

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**CAIO GAMA**  
**HERBERTH DE CASTRO LUCHIONE**



PRODUÇÃO DE SOLKETAL USANDO  
ARGILA K-10 COMO CATALISADOR

RIO DE JANEIRO

2023

Caio Gama  
Herberth de Castro Luchione

PRODUÇÃO DE SOLKETAL USANDO ARGILA K-10 COMO CATALISADOR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico / Químico Industrial.

Orientador(es): Yordanka Reyes Cruz.  
Vinicius Rossa.

Rio de Janeiro  
2023

Luchione, Herberth de Castro

Machado, Caio Gama

Produção de Solketal usando argila K-10 como catalisador/ Herberth de Castro Luchione e Caio Machado Gama. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2023

vii, 48p p.; il.

Orientador(es): Yordanka Reyes Cruz, Dsc. e Vinicius Rossa, Dsc.

1. Solketal. 2. Argila k-10 3. Catalisador. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Yordanka Reyes Cruz e Vinicius Rossa.

I. Produção de Solketal usando argila K-10 como catalisador

Caio Gama  
Herberth de Castro Luchione

PRODUÇÃO DE SOLKETAL USANSO ARGILA K-10 COMO CATALISADOR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico / Químico Industrial.

Aprovado em 12 de janeiro de 2023.

---

Profa. Yordanka Reyes Cruz, DSc.

---

Vinicius Rossa, DSc.

---

Prof. Dra. Adriana dos Anjos Silva

---

Dra. Gisel Chenard Díaz

Rio de Janeiro  
2023

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela resiliência e sabedoria que desenvolvi ao longo do curso.

À minha família, pelo imprescindível apoio durante toda a caminhada.

Aos meus amigos da Escola de Química, por todo companheirismo e crescimento juntos. Em especial: Lucas, Vitor, por todos os momentos que nos dedicamos lado a lado à fim de superar todos os desafios ao longo da graduação.

Ao professor Vinicius Rossa, por todo suporte e atenciosidade ao longo do projeto e do estágio.

“Caminhante, não há caminho, o caminho se faz ao caminhar”

Antonio Machado, poeta espanhol

## RESUMO

Com o aumento da produção de biodiesel, espera-se que a disponibilidade de glicerol aumente. Logo, são necessários novos processos para converter esse excesso de glicerol em produtos químicos de valor agregado. Neste trabalho, avaliou-se o catalisador argila montmorillonita (Clay K-10) no estudo da reação de cetalização do glicerol com acetona visando a produção de Solketal, utilizando-se de um planejamento experimental  $2^3 + 3$  pontos centrais. O Solketal pode ser utilizado como solvente em diversos ramos industriais e como aditivo (bio)combustível. Na pesquisa foi realizada uma comparação entre as conversões experimentais e calculadas, analisando a precisão das estimativas, fornecendo uma boa forma de aplicação de tratamentos estatísticos para melhorar a conversão do glicerol e validando o modelo. Verificou-se que o aumento da quantidade de acetona, da temperatura e da agitação aumentaram a conversão do glicerol de 21,66 para 70,46%, e a seletividade ao solketal de 90,60 para 94,63%. Posteriormente, verificou-se que agitações abaixo de 500 rpm sofrem interferência da transferência de massa. Quando a temperatura foi aumentada para 80°C, a conversão também aumentou aproximadamente para 75%, mas a seletividade ao solketal não mudou. A reação de cetalização do glicerol com acetona atingiu o equilíbrio após 60 min em todas as temperaturas. A energia de ativação aparente foi estimada em 32,17 kJ mol<sup>-1</sup>. Em 3 testes de reutilização do catalisador, sem lavar ou realizar qualquer outro pré-tratamento entre as reações, a conversão de glicerol permaneceu constante em 65-70%. Após a terceira reação o catalisador gradualmente perdeu sua atividade e se desativou.

## ABSTRACT

With increasing biodiesel production, availability of glycerol is expected to increase. New processes are needed for converting this surplus glycerol to value-added chemicals. In this work, we used Clay K-10 catalysts for study of the ketalization reaction of glycerol with acetone for the production of Solketal, using a experimental design  $2^3 + 3$  central points. Solketal can be used as a solvent in various industrial sectors and as a (bio)fuel additive. From the comparison between the experimental and experiential ones, it was possible to analyze the precision of the estimates, providing a good way of applying statistical treatments to improve the glycerol conversion and a model can be validated. It was found that the highest amount of acetone, the highest temperature and the highest increased the glycerol conversion from 21.66 to 70.46%, and the solketal selectivity from 90.60 to 94.63%. subsequently, it was suffered that agitations below 500 rpm suffer interference from mass transfer. When the temperature was increased to 80°C, the conversion also increased to approximately 75%, but the solketal selectivity did not change. The ketalization reaction of glycerol with acetone reached equilibrium after 60 min at all temperatures. The apparent activation energy was estimated at 32.17 kJ mol<sup>-1</sup>. In 3 reuse tests, the glycerol conversion dropped by 70-65%, after which the catalyst gradually lost its activity and became deactivated, without washing or performing any other pretreatment on the catalyst between reactions. Solketal can be used as a solvent in various industrial sectors and as a (bio)fuel additive. glycerol conversion dropped steadily by 70-65%, after which the catalyst gradually lost its activity and became deactivated, without washing or performing any other pretreatment on the catalyst between reactions. Solketal can be used as a solvent in various industrial sectors and as a (bio)fuel additive. glycerol conversion dropped steadily by 70-65%, after which the catalyst gradually lost its activity and became deactivated, without washing or performing any other pretreatment on the catalyst between reactions. Solketal can be used as a solvent in various industrial sectors and as a (bio)fuel additive.

Keywords: Solketal. Catalyst. Ketalization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -Equação química da transesterificação de um triglicerídeo, utilizando metanol .....	15
Figura 2- Representação da estrutura do glicerol. ....	16
Figura 3 - Reação de saponificação de óleos e/ou gorduras. ....	18
Figura 4 - reações da gliceroquímica.....	19
Figura 5- Reação de cetalização do glicerol com acetona. ....	21
Figura 6 -Mecanismo reacional da cetalização do glicerol com acetona, na presença de um catalisador ácido. (A) seletividade do Solketal – anel de 5 membros e (B) 2,2- dimetil-[1,3] dioxano-5-ol – anel de 6 membros .....	22
Figura 7 -Unidades estruturais dos argilominerais .....	26
Figura 8 - Estrutura cristalina da argila montmorillonita .....	28
Figura 9 - Sítio ácido de Brønsted ou BAS. ....	30
Figura 10 - Etapas da troca catiônica para a geração da acidez de Brønsted: (1) troca dos íons sódio pelo íon amônio; (2) decomposição do íon amônio com posterior formação do sítio ácido de Brønsted. ....	32
Figura 11- Desidratação do sítio ácido formando um sítio ácido de Lewis. ....	33
Figura 12- Difratoograma da argila comercial (preta) e da argila K-10 (montmorillonita) calcinada (azul).....	41
Figura 13- Micrografias de argila K-10 calcinada a 450 °C a) 100x; b) 1500 e c) 2500x .....	42
Figura 14 - Valores previstos x Valores observados do modelo estatístico .....	48
Figura 15- Influência da agitação na conversão de glicerol .....	49
Figura 16 - Influência do tempo e temperatura na conversão glicerol .....	50
Figura 17 - Energia de ativação aparente. Gráfico $\ln(-rG_0)$ versus $1/T$ . ....	51
Figura 18 - Testes de número de ciclos de reuso.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Propriedades Físico-Químicas do Glicerol.....	17
Tabela 2 - Diferenças entre calizadores homogêneos e heterogêneos.....	23
Tabela 3- Composição química da argila calcinada (450 °C por 4 h) por fluorescência de raios X.....	42
Tabela 4- Características texturais Argila K-10 calcinada (450 °C por 4 h).....	43
Tabela 5 - Quantificação de sítios de acidez fraca, forte e total de K-10 argila calcinado (450°C por 4 h).....	43
Tabela 6 - Resultados do projeto experimental .....	45
Tabela 7 - Principais efeitos na resposta de conversão de glicerol ( $X_G$ %)......	46
Tabela 8- ANOVA - análise de variância e para os dois testes F realizados para a resposta de conversão d e glicerol ( $X_G$ %). .....	47
Tabela 9 - Valores necessários para estimar a energia de ativação aparente, EaAP, pelo método de taxa inicial.....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA: análise de variância;

BEA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: zeólita beta em sua forma amoniacal; BET: teoria de adsorção multimolecular proposta por Brunauer, Emmett e Teller; BJH/DES: método Barrett, Joyner e Halenda/calculados com os dados de dessorção de nitrogênio;

XG: conversão de glicerol(%);

S<sub>S</sub>: seletividade de solketal (%);

Y<sub>S</sub>: rendimento de solketal (%);

Y<sub>d</sub>: rendimento de dioxano (%);

S<sub>d</sub>: seletividade de dioxano(%);

CG/FID: cromatografia gaosos/detector por ionização de chama;

DP: desvios-padrão;

DRX: difração de raios X (método de pó);

DSC: análise calorimétrica diferencial;

DTG: derivada da análise termogravimétrica;

EaAP: energia de ativação aparente (kJ/mol);

F/f: razão sítio Forte:sítio fraco;

gCat: massa de catalisador;

H-BEA: zeólita beta em sua forma ácida;

H-FER: zeólita ferrierita em sua forma ácida;

-rG<sub>0</sub>: taxa inicial da reação;

G:A: razão molar entre glicerol e acetona;

k: constante da velocidade;

Ea: energia de ativação

SQ: soma quadrática;

EM: erro médio;

Gl: graus de liberdade;

F1 e F2: teste de Fisher, teste F.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS DO TRABALHO .....</b>	<b>14</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1 BIODIESEL .....	14
3.2 GLICEROL E GLICERINA .....	16
3.3 GLICEROQUÍMICA .....	19
3.4 CETALIZAÇÃO DO GLICEROL.....	20
3.5 CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	24
3.6 ESTRUTURA DAS ARGILAS MONTMORILLONITAS .....	25
3.7 ENERGIA DE ATIVAÇÃO .....	28
3.8 ACIDEZ EM CATALISADORES SÓLIDOS.....	29
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	34
4.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS .....	35
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	35
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA .....	35
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	36
4.6 ANÁLISE TEXTURAL COMPLETA .....	36
4.7 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	36
4.8 DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA DE NH <sub>3</sub> (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	36
4.9 TESTES EXPERIMENTAIS PARA TRANSFORMAÇÃO DE GLICEROL EM SOLKETAL .....	37
4.10 INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DE GLICEROL .....	37
4.11 INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO DE GLICEROL .....	38
4.12 REUTILIZAÇÃO DE CATALISADOR .....	38
4.13 ANÁLISE DOS PRODUTOS .....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA.....	41
5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	44

5.3 INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DE GLICEROL .....	48
5.4 INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO DO GLICEROL .....	49
<b>1/T(K).....</b>	<b>51</b>
5.5 TESTES DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR .....	52
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>54</b>
<b>7 TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>55</b>
<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A alta dependência da sociedade em relação ao petróleo, tanto para geração de energia quanto para produção de diversos compostos de interesse industrial, causa uma crescente preocupação com as questões ambientais. Assim, a utilização do biodiesel vem ganhando cada vez mais espaço no mercado mundial. Além de ser um combustível renovável, desempenha um excelente papel para o meio ambiente, reduzindo as emissões de gases nocivos ao planeta (SO<sub>x</sub> e CO<sub>2</sub>), quando comparado aos combustíveis derivados do petróleo. (Pinto et al., 2005; Hammond et al., 2011; Rossa et al., 2007; Esposito et al., 2019; Rossa et al., 2007; Rossa et al., 2019; Mota et al., 2009; Rodrigues et al., 2014)

O biodiesel pode ser produzido através da reação de transesterificação de triglicerídeos, onde o processo consiste na reação de óleo e/ou gordura com um álcool na presença de um catalisador, gerando como subproduto éster e glicerol (Van Gerpen et al., 2005). Para cada litro de biodiesel produzido são obtidos 100 mL de glicerina bruta, ou seja, 10%. (Sánchez et al., 2010; Adhikari et al., 2007) Isso pode causar um grande acúmulo de glicerol, transformando-o em um resíduo e não em produto com potencial de mercado. (Rossa et al., 2017)

O estudo do glicerol e sua transformação em produtos de maior valor agregado é chamado de gliceroquímica. Essa transformação do carbono pode ser realizada através de reações de cetalização, acetalização, carbonatação, desidratação, esterificação, eterificação, hidrogenólise, oxidação, e particularmente, a cetalização que produz o solketal. (Rossa et al., 2017).

A reação de cetalização é facilitada por catalisadores ácidos homogêneos (ácido p-tolueno sulfônico, ácido clorídrico e outros) ou catalisadores ácidos heterogêneos (argilas, resinas ácidas, zeólitas e outros) (Royon., 2011). Solketal pode ser utilizado como solvente verde em diversos ramos da indústria e na formulação de (bio)combustíveis. (Rossa et al., 2007; Esposito et al., 2016; Rossa et al., 2019; Mota et al., 2009; Rodrigues et al., 2014; Suriyaprapadilok et al., 2011; Esteban et al., 2015; Khodadadi et al., 2021; Reddy et al., 2011) Também pode ser utilizado como plastificantes, desinfetantes, tensoativos, aromatizantes, entre outros. Assim como na indústria farmacêutica e alimentícia. (Pinto et al., 2008; Zahid et al., 2021; Yu et al., 2022).

Industrialmente, a reação Solketal é catalisada por PTSA (ácido p-tolueno sulfônico) como ácido de Brønsted homogêneo (Suriyaprapadilok et al., 2011; رسولی et al., 2016). No

entanto, catalisadores homogêneos apresentam diversos inconvenientes, como dificuldade de separação, não serem reaproveitados e causarem corrosão no reator.

Por esta razão, vários grupos têm investigado as rotas heterogêneas de catalisadores ácidos para esta reação.

Ferreira (2010) estudou a reação utilizando um heteropoliácido à base de fósforo e tungstênio imobilizado em sílica (PW-S) e obteve conversão e seletividade de 94 e 97%, respectivamente. (FERREIRA et al., 2010) Silva (2011) e seu grupo realizaram testes utilizando a zeólita BEA e a resina polimérica Amberlyst-15 resultando em conversões e seletividades de 90 e 95%, respectivamente. (SILVA, et al., 2011) Estudos do grupo Reddy (2011) para esta reação utilizaram Zircônia ( $ZrO_2$ ) impregnada com óxido de molibdênio ( $MoO_x/ZrO_2$ ), óxido de tungstênio ( $WO_x/ZrO_2$ ) e zircônia sulfatada ( $SO_4^{2-} / ZrO_2$ ) e obtiveram conversões de 8, 75, 85 e 95%, respectivamente. (REDDY et al., 2011). MCM-41 sólido mesoporoso impregnado com estanho (Sn-MCM-41) e zeólita USY, como catalisadores, também foram utilizados atingindo conversões de 42 e 36%, respectivamente. O carvão mesoporoso ativado (AC) tem sido utilizado como catalisador na reação de cetalização do glicerol com acetona. O AC foi impregnado com Ni e Zr, e os melhores resultados ocorreram quando o carbono foi impregnado apenas com 5% de níquel Ni5%/CA, atingindo uma conversão e seletividade de 98 e 86%, respectivamente. Contando apenas com carvão ativado como catalisador, foram alcançadas 33% de conversão e 81% de seletividade. Os resultados sugerem que os melhores resultados ocorreram devido à adição de sítios ácidos de Lewis a partir do níquel. (KHAYOON et al., 2013) Contando apenas com carvão ativado como catalisador, foram alcançadas 33% de conversão e 81% de seletividade.

Observou-se que a resina Amberlyst-15, zeólita BEA, carvão ativado impregnado com Ni Ni5%/CA e heteropoliácido (PW-S) foram os mais ativos na reação de cetalização do glicerol com acetona. Isso nos leva a supor que nesta reação, a força ácida do catalisador é o fator mais importante.

Diversas pesquisas já foram realizadas na catálise usando zeólitas, H-BEA, H-FER, H-MOR and H-MFI (Rossa et al., 2019; Pessanha et al., 2017; Díaz et al., 2019). Este trabalho irá focar em analisar a capacidade catalítica da argila montmorilonita K-10 na produção de solketal.

## **2 OBJETIVOS DO TRABALHO**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Em função da alta estabilidade, fácil separação catalisador/produto, possibilidade de reuso e baixos custos da cetalização do glicerol utilizando catalisadores heterogêneos, foi proposto como objetivo principal deste trabalho a avaliação da argila montmorillonita (k-10) como catalisador na produção de solketal.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudar a influência das variáveis temperatura, razão molar e quantidade de catalisador na conversão do glicerol e seletividade a solketal;
- Estudar a influência do tempo na conversão do glicerol;
- Estudar a influência da agitação na conversão do glicerol;
- Estimar a energia de ativação da reação de cetalização do glicerol com acetona utilizando a argila K-10;
- Estudar o reuso da argila K-10 na conversão do glicerol a solketal.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O capítulo 3 foi construído com um intuito de formular os conhecimentos básicos para realização deste trabalho, com tópicos como: Biodiesel, Glicerol-Glicerina, Gliceroquímica, Cetalização de glicerol e o Solketal, Planejamento Experimental, Energia de ativação, Argilas e Acidez em Catalisadores sólidos.

### **3.1 BIODIESEL**

O uso do biodiesel vem ganhando cada vez mais espaço no mercado mundial devido à escassez de reservas de petróleo e a necessidade de encontrar novas alternativas para produção de energia. Além de ser um combustível renovável, também tem um excelente efeito sobre o

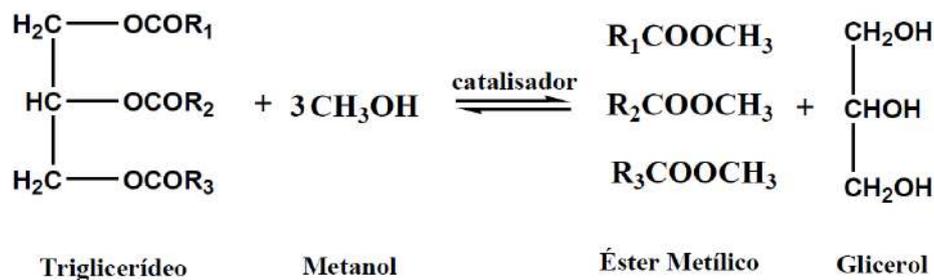
meio ambiente em comparação com os combustíveis fósseis, reduzindo as emissões poluentes ao planeta. (Pinto, 2005).

O biodiesel é quimicamente definido como um combustível alternativo composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, preferencialmente ésteres metílicos e etílicos, derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais, para uso em motores de ignição por compressão. É um combustível renovável, biodegradável e não tóxico. (Meher et al., 2006).

No Brasil, a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis) define biodiesel como: "Combustível constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes da transesterificação e/ou esterificação de matérias gordurosas, gorduras vegetais ou animais, e que atendem às especificações contidas nos regulamentos técnicos." (Brasil, Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014).

A produção de biodiesel pode ser realizada pela transesterificação de triglicerídeos. O processo de conversão do biodiesel envolve a reação de óleos e/ou gorduras com álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido ou base/homogêneo ou heterogêneo), produzindo um éster (metílico ou etílico) e glicerol como produtos, Figura 1.

**Figura 1 -Equação química da transesterificação de um triglicerídeo, utilizando metanol**



FONTE: GERPEN, 2005

O biodiesel pode ser usado na sua forma pura ou misturado com óleo diesel do petróleo refinado. Sendo assim, O mercado global com biodiesel é constituído em quatro níveis de concentração: B100 puro (100% biodiesel), B20 misturado ou B30, aditivo B5 ou B7 e agentes de lubricidade B2, onde o número significa a porcentagem de biodiesel (B) em óleo diesel

petroquímico. Além disso, o biodiesel também pode ser utilizado como óleo de limpeza para peças e máquinas, como solvente para tintas e adesivos químicos.

Em 2021 a produção de biodiesel foi superior a 6,75 bilhões de litros de biodiesel no Brasil. O Brasil é o segundo maior produtor, perdendo somente para os EUA.

Com o sucesso da indústria global de biodiesel, a produção de glicerina também teve um rápido crescimento. Para cada litro de biodiesel produzido podemos obter 100 ml de glicerina bruta, ou seja, 10%.

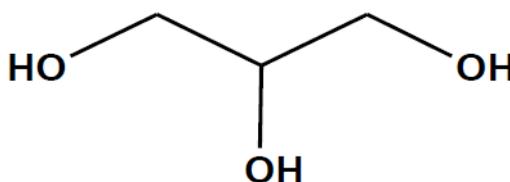
Embora alguns produtos industriais utilizem glicerina nas formulações, as quantidades utilizadas nesses produtos ainda são insuficientes para suportar aumentos significativos da sua produção. Portanto, precisamos encontrar novos métodos técnicos para converter o excesso de glicerina em produtos de maior valor agregado.

### 3.2 GLICEROL E GLICERINA

Glicerol ou 1,2,3-propanotriol (IUPAC 1993) é um composto orgânico álcool-funcional com três grupos hidroxila em sua estrutura. Descoberto em 1779 por Scheel aquecendo uma mistura de óxido de chumbo e azeite.

Sua fórmula molecular é  $C_3H_8O_3$  e sua representação estrutural encontra-se na Figura 2, abaixo.

**Figura 2- Representação da estrutura do glicerol.**



FONTE: MOTA et al, 2009

A designação glicerol é dada apenas a componentes químicos puros (100%) obtidos a partir de química fina. O termo glicerina, por outro lado, refere-se a produtos refinados comercialmente que contêm uma média de 95% de glicerina. Existem vários tipos de glicerina

no mercado, e esses tipos diferem na quantidade de glicerol e nas propriedades, como cor, odor e impurezas.

A glicerina do processo de fabricação do biodiesel é chamada de glicerina loira e passou por um tratamento ácido para neutralizar o catalisador, geralmente NaOH, e remover traços de ácidos graxos formados no processo de transesterificação. Esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e alguns sais dissolvidos.

À temperatura ambiente e pressão atmosférica, o glicerol apresenta propriedades de um líquido viscoso, higroscópico, incolor com a propriedade de ser completamente solúvel em água, álcoois, glicóis e fenóis. Facilmente solúvel em éter etílico, acetato de etila, acetona, anilina e dioxano. Insolúvel em hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados e gorduras.

Algumas das suas propriedades físico-químicas estão expressas na Tabela 1.

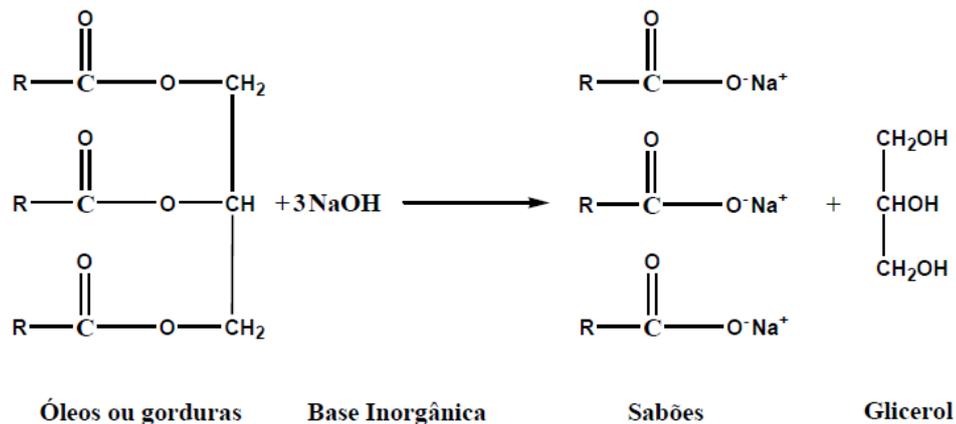
**Tabela 1 -Propriedades Físico-Químicas do Glicerol**

<b>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO GLICEROL – (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)</b>	
Massa Molecular	92,02 g/mol
Densidade (a 25 °C)	1,261 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade (a 20 °C)	1,5 Pas/s
Ponto de Fusão	18,8 °C
Ponto de Ebulição	290 °C
Índice de Refração (a 20 °C)	1,4723 min
Tensão Superficial (a 20 °C)	63,4 x 10 <sup>-3</sup> N/m
Calor Específico (glicerol 99,95%)	2,435 J/g
Condutividade Térmica	0,28 w/(mK)
Diâmetro Cinético	0,67 nm
pH (solução aquosa 10 %)	6,5-7,5
Calor de Formação	667,8 kJ/mol

FONTE: JACKOBSON, et al., 1989; MORRISON, 1994; LOPES, et al., 1999; LI, et al., 2002; RAHMAT et al., 2010.

O glicerol pode ser produzido por rota sintética ou por fermentação. Tradicionalmente, o glicerol é obtido como subproduto em dois diferentes processos químicos: saponificação, Figura 3, e transesterificação de óleos e gorduras, Figura 1.

**Figura 3 - Reação de saponificação de óleos e/ou gorduras.**



FONTE: CHUN et al., 2007

A dinâmica do mercado muda constantemente, pois o consumo e a produção de biodiesel são afetados por diversos fatores, como: legislação ambiental, regulamentos, políticas agrícolas, incentivos fiscais, linhas de crédito, preços do petróleo, subsídios governamentais que afetam a produção de glicerol e atividade econômica geral. (KNOTHE et al., 2005)

A aplicação do glicerol abrange quase todos os ramos da indústria química, tais como: cosméticos, higiene pessoal, alimentos, bebidas, tabaco, resina alquídica, embalagens, lubrificantes, adesivos, cerâmica, produtos fotográficos, farmacêuticos, etc. (KNOTHE et al., 2005)

Atualmente, o mercado tradicional de glicerina tem capacidade de absorção muito limitada, portanto, dada sua produção em massa, novas formas de aplicação precisam ser encontradas para equilibrar o mercado econômico desse produto. Teoricamente, a glicerina tem um grande potencial de mercado. No entanto, à medida que a produção de biodiesel aumenta, sua oferta aumenta e seu preço diminui proporcionalmente. Isso pode levar a um grande

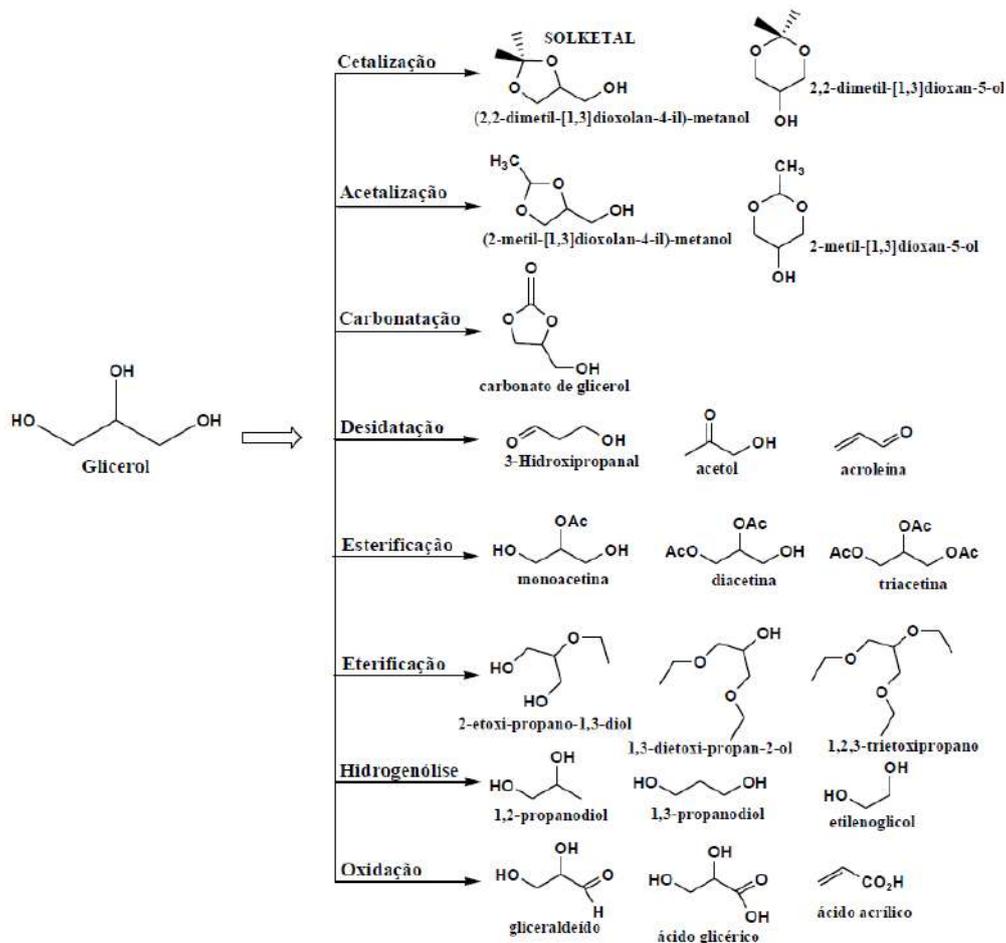
acúmulo de glicerina no mercado, transformando-a em um resíduo e não em um produto com valor agregado. (FERREIRA, 2009)

A ciência que estuda os processos de transformação de glicerol em produtos de maior valor agregado chama-se Gliceroquímica e é o próximo tópico a ser abordado.

### 3.3 GLICEROQUÍMICA

O estudo do glicerol e da sua transformação em produtos de maior valor agregado é chamado de gliceroquímica. A conversão do glicerol em outros produtos pode ser realizada através de reações de cetalização, acetalização, carbonatação, desidratação, esterificação, eterificação, hidrogenólise, oxidação, entre outras, Figura 4. (MOTA et al., 2009)

**Figura 4 - reações da gliceroquímica**



Para cada reação que ocorrer, catalisadores específicos e condições operacionais apropriadas precisam ser cumpridas. O catalisador heterogêneo é utilizado pelo fato de reduzir a energia de ativação necessária para que ocorra uma reação química e ao mesmo tempo influenciar na seletividade para formar o produto de interesse, facilitando a quebra de ligações química específica dos reagentes. A seguir, será detalhada a reação utilizada nesse trabalho, cetalização do glicerol.

### 3.4 CETALIZAÇÃO DO GLICEROL

O glicerol proveniente da indústria de biodiesel também pode ser utilizado para a obtenção de oxigenados, como cetais e acetais, que tem recebido grande interesse dos pesquisadores. (MOTA et al., 2009)

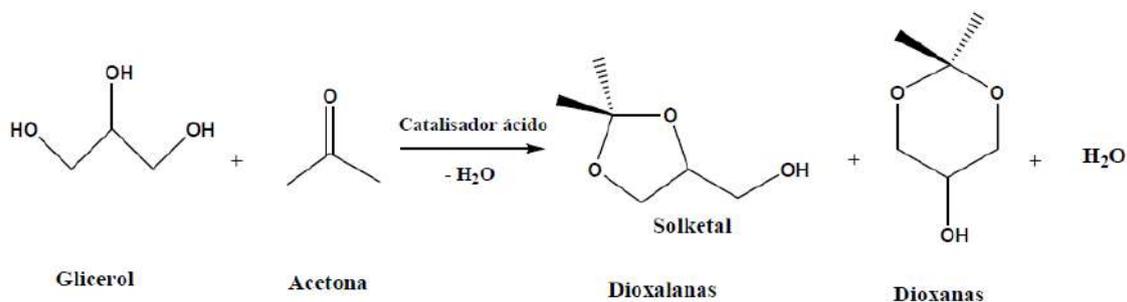
O cetal é conhecido industrialmente como Solketal ou isopropilideno glicerol e pela IUPAC como 2,2-Dimetil-1,3-dioxolan-il metanol, é produzido pela reação de cetalização do glicerol com acetona. Ao contrário da acetalização, onde o glicerol reage com aldeídos, o glicerol reage com cetonas. Em ambos os casos, os catalisadores empregados seriam ácidos homogêneos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, pentóxido de fósforo, ácido p-toluenossulfônico) ou heterogêneos (zeólita, argila, resinas âmbar). (ROYON et al., 2011)

Os cetais e acetais provenientes do glicerol possuem um grande potencial quando utilizados como aditivos de combustíveis e biocombustíveis.

O produto de alto valor agregado desse trabalho é o Solketal, que é um excelente componente para a formulação da gasolina, diesel e biodiesel. A mistura deste composto em biocombustíveis garantiria uma melhora de suas propriedades, como a diminuição da viscosidade e ajuda na obtenção dos requisitos pré-estabelecidos para o ponto de inflamação e na estabilidade à oxidação do biodiesel.

A cetalização do glicerol produz compostos oxigenados ramificados. Entretanto quando a reação é realizada com acetona a seletividade é maior para a molécula do Solketal (2,2-Dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)metanol, que possui anel de cinco membros. E menor para a molécula de 2,2-dimetil-[1,3]dioxan-5-ol, que possui anel de seis membros, Figura 5. (ROYON et al., 2011)

**Figura 5- Reação de cetalização do glicerol com acetona.**

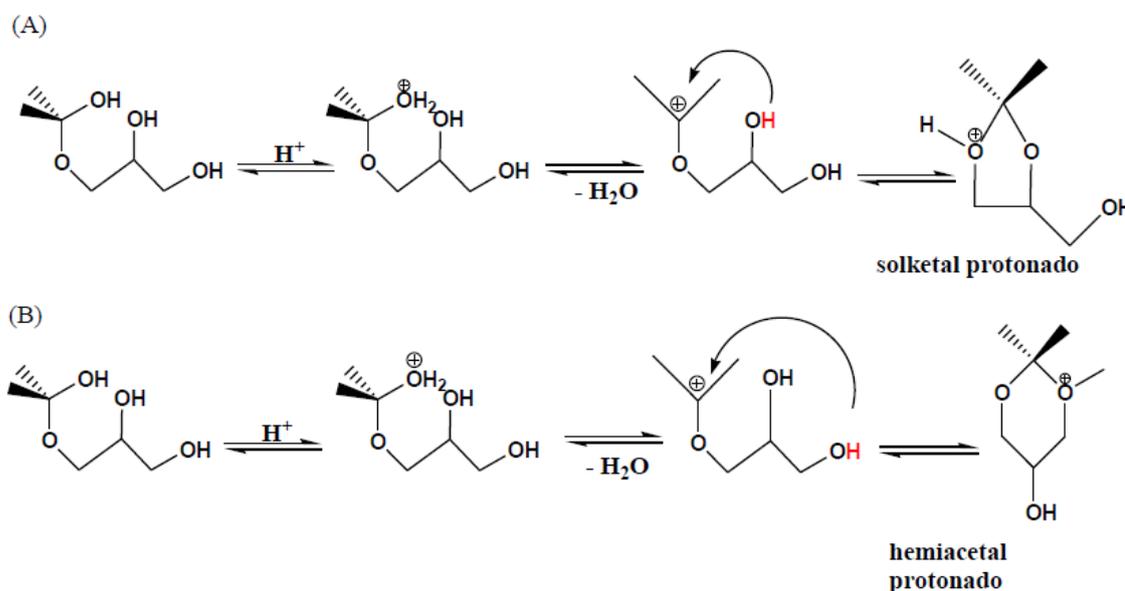


FONTE: Adaptado de REDDY et al., 2021

O Solketal é uma forma protegida do glicerol, onde uma de suas hidroxilas terminais e a hidroxila central estão protegidas. A baixa seletividade para a molécula com anel de seis membros se deve à interação 1,3 que ocorre entre os carbonos da cadeia hidrocarbônica oriundos da cetona e o hidrogênio do carbono β. Essa interação é mais intensa que a interação do 1,1-dimetil cicloexano, devido ao menor comprimento da ligação C-O que é de 0,1430 nm.

A Figura 6 propõe o mecanismo reacional da reação de cetalização do glicerol com acetona, na presença de um catalisador ácido, mostrando a formação dos (a) cetais protonados, com anéis de 5 (dioxalanas/cetais) ou 6 (dioxanas/acetais) membros. (KHAYOON et al., 2013).

**Figura 6 -Mecanismo reacional da cetalização do glicerol com acetona, na presença de um catalisador ácido. (A) seletividade do Solketal – anel de 5 membros e (B) 2,2- dimetil-[1,3] dioxano-5-ol – anel de 6 membros**



FONTE: Adaptado de KHAYOON et al., 2013

O Solketal comercial é fabricado pela Rhodia (membro do grupo Solvey) e o foi denominado Augeo™ SL 191, CAS: 100-79-8. É o primeiro da nova linha de produtos da Augeo, que se destaca pela capacidade de ser um solvente de evaporação lenta, derivado da glicerina, considerada fonte renovável. Apresenta baixa toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente, visando competitividade e sustentabilidade. É um excelente solvente para plásticos e polímeros, substituindo solventes à base de petróleo. (EZYCHEM, 2017)

Industrialmente, a reação do Solketal é catalisada pelo ácido p-toluenossulfônico (PTSA), ácido de Brønsted utilizado em catálise homogênea, durante 12 h, a 100 °C.

No entanto, os catalisadores homogêneos do tipo ácido Brønsted (ácidos clorídrico, sulfúrico, p-toluenossulfônico entre outros) tem vários inconvenientes que reduzem a sua utilidade, como a dificuldade de separação, a impossibilidade de reaproveitamento e a corrosão do reator. O grupo de Menezes propôs a utilização de catalisadores homogêneos do tipo ácido de Lewis ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ ) que são facilmente recuperados. Os resultados mostraram que o  $\text{SnCl}_2$  foi o melhor catalisador para a síntese do Solketal, em temperatura ambiente. Com

um bônus de ser facilmente recuperado na destilação da mistura reacional, este catalisador pode ser reutilizado por até 6 vezes. (MENEZES et al., 2013)

Os catalisadores SnF<sub>2</sub> e Sn(OAc)<sub>2</sub> não são completamente homogeneizados na mistura reacional e devem ser descartados. O uso de SnCl<sub>2</sub> como catalisador produz resultados melhores e mais econômicos (a 25 °C) do que o processo convencional usando PTSA como catalisador. (MENEZES et al., 2013)

Entretanto, a presença de cloretos (Cl<sup>-</sup> proveniente do SnCl<sub>2</sub>) no meio reacional são indesejáveis, em função de causarem corrosão nos reatores e nas demais tubulações da planta industrial. Sendo assim, a proposta deste projeto é a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos na reação de cetalização do glicerol com acetona. (MENEZES et al., 2013)

A Tabela 2 mostra as principais características e as diferenças que existem entre catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos.

**Tabela 2 - Diferenças entre catalisadores homogêneos e heterogêneos**

<b>Fatores</b>	<b>Homogêneos</b>	<b>Heterogêneos</b>
Centros ativos	Todos os átomos	Átomos da superfície
Quantidade de catalisador	Reduzida	Elevada
Seletividade	Variável	Alta
Problemas de difusão	Reduzidos	Importantes
Condições de reação	Suaves	Mais severas
Aplicabilidade	Limitada	Larga
Sensibilidade ao envenenamento	Reduzida	Elevada
Determinação do mecanismo	Frequente	Mais difícil
Estequiometria/estrutura	Definida	Menos definida
Possibilidade de modificação	Elevada	Limitada
Estabilidade do Catalisador	Baixa	Alta
Tempo de vida do catalisador	Variável	Longo
Separação dos produtos	Difícil	Fácil
Recuperação do catalisador	Dispendiosa	Acessível

FONTE: CLARK, 2002; HAGEN, 2006

A grande tendência do século XXI consiste em substituir o uso de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos, quando envolvem processos químicos.

Em função da alta estabilidade, fácil separação catalisador/produto, possibilidade de reuso e baixos custos a cetalização do glicerol utilizando catalisadores heterogêneos é muito estudada por diversos grupos de pesquisa.

### 3.5 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Atualmente, grande atenção está voltada para os catalisadores ecologicamente corretos reações nas quais os resíduos são convertidos em produtos úteis. Uma das tendências é a reciclagem de glicerol em compostos para novas aplicações.

Catalisadores heterogêneos são frequentemente definidos como sólidos ou misturas de sólidos que aceleram reação, sem que os mesmos sofram mudanças. Esta definição, no entanto, é muito limitada, considerando que as propriedades dos catalisadores podem mudar significativamente, com vidas úteis que variam de minutos a anos. (BAKER et al., 1996)

Um catalisador heterogêneo é um material composto, caracterizado por: (a) as quantidades relativas de diferentes componentes (espécies ativas, promotores físicos e/ou químicos e suportes); (b) forma; (c) tamanho; (d) volume e distribuição de poros; (e) área de superfície. Essa combinações de fatores iram gerar um catalisador ideal de atividade, seletividade, tempo de vida, facilidade de regeneração e toxicidade a um custo aceitável para o seu processo. (MAXWELL et al., 1996)

Dentre as vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos estão presentes: menor esforço de separar os catalisadores dos produtos, possibilidade da utilização de maiores faixas de temperatura, reutilização, reciclagem, proporcionam maiores seletividades e menor preço. Entretanto, apresentam algumas dificuldades, como: manter a estabilidade da superfície, manter a acidez da superfície e evitar a formação de coque (formação de resíduos carbonáceos). (MORENO et al., 2009; CÂMARA et al., 2004)

O coque impede o acesso dos reagentes aos sítios ácidos do catalisador, impedindo a ocorrência das reações. Tanto os sítios ácidos de Brønsted como os de Lewis catalisam a formação deste resíduo. (GATES, 1992)

### 3.6 ESTRUTURA DAS ARGILAS MONTMORILLONITAS

As argilas são definidas como rochas finamente divididas, compostas principalmente de minerais argilosos cristalinos. Em alguns casos, pode conter minerais que não são considerados argilominerais, como por exemplo: calcita, dolomita, quartzo e matéria orgânica. (SOUZA et al., 1975)

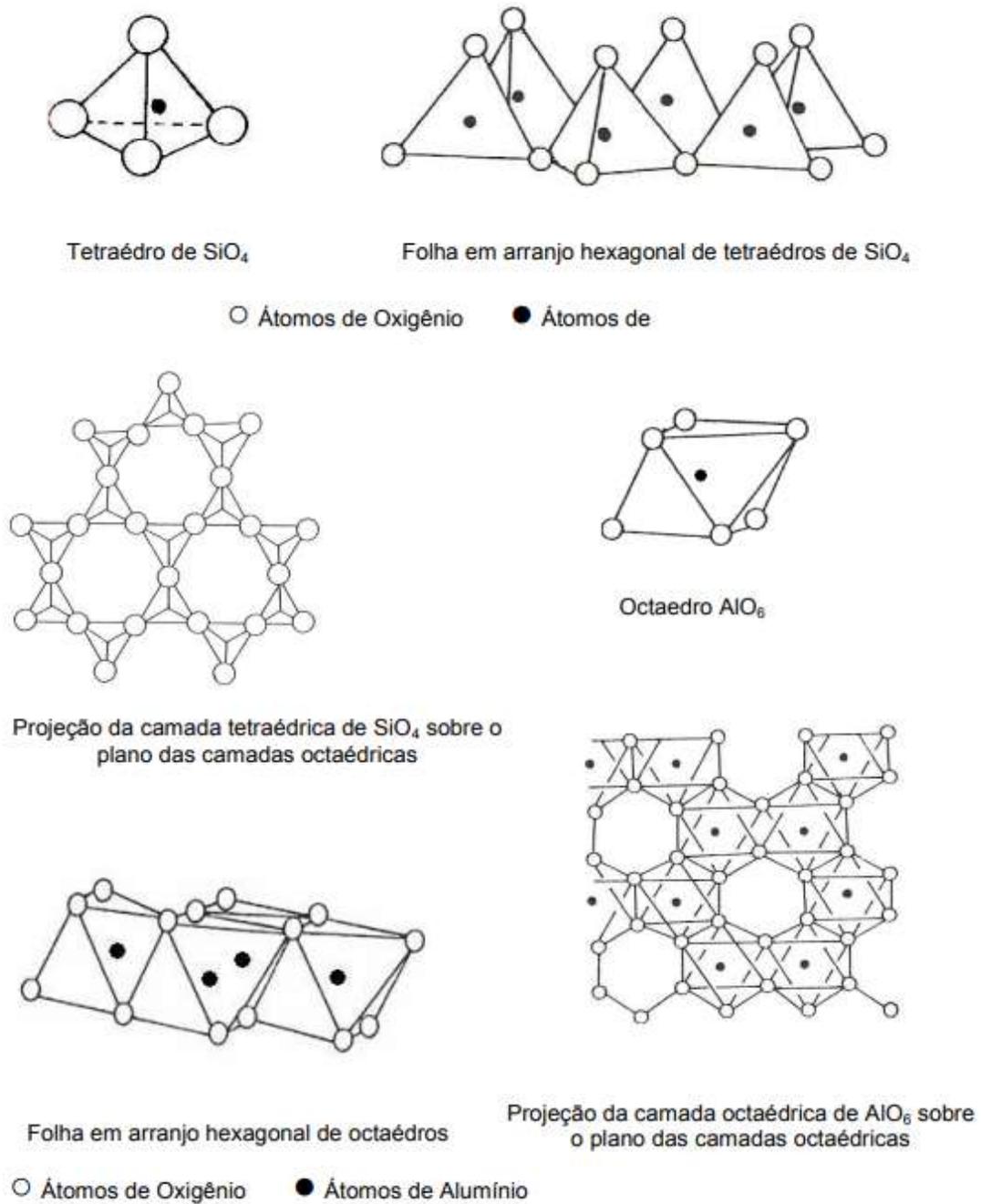
As características da argila são: alta concentração de partículas com menos de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro, apresentação de plasticidade quando umedecidas ou pulverizadas, uma dureza e rigidez após secagem, adquirir a dureza do aço em temperaturas acima de 1100  $^{\circ}\text{C}$  e possuir capacidade de troca catiônica variando entre 3 meq e 150 meq por 100 g de argila. (SOUZA et al., 1988)

A maioria dos argilominerais tem estrutura lamelar, a Figura 7 ilustra suas unidades estruturais. Os grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  estão ligados entre si para formar folhas contínuas, o mesmo acontece com os grupos octaédricos  $\text{AlO}_6$  ou  $\text{MgO}_6$ , essas lamelas são chamadas de tetraédricas e octaédricas, respectivamente. (SOUZA et al., 1988)

Pode-se imaginar a folha tetraédrica constituída de hexágonos construídos por unidades de seis tetraedros ligados entre si, em seus vértices contendo os oxigênios com as valências livres, apontados nos mesmos sentidos. Tal folha pode se ligar a outra folha, geralmente de unidades octaédricas de hidróxidos metálicos, que tenham as valências livres apontando no sentido contrário, em relação à folha tetraédrica, formando uma camada 1:1. (SOUZA et al., 1988)

Quando ocorre a ligação de duas folhas tetraédricas com uma central octaédrica, obtém-se uma camada 2:1

**Figura 7 -Unidades estruturais dos argilominerais**



FONTE: - Adaptado de SOUZA et al., 1975

Os argilominerais de estrutura lamelar são subdivididos em função de propriedades estruturais tais como:

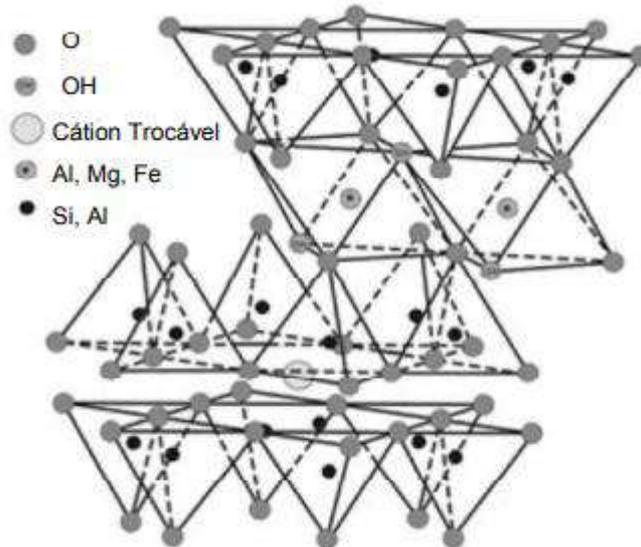
- O espaço entre as camadas sobrepostas, que se chama distância basal (d);
- O nível de ocupação das posições catiônicas na folha octaédrica. Argilominerais dioctaédricos são aqueles que cada duas de três posições catiônicas são ocupadas por cátions; trioctaédricos são aqueles em que as três posições na camada octaédrica são ocupadas por cátions;
- O aumento do espaço interlamelar ou intercamadas pela introdução de moléculas polares;
- A característica do arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies de um mesmo grupo.

Nos silicatos de estrutura lamelar pertencente à família 2:1, a distância basal acha-se entre 0,10 nm (forma anidra) e 0,15 nm (forma hidratada), podendo atingir valores maiores por intercalação de moléculas polares.

O grupo das esmectitas pertence à família 2:1 e compreende o argilomineral em estudo: montmorillonita. No grupo das esmectitas encontram-se também nontronita, beidelita, saponita, hectorita, sauconita e volconsoita.

A Figura 8 ilustra a estrutura idealizada de uma montmorillonita, observam-se duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas, formando a camada 2:1. Entre as camadas encontram-se cátions interlamelares que podem ou não estar na forma hidratada.

**Figura 8 - Estrutura cristalina da argila montmorillonita**



FONTE: Adaptado de ROSSETO et al., 2009

### 3.7 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Para uma reação ocorrer ela precisa superar uma barreira energética e adquirindo uma energia de ativação,  $E_a$ , os catalisadores são usados para que essa barreira seja alcançada em condições mais brandas e econômicas.

A rápida mudança na taxa de reação com a mudança de temperatura (tipicamente a  $10^\circ\text{C}$ ) indica uma alta energia de ativação ( $E_a$ ) da reação. Uma mudança menos abrupta no valor da taxa de reação indica uma energia de ativação mais baixa.

No entanto, se não houver mudança na taxa de reação com a mudança de temperatura, isso indica energia de ativação zero. Ou seja, não há barreira de ativação e a reação ocorrerá independente da temperatura. Como a constante de velocidade  $k$  está intrinsecamente relacionada à energia de ativação  $E_a$ , a constante de velocidade aumenta com o aumento da temperatura  $T$ . Uma relação empírica foi postulada por Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{Equação 1})$$

Linearizando, obtém-se:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde R é a constante universal dos gases que é igual a 8,314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Do gráfico de ln k versus 1/T (em Kelvin) obtém-se do coeficiente angular que é o valor da energia de ativação, E<sub>a</sub>, dividido pela constante universal dos gases. E do coeficiente linear, o logaritmo natural do valor do fator pré-exponencial, k<sub>0</sub>, que está relacionado com a probabilidade de que o choque entre as moléculas faça a reação ocorrer. (FOGLER, 1992)

### 3.8 ACIDEZ EM CATALISADORES SÓLIDOS

Compreender os conceitos de ácidos e bases é fundamental para o desenvolvimento de novos processos catalíticos, principalmente aqueles envolvendo catalisadores sólidos. Com base nas definições de ácidos e bases propostas por Arrhenius, várias teorias foram geradas que enfatizam o conceito de prótons de Brønsted-Lowry e o conceito de elétrons de Lewis. (MORENO et al., 2009)

A teoria proposta pelo sueco Svante August Arrhenius no final do século XIX afirma que os ácidos são todas as substâncias que se decompõem em meio aquoso para formar íons H<sup>+</sup>, enquanto as bases são substâncias que se decompõem gerando íons OH<sup>-</sup> em meio aquoso. (SHRIVER et al., 2003)

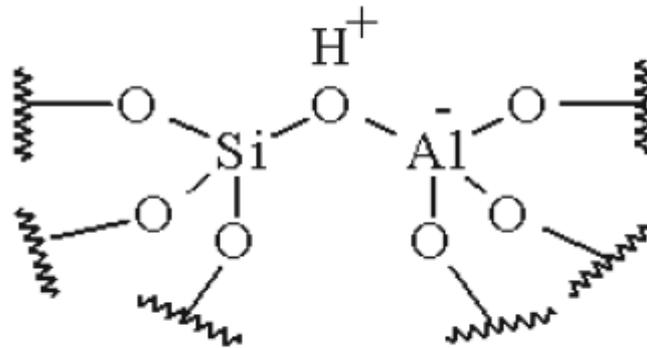
No entanto, esta teoria não se estende a outros solventes além da água. Então, em 1923, os dinamarqueses Johannes Nicholas Brønsted e o inglês Thomas Martin Lowry propuseram uma nova teoria ácido-base. Um ácido é definido como qualquer substância que pode doar um próton, e uma base é qualquer substância que pode aceitar um próton em qualquer tipo de solvente. (SHRIVER et al., 2003)

Mesmo assim, esta teoria ainda é limitada porque não inclui interações entre ácidos e bases sem transferência de prótons. No entanto, essa limitação foi corrigida em 1923 pelo americano Gilbert N. Lewis, que definiu um ácido como qualquer substância que pode aceitar um par de elétrons e uma base como qualquer substância que pode doar um par de elétrons. (SHRIVER et al., 2003)

Com a introdução do conceito ácido-base de Lewis, muitas reações podem ser compreendidas e o uso de ácidos e bases na catalisação de reações químicas tornou-se mais popular. (MORENO et al., 2009)

A acidez do Brønsted é representada de forma simplificada, Figura 9, como um próton de um grupo doador  $H^+$  ligado ao oxigênio ( $-O-H^+$ ) na superfície do óxido, chamado sítio ácido de Brønsted ou BAS. (MORENO et al., 2009)

**Figura 9 - Sítio ácido de Brønsted ou BAS.**



FONTE: Adaptado de MORENO et al., 2009

Os grupos básicos de Brønsted são íons de oxigênio ( $O^-$ ) formados pela dissociação de um próton ou pela desidratação de dois grupos hidroxila terminais.



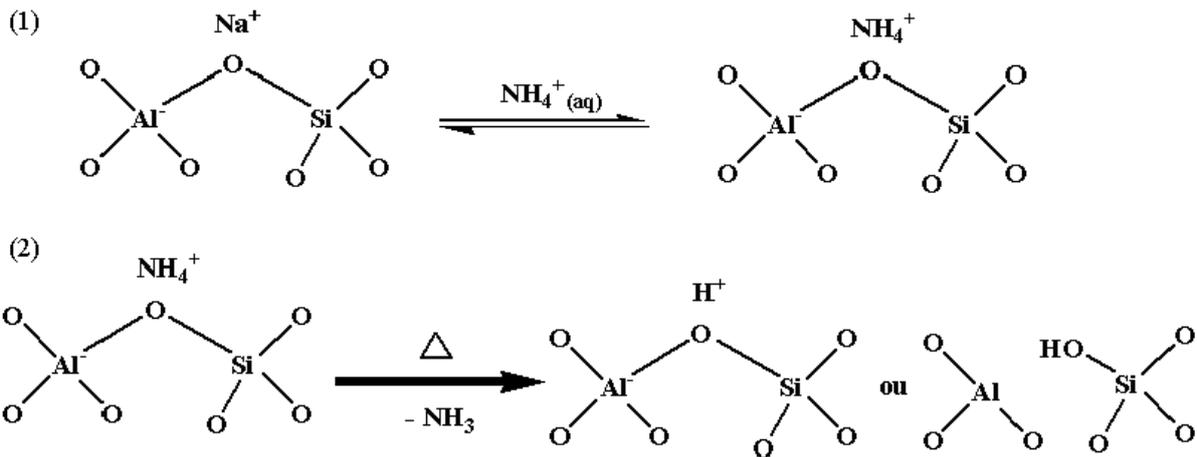
Devido às interações com metais (principalmente metais de transição), a acidez de Lewis é frequentemente associada a sistemas irregulares não-próticos porque eles possuem orbitais "d" imperfeitos que são capazes de aceitar elétrons. Em geral, esses metais produzem catalisadores homogêneos ou heterogêneos, com grande eficiência. (SHRIVER et al., 2003; MORENO et al., 2009)

A sílica ( $SiO_2$ ) dificilmente produzirá sítios ácidos de Lewis, pois tem grande facilidade de formar silanóis ( $Si-OH$ ), classificados como sítios ácidos de Brønsted, que na estrutura da sílica recobrem a superfície interna e externa do sólido. A acidez dos silanóis é de fraca a moderada. (SHRIVER et al., 2003; CRÉPEAU et al., 2006)

No entanto, essa acidez pode ser aumentada pela substituição simétrica de átomos de Si (carga formal +4) por cátions trivalentes (geralmente Al), que transferem uma carga negativa para cada átomo de Si deslocado. Essa carga negativa gerada na rede cristalina da superfície sólida é neutralizada por cátions de metais alcalinos e alcalinos (geralmente  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ ), chamados de "cátions compensadores". (LUZ et al., 1995; MORENO et al., 2009)

Esses cátions formados podem ser facilmente substituídos por troca iônica seguida de lavagem e calcinação. Por exemplo,  $Na^+$  é substituído por  $NH_4^+$  com solução de cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ). Após a troca catiônica, o sólido é lavado para remover os íons cloreto ( $Cl^-$ ) e então seco e calcinado, durante a calcinação, o  $NH_4^+$  se decompõe liberando  $NH_3$ , formando o próton  $H^+$  na estrutura, ou seja, sabor. Este processo está representado na Figura 10. (MORENO et al., 2009)

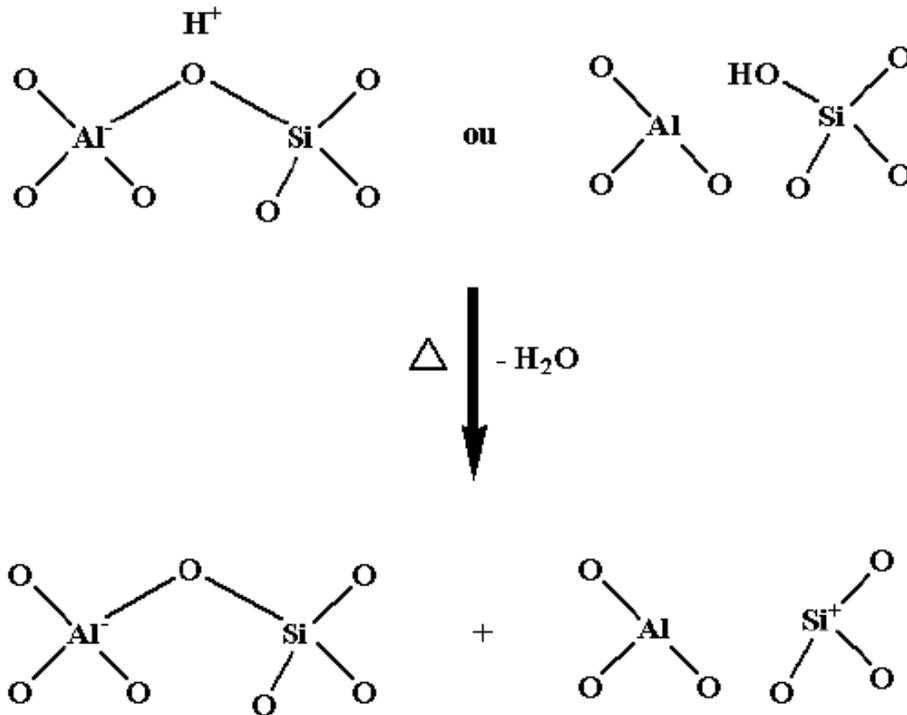
**Figura 10 - Etapas da troca catiônica para a geração da acidez de Brønsted: (1) troca dos íons sódio pelo íon amônio; (2) decomposição do íon amônio com posterior formação do sítio ácido de Brønsted.**



FONTE: Adaptado de MORENO *et al.*, 2009

A zeólita, um aluminossilicato altamente cristalino, geralmente é sintetizada na forma de sódio ( $\text{Na}^+$ ) ou amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). Parte desses cátions, presentes na estrutura final da zeólita atua como cátions compensadores. Além da acidez de Brønsted, os aluminossilicatos também são ácidos de Lewis. Esta acidez de Lewis na zeólita ligada ao alumínio é substituída isomorficamente por silício. Neste caso, quando a zeólita é desidratada, o alumínio substituído formará sítios ácidos de Lewis na superfície da zeólita. O esquema está representado na Figura 11. (MORENO *et al.*, 2009)

Figura 11- Desidratação do sítio ácido formando um sítio ácido de Lewis.



FONTE: Adaptado de MORENO et al., 2009

Para as zeólitas, a acidez depende diretamente da localização e quantidade de alumínio presente em sua estrutura. Para este propósito, o alumínio é desejável na forma de um arranjo tetraédrico ( $AlO_4^-$ ). O número de sítios ácidos em uma zeólita está relacionado à razão Si/Al, que também pode ser expressa como  $SiO_2/Al_2O_3$  ou SAR ("razão sílica/alumina"), ou seja, quanto menor a razão, maior a quantidade de alumínio na estrutura e maior será a quantidade de cátions compensadores, aumentando assim, o número de sítios ácidos na zeólita. (BRAGA et al., 2007; MORENO et al., 2009)

No entanto, quando isso acontece, cria-se um desequilíbrio de carga devido à substituição isomórfica de ânions de diferentes cargas, quanto maior o número de átomos de alumínio menos desequilibrada é a rede e os sítios ácidos fracos. No entanto, se a razão Si/Al da zeólita for reduzida ao extremo, a estrutura torna-se instável e o arranjo cristalino colapsa. (MORENO et al., 2009)

No caso da zeólita Y e ZSM-5, na forma protonada, há uma baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted. No entanto, a força ácida é alta porque os prótons não dissociados interagem muito pouco uns com os outros. (MORENO et al., 2009)

As zeólitas Y podem ser tratadas (removendo alumínio da rede) para produzir zeólitas com baixo teor de alumínio, conhecidas como zeólitas Y ultraestáveis (USY - Ultra Stable Y Zeolite), devido às suas propriedades de maior estabilidade e aumento da quantidade dos sítios ácidos, podem ser utilizados em processos catalíticos realizados em altas temperaturas, como craqueamento catalítico, assim como outros. (MOTA et al., 1994; MORENO et al., 2009)

No desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com acidez suficiente (Lewis ou Brønsted), existem vários métodos de produção que podem ser utilizados para sintetizar esses catalisadores. troca-catiônica, desaluminização, impregnação de metais de transição, calcinação, redução entre outras. As impregnações de metais de transição aos catalisadores sólidos também resultam na formação de sítios ácidos do tipo de Lewis. (BRAGA et al., 2007; MORENO et al., 2009; SCHMAL, 2011)

De acordo com o que discutimos até agora, neste trabalho iremos caracterizar os catalisadores (argila montmorillonita K-10) através de diferentes técnicas instrumentais; avaliar o efeito da temperatura, da agitação, da quantidade de catalisador e da razão molar dos reagentes na reação de cetalização do glicerol na obtenção das melhores respostas de conversão do glicerol, de rendimento e seletividade do produto (Solketal); investigar a energia de ativação aparente para o caso heterogêneo e reusar o catalisador.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

No Capítulo 4 serão apresentados os materiais, as técnicas instrumentais de análise e demais metodologias utilizadas neste trabalho.

### **4.1 MATÉRIAS-PRIMAS**

Glicerol (99,5% AS) e acetona (99,5% AS) foram adquiridos pela empresa química brasileira PROQUIMIOS. A argila montmorillonita K-10 foi adquirida da Sigma-Aldrich.

#### 4.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

- Estufa e Mufla;
- Reator Parr (300 mL);
- Controlador de Temperatura (NOVUS);
- Agitador Mecânico e Centrífuga;
- Rotaevaporador e vidrarias em geral, bomba à vácuo para filtração, papel filtro e mangueiras;

#### 4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

É uma ferramenta estatística utilizada para determinar as variáveis que têm maior impacto no desempenho do processo em estudo, aumentando as conversões, os rendimentos e a seletividade das reações químicas, reduzindo os custos operacionais e reduzindo a variabilidade. Aumentando assim, a concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os valores previstos para fins de melhoria do processo.

Nesse trabalho, o objetivo da utilização do planejamento experimental é investigar a condição reacional que apresenta a melhor cinética na reação de cetalização de glicerol e acetona com o catalisador selecionado. As variáveis investigadas foram temperatura, agitação, razão molar e quantidade de catalisador. O estilo de planejamento foi um desenho fatorial fracionário 2<sup>3</sup>, 8 experimentos com 3 pontos centrais adicionais, e o erro experimental pôde ser encontrado. Um total de 11 experimentos.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA

As técnicas empregadas para a caracterização dos catalisadores foram Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, Análise Textural Completa, Análise de tamanho de Partículas, Termodesorção Programada de Amônia e Espectroscopia Região do Infravermelho com Piridina adsorvida. Para a análise dos produtos foi empregado a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (DIC ou FID).. Para finalizar essa parte, os catalisadores heterogêneos também foram novamente caracterizados, após o estudo de reuso, pelas Análises Textural Completa, Difração de Raios X e de Distribuição de Tamanho de Partículas.

#### 4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de difração de raios X foi realizada para confirmar a manutenção da estrutura lamelar da argila após a calcinação. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X em aparelho Bruker D2 Phaser utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ), passo de  $0,02^\circ$ , fenda convergente de  $0,6 \text{ mm}$ , corrente de  $10 \text{ mA}$  e tensão de  $30 \text{ kV}$ , utilizando um detector Lynxeye. A análise de fluorescência de raios X foi usada para verificar a composição química da argila K-10 e foi analisada em um espectrômetro Bruker XRF-S2 Ranger. As análises foram realizadas no LABPEMOL/UFRN.

#### 4.6 ANÁLISE TEXTURAL COMPLETA

A análise textural foi utilizada para calcular as áreas específicas, volumes e tamanhos de poros da argila utilizando o equipamento Tristar 3000 Surface Area and Porosimetry Analyzer. A área específica foi obtida pelo método BET. O volume específico e o diâmetro dos poros foram obtidos pelo método BJH a partir das isotermas de dessorção. As amostras, após a pesagem, foram submetidas a um tratamento térmico de secagem a  $200^\circ \text{C}$  sob vácuo de  $5 \times 10^{-3}$  torr por um período de  $24 \text{ h}$ , depois resfriadas à temperatura ambiente e pesadas novamente para iniciar a análise em  $-196^\circ \text{C}$ , obtendo assim as isotermas de sorção (adsorção/dessorção) de  $\text{N}_2$  em diferentes pressões parciais de  $\text{N}_2$ . Essas análises foram realizadas no GreenTec/UFRJ.

#### 4.7 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise SEM foi realizada em um microscópio de mesa Hitachi TM-3000 usando um detector de elétrons retroespalhados de semicondutor de alta sensibilidade.

#### 4.8 DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA DE $\text{NH}_3$ (TPD- $\text{NH}_3$ )

A análise de dessorção de amônia termoprogramada foi realizada para calcular a acidez total da argila. As medidas de amônia TPD- $\text{NH}_3$  foram realizadas em um equipamento Micrometrics 2910, onde os catalisadores são submetidos a um tratamento térmico para remover impurezas fisicamente adsorvidas nos sítios ácidos do catalisador; para isso, foi

utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C por min até 550 °C, por 30 min na presença de gás hélio. Em seguida, a amostra foi arrefecida a 180 °C com um fluxo de NH<sub>3</sub> (33 mL/min) durante 30 min. Em seguida, um fluxo de hélio foi passado por 90 min para eliminar toda a amônia fisicamente adsorvida no catalisador. A análise terminou com a dessorção termoprogramada da amônia, que foi quimicamente adsorvida nos sítios ácidos do catalisador; nesta fase, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 15 °C por min sob fluxo de hélio (30 mL/min) na faixa de temperatura entre 180 e 550 °C, após permanecer por 30 min a 550 °C. Essas análises foram realizadas pelo Instituto de Tecnología Química de la Universitat Politècnica de València (ITQ/UPV-Espanha).

#### 4.9 TESTES EXPERIMENTAIS PARA TRANSFORMAÇÃO DE GLICEROL EM SOLKETAL

A argila montmorillonita foi calcinada a 450 °C por 4 h usando uma rampa de aquecimento de 10 °C por min. Após este processo, os catalisadores foram previamente armazenados a 100 °C até o momento das reações.

Os testes catalíticos para a reação de cetalização do glicerol com acetona foram realizados em reator batch ( $V = 300$  mL) com termopar, transdutor, manta de aquecimento externa do controlador de temperatura e sistema de agitação. O reator foi alimentado com 40,00 g de glicerol (0,43 mol), 5% de catalisador em relação ao peso inicial de glicerol, 2,00 g. Foram avaliadas as seguintes variáveis: temperatura (40, 50 e 60 °C); agitação (300, 400 e 500 rpm); e quantidade de acetona (MR) (em razões molares de 1:2, 1:3 e 1:4). O tempo de reação foi de 2 h. Foi utilizado um planejamento fatorial fracionado, 23, composto por 8 experimentos e 3 pontos centrais visando o cálculo do erro experimental. O catalisador testado foi a argila montmorillonita realizada. Ao final da reação, a suspensão foi filtrada para remover o catalisador. À mistura obtida adicionou-se 2 g de sulfato de sódio anidro para a remoção parcial da água e filtrou-se novamente. Todas as amostras foram armazenadas a 15 °C até a análise por GC-FID.

#### 4.10 INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DE GLICEROL

Os ensaios de influência da limitação externa da transferência de massa foram realizados no mesmo reator e nas melhores condições indicadas pelo projeto experimental do item 3.4.

Todas as reações deste trabalho foram realizadas em triplicata. Ao final da reação foi adotada a mesma metodologia de filtragem e preparo da amostra do item 3.4, todas as reações foram realizadas em triplicata.

#### 4.11 INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO DE GLICEROL

Os testes catalíticos da reação de cetalização do glicerol com acetona foram realizados em um reator descontínuo ( $V = 300$  mL) alimentado com 40 g de glicerol (0,43 mol), 500 rpm; 50, 60, 70, 80°C; 5% de catalisador (em relação à massa do reagente limitante - glicerol) e a razão molar glicerol:acetona foi de 1:4. O tempo de reação foi de 180 min e alíquotas (0, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min) foram coletadas para monitorar o avanço da reação. Ao final da reação foi adotada a mesma metodologia de filtragem e preparo da amostra do item 3.4, todas as reações foram realizadas em triplicata. Também foi possível estimar a energia de ativação aparente, Equação 3, da reação de acordo com a literatura.

$$-rG_0 = \ln(A_0) - \frac{E_{aAP}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{and} \quad rG_0 = CG_0 \cdot \left( \frac{dX_G}{dt} \right)_0 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

(-rG<sub>0</sub>) = velocidade inicial de reação para uma dada temperatura (mol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>);

(A<sub>0</sub>) = número de colisões efetivas;

R = constante universal do gás, neste caso: 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>;

T = temperatura em Kelvin (K);

E<sub>aAP</sub> = energia de ativação aparente (kJ mol<sup>-1</sup>);

CG<sub>0</sub> = Concentração inicial (mol L<sup>-1</sup>);

XG = Conversão de Glicerol;

t = tempo (min).

#### 4.12 REUTILIZAÇÃO DE CATALISADOR

Foram realizadas reações de reuso do catalisador, onde o reator foi alimentado com 40 g de glicerol (0,43 mol), 500 rpm, 60 °C, 5% de catalisador (em relação à massa do reagente limitante - glicerol) e razão molar glicerol:acetona de 1:4. O tempo de reação foi de 120 min.

A argila montmorillonita calcinada (450 °C) foi utilizada em cinco reações consecutivas. O produto foi filtrado e o catalisador retornou ao reator para a próxima reação sem pré-tratamentos ou lavagens até completar 5 ciclos.

#### 4.13 ANÁLISE DOS PRODUTOS

Os produtos da cetalização do glicerol foram analisados em cromatógrafo gasoso Shimadzu com detector de ionização de chama (GC-FID) pelo método de padronização interna. A coluna utilizada foi Carbowax (30 mx 0,25 mm x 0,25 µm, polietilenoglicol). Os parâmetros de análise foram os seguintes: a temperatura do detector e do injetor foi de 250 °C; a rampa de aquecimento de 50 °C foi mantida por 5 min; 50 °C a 180 °C com uma taxa de aquecimento de 16 °C por min mantida por 2 min a 180 °C; e 180 °C a 230 °C com taxa de 20 °C por min mantida por 2 min a 230 °C. O método de calibração interna foi aplicado aos padrões cromatográficos de glicerol (99,5%) e solketal (98%) usando 1,4-dioxano (99,8%) como padrão interno.

Os cálculos de conversão de glicerol, seletividade de solketal e rendimento de solketal foram realizados usando as seguintes (Equações 4 – 6).

- Conversão de glicerol - XG (%):

$$XG (\%) = (nG0 - nG/nG0). 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde nG0 é a quantidade de glicerol (mols) no início da reação e nG é a quantidade de glicerol (mols) no final da reação.

- Seletividade Solketal - SS (%):

$$SS (\%) = (AS/AProducts).100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde AS é a área do cromatograma de solketal e AProducts é a soma da área de todas as áreas dos produtos obtidos pelo cromatograma.

- Rendimento Solketal -  $Y_S$  (%):

$$Y_S (\%) = (X_G \cdot S_S) \cdot 100 \quad (\text{Equação 6})$$

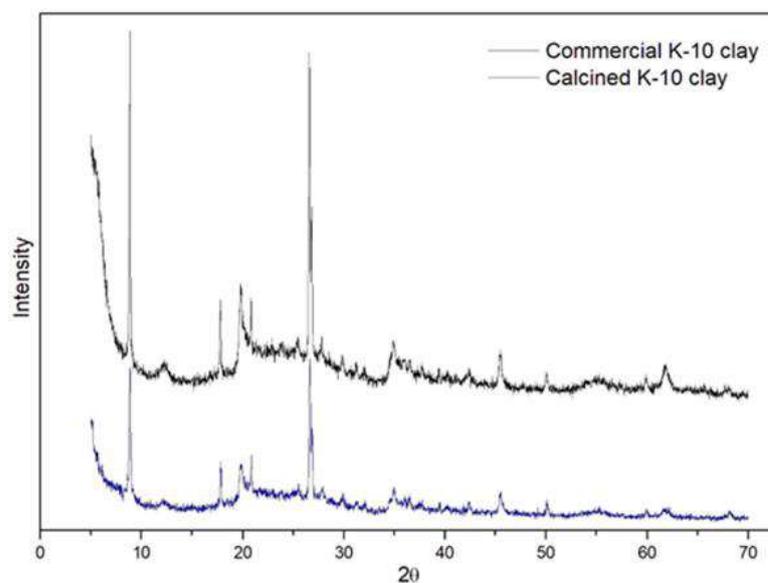
Onde  $X_G$  é a conversão de glicerol multiplicada pela seletividade de solketal ( $S_S$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA MONTMORILONITA

A Figura 12 mostra o difratograma de raios X da argila montmorilonita (comercial) e da argila montmorilonita calcinada a 450°C (foi usada como catalisador para a produção de solketal).

**Figura 12- Difratograma da argila comercial (preta) e da argila K-10 (montmorillonita) calcinada (azul).**



Os difratogramas obtidos mostram que não houve destruição da estrutura da argila K-10 quando submetida à calcinação a 450 °C. No entanto, houve diminuição da intensidade dos picos difratados da argila calcinada. Deve-se notar que esta argila praticamente não apresenta sinais correspondentes à fase cristalina da argila montmorillonita. Essa fase cristalina da montmorillonita deve ter sido destruída durante o tratamento industrial para a produção de argila, onde passa por tratamento com ácido sulfúrico.

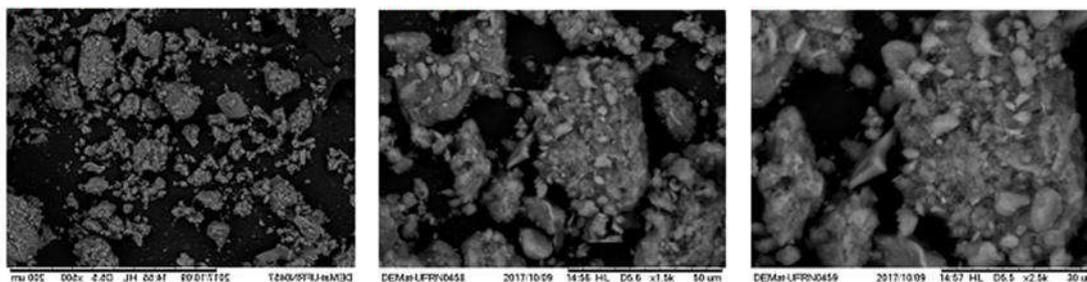
**Tabela 3- Composição química da argila calcinada (450 °C por 4 h) por fluorescência de raios X.**

<b>Composição</b>	<b>(%)</b>
SiO <sub>2</sub>	76,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,26
K <sub>2</sub> O	1,97
MgO	1,80
TiO <sub>2</sub>	0,61
CaO	0,20
SO <sub>3</sub>	0,17
Cl	0,13
ZrO <sub>2</sub>	0,06
MnO	0,01
<b>SAR*</b>	<b>9</b>

Através dos resultados do SAR é possível ter uma noção da acidez de Brønsted da argila utilizada neste trabalho, ou seja, quanto menor a razão, maior a quantidade de alumínio na estrutura e maior a quantidade de compensação de cátions, proporcionando mais sítios ácidos na argila. A presença de Al, Fe, Ti, Zr, Mn também sugere a possível presença de sítios ácidos do tipo Lewis. Esta acidez pode ser melhor estudada pela análise de TPD-NH<sub>3</sub>.

Micrografias eletrônicas de varredura da argila K-10 calcinada são mostradas na Figura 13, cada uma em uma escala diferente.

Figura 13- Micrografias de argila K-10 calcinada a 450 °C a) 100x; b) 1500 e c) 2500x



Os materiais argilosos K-10 têm uma distribuição heterogênea de tamanho de partícula e forma não definida é observada para as partículas.

Pela análise de adsorção do N<sub>2</sub>, Tabela 4, observou-se que os materiais são essencialmente micro porosos, característicos dos materiais argilosos. O montmorillonita

possui a maior área específica devido à maior contribuição de micro poros e área externa (devido ao menor tamanho de partícula).

**Tabela 4- Características texturais Argila K-10 calcinada (450 °C por 4 h).**

<b>Características texturais</b>	<b>Valores</b>
Área APOSTA, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	223
Área Microporos, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	10
Área Externa, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	213
Volume Total, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,31
Volume de microporos, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,003
Volume de mesoporos, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,31
Tamanho dos microporos, nm	5,60
Tamanho do Poro Mesoporos, nm	6,00

A amônia é frequentemente usada como molécula sonda em análises de acidez porque tem tamanho molecular pequeno, é estável e possui forte força básica. Os resultados da dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> da argila calcinado (450°C por 4 h) são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5 - Quantificação de sítios de acidez fraca, forte e total de K-10 argila calcinado (450°C por 4 h).**

<b>Catalisador</b>	<b>Acidez (mmolNH<sub>3</sub> gCat<sup>-1</sup>)</b>		
	<b>Sites fracos</b>	<b>Sites fortes*</b>	<b>Acidez Total</b>
Argila K-10	4,55	2,88	7,43

A argila calcinada a 450 °C teve o ácido fraco superior (4,55 mmolNH<sub>3</sub> gcat-1) e acidez total de 7,43 mmolNH<sub>3</sub> gcat-1, que confere propriedades ácidas para ser aplicado como catalisador na reação de cetalização do glicerol com acetona, para produção de solketal.

## 5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para maximizar os valores de conversão de glicerol ( $X_G$  %), seletividade de solketal ( $S_S$  %) e rendimento de solketal ( $Y_S$  %); e minimizar a seletividade de dioxano ( $S_d$  %) e rendimento de dioxano ( $Y_d$  %), foi realizado um planejamento experimental estatístico,  $2^3$ , analisando a influência da agitação (rpm), temperatura ( $^{\circ}C$ ) e razão molar glicerol:acetona, quando a argila K-10 calcinada foi utilizada como catalisador.

Baseado no trabalho de Rossa, Vincius (Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone, 2017), a melhor taxa de conversão foi observada à temperatura de 60 graus e razão molar 1:4. Em relação à agitação, para velocidades  $\geq 400$ rpm o catalisador microporoso está livre de quaisquer limitações difusionais externas ou internas nesta reação, caso haja uma razão molar (glicerol:acetona) maior ou igual a 1:3.

Assim, fica claro que, à medida que a razão molar (G:A) aumenta, melhor é a conversão de glicerol. Quanto maior a quantidade de acetona, mais chances do glicerol reagir. A acetona que não reagiu pode ser recuperada para as reações subsequentes. A quantidade de 5% de catalisador (em relação ao a massa de glicerol) é a quantidade usualmente utilizada em processos industriais de catalisadores heterogêneos. Há um aumento na conversão de glicerol porque há uma maior quantidade de sítios ácidos disponíveis no catalisador (5% em massa para a reação em comparação com 1% em massa que é usado neste estudo. A temperatura influencia diretamente a velocidade da reação. Assim, o equilíbrio reação é concluído em um menor período de tempo.

**Tabela 6 - Resultados do projeto experimental**

<b>Reações</b>	<b>Agitação (rpm)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Razão Molar (G:A)</b>	<b>X<sub>G</sub> (%)</b>	<b>S<sub>S</sub> (%)</b>	<b>Y<sub>S</sub> (%)</b>	<b>S<sub>D</sub> (%)</b>	<b>Y<sub>D</sub> (%)</b>
1	300	40	2	21.66	90.60	19.63	9.40	2.04
2	300	40	4	40.08	94.48	37.87	5.52	2.21
3	300	60	4	61.05	93.95	57.36	6.05	3.69
4	300	60	2	50.97	94.41	48.12	5.59	2.85
5	500	40	4	57.20	92.48	52.90	7.52	4.30
6	500	40	2	56.83	94.51	53.71	5.49	3.12
7	500	60	2	58.22	94.01	54.73	5.99	3.49
8	500	60	4	70.46	94.63	66.68	5.37	3.78
9	400	50	3	55.43	94.31	52.28	5.69	3.15
10	400	50	3	54.37	94.09	51.16	5.91	3.21
11	400	50	3	52.60	94.78	49.86	5.22	2.75

A reação 8 foi a que obteve os maiores valores de conversão de glicerol ( $X_G \% = 70,46$ ), seletividade ( $S_S \% = 94,63$ ) e rendimento da solketal ( $Y_S \% = 66,68$ ). Esta reação é caracterizada por uma maior taxa de agitação (500 rpm), ajudando a transferência de massa interna e externa dos reagentes com o catalisador, a temperatura de 60 °C que influencia diretamente a velocidade de reação, de modo que o equilíbrio seja alcançado mais rapidamente. E a razão molar foi de 1:4, o que mostra que uma maior quantidade de acetona reagirá positivamente com o glicerol e não causará problemas, porque é possível recuperar a acetona não reagida no final da reação.

A tabela 7 apresenta os principais efeitos das variáveis de processo na resposta de conversão do glicerol ( $X_G \%$ ).

**Tabela 7 - Principais efeitos na resposta de conversão de glicerol (X<sub>G</sub> %).**

Variáveis	Efeitos	Error	t(2)	p-value
Interações	520.593	0.5051	103.0696	0.0001
Curvatura	41.519	19.343	21.464	0.1650
Agitação (rpm)	172.372	10.102	170.636	0.0034
Temperatura (°C)	162.326	10.102	160.690	0.0039
Razão Molar (G:A)	102.791	10.102	101.755	0.0095
Agitação (rpm) x Temperatura (°C)	-89.023	10.102	-88.126	0.0126
Agitação (rpm) x Razão Molar (G:A)	-39.721	10.102	-39.321	0.0590
Temperatura (°C) x Razão Molar (G:A)	0.8837	10.102	0.8748	0.4739
Agitação (rpm) x Temperatura (°C) x Razão Molar (G:A)	50.512	10.102	50.003	0.0377

R<sup>2</sup> = 0,9915; R<sup>2</sup> adj = 0,9717; MS Residual = 2,05; Confiança = 95%.

A Tabela 7 mostra que a variável que mais influencia a conversão do glicerol (X<sub>G</sub> %) é a agitação. Porque teve um efeito significativo e positivo de mais de 173 vezes para a conversão de glicerol. As variáveis temperatura e razão molar (glicerol:acetona) foram também significativas e positivas para a resposta de conversão por aproximadamente 160 e 102 vezes, respectivamente. Quando as variáveis foram estatisticamente embaralhadas, nota-se que todas influenciaram positivamente a conversão de glicerol, com um p-valor de 0,0377. O erro do projeto experimental de 2<sup>3</sup> foi de 2,05, 95% de confiança e p-valor = 0,05

O modelo utilizado foi linear, uma vez que a curvatura não apresentou significado estatístico, mas para a validação deste modelo, foram realizados o teste ANOVA e dois testes F para (X<sub>G</sub> %), Equações 5 e 6.

$$F_{1 \text{ cal } (7,3)} = \frac{MQ_{\text{Regression}}}{MQ_{\text{Residues}}} \quad (\text{Equação 7})$$

Teste F2 - O valor de F2 calculado deve ser menor que o valor de F2 tabulado (F2 tab):

$$F_{2\text{ cal } (1,2)} = \frac{MQ_{Lack\ of\ fit}}{MQ_{Pure\ error}} \quad (\text{Equação 8})$$

A Tabela 8 apresenta os resultados para a análise ANOVA para os dois testes F realizados nesta etapa da análise estatística.

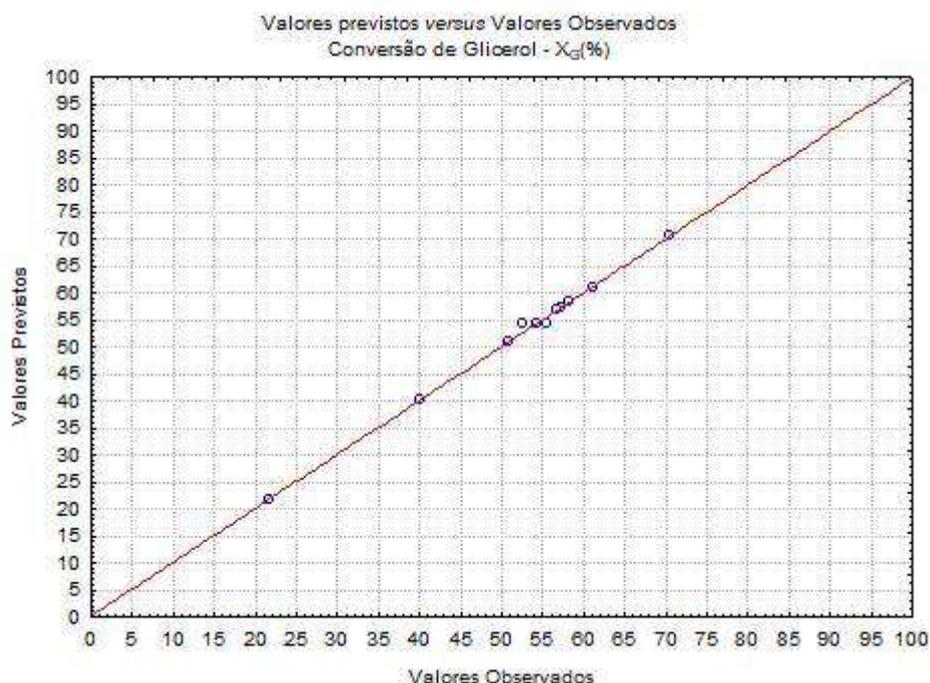
**Tabela 8- ANOVA - análise de variância e para os dois testes F realizados para a resposta de conversão d e glicerol (X<sub>G</sub> %).**

ANOVA	SQ	gl	EM	F1 cal	F2 cal
Regressão	1575,2015	7	225,0288	50,06	4,16
Resíduos	13,4847	3	4,4949	Conf.: 95%	
Falta de ajuste	9,4029	1	9,4029		
Erro puro	4,0818	2	2,0409	<b>F1 tab</b>	<b>F2 tab</b>
SS total	1588,6862	10		8,89	18,51

R<sup>2</sup> = 0,9915; R<sup>2</sup> adj = 0,9717; Erro puro de MS = 2,05; valor p = 0,05.

Ao analisar os resultados da Tabela 6, foi possível verificar que as condições de F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub> foram satisfeitas, com F<sub>1 cal</sub> > F<sub>1 tab</sub> e F<sub>2 cal</sub> < F<sub>2 tab</sub>, e que o coeficiente de determinação está muito próximo de 1,00 (R<sup>2</sup> = 0,9915). Portanto, pode-se dizer que o modelo proposto na análise estatística do projeto experimental 2<sup>3</sup> é capaz de explicar 95% dos resultados obtidos experimentalmente para o (X<sub>G</sub> %).

A Figura 14 mostra os resultados obtidos experimentalmente versus os resultados obtidos pelo modelo proposto para a variável resposta, (X<sub>G</sub> %), do modelo estatístico linear.

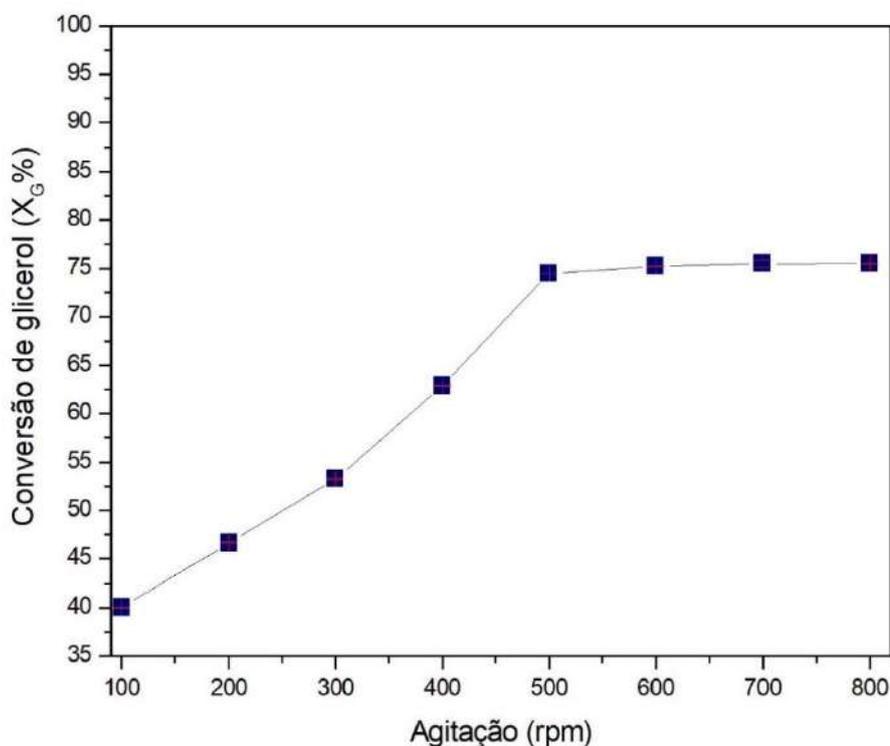
**Figura 14 - Valores previstos x Valores observados do modelo estatístico**

Ao analisar a Figura 14, houve uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo. O modelo linear foi significativo para informar que as variáveis são agitação (rpm), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e a razão molar glicerol:acetona.

### 5.3 INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DE GLICEROL

A Figura 15 representa o estudo da influência agitação da reação de cetalização do glicerol. O estudo foi realizado nas melhores condições encontradas no projeto experimental: Temperatura  $60^{\circ}\text{C}$ , relação molar glicerol:acetona 1:4, 5% do catalisador em relação ao peso inicial do glicerol (40 g). Entretanto, a agitação foi variada e a conversão do glicerol foi monitorada para cada velocidade de agitação, 100-800 rpm.

**Figura 15- Influência da agitação na conversão de glicerol**



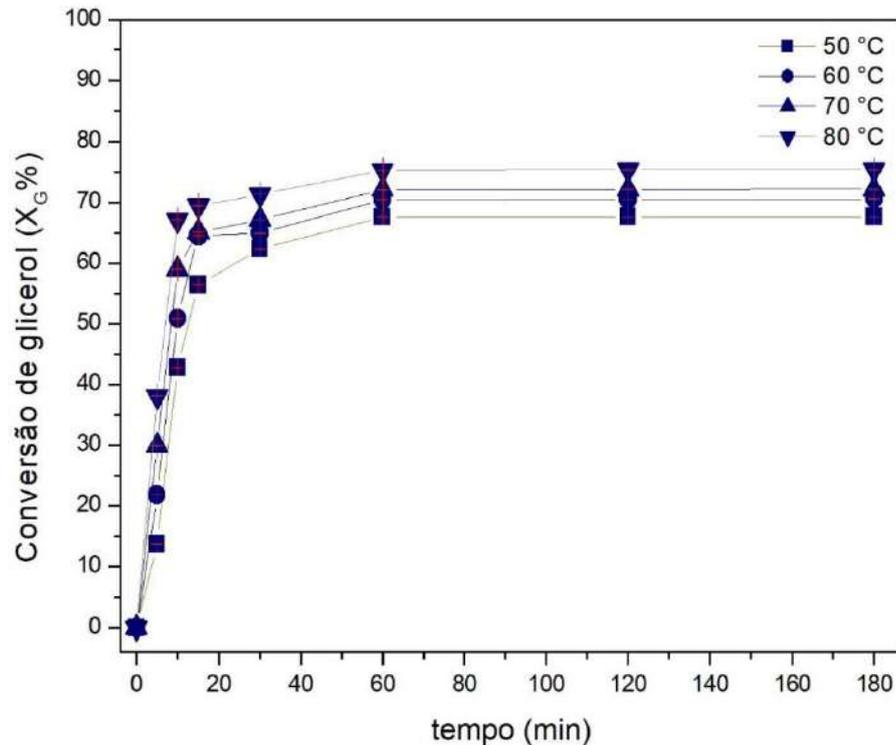
De acordo com o gráfico, quando a argila K-10 calcinado é usada como catalisador do processo, percebe-se que na faixa de agitação entre 100 e 400 rpm o regime de transferência de massa externa controla a reação ( $X_G\%$  variável), enquanto entre 500-800 rpm o regime cinético controla o processo ( $X_G\%$  estável). Em um regime cinético é possível estudar a influência do tempo na conversão do glicerol e, variando a temperatura, é possível estimar a energia aparente de ativação do processo químico estudado.

#### 5.4 INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO DO GLICEROL

As influências das variáveis tempo e temperatura foram analisadas com experimentos conduzidos em um reator em batelada ( $V = 300$  mL) que foi alimentado com 40 g de glicerol (0,43 mol), 500 rpm, 5% de catalisador em relação à massa do reator limitador - glicerol, e a razão molar glicerol:acetona foi de 1:4. O tempo de reação foi de 0-180 min e foram coletadas alíquotas para monitorar a reação cinética para cada temperatura de 50-80 °C.

A Figura 16 mostra os resultados das curvas cinéticas por conversão de glicerol para cada temperatura explorada.

**Figura 16 - Influência do tempo e temperatura na conversão glicerol**



Analisando o gráfico nota-se que a conversão de glicerol aumentou entre 0-60 min para todas as temperaturas exploradas. E que após 60 min, a reação, sendo bimolecular e reversível, atingiu seu equilíbrio, como nas obras encontradas na literatura.

Em equilíbrio, a conversão máxima de glicerol encontrada foi 67,60, 70,58, 72,17 e 75,37% a 50, 60, 70 e 80 °C, respectivamente. E como esperado, a conversão aumenta com o aumento da temperatura. A seletividade para solketal de 95% permaneceu constante em todas as faixas de temperatura estudadas.

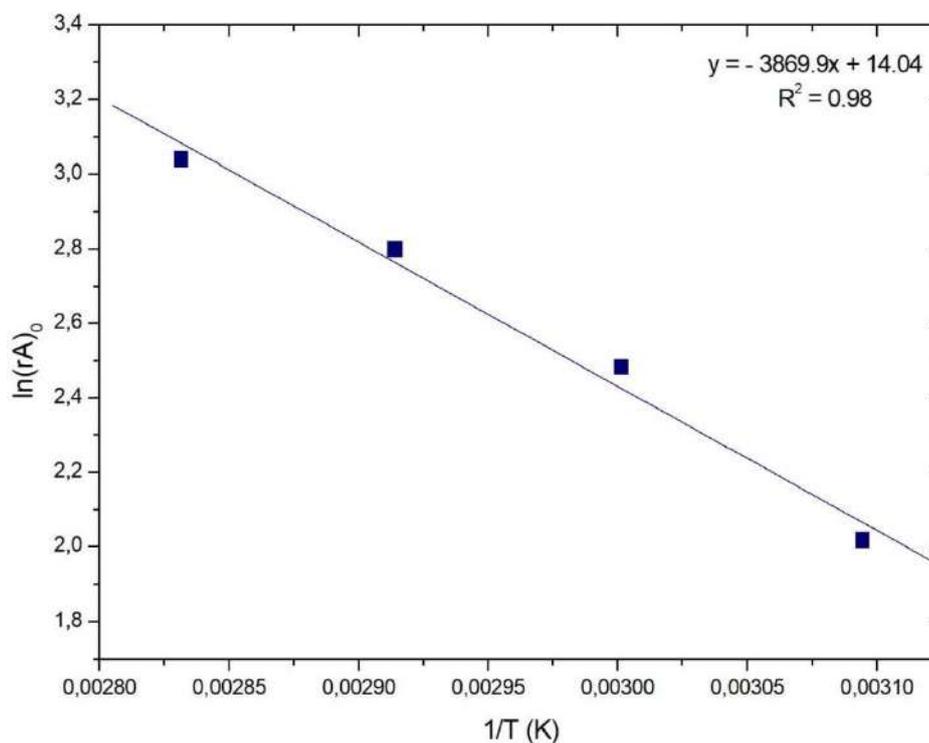
Através destas experiências, é possível calcular a taxa inicial de reação ( $-r_{G_0}$ ) para cada temperatura e outros valores necessários para traçar e linearizar o gráfico obtido em termos de  $\ln(-r_{G_0})$  versus  $1/T$  [K], para estimar a energia aparente de ativação,  $E_a$  AP, Equação 3, item 4.11.

**Tabela 9 - Valores necessários para estimar a energia de ativação aparente, EaAP, pelo método de taxa inicial.**

T(°C)	T(K)	CG <sub>0</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	(-rG) <sub>0</sub> (molL <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1/T(K)	ln(-rG) <sub>0</sub>
50	323,15	2,74	7,51	0,0031	2,02
60	333,15	2,74	12,00	0,0030	2,48
70	343,15	2,74	16,41	0,0029	2,80
80	353,15	2,74	20,86	0,0028	3,04

A Figura 17 mostra o gráfico ln(-rG<sub>0</sub>) versus 1/T pelo método dos mínimos quadrados, para estimar a energia de ativação aparente.

**Figura 17 - Energia de ativação aparente. Gráfico ln(-rG<sub>0</sub>) versus 1/T.**



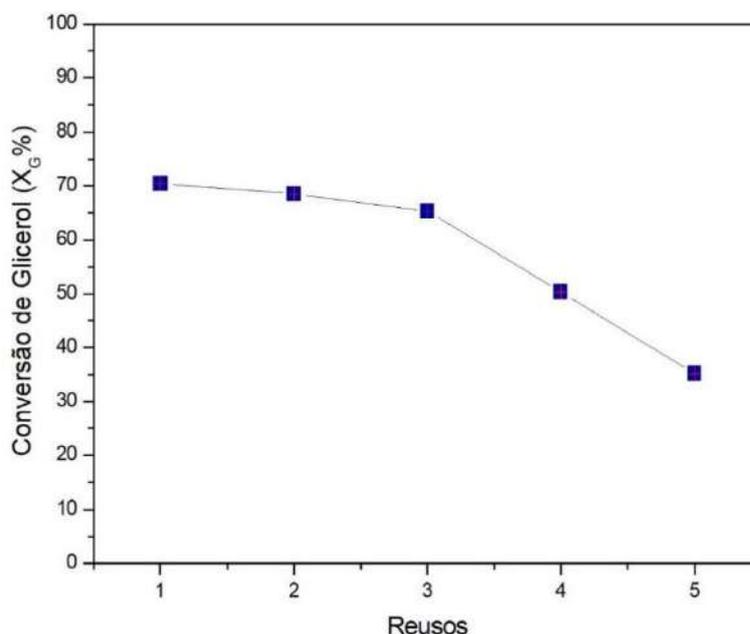
De acordo com a Figura 17, o coeficiente angular obtido pelo método dos mínimos quadrados representa a relação entre a energia de ativação aparente e a constante universal do gás ( $-E_{aAP}/R$ ). O valor para a razão  $-E_{aAP}/R$  foi de  $-3869,9$ . Sendo  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , a energia aparente de ativação,  $E_{aAP}$ , para a reação de cetalização de glicerol com acetona, usando argila calcinada como catalisador, é igual a  $E_{aAP} = 32,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

O grupo Nanda (Nanda et al., 2014) encontrou um valor de  $55,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a energia de ativação da reação dianteira, usando a resina Amberlyst-35 como catalisador. O grupo de Esteban (Esteban et al., 2015) encontrou um valor de  $124 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a energia de ativação das reações, utilizando resina sulfatada como catalisador. Nosso grupo de pesquisa encontrou  $44,37 \text{ kJ mol}^{-1}$  quando utilizamos o catalisador H-BEA para essa reação (Rossa et al., 2017). É bastante claro que a energia de ativação, ( $E_a$ ), varia de acordo com a categoria do catalisador. Quanto menor a energia de ativação, mais rapidamente a reação ocorrerá.

## 5.5 TESTES DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

As experiências de reutilização foram realizadas para o catalisador argila montmorillonita calcinada ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sob as condições ótimas obtidas no planejamento experimental. Condições: 500 rpm; razão molar 1:4 (G:A); 5% de catalisador em relação à massa de glicerol;  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 120 min. Para realizar estes experimentos, ao final da reação, o catalisador foi apenas separado da solução de reação por filtração e depois reutilizado mais quatro vezes, da mesma forma. A razão pela qual foi decidido realizar os testes de reuso sem a necessidade de pré-tratamentos (lavagem e calcinação) para o catalisador entre uma reação e outra foi para evitar a perda de tempo entre uma reação e outra. Pois, industrialmente, não é viável parar a produção para lavar e calcinar o catalisador a cada 120 min, uma vez que o estudo é um reator batelada.

A Figura 18 mostra os resultados dos experimentos de reutilização da argila como catalisador.

**Figura 18 - Testes de número de ciclos de reuso**

De acordo com a Figura 18, o catalisador em seu primeiro uso apresenta uma excelente conversão de glicerol para a reação de cetalização de glicerol com acetona, atingindo aproximadamente 70% de conversão de glicerol. Da primeira à terceira reutilização, a conversão de glicerol cai ligeiramente e atinge em média 65%. Permanecendo praticamente constante, semelhante à conversão obtida pela indústria quando se utiliza o catalisador homogêneo PTSA (52,55%). Entretanto, a partir da quarta reação, a conversão de glicerol cai muito, convertendo apenas 40% do glicerol alimentado no reator. A seletividade para Solketal (Ss%), permanece constante durante todo o processo  $\approx 94\%$ .

De acordo com a literatura, foi sugerido que a desativação do catalisador se deve à hidratação dos sítios catalíticos, em função da formação de água proveniente da reação de cetalização ocorrida a cada ciclo.

## 6 CONCLUSÕES

1. A argila K-10 mostrou-se eficiente como catalisador para a produção de Solketal a partir da reação de cetalização do glicerol, alcançando-se altas conversões e seletividades em condições brandas (60 °C, razão molar glicerol:acetona = 1:4, 5% de catalisador, 500 rpm, 60 min) e sem o uso de solventes.
2. É viável a utilização da argila K-10 como catalisador em processos de bancada e em processos industriais para a produção de Solketal, uma vez que se atingiram conversões superiores às alcançadas com o catalisador homogêneo (PTSA), atualmente utilizado na indústria.
3. Em 3 testes de reutilização do catalisador, sem lavar ou realizar qualquer outro pré-tratamento entre as reações, a conversão de glicerol permaneceu constante em 65-70%. Após a terceira reação o catalisador gradualmente perdeu sua atividade e se desativou.
4. Utilizando a argila K-10 com catalisador observou-se um valor de energia de ativação aparente 32,17 kJ mol<sup>-1</sup>, mostrando que a argila possui uma baixa energia de ativação em comparação aos catalisadores concorrentes.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Com o inevitável aumento da demanda por biodiesel, uma quantidade cada vez maior de glicerol estará disponível como matéria-prima, sendo a assim, um maior número de possibilidades envolvendo a gliceroquímica virão a surgir, entre elas está o uso de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) como catalisador heterogêneo na produção de Soltekal.

## 8 REFERÊNCIAS

- [1] AC Pinto *et al.*, “**Biodiesel: uma visão geral**”, J. Braz. Química Soc., vol. 16, não. 6b, pp. 1313–1330, novembro de 2005, doi: 10.1590/S0103-50532005000800003.
- [2] C. Hammond *et al.*, “**Síntese de carbonato de glicerol a partir de glicerol e ureia com catalisadores à base de ouro**”, Dalt. Trans., vol. 40, não. 15, pág. 3927, 2011, doi: 10.1039/c0dt01389g.
- [3] V. Rossa, H. Treichel, D. Alexandre e G. Aranda, “**Transformação de Glicerol em Solketal por Beta e Ácido Ferrierita**”, *Perspectiva. EREXIM*, vol. 41, n°. 155, pp. 101-112, 2017.
- [4] R. Esposito *et al.*, “**Complexos de Ferro (III) para Cetalização Altamente Eficiente e Sustentável de Glicerol: Um Estudo Experimental e Teórico Combinado**”, ACS Omega, vol. 4, não. 1, pp. 688–698, 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b02546.
- [5] رسولی چ *et al.*, “**Glicerol para Solketal para Aditivo de Combustível: Recente**”, Combustível, vol. 7, não. 1, pp. 804–814, 2016, [Online]. Disponível: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.05.004> <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>.
- [6] V. Rossa, Y. da SP Pessanha, GC Díaz, LDT Câmara, SBC Pergher e DAG Aranda, “**Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone**”, *Ind. Eng. Química Res.*, vol. 56, n°. 2, pp. 479–488, janeiro de 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b03581.
- [7] V. Rossa, G. Chenard Díaz, G. Juvenal Muchave, D. Alexandre Gomes Aranda e S. Berenice Castellã Pergher, “**Produção de Solketal Usando Zeólitos Ácidos como Catalisadores**”, em *Produção e Transformação de Glicerina - Uma Plataforma Inovadora para Biorrefinaria e Energia Sustentáveis*, Intech Open, 2019.
- [8] CJA Mota, CXA da Silva e VLC Gonçalves, “**Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**”, *Quim. Nova*, vol. 32, não. 3, pp. 639–648, 2009, doi: 10.1590/S0100-40422009000300008.
- [9] R. Rodrigues, M. Gonçalves, D. Mandelli, PP Pescarmona, and WA Carvalho, “**Conversão livre de solvente de glicerol em solketal catalisada por carvão ativado funcionalizado com grupos ácidos**”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, não. 8, pp. 2293–2301, 2014, doi: 10.1039/C4CY00181H.
- [10] J. Van Gerpen, “**Processamento e produção de biodiesel**”, *Processo de Combustível. Technol.*, vol. 86, n°. 10, pp. 1097–1107, jun. 2005, doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
- [11] EA Sánchez, MA D'Angelo e RA Comelli, “**Produção de hidrogênio a partir de glicerol no catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**”, *Int. J. Energia de Hidrogênio*, vol. 35, não. 11, pp. 5902–5907, jun. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.115.
- [12] S. Adhikari, S. Fernando e A. Haryanto, “**Produção de hidrogênio por reforma a vapor de glicerina sobre catalisadores metálicos suportados por alumina**”, *Catal. Hoje*, vol. 129, n°. 3–4, pp. 355–364, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2006.09.038.
- [13] V. Rossa, Y. da SP Pessanha, GC Díaz, LDT Câmara, SBC Pergher e DAG Aranda, “**Reaction Kinetic Study of Produção de Solketal a partir da Cetalização de Glicerol com Acetona**”, *Ind. Eng. Química Res.*, vol. 56, n°. 2, pp. 479–488, janeiro de 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b03581.

- [14] D. Royon, S. Locatelli, e EE Gonzo, "**Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetona**," *J. Supercrit. Fluidos*, vol. 58, nº. 1, pp. 88–92, agosto de 2011, doi: 10.1016/j.supflu.2011.04.012.
- [15] N. Suriyaprapadilok e B. Kitiyanan, "**Síntese de Solketal de Glicerol e sua Reação com Álcool Benzílico**", *Energia Procedia*, vol. 9, pp. 63-69, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.09.008.
- [16] J. Esteban, M. Ladero, e F. García-Ochoa, "**Modelagem cinética da síntese sem solvente de solketal com uma resina de troca de íons sulfônica**", *Química Eng. J.*, vol. 269, pp. 194–202, jun. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.01.107.
- [17] MR Khodadadi, J. Thiel, RS Varma e C. Len, "**Síntese contínua inovadora de solketal**", *J. Flow Chem.*, vol. 11, não. 4, pp. 725–735, dez. 2021, doi: 10.1007/s41981-021-00148-3.
- [18] PS Reddy, P. Sudarsanam, B. Mallesham, G. Raju, e BM Reddy, "**Acetalisation of glycerol with acetona over zirconia and promote zirconia catalisadores under light reaction conditions**" *J. Ind. Eng. Química*, vol. 17, não. 3, pp. 377–381, maio de 2011, doi: 10.1016/j.jiec.2011.05.008.
- [19] FDL Menezes, MDO Guimarães, e MJ da Silva, "**Highly Selective SnCl<sub>2</sub> - Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature**," *Ind. Eng. Química Res.*, vol. 52, nº. 47, pp. 16709–16713, nov. 2013, doi: 10.1021/ie402240j.
- [20] M. Alsawalha, "**Atividade Catalítica e Modelagem Cinética de Vários Módulos HZMS-5 e Catalisadores MCM-41 Tratados, para a Cetalização em Fase Líquida de Glicerol com Acetona**", *Frente. Química*, vol. 7, não. Novembro de 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00799.
- [21] MS Khayoon e BH Hameed, "**Acetalização sem solvente de glicerol com acetona para alimentar oxigenados sobre Ni-Zr suportado em catalisador de carvão ativado mesoporoso**", *Aplic. Catal. Um Gen.*, vol. 464–465, pp. 191–199, agosto de 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.05.035.
- [22] AC Pinto, CH de Oliveira, and NM Ribeiro, "**Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas**," *Quim. Nova*, vol. 31, não. 3, pp. 562–568, 2008, doi: 10.1590/S0100-40422008000300019.
- [23] I. Zahid *et ai.*, "**Conversão de glicerol para Solketal: projeto de catalisador e reator e fatores que afetam o rendimento**", *ChemBioEng Rev.*, vol. 8, não. 3, pp. 227–238, jun. 2021, doi: 10.1002/cben.202000015.
- [24] POR. Yu, T.-Y. Tseng, Z.-Y. Yang e S.-J. Shen, "**Avaliação dos processos de produção de solketal: design rigoroso, otimização, análise ambiental e controle**", *Processo Saf. Ambiente. Prot.*, vol. 157, pp. 140–155, jan. 2022, doi: 10.1016/j.psep.2021.11.011.
- [25] V. Rossa, G. Chenard Díaz, G. Juvenal Muchave, D. Alexandre Gomes Aranda e S. Berenice Castellã Pergher, "**Produção de Solketal Usando Zeólitos Ácidos como Catalisadores**", em *Produção e Transformação de Glicerina - Uma Plataforma Inovadora para Biorrefinaria e Energia Sustentáveis*, 1ª ed., IntechOpen, 2019, pp. 1–18.
- [26] V. Rossa, "**Sistemas Catalíticos para a Conversão do Glicerol em Solketal - "Solvente Verde"**", Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [27] CXA da Silva e CJA Mota, "**A influência das impurezas na reação catalisada por ácido do glicerol com acetona**", *Biomassa e Bioenergia*, vol. 35, não. 8, pp. 3547–3551, agosto de 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.05.004.

- [28] CJA Mota, CXA da Silva e VLC Gonçalves, “**Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**”, *Quim. Nova*, vol. 32, não. 3, pp. 639–648, 2009, doi: 10.1590/S0100-40422009000300008.
- [29] CXA da Silva, VLC Gonçalves e CJA Mota, “**Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol**”, *Química Verde.*, vol. 11, não. 1, pp. 38–41, 2009, doi: 10.1039/B813564A.
- [30] MR Nanda, Z. Yuan, W. Qin, HS Ghaziaskar, M.-A. Poirier e CC Xu, “**Estudos termodinâmicos e cinéticos de um processo catalítico para converter glicerol em solketal como um aditivo de combustível oxigenado**”, *Combustível*, vol. 117, pp. 470–477, jan. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.09.066.
- [31] Souza S. P., “**Tecnologia de argilas Vol. I – Fundamentos**”, Ed. USP, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1975.
- [32] Souza Santos, P.; Vieira Coelho, A.C., “**B. Téc. Petrobrás**”, v. 31, p. 143, 1988.
- [33] I.A. Maxwell, in: J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell (Eds.), “**Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis**”, vol. 101, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 1.
- [34] A. Baiker, in: J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell (Eds.), “**Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis**”, vol. 101A, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 51.