse caso, o catalisador fornece uma superfície onde os reagentes irão reagir mais facilmente, e com menor energia de ativação.

Catálise homogênea: A catálise homogênea diz respeito a processos nos quais um catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes. Ocorre quando a mistura catalisadores + reagentes é uma mistura homogênea. Nesse caso o catalisador participa efetivamente da reação, mas não é consumido no processo (é regenerado no final).

Catálise por transferência de fase: Aquela que emprega catalisador capaz de retirar um reagente de uma fase sólida, inorgânica, ou aquosa e transferi-lo para outra fase, na qual sua reatividade é mais intensa.

2.4.3 - Catalisador

Um catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, mas emerge do processo inalterada. Normalmente promove um caminho (mecanismo) molecular diferente para a reação. Catalisadores sintéticos comerciais são extremamente importantes. Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente (por exemplo, uma barreira de energia mais barata), ele pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade.

O catalisador pode diminuir a energia de ativação, aumentando assim a velocidade da reação.

Os catalisadores podem ser porosos, peneiras moleculares, monolíticos, suportados, não-suportados.

2.4.4 - Catalisadores Utilizados

Foram realizados experimentos utilizando-se os seguintes catalisadores comerciais :

Tabela 3: Catalisadores utilizados nas reações

Identificação	Catalisadores
1	PP 7079 Syntal K+ 30% Al ₂ O ₃ e 45 % Mg (peliet) (Sud Chemie)
2	PP - 7492 6% Na (Sud Chemie)
3	PP - 7494 12% K (Sud Chemie)
4	PP - 7495 7% Na 6% K (Sud Chemie)
5	Moroenita Sódica (Sud Chemie)
6	Hidrotalcita PP-7919 (Sud Chemie)
7	Zeólita Na -ZSM-5 (Sud Chemie)
8	Zeólita Ca -ZSM-5 (Sud Chemie)
9	Zeólita H-ZSM-5 (Sud Chemie)
10	Zeólita A (CENPES)
11	Hidrotalcita (Sud Chemie)

2.4.5 - Hidrotalcita

A hidrotalcita (HT) pertence a uma ampla classe de argilas aniônicas que ocorrem naturalmente. Foi descoberta em 1842 na Suecia .Sua formula exata Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O, foi proposta inicialmente por E. Manasse (CAVANI e colaboradores, 1991). Suas propriedades tais como elevada área superficial,

capacidade de troca iônica e estabilidade térmica, têm despertado crescente interesse nos últimos anos devido ao emprego destes materiais como catalisadores heterogêneos, suporte para catalisadores, aditivos para polímeros, antiácido estomacal e estudos em geologia.

A estrutura de uma hidrotalcita é similar à brucita $Mg(OH)_2$, na qual os íons Mg^{2+} e Mg^{2+} coordenados a grupos OH^- foram lamelas localizadas uma sobre as outras (CAVANI e colaboradores,1991). A substituição de alguns cátions Mg^{2+} por Al^{3+} (raios iônicos similares) gera um excesso de carga positiva que é compensada pela incorporação de ânions CO_3^{2-} , localizados entre as lamelas e junto com a água de cristalização.

Os compostos tipo - hidrotalcita (HTLC`s) são formados a partir da substituição parcial ou total dos cátions Mg^{2+} ou Al^{3+} por cátions divalentes (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+}) ou trivalentes (Ga^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+}). É importante ressaltar que os raios iônicos dos cátions di ou trivalentes devem ser similares aos do Mg^{2+} para que a estrutura coordenada octaedricamente da hidrotalcita seja alcançada.

2.4.6 - Zeólitas

Segundo a definição clássica, o termo *zeólitas* abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, é razoável advogar que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (PO_4 , GaO_4 , etc.).

Zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å.

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (i) altas áreas superficiais e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade, *i.e.*, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.

A estrutura das zeólitas é baseada em tetraedros de TO_4 . Os tetraedros seminais são formados por um átomo denominado T cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices. Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam nas superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela abaixo. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos (< 4 Å), médios ($4 - 6$ Å), grandes ($6 - 8$ Å), ou supergrandes (> 8 Å).

Peneiras moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas.

Tabela 4: Características dos poros de algumas peneiras moleculares

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/Å	Nome comum	Símbolo
Pequeno	4.1	zeolita A	LTA
Médio	5.3 x 5.6 3.9 x 6.3 5.5 X 6.2	TS-1, ZSM-5 AIPO-11 ZSM-12	MFI 3 AEL MTW
Grande	7.3 7.4 ~6 X ~7	AIPO-5 Zeolita X,Y Zeolita β	AFT 1 FAU3 BEA3
Super grande	7.9 x 8.7 12.1 13.2 X 4.0	AIPO-8 VPI-5 Clorovita	AET 1 VFI 1 CLO 3
Mesoporo	15-100	MCM-41	

2.4.7 – Caracterizações físico-químicas

2.4.7.1 Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons

arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais K ou L. Quando o átomo se desexcita, podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

2.4.7.2 – Difração de raio X

A difratometria de raio X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos de conhecimento, mais particularmente em engenharia e ciências de materiais, engenharia metalúrgica, química e de minas, além de geociência dentre outros.

Na Química, a difração de raios X é usada para se obter características importantes sobre a estrutura de um composto qualquer. No caso do raio X, os resultados são ainda mais precisos. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, teremos várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados. Com o uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados e traçar o desenho da rede cristalina, a forma da estrutura gerada pelo espalhamento que refletiu e difratou os raios x, com isso é possível analisar a difração.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raio X, destacam-se a simplicidades e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o

perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura.

2.5 - Reator Batelada

Reatores batelada são usualmente tanques cilíndricos e a orientação usualmente é vertical. Vasos cilíndricos são mais fáceis de serem fabricados e limpos e os custos de construção para unidades de alta pressão são consideravelmente menores do que configurações alternativas. Agitação pode ser conseguida por agitadores de vários tipos ou por circulação através de bomba. Em situações onde é necessário aumentar a área interfacial gás-líquido por evaporação, ou o fluido seja muito viscoso ou uma lama, utiliza-se orientação horizontal. Devido aos efeitos de energia envolvidos em uma reação, é usualmente necessário empregar um trocador de calor através de jaquetas ou serpentinas externas ou internas, embora possa usar resistência elétrica ou fogo direto.

Usos:

- Reações em fase líquida particularmente quando a produção é pequena ou para produzir diversos produtos no mesmo equipamento.
- Largo uso na indústria farmacêutica ou para produção de alguns produtos químicos especiais, onde a flexibilidade é desejada.
- Reações em fase gasosa a alta pressão, considerações de segurança são extremamente importantes e cuidados deve ser tomado para garantir projeto mecânico adequado. Esses reatores são comumente chamados de autoclaves.

Vantagens:

- Menor investimento de capital do que os chamados processos contínuos, tanto que reatores batelada são preferíveis quando está se testando um novo produto.
- As necessidades de construção e instrumentação são mais baratas e simples.

Desvantagens:

- As desvantagens associadas ao uso do reator batelada incluem os altos custos de mão-de-obra e custos de manipulação de materiais envolvidos no preenchimento, esvaziamento e limpeza do reator. Enquanto o reator batelada está sendo preenchido, esvaziado, limpo, aquecido até a temperatura de reação ou resfriado até a temperatura de descarga, o reator não está produzindo produto, deixando de haver lucro. Para grande quantidade de produção, esse tempo morto deve ser contabilizado.



Figura 5: Reator Batelada (Parr Instruments)

2.6 - GCMS

Gás chromatography - mass spectrometry (GC-MS) é um método que combina a cromatografia líquida e gasosa com a espectroscopia de massa para identificar substâncias diferentes em uma amostra. Dentre algumas aplicações, tem-se a detecção de drogas, análises ambientais e identificação de amostras desconhecidas. Também é possível identificar traços de elementos em materiais que previamente poderiam ter sido desintegrados sem possibilidade de identificação.

O GC-MS é composto por duas técnicas acopladas: cromatografia gasosa e espectroscopia de massas. A cromatografia gasosa utiliza um capilar que depende das dimensões da coluna (altura, diâmetro, espessura do filme) tão bem

como as propriedades da fase. A diferença entre as propriedades químicas das moléculas na mistura irão separá-las ao longo da coluna. As moléculas têm diferentes tempos de retenção e isso permite a espectroscopia de massas capturar, ionizar, acelerar, defletir e detectar as moléculas ionizadas separadamente. O espectrômetro de massas rompe cada molécula ionizada em fragmentos e detecta esses fragmentos usando a proporção das massas. Esses dois componentes usados juntos permitem uma identificação bem mais precisa que se fossem realizadas separadamente. A espectroscopia de massas normalmente requerer uma amostra com alto grau de pureza, enquanto a cromatografia gasosa usa um detector tradicional que detecta várias moléculas que possuem o mesmo tempo de retenção. Às vezes duas moléculas diferentes podem ter o mesmo fragmento no espectro de massas. Combinando os dois métodos dificilmente duas moléculas diferentes terão o mesmo comportamento tanto na cromatografia gasosa como na espectroscopia de massas

Esta técnica consiste em coletar e arquivar espectros de massa em intervalos de tempo e construir um cromatograma. Depois compara-se os espectros coletados com a base de dados para a identificação das substâncias. Cada substância separada aparece como um pico no cromatograma. Para cada pico existe um espectro através do qual é possível identificar a lista de possíveis candidatos e as suas percentagens de confiabilidade.

Os resultados são oferecidos através de uma tabela, conforme exemplificado abaixo, contendo a percentagem da similaridade, nome dos possíveis produtos, o peso molecular, a sua fórmula química e a biblioteca utilizada (banco de dados).

Hit#	Similar	Regis	Compound Name	Mol Wt	Formula	Library
1	68	<input checked="" type="checkbox"/>	1,3,5-Trioxepane \$\$ 1,3,5-Trioxacycloheptane	104	C4H8O3	NIST05.LIB
2	67	<input type="checkbox"/>	Formamide, N,N-dimethyl- \$\$ Dimethylformamid	73	C3H7NO	NIST05s.LIB
3	67	<input type="checkbox"/>	1,2-Ethanediamine, N-(2-aminoethyl)- \$\$ Diethy	103	C4H13N3	NIST05s.LIB

Figura 6: Exemplificação do Resultado obtido via GCMS

2.7. Combustíveis líquidos e seu poder calorífico

O combustível é um material cuja queima é utilizada para produzir calor, energia ou luz. A queima ou combustão é uma reação química na qual os constituintes do combustível se combinam com o oxigênio do ar. Para iniciar a queima de um combustível é necessário que ele atinja uma temperatura definida, chamada de temperatura de ignição.

O poder calorífico de um combustível é dado pelo número de calorias desprendida na queima do mesmo. Os combustíveis são classificados segundo o estado em que se apresenta (sólido, líquido ou gasosos). Além dos produtos naturais existem os artificiais

Tabela : Classificação de combustíveis

ESTADO FÍSICO	COMBUSTÍVEIS	
	NATURAIS	ARTIFICIAIS
SÓLIDO	Lenha, turfa, carvão, xisto	Coque, briquetes, carvão, vegetal, tortas vegetais
LÍQUIDO	Petróleo	Produtos da destilação de petróleo de alcatrão; álcool, gasolina sintética
GASOSO	Gás Natural	Hidrogênio, acetileno, propano, butano, gás de iluminação, gás de gasogênio, gás de alto - forno

O combustível líquido tem certas vantagens comparação com os sólidos, tais como poder calorífico elevado, maior facilidade e economia de armazenagem e fácil

controle de consumo. Quase todos os combustíveis líquidos são obtidos a partir do petróleo. Os combustíveis líquidos são: gasolina, querosene, óleo diesel e álcool.

O Poder Calorífico de combustíveis é definido como a quantidade de energia interna contida no combustível, sendo que quanto mais alto for o poder calorífico, maior será a energia contida.

Um combustível é constituído, sobretudo de hidrogênio e carbono, tendo o hidrogênio o poder calorífico de 28700 Kcal/kg enquanto que o carbono é de 8140 Kcal/kg, por isso, quanto mais rico em hidrogênio for o combustível maior será o seu poder calorífico.

Há dois tipos de poder calorífico:

- Poder calorífico superior: É a quantidade de calor produzida por 1 kg de combustível, quando este entra em combustão, em excesso de ar, e os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água neles seja condensado.
- Poder calorífico inferior: É a quantidade de calor que pode produzir 1kg de combustível, quando este entra em combustão com excesso de ar e gases de descarga são resfriados até o ponto de ebulição da água, evitando assim que a água contida na combustão seja condensada.

A diferença entre o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) é o “calor de vaporização” e representa a quantidade de energia necessária para vaporizar o combustível de líquido para combustível gasoso, assim como a energia necessária para converter a água em vapor.

Tabela 6: Poder calorífico superior e inferior de alguns combustíveis

COMBUSTÍVEL	PCS (KJ/g)	PCI (KJ/g)
Hidrogênio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

PCS= poder calorífico superior, PCI= poder calorífico inferior ambos a 25°C e 1 atm.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O Trabalho experimental foi feito em três etapas: Caracterização dos catalisadores utilizados, síntese dos possíveis combustíveis líquidos e a análise dos resultados obtidos.

3.1- Caracterização dos catalisadores

Neste trabalho foram utilizados 11 catalisadores comerciais. Com objetivo de conhecer a natureza química, estes foram submetidos a dois testes: FRX (fluorescência de raio X) e DRX (difração de raio X).

3.1.1 – Fluorescência de Raio X

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência de raio X (FRX), através do espectrômetro Bruker AXS modelo S4 Explorer, dotado de tubo gerador de raio X de ródio. A contagem dos pulsos era feita através de um detector proporcional de fluxo. Para a realização das análises, as amostras foram prensadas, pesadas (7g) em um copo com uma membrana apropriada e levadas ao equipamento sem nenhum tratamento adicional.

3.1.2 - Difração de Raio X

Cada amostra foi distribuídas sob uma lamina de vidro e posteriormente caracterizadas quanto à estrutura cristalina por difratometria de raio X, em um difratômetro RIGAKU, Desktop X-Ray Diffractometer, utilizando uma varredura com intervalo de ângulo de 2 a 70° theta , num tempo de 5 minutos. Este aparelho é conectado a um computador cujo teste é acompanhado através do programa

”Standard Measurement” onde inicialmente se ajusta as condições desejadas para análise (ângulo da varredura e tempo de contagem). Os resultados são salvos em um diretório previamente escolhido e depois analisados segundo o banco de dados do programa. Para fins desta análise é necessário conhecer os componentes da amostra, assim a análise foi feita utilizando os resultados obtidos de FRX.

3.2 - Síntese de Combustível Líquido

Para obtenção de possíveis combustíveis líquidos foram utilizados glicerol e diferentes catalisadores. Nos experimentos foram usadas uma razão mássica de glicerol e catalisador de 10:1.

Foram utilizados os seguintes parâmetros: temperaturas de 300°C, tempo de reação de 1 hora, agitação de 300 a 350 RPM e 10 % de catalisador. A combinação desses fatores originou onze experimentos. Foram coletadas duas alíquotas durante cada experimento, exatamente em 20 e 40 minutos de reação.

A vidraria e os equipamentos utilizados para cada reação foram: becher (250 mL), espátula, balança e reator Parr em regime batelada (600 ml), acoplado a um medidor de temperatura e pressão.

3.3 - Reação de conversão de glicerol

Mecanismo inicial proposto para Transformação do Glicerol

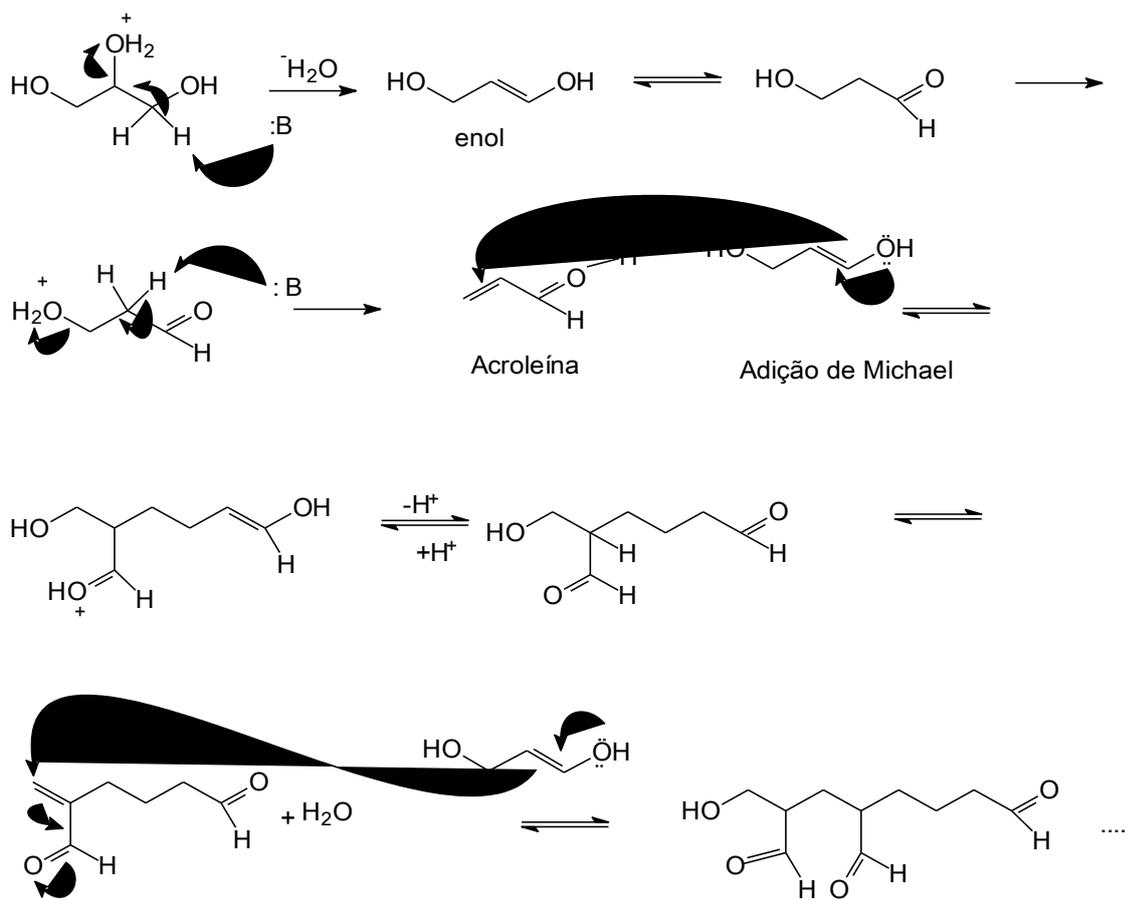


Figura 7: Mecanismo proposto da transformação de glicerol

3.4 - Análise dos resultados por GCMS

As alíquotas e as amostra do produto final da reação foram analisadas através da técnica de cromatografia gasosa e espectrometria de massas, em um GCMS-QP2010 Plus Gas Chromatograph Mass Spectrometer, da marca SHIMADZU, com detector de ionização de chama (Flame Ionization Detector FID), coluna de alta temperatura (400°C), fase 100 % dimetilsiloxane ou 95 % dimetil + 5% difenil de 10 m X 0,32 mm X 0,1micrometros, marca J&W. Condições: 50°C por 1 min, taxa de 15°C/min até 180°C, taxa de 7°C/min até 230°C, taxa de 10°C/min até 370°C/min, mantendo esta temperatura por 5 minutos. Injetor com programação igual a da coluna, porém iniciando em 60°C. Detector: temperatura 380°C e pressão de hidrogênio: 80kPa.

Foram adicionados ao vial 290 mg da amostra e 2 ml de etanol PA. Após homogeneização inseriu-se o vial no equipamento e iniciou-se a análise.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Fluorescência de Raio-X

As tabelas abaixo contêm os resultados de FRX para os catalisadores e definem os elementos químicos de cada catalisador e respectivas proporções.

Tabela 7: Resultados da fluorescência de raio X dos catalisadores 1, 2 e 3

Catalisador 1 Alumina c/ Mg, K e Ca		Catalisador 2 - Alumina Sódica		Catalisador 3 - Alumina K	
Elemento químico	Concentração	Elemento químico	Concentração	Elemento químico	Concentração
Ni	0,018	Ni	0,008	Ni	0,009
Zn	0,046	Zn	0,031	Fe	0,076
S	0,072	Fe	0,115	Na	0,172
Fe	0,303	Ti	0,282	Ti	0,185
Si	0,42	Cl	1,09	K	46,88
Ca	10,5	Na	5,943	Al	52,68
K	28,48	Al	92,54		
Al	29,28				
Mg	30,87				

Tabela 8: Resultados da fluorescência de raio X dos catalisadores 4, 5 e 6

Catalisador 4 - Alumina Na e K		Catalisador 5 - Moroenita		Catalisador 6 – Ca(OH)₂	
Elemento químico	Concentração	Elemento químico	Concentração	Elemento químico	Concentração
Ni	0,007	Ni	0,009	Ni	0,005
Fe	0,0963	Pd	0,016	Rh	0,007
Ti	0,23	Zn	0,06	Sr	0,0528
Cl	0,658	Zr	0,0824	Al	0,075
Na	6,309	Ca	0,15	Fe	0,115
K	31,09	Fe	0,288	Si	0,208
Al	61,61	K	2,22	Mg	0,263
		Na	3,52	Ca	99,27
		Al	8,54		
		Si	85,11		

Tabela 9: Resultados da fluorêscencia de raio X dos catalisadores 7, 8, e 9

Catalisador 7 – ZSM5 Na		Catalisador 8 – ZSM5 Ca		Catalisador 9 – ZSM5 H⁺	
Elemento químico	Concentração	Elemento químico	Concentração	Elemento químico	Concentração
Ni	0,004	Ni	0,006	Ni	0,008
Pd	0,014	Zn	0,0602	Zr	0,189
Zr	0,173	Zr	0,0664	Fe	0,531
Ca	0,212	Na	0,1	Ti	0,593
Fe	0,462	Fe	0,206	Al	4,44
Ti	0,519	Ca	2,11	Si	94,24
Na	1,94	Al	4,38		
Al	4,38	Si	93,07		
Si	92,29				

Tabela 10: Resultados da fluorescência de raio X dos catalisadores 10 e 11

Catalisador 10 – Zeólita A		Catalisador 11 - Hidrotalcita	
Elemento químico	Concentração	Elemento químico	Concentração
Ni	0,007	Ni	0,008
Pd	0,016	S	0,427
Zr	0,0481	Fe	0,576
Fe	0,137	Cl	0,98
S	0,367	Ca	2,04
Cl	0,5	Si	2,6
Na	12,4	Mg	41,93
Al	34,02	Al	51,44
Si	52,49		

4.2 - Difração de Raio X:

Nos difratogramas mostrados abaixo se observam os picos característicos dos catalisadores analisados.

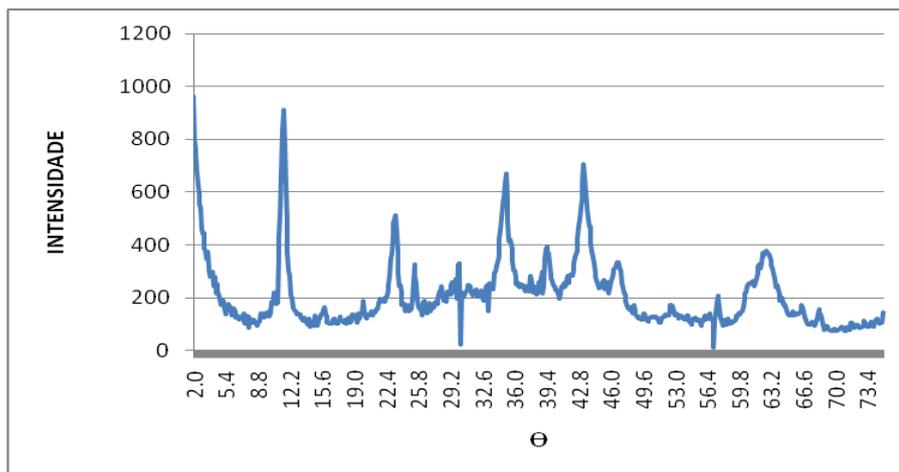


Gráfico9: Difratograma de raios-X do catalisador 1

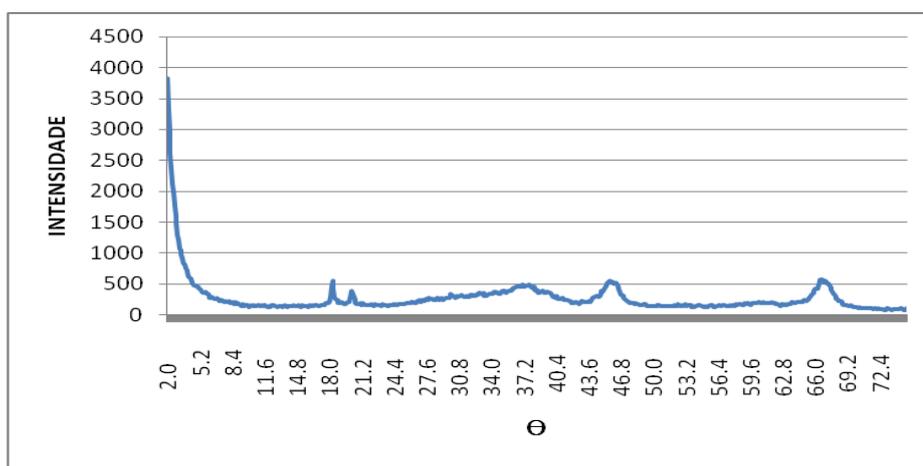


Gráfico10: Difratograma de raios-X do catalisador 2

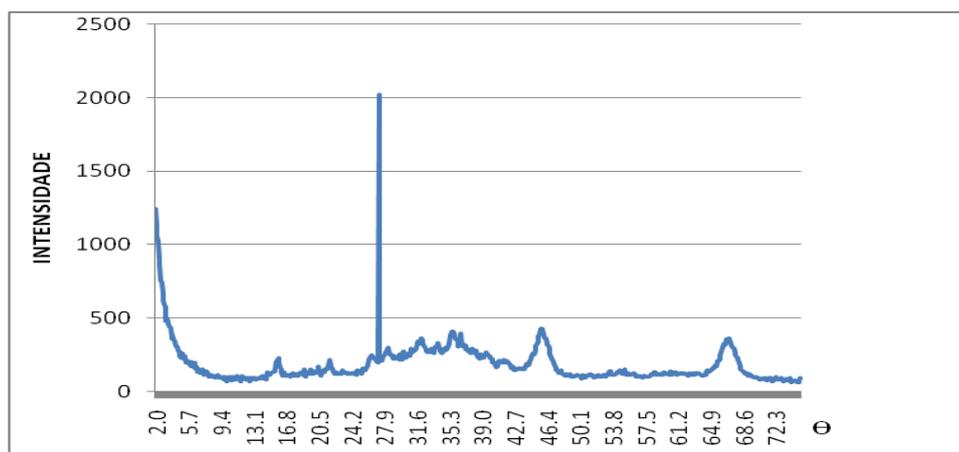


Gráfico11: Difratoograma de raio x do catalisador 3

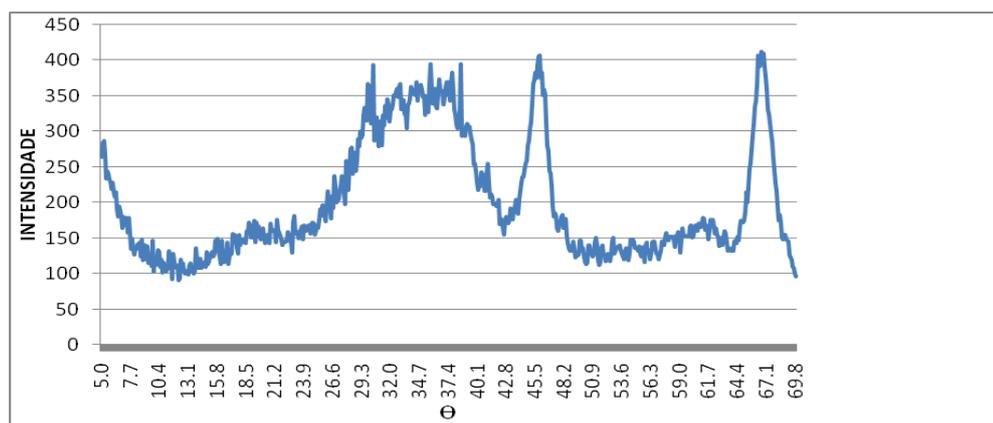


Gráfico12: Difratoograma de raio x do catalisador 4

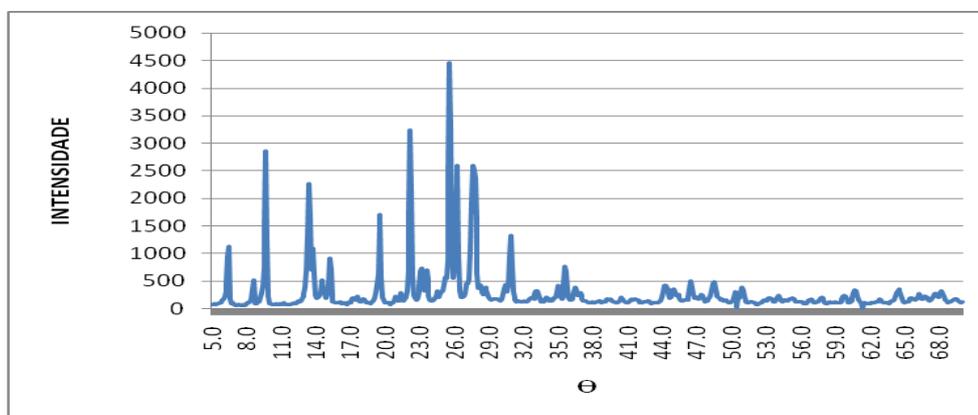


Gráfico13: Difratoograma de raio x do catalisador 5.

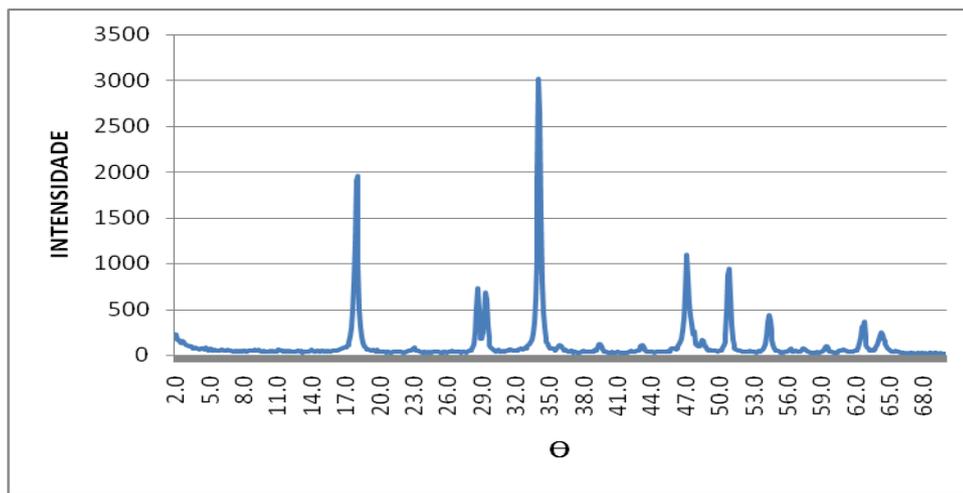


Gráfico14: Difratoograma de raio x do catalisador 6

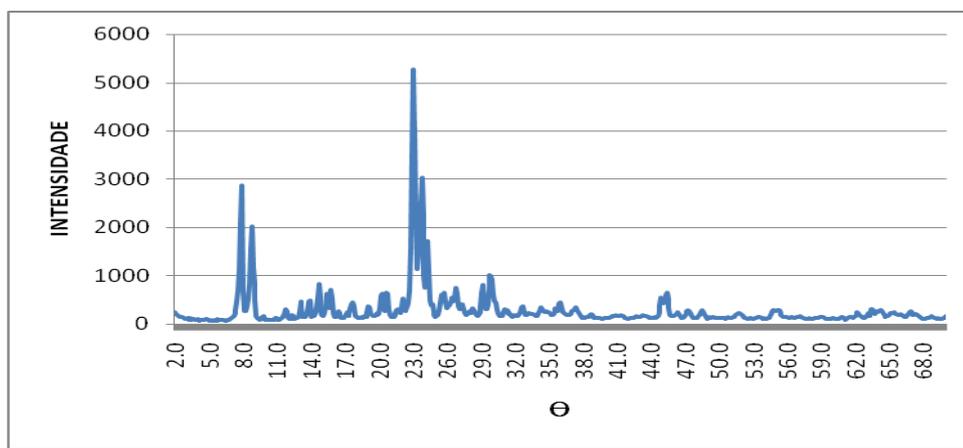


Gráfico15: Difratoograma de raio x do catalisador 7

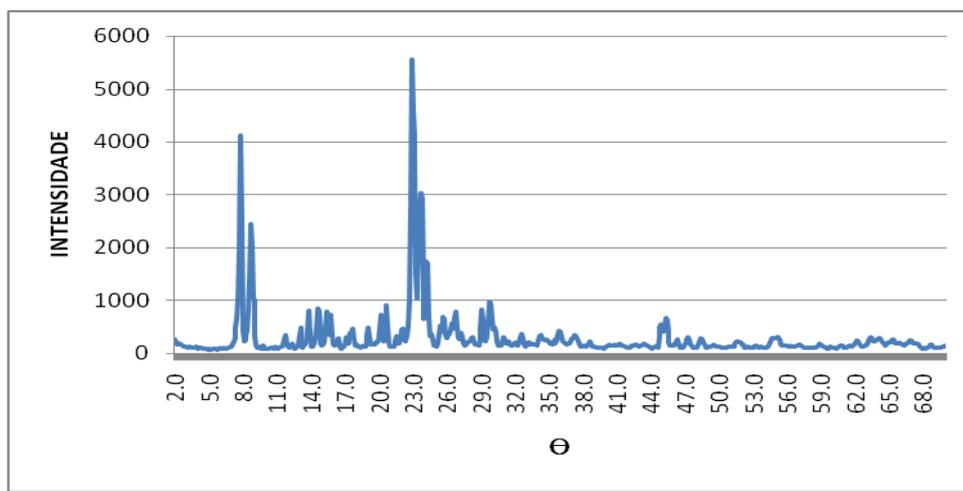


Gráfico16: Difratoograma de raio x do catalisador 8

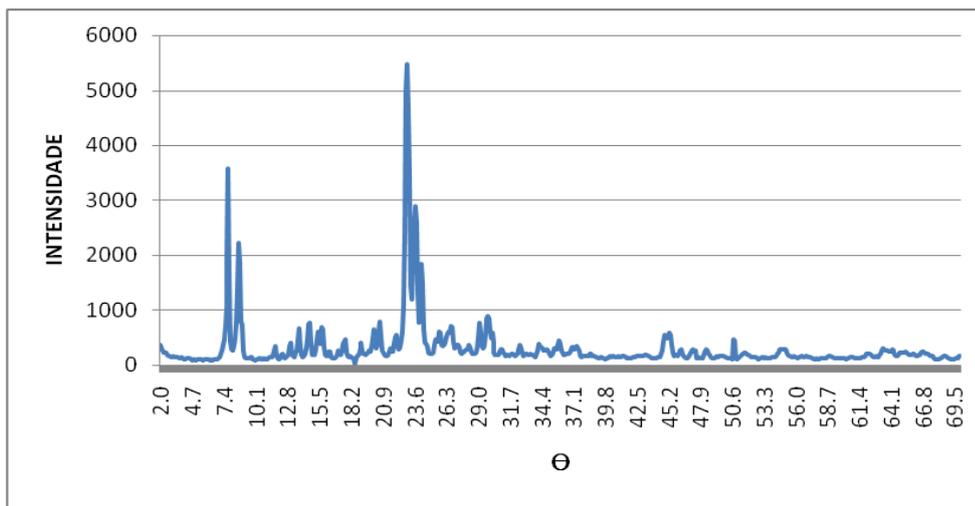


Gráfico17: Difratoograma de raio x do catalisador 9

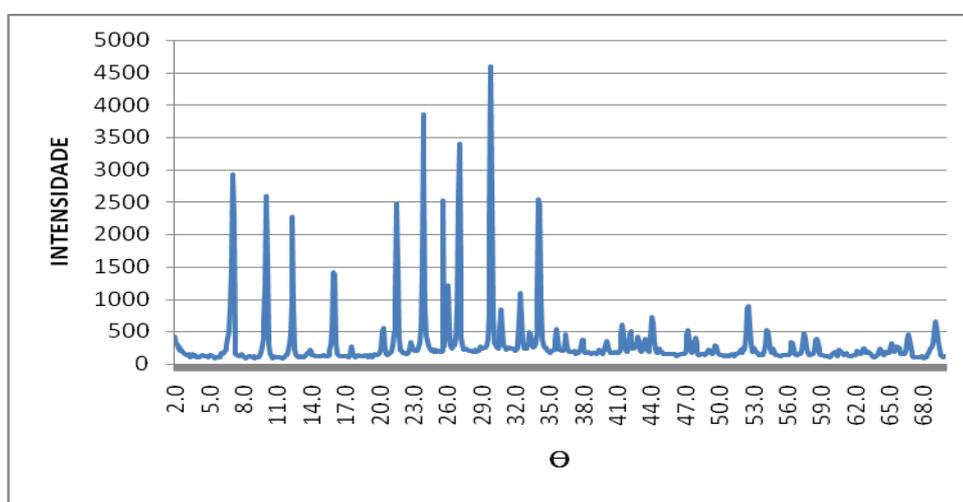


Gráfico18: Difratoograma de raio x do catalisador 10

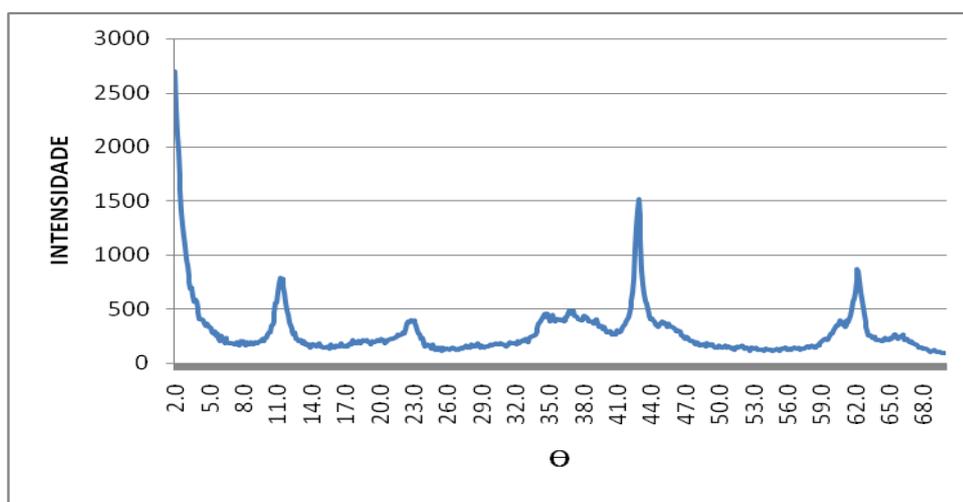


Gráfico19: Difratoograma de raio x do catalisador 11

Através do programa "Standard Measurement" foi possível identificar os catalisadores fazendo uso do banco de dados do próprio programa. Desta análise obteve-se os seguintes resultados:

Tabela 11: Caracterização dos catalisadores através da difração de raio- X.

Catalisadores	Percentual de similaridade (%)	Fórmula química	Nome
Cat4	95	Al ₂ O ₃ contendo Na e K	Aluminum Oxide
Cat5	50	Al ₂ Si ₂₄ O ₅₁	Aluminum Silicate
Cat6	88	Ca(OH) ₂	Portlandite
Cat7, 8e 9	87	H-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Aluminum Hydrogen Silicate
Cat10	49	Na ₉₆ Al ₉₆₅ Si ₉₆₀₃₈₄₂₁ H ₂ O	Sodium Aluminum Silicate Hydrogen
Cat11	28	Mg ₂₄ (OH) ₇	Magnesium Aluminum Hydroxide

OBS: Não foi possível a identificação dos catalisadores 1,2 e 3 por este método.

4.3 - CGMS:

Nos tópicos a seguir indicaremos apenas os melhores resultados referentes aos catalisadores 4(Al₂O₃ com Na e K) e 6 (Ca(OH)₂), porém em anexo serão mostrados os demais.

- Catalisador 4:

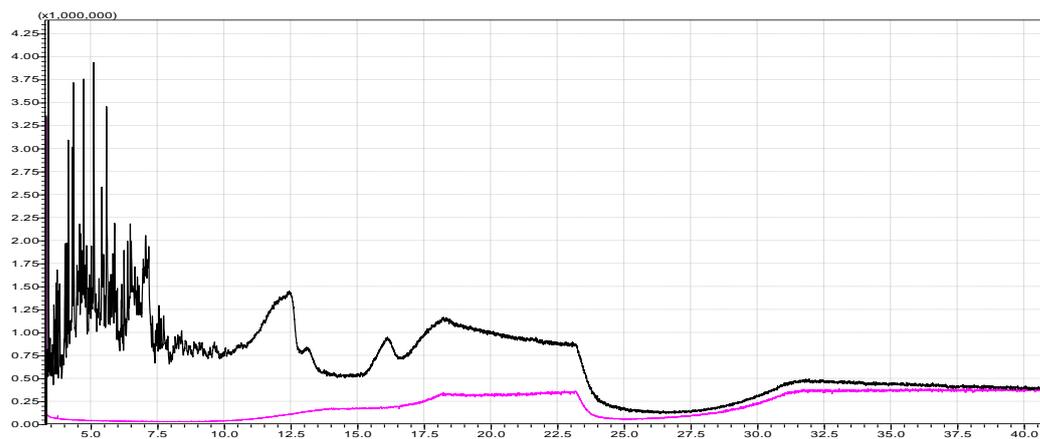


Figura 8: Cromatograma referente ao catalisador 4.

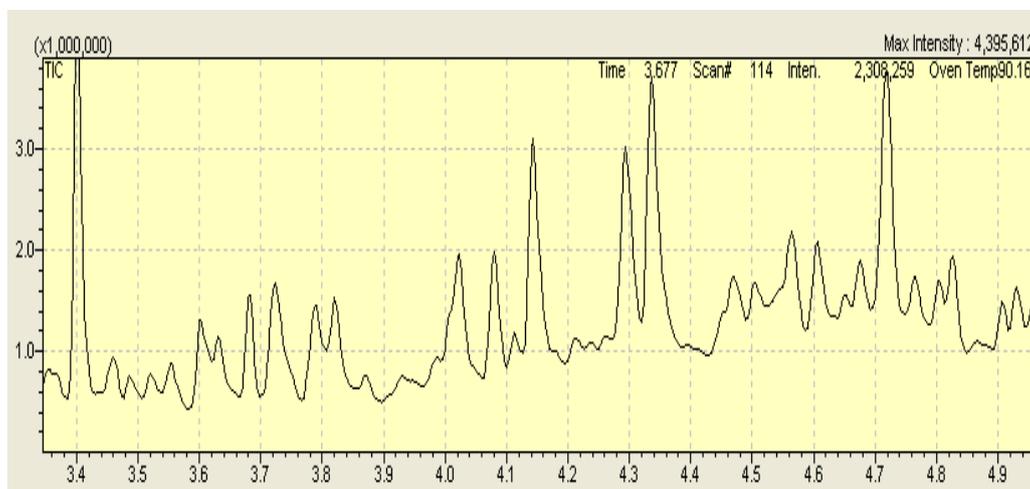


Figura 9: Cromatograma referente ao catalisador 4/ faixa de 0.0 a 5.0min

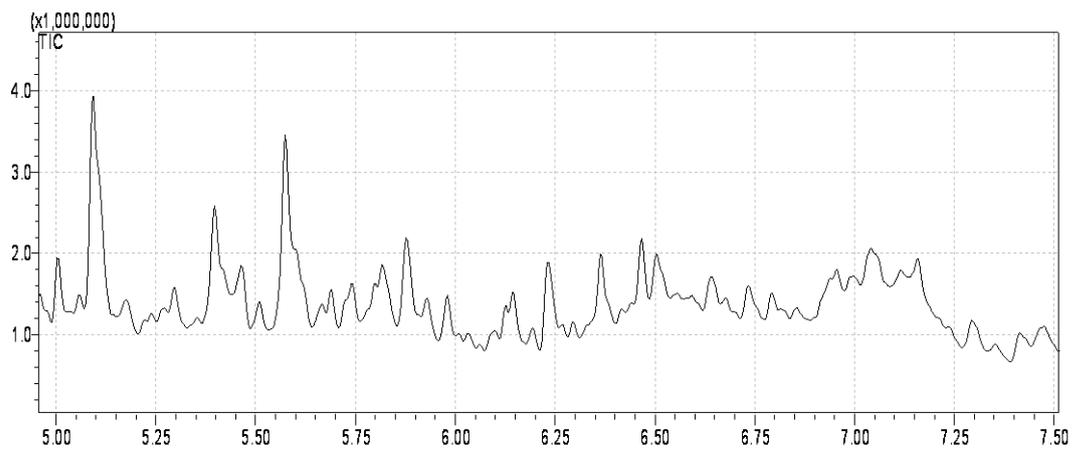


Figura 10: Cromatograma referente ao catalisador 4/ faixa de 5.0 A 7.0 min

- Catalisador 6

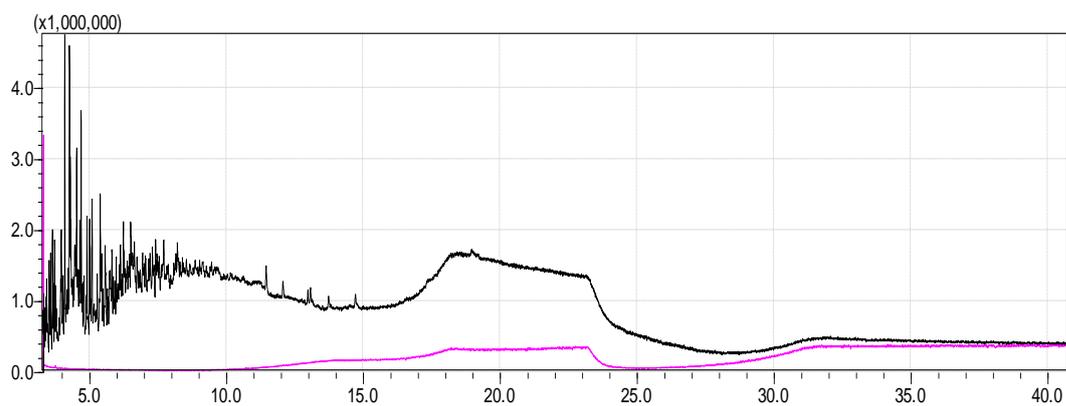


Figura 11: Cromatograma referente ao catalisador 6

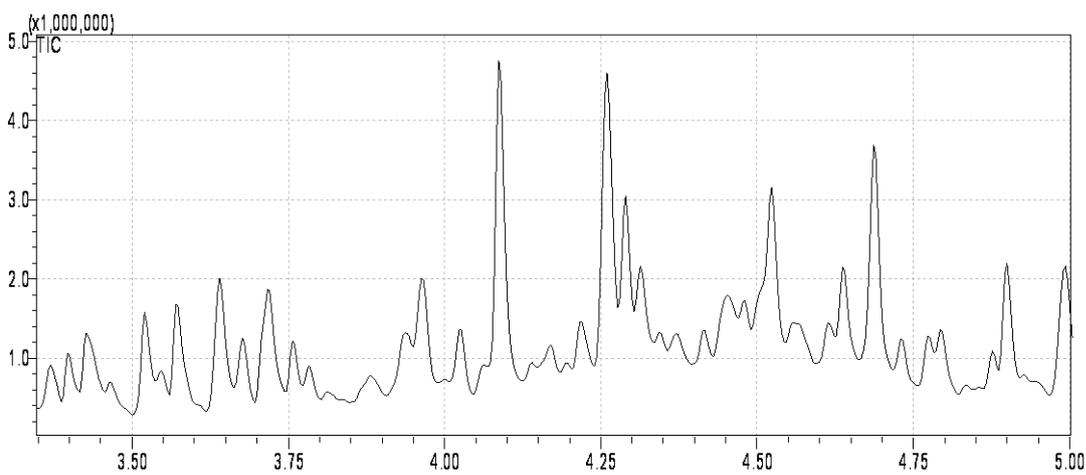


Figura 12: Cromatograma referente ao catalisador 6/ faixa de 0.0 a 5.0 min

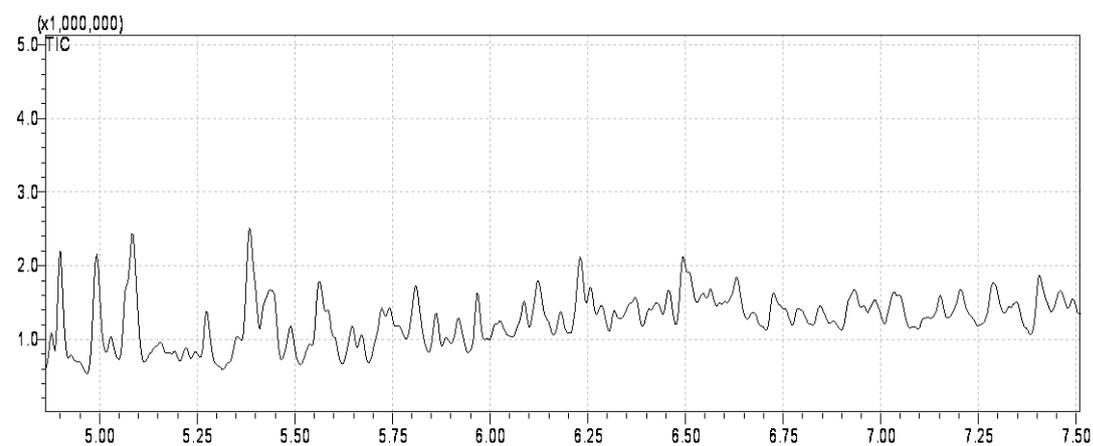


Figura 13: Cromatograma referente ao catalisador 6/ faixa de 5.0 a 7.0 min.

A lista dos possíveis produtos e seus respectivos percentuais de oxigênio é apresentada nas tabelas abaixo.

Tabela 12: Resultados de GCMS e percentual de oxigênio do catalisador 4/ faixa de 0 a 5.0min

Picos	Produto			% Massa de Oxigênio		
	Produto A	Produto B	Produto C	A	B	C
1	C ₈ H ₁₄	C ₉ H ₁₆		0	0	
2	C ₁₀ H ₂₀ O	C ₁₃ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₆	10,25641	0	0
3	C ₇ H ₁₄ O	C ₉ H ₁₆ O	C ₉ H ₁₈ O	14,03509	11,42857	11,26761
4	Presença de Flúor nos produtos					
5	C ₃₈ H ₃₂ O ₅	Presença de F e S		14,08451		
6	C ₆ H ₁₀ O ₂	C ₈ H ₁₄		28,07018	0	
7	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₁₃ H ₂₄	18,82353	12,59843	0
8	C ₈ H ₁₆ O ₈	Presença S		53,33333		
9	C ₇ H ₁₂ O	C ₉ H ₁₆ O		14,28571	11,42857	
10	C ₁₃ H ₂₄	Presença de S		0		
11	C ₇ H ₁₀ O	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	14,54545	12,59843	14,15929
12	C ₁₆ H ₃₀ O ₂			12,59843		
13	C ₁₆ H ₃₀ O ₂			12,59843		
14	C ₈ H ₁₄	C ₇ H ₁₀ O	C ₉ H ₁₆	0	14,54545	0
15	C ₇ H ₈ O	C ₁₃ H ₁₈ O ₆		14,81481	35,55555	
16	C ₈ H ₁₂ O	C ₉ H ₁₆		12,90323	0	
17	C ₁₆ H ₃₀ O ₂			12,59843		
18	C ₇ H ₁₆ O ₂	Presença de N		24,24242		
19	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	C ₁₆ H ₃₀ O ₂		16,16162	12,59843	
20	C ₈ H ₁₀ O	C ₁₂ H ₂₀ O ₂		13,11475	16,32653	
21	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Presença de N		16,16162		
22	C ₁₂ H ₂₂ O ₂			16,16162		

Tabela 13: Resultados de GCMS e percentual de oxigênio do catalisador 4/ faixa de 5.0 a 7.5min

Produto				% Massa de Oxigênio		
Picos	Produto A	Produto B	Produto C	A	B	C
1	C ₈ H ₁₀ O	C ₁₂ H ₂₀ O	C ₁₀ H ₁₆ O	13,11475	8,88889	10,52632
2	C ₁₀ H ₁₆ O	C ₁₂ H ₂₀ O	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	10,52632	8,88889	12,59843
3	C ₁₄ H ₂₂ O	C ₁₃ H ₂₀ O		7,76699	8,33333	
4	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	C ₁₈ H ₃₀ O ₄	C ₁₀ H ₁₆ O	16,32653	20,64516	10,52632
5	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₇		16,32653	33,93939	
6	C ₁₈ H ₃₀ O ₄	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	C ₁₀ H ₁₆ O	20,64516	16,32653	10,52632
7	C ₁₄ H ₂₂ O	C ₂₀ H ₃₀ O ₃		7,76699	15,09434	
8	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	C ₁₀ H ₁₄ O	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	17,97753	10,66667	16,66667
9	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	16,32653	19,04762	13,55932
10	C ₇ H ₁₄ O ₅	C ₆ H ₁₄ O ₅	C ₆ H ₁₂ O ₅	44,94382	48,19277	48,78049
11	C ₁₄ H ₂₄ O	C ₁₈ H ₃₀ O ₄		7,692308	20,64516	
12	C ₆ H ₁₂ O ₄	C ₇ H ₁₄ O ₅	C ₆ H ₁₄ O ₅	43,24324	44,94382	48,19277

Tabela 14: Resultados de GCMS e o percentual de oxigênio do catalisador 6/ faixa de 0 a 5.0min

Produto				% Massa de Oxigênio		
Picos	Produto A	Produto B	Produto C	A	B	C
1	C ₉ H ₁₈ O	C ₉ H ₂₀ O	C ₈ H ₁₆ O	11,26761	11,11111	12,5
2	C ₅ H ₈ O ₂	C ₅ H ₈ O ₂	C ₆ H ₁₂ O	32	32	16
3	C ₆ H ₁₂ O	C ₆ H ₁₄ O ₂	C ₅ H ₈ O ₂	16	27,11864	32
4	C ₆ H ₁₀ O ₂	C ₇ H ₁₄ O	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	28,07018	14,03509	18,82353
5	C ₅ H ₁₃ O ₃	C ₅ H ₁₃ O ₃	C ₆ H ₁₂ O ₂	40	40	27,58621
6	C ₉ H ₂₀ O	C ₉ H ₁₈ O ₃	C ₆ H ₁₂ O ₂	11,11111	27,58621	27,58621
7	Nitrogenado	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₆ O		17,02128	17,02128
8	C ₈ H ₁₄	C ₈ H ₁₆ O	C ₉ H ₁₈ O	0	12,5	11,26761
9	C ₇ H ₁₀ O	C ₈ H ₁₄	C ₈ H ₁₆ O	14,54545	0	12,59843
10	C ₇ H ₁₄ O	C ₈ H ₁₄ O ₂	C ₇ H ₁₆ O ₂	14,03509	22,53521	21,91781
11	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₈ H ₁₄ O ₂	C ₉ H ₁₈ O	12,59843	22,53521	11,26761
12	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	12,59843	14	12,59843
13	C ₇ H ₁₀ O	C ₈ H ₁₄	C ₇ H ₁₀ O	14,54545	0	
14	Nitrogenado	C ₇ H ₁₂ O ₃	C ₈ H ₁₈ O ₂		33,33333	21,91781
15	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O	14,81481	14,81481	14,81481
16	C ₈ H ₁₂ O	C ₁₂ H ₂₀ O	C ₈ H ₁₂ O	12,90323	8,88889	12,90323
17	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	12,59843	12,59843	14,15929
18	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₉ H ₁₆ O	12,59843	12,59843	11,42857
19	Nitrogenado	C ₁₂ H ₂₀ O	C ₈ H ₁₀ O		8,88889	13,11475
20	C ₁₀ H ₁₆ O	C ₉ H ₁₂ O ₂	C ₈ H ₁₂ O	10,52632	25,6	12,90323
21	C ₁₂ H ₂₀ O	C ₉ H ₁₄	C ₉ H ₁₆ O	8,88889	0	11,42857

Tabela 15: Resultados de GCMS e o percentual de oxigênio do catalisador 6/ faixa de 5.0 a 7.0min

Picos	Produto			% Massa de Oxigênio		
	Produto A	Produto B	Produto C	A	B	C
22	C ₁₂ H ₂₀ O	C ₉ H ₁₄	C ₉ H ₁₆ O	8,88889	0	11,42857
23	C ₁₁ H ₁₆ O	C ₁₀ H ₁₆ O	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	9,756098	10,52632	17,77778
24	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	C ₉ H ₁₆ O	C ₁₁ H ₁₈ O	18,82353	11,42857	9,638554
25	C ₁₀ H ₁₈ O	Nitrogenado	C ₁₂ H ₁₈ O ₃	10,38961		22,85714
26	C ₁₀ H ₁₈ O	C ₁₂ H ₂₀	C ₁₂ H ₁₈ O ₃	10,52632	0	26,96629

Estudando as tabelas acima nota-se que as reações realizadas com os catalisadores 4 e 6 levaram a formação de hidrocarbonetos (compostos de carbono e hidrogênio) e a vários outros produtos oxigenados (combustíveis líquidos) com percentual de oxigênio na faixa entre 8 a 13.0%. Sabendo que o glicerol possui 52,2 % de oxigênio observa-se que os resultados obtidos foram expressivos.

4.4- Cálculo do calor da reação

O calor da reação pode ser calculado se conhecido o calor de formação de cada composto que tomam parte da reação.

Define-se calor de formação como aquele em que um único composto é formado a partir dos elementos de que é constituído. Ele se baseia em um mole do composto formado.

Encontram-se tabelas destes valores para as substâncias comuns nos manuais padrões. (Os valores abaixo utilizados são à temperatura padrão de 25°C ou 298K)

Por convenção, a entalpia padrão de formação de qualquer elemento químico é zero. Usando a Lei de Hess, a entalpia padrão de reação pode ser calculada da seguinte forma: $\Delta H^\circ_{\text{reação}} = (\sum m_i \cdot \Delta H_i^\circ \text{f})_{\text{produtos}} - (\sum n_i \cdot \Delta H_i^\circ \text{f})_{\text{reagentes}}$

Onde:

$\Delta H_i^\circ \text{f}$ = entalpia de formação (tabelados)

n_i = número de moles dos reagentes

m = número de moles dos produtos

4.4.1 - Cálculo do calor de combustão de hidrocarbonetos

- **Produto – C₈H₁₄**

Reação de combustão da molécula: $\text{C}_8\text{H}_{14} + 15\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8\text{CO}_2(\text{g}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta H^\circ_{\text{r}} = 8 * (\Delta H^\circ \text{f CO}_2(\text{g})) + 7 * (\Delta H^\circ \text{f H}_2\text{O}(\text{g})) - 1 * (\Delta H^\circ \text{f C}_8\text{H}_{14}) - 15 * (\Delta H^\circ \text{f O}_2(\text{g}))$$

Onde: $\Delta H^\circ \text{f O}_2(\text{g}) = 0 \text{ J/mol}$

$$\Delta H^\circ \text{f CO}_2(\text{g}) = - 393.509 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ \text{f H}_2\text{O}(\text{l}) = - 285.830 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ \text{f C}_8\text{H}_{14} = 8,23 * 10^7 \text{ J/Kmol} = 8,23 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{r}} = 8 * (\Delta H^\circ \text{f CO}_2(\text{g})) + 7 * (\Delta H^\circ \text{f H}_2\text{O}(\text{l})) - 1 * (\Delta H^\circ \text{f C}_8\text{H}_{14})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{r}} = 8 * (- 393.509 \text{ J/mol}) + 7 * (- 285.830 \text{ J/mol}) - 8,23 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{r}} = - 8,74 * 10^4 \text{ J/mol}$$

- **Produto – C₉H₁₆**

Reação de combustão da molécula: $\text{C}_9\text{H}_{16} + 13\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 9\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta H^\circ_{\text{r}} = 9 * (\Delta H^\circ \text{f CO}_2(\text{g})) + 8 * (\Delta H^\circ \text{f H}_2\text{O}(\text{l})) - 1 * (\Delta H^\circ \text{f C}_9\text{H}_{16}) - 13 * (\Delta H^\circ \text{f O}_2(\text{g}))$$

Sendo $\Delta H^\circ \text{f O}_2(\text{g}) = 0 \text{ J/mol}$

$$\Delta H^\circ \text{f C}_9\text{H}_{16} = 6,17 * 10^7 \text{ J/Kmol} = 6,17 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{r}} = 9 * (\Delta H^\circ \text{f CO}_2(\text{g})) + 8 * (\Delta H^\circ \text{f H}_2\text{O}(\text{l})) - 1 * (\Delta H^\circ \text{f C}_9\text{H}_{16})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{r}} = 9 * (- 393.509 \text{ J/mol}) + 8 * (- 285.830 \text{ J/mol}) - 6,17 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{r}} = - 6,75 * 10^4 \text{ J/mol}$$

- **Produto – C₉H₁₄**

Reação de combustão da molécula: $C_9H_{14} + 25/2 O_{2(g)} \rightarrow 9 CO_{2(g)} + 7 H_2O_{(l)}$

$$\Delta H^{\circ}_r = 9 * (\Delta H^{\circ} f CO_{2(g)}) + 7 * (\Delta H^{\circ} f H_2O_{(l)}) - 1 * (\Delta H^{\circ} f C_9H_{14}) - 25/2 * (\Delta H^{\circ} f O_{2(g)})$$

Sendo $\Delta H^{\circ} f O_{2(g)} = 0 \text{ J/mol}$

$$\Delta H^{\circ} f C_9H_{14} = 4,66710^7 \text{ J/Kmol} = 4,667 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = 9 * (\Delta H^{\circ} f CO_{2(g)}) + 7 * (\Delta H^{\circ} f H_2O_{(l)}) - 1 * (\Delta H^{\circ} f C_9H_{14})$$

$$\Delta H^{\circ}_r = 9 * (- 393.509 \text{ J/mol}) + 7 * (- 285.830 \text{ J/mol}) - 4,667 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = - 5,23 * 10^4 \text{ J/mol}$$

4.4.2 - Cálculo do calor de combustão de produtos oxigenados

- **Produto: C₉H₁₈O**

Reação de combustão da molécula: $C_9H_{18}O + 35/2 O_{2(g)} \rightarrow 9CO_{2(g)} + 18H_2O_{(l)}$

$$\Delta H^{\circ}_r = 9 * (\Delta H^{\circ} f CO_{2(g)}) + 18 * (\Delta H^{\circ} f H_2O_{(l)}) - 1 * (\Delta H^{\circ} f C_9H_{18}O) - 35/2 * (\Delta H^{\circ} f O_{2(g)})$$

Sendo $\Delta H^{\circ} f O_{2(g)} = 0 \text{ J/mol}$

$$\Delta H^{\circ} f C_9H_{18}O = 31,09 * 10^7 \text{ J/Kmol} = 31,09 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = 9 * (\Delta H^{\circ} f CO_{2(g)}) + 18 * (\Delta H^{\circ} f H_2O_{(l)}) - 1 * (\Delta H^{\circ} f C_9H_{18}O)$$

$$\Delta H^{\circ}_r = 9 * (- 393.509 \text{ J/mol}) + 18 * (- 285.830 \text{ J/mol}) - 31,09 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = - 3,02 * 10^5 \text{ J/mol}$$

- **Produto: C₇H₈O**

Reação de combustão da molécula: $C_7H_8O + 9 O_{2(g)} \rightarrow 7CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$

$$\Delta H^{\circ}_r = 7 * (\Delta H^{\circ} f CO_{2(g)}) + 4 * (\Delta H^{\circ} f H_2O_{(l)}) - 1 * (\Delta H^{\circ} f C_7H_8O) - 9 * (\Delta H^{\circ} f O_{2(g)})$$

$$\Delta H^{\circ}_r = 7 * (- 393.509 \text{ J/mol}) + 4 * (- 285.830 \text{ J/mol}) - 9,025 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = - 8,64 * 10^5 \text{ J/mol}$$

- **Produto: C₇H₁₄O**

Reação de combustão da molécula: $C_7H_{14}O + 21/2 O_{2(g)} \rightarrow 7CO_{2(g)} + 7H_2O_{(l)}$

$$\Delta H^{\circ}_r = 7 * (\Delta H^{\circ} f CO_{2(g)}) + 7 * (\Delta H^{\circ} f H_2O_{(l)}) - 1 * (\Delta H^{\circ} f C_7H_{14}O) - 9 * (\Delta H^{\circ} f O_{2(g)})$$

$$\Delta H^{\circ}_r = 7 * (- 393.509 \text{ J/mol}) + 7 * (- 285.830 \text{ J/mol}) - 31,14 * 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = - 3,16 * 10^5 \text{ J/mol}$$

4.5 - Discussões:

Dentre os catalisadores utilizados na transformação de glicerol em possíveis combustíveis líquidos os identificados como 4 e 6 produziram produtos oxigenados de baixa percentagem de oxigênio, e maior percentual de hidrogênio. Além destes produtos oxigenados verificou-se a produção de hidrocarbonetos. Estes catalisadores foram classificados como óxido de alumínio Al_2O_3 (contém Na e K) e hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente através das técnicas de fluorescência de raio x e difração de raio x.

A análise dos produtos finais da reação pela técnica de GCMS não apresentou nenhum produto com características de glicerol, portanto todo o glicerol foi consumido em uma hora de reação.

Com base nos cálculos de calor de reação verificou-se que os produtos oxigenados apresentam menor calor de combustão que os hidrocarbonetos, logo liberam menos energia quando submetidos a queima. É válido ressaltar que o oxigênio aumenta o peso molecular mas não produz energia.

Os métodos utilizados para caracterização dos catalisadores apresentam alto grau de confiabilidade e podem ser facilmente reproduzidos.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES e SUGESTÕES

5.1 – Conclusões

Avaliando os resultados obtidos via GCMS conclui-se que é possível obter compostos com grande possibilidade de serem classificados como combustíveis líquidos, através da pirólise do glicerol utilizando catalisadores básicos do tipo alumina e hidróxido de cálcio. Os catalisadores comerciais utilizados apresentavam Al, Ca, Mg, Na, K e Si e levaram a formação de produtos oxigenados, contendo carbono, hidrogênio e oxigênio na molécula, de cor escura (semelhante ao óleo proveniente do petróleo) e com a viscosidade variando de um catalisador para outro.

Após a realização das reações o desafio foi avaliar a percentagem de oxigênio dos produtos formados, conhecer o seu poder calorífico e avaliar a sua atividade na queima. Efetuado os cálculos conclui-se que os catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são os mais promissores, pois mostraram produtos com baixa percentagem de oxigênio, logo maior poder calorífico.

Estes possíveis combustíveis líquidos obtidos podem ter aplicação estacionária. Não cabe aplicação veicular. Estes podem ser utilizados para fornecimento de energia em caldeiras e termoelétricas, por exemplo.

5.2 – Sugestões

- Propõe-se um estudo aprofundado sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores
- Sugere-se um método experimental do tipo fatorial variando parâmetro tais como: temperatura e concentração de catalisador.
- Sugere-se uma avaliação econômica do processo e possível ampliação para escala industrial.
- Um estudo detalhado sobre o mecanismo da reação de conversão do glicerol.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERS, A. P. F. **Um metodo simples de caracterização de argilas minerais por difração de raio X.**UNIVAP, SP. Disponível em :www.scielo.com.br
2. CAVANI, F.; TRIFIRO, F. And VACCARI, A., 1991, **Hydrotalcite – Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications, Catalysis Today**, v.11, pp. 173-302.
3. CRUZ.I.O. **Reforma do etanol em fase liquida utilizando catalisadores a base de hidrotalcitas.** Tese de Mestrado, UFRJ.Rio de Jneiro, Setembro de 2009.
4. DE BONI, Luis A.B., **Tratamento de glicerina e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para produção de biodiesel,** Canoas,ULBRA,2008.Mestrado profissional. Universidade luterana de Brasil, 2008.
5. FERNANDO, L J., **Modificação de zeolitas para uso em catalise,**Universidade Estadual do Norte Fluminense,Campos dos Goytacazes – RJ,*Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001. *Divulgação* <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2001/vol24n6/26.pdf>
6. MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review. Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.

7. Navarrete, M.E.C.; Sprung.R. **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al/Cr**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Campinas, SP, Brasil.
8. PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel- Uma aventura tecnológica num país engraçado**, 1º, Tecbio, Fortaleza, 2003.
9. PERRY.R.H , GREEN.D.W., **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 8º Edição.
10. RAMAGE.J.; SCURLOCK.J. Biomass In BOYLE .G. **Renewable energy**, power for a sustainable future, Oxford, Oxford University Press, 1996.
11. RODRIGUES,R.J.; LAVARDA.L.; MORO.C.; COSTA.T.M.H, **Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita submetida a altas pressões utilizando diferentes meios transmissores, UFRGS**. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0694-1.pdf>
12. SMITH.J.M, VAN NESS.H.C.; **Introdução à termodinâmica da engenharia química**, terceira edição, Editora Guanabara Dois S.a, Rio de Janeiro-RJ, 1980.
13. SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. **Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais**

Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. Quim. Nova, Vol. 30, No. 3, p. 667-676, 2007.

14. Trabalho pratico .Departamento de fisica da faculdade de ciencia da universidade de lisboa. Disponivel em: www.lip.pt/ft/rx.

15. VALLE.M.L.M.;**Produtos do setor de combustíveis e de lubrificantes**, vol 1, editora Publit, 2007, RJ, UFRJ.

16. WIEDEMANN,Larissa.S.M.,**Qualidade de combustiveis automotivos:cromatografia gasosa e espectrometria de massa na caracterização da gasolina**.IF.UFRJ.

17. **COMBUSTÍVEIS, MATERIAIS POLIMÉRICOS E INSUMOS QUÍMICOS: ALGUMAS APLICAÇÕES DA CATÁLISE NA OLEOQUÍMICA**,Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70904-970 Brasília – DF, Brasil

18. <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> - Em 15 de março de 2009.

19. www.biodieselbr.com.br – Em 15 de março de 2009.

20. www.biotechnologia.com.br – Em 15 de março de 2009.

21. www.revistabiodiesel.com.br - Em 15 de março de 2009.

22. <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2007/vol30n3/27-RV06149.pdf> - Em 20 de março de 2009.

23. www.shimadzu.com.br/analitica/produtos - Em 20 de março de 2009.

24. WWW.CIIQ.ORG/VARIOS/PERU/TRABAJOS - Em 20 de março de 2009.

25. [http// www.anp.com.br](http://www.anp.com.br) – Em 24 de março de 2009.
26. [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf) – em 24 de Março de 2009. – Em 24 de março de 2009.
27. <http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/poder-calorifico-combustiveis.htm>
- Em 20 de abril de 2009.

CAPÍTULO 7 - ANEXOS

ANEXO 1 – Resultados de GCMS

