

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Thaisa Souza Melo



**REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE
SOLKETAL UTILIZANDO FOSFATO DE NIÓBIO COMO
CATALISADOR HETEROGÊNEO**

RIO DE JANEIRO
2024

Thaisa Souza Melo

REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE SOLKETAL
UTILIZANDO FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO

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 Engenheira Química.

Orientador(es): Prof. Dra. Yordanka Reyes Cruz
Dr. Vinicius Rossa

Rio de Janeiro

2024

Gerar a página da ficha catalográfica em <http://fichacatalografica.sibi.ufrj.br/> e substituir esta página por ela, no documento final.

Se o documento vier a ser impresso, esta página deverá ser impressa no verso da anterior (folha de rosto).

Thaisa Souza Melo

REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE SOLKETAL
UTILIZANDO FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO

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 Engenheira
Química.

Aprovado em _____ de 2024.

Profa. Yordanka Reyes Cruz, DSc.

Dr. Vinicius Rossa, DSc.

Rio de Janeiro
2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças para chegar ao final desta jornada na UFRJ, apesar de todas as dificuldades encontradas no caminho.

Agradeço à minha família, por todo o amor e confiança. Especialmente ao meu pai, Arielson, pois sem ele nada disso teria sido possível.

Agradeço também a todos os professores e amigos que estiveram comigo durante estes anos, e por todo aprendizado que vivenciamos juntos.

Agradeço muito a meus orientadores, profa. Dra. Yordanka Reyes e Dr. Vinicius Rossa, pela orientação atenciosa durante o meu estágio, e no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colaboradores do laboratório GreenTec/UFRJ e LabTecH/UFRJ pelas análises realizadas, que foram de extrema importância para a conclusão deste trabalho.

E finalmente, sou muito grata ao meu marido, Wesley Carvalho, por todo o apoio emocional que foi importantíssimo na conclusão desta etapa tão importante da minha vida!

RESUMO

MELO, Thaisa Souza. **Reação de Cetalização do Glicerol para produção de Solketal Utilizando Fosfato de Nióbio como Catalisador Heterogêneo.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Nas próximas décadas, espera-se uma elevada disponibilidade de glicerina devido ao aumento na produção de biodiesel. Estudos com glicerol tem ganhado um foco importante, devido à necessidade de transformar o excesso de glicerina em produtos de maior valor agregado. Para converter o glicerol em solketal, um aditivo para combustível valioso, são propostos constantemente novos sistemas catalíticos, principalmente utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. O nióbio, obtido principalmente do mineral pirocloro, é abundante no Brasil e é utilizado como catalisador em diversas reações químicas, devido às suas propriedades únicas. Em particular, o fosfato de nióbio (NbOPO_4) demonstrou excelente desempenho em várias reações da gliceroquímica via catálise ácida, pois contém sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Neste estudo, foi investigada a reação de cetalização do glicerol com acetona para a produção de solketal, utilizando NbOPO_4 como catalisador heterogêneo. A Reação 5 destacou-se, atingindo uma conversão de glicerol de 82,55%, a 60 °C e 3% de catalisador. A escolha estratégica da razão molar de 1:5 (glicerol:acetona) favoreceu a reação. A análise estatística revelou que a razão molar teve um impacto significativo e positivo na conversão do glicerol, enquanto a temperatura e a quantidade de catalisador tiveram influências mínimas. O modelo estatístico proposto explicou 96,25% dos resultados obtidos para a conversão do glicerol, com confiança de 95%. Os resultados obtidos validaram o modelo proposto, destacando a importância da razão molar (glicerol:acetona) na otimização do processo de produção de solketal. Além disso, a escolha do NbOPO_4 como catalisador e a possibilidade de recuperação da acetona não reagida alinharam-se com os princípios da química verde, promovendo práticas mais sustentáveis. Este estudo contribui significativamente para o avanço do conhecimento na área, fornecendo informações valiosas para a indústria química e sustentabilidade.

Palavras-chave: Glicerol. Cetalização. Solketal. Fosfato de Nióbio.

ABSTRACT

MELO, Thaisa Souza. **Glycerol Ketalization Reaction for Solketal Production Using Niobium Phosphate as Heterogeneous Catalyst.** Course Completion Thesis (Graduation in Chemical Engineering) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

In the coming decades, a high availability of glycerin is expected due to the increase in biodiesel production. Studies with glycerol has gained an important focus due to the need to convert excess glycerin into value-added products. New catalytic systems are constantly proposed to convert glycerin into solketal, a valuable fuel additive, mainly using heterogeneous acid catalysts. Niobium, mainly obtained from the mineral pyrochlore, is abundant in Brazil; it is used as a catalyst in various chemical reactions due to its unique properties. In particular, niobium phosphate (NbOPO_4) has demonstrated excellent performance in various glycerol chemistry reactions via acid catalysis as it contains Lewis and Brønsted acid sites. In this study, the glycerol ketalization reaction with acetone for solketal production was investigated using NbOPO_4 as a heterogeneous catalyst. Reaction 5 stood out, achieving a glycerol conversion of 82.55%, at 60 °C and 3% catalyst. The strategic choice of the molar ratio of 1:5 (glycerol:acetone) favored the reaction. Statistical analysis revealed that the molar ratio had a significant and positive impact on glycerol conversion, while temperature and catalyst amount had minimal influences. The proposed statistical model explained 96.25% of the results obtained for glycerol conversion, with 95% confidence. The obtained results validated the proposed model, emphasizing the importance of the molar ratio (glycerol:acetone) in optimizing the solketal production process. Furthermore, the choice of NbOPO_4 as a catalyst and the possibility of recovering unreacted acetone align with the principles of green chemistry, promoting more sustainable practices. This study significantly contributes to advancing knowledge in the field, providing valuable information for the chemical industry and sustainability.

Keywords: Glycerol. Ketalization. Solketal. Niobium Phosphate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de saponificação e transesterificação de triglicerídeos.	16
Figura 2 - Cetalização do glicerol com acetona.	20
Figura 3 - Cetalização do glicerol com catalisadores ácidos de Lewis (M = metal).	21
Figura 4 - Mecanismo de reação de cetalização entre glicerol e acetona.	22
Figura 5 - Reator Utilizado nas Reações de Cetalização.	32
Figura 6 - Espectro FTIR do Glicerol P.A com teor de pureza 99,99%	37
Figura 7 - Difratogramas dos catalisadores $\text{NbOPO}_4.c$ (calcinado) e NbOPO_4 não calcinado.	39
Figura 8 - Gráfico de pareto para a resposta conversão do glicerol.	42
Figura 9 - Valores previstos x Valores observados do modelo estatístico proposto.	43
Figura 10 - Gráficos de superfície de resposta.	44
Figura 11 - Taxa da reação de cetalização em função do tempo.	46
Figura 12 - Gráfico $\ln(-rG)$ versus $1/T$.	50
Figura 13 - Gráfico de reuso do catalisador fosfato de nióbio.	50
Figura 14 - Difratogramas de Raio X do catalisador fosfato de nióbio, antes e após os experimentos de reuso.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento Experimental 2 ³ com adição de 3 pontos centrais.	33
Tabela 2 - Características texturais do fosfato de nióbio NbOPO ₄	38
Tabela 3 – Acidez total dos catalisadores.	40
Tabela 4 - Matriz do planejamento experimental	41
Tabela 5 - Resultados da análise ANOVA	42
Tabela 6 – Comparaçao dos resultados de conversão	45
Tabela 7 – Resultados X _G em diferentes temperaturas	48
Tabela 8 - Valores necessários para a plotagem da Equação 2 a fim de calcular a EaAP	49
Tabela 9 - Características texturais do fosfato de nióbio.	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Gliceroquímica	15
3.2. Produção de Solketal	18
3.3 Catalisadores Heterogêneos	22
3.4 Fosfato de Nióbio como Catalisador Heterogêneo	24
3.5 Energia de Ativação	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Matérias-Primas	29
4.1.1 Análise do Glicerol	29
4.2 Equipamentos e Materiais	30
4.3 Técnicas de Caracterização	30
4.3.1 Análise Textural Completa	30
4.3.2 Difração de Raios X	31
4.3.3 Análise de Acidez	31
4.4 Planejamento Experimental para Transformação de Glicerol em Solketal	31
4.5 Investigação da Influência da Variação da Taxa de Reação com o Tempo	33
4.6 Investigação da Energia de Ativação (Ea_{AP})	34
4.7 Estudo do Reuso do Catalisador	35
4.8 Análise dos Produtos	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 Caracterização da Matéria-Prima	37
5.2 Caracterização do Fosfato de Nióbio - $NbOPO_4$	38
5.2 Planejamento Experimental	40
5.3 Influência do Tempo e Temperatura na Conversão do Glicerol	46
5.4 Determinação da Energia de Ativação	48
5.5 Teste de Reutilização do Catalisador	50
6 CONCLUSÕES	54
7 TRABALHOS FUTUROS	55

8 REFERÊNCIAS	56
ANEXO A - TABELA F (5% DE SIGNIFICÂNCIA)	65
ANEXO B - TABELA TESTE DE TUKEY (5% DE SIGNIFICÂNCIA)	66

1 INTRODUÇÃO

O uso do biodiesel tem aumentado significativamente no mercado mundial devido à necessidade de se encontrar alternativas para a escassez das reservas de petróleo. O biodiesel é uma fonte de energia mais sustentável, pois reduz as emissões de gases nocivos ao planeta, além de ser um combustível renovável. (PINTO, 2005)

A produção do biodiesel pode ser realizada através da reação de transesterificação de triglicerídeos, que consiste na reação do óleo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, gerando éster e glicerol como coproduto. (GERPEN, 2005). O termo glicerol refere-se apenas ao componente químico puro (100 %), enquanto o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, contendo em média 95 % de glicerol. (MOTA et al, 2009)

Em 2012, a glicerina gerada na produção de biodiesel no Brasil foi estimada em cerca de 274.683 m³. Em 2021 foram produzidas 613.279 m³ de glicerina. (Anuário, ANP, 2022) Isto representa um crescimento de 123% na produção da glicerina em 9 anos. A crescente produção de biodiesel aumenta consequentemente a oferta da glicerina, afetando negativamente o seu preço. O acúmulo de glicerina pode acabar transformando-a em um resíduo e prejudicando o seu potencial de mercado. (KNOTHE et al., 2005; TAPANES, 2008)

A capacidade de absorção do mercado tradicional da glicerina é muito limitada, sendo necessário o desenvolvimento de novas rotas para a sua aplicação, com o intuito de equilibrar a balança econômica desse produto, frente a sua enorme produção. (FERREIRA, 2009)

Nesse contexto, a definição da aplicação a ser dada para a glicerina é de grande importância. Recentemente, o processamento de biomassa renovável tem disponibilizado uma ampla gama de solventes alternativos, cuja avaliação é objeto de importante discussão e intensa pesquisa (ALDER et al., 2016). Dentre eles, o solketal atrai interesse crescente para uso como aditivo de combustível, valorizando a glicerina produzida pelas indústrias de biodiesel. (ZHOUE et al., 2008).

Novos sistemas catalíticos para a conversão sustentável do glicerol em solketal são constantemente propostos (GUI et al., 2016). A maioria deles são heterogêneos e, geralmente, ácidos sólidos, como Amberlyst (NANDA et al., 2014), heteropolíácidos suportados em sílica (FERREIRA et al., 2010), silicatos substituídos mesoporosos de Zr e Sn (LI et al., 2012), carbono funcionalizado com grupos ácidos de Brønsted (GONÇALVES et al., 2016), zeólitas, fosfatos metálicos de alumínio M-AlPO₄/xAlPO₄ (x =Zn, Cu, Ni ou Co) (ZHANG; ZHAO;

AO, 2015), óxidos mistos de Al/Nb e montmorilonita (TIMOFEEVA et al., 2017) são empregados como catalisadores desse processo químico.

O nióbio não é encontrado na natureza como elemento livre, sendo comumente obtido do mineral pirocloro $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$ (American Mineralogist, 2006 p.794-801), encontrado em depósitos de rochas ígneas alcalinas (SCHULZ et al. 2017). O Brasil possui as maiores reservas de pirocloro do mundo e é o líder global na produção de nióbio, sendo responsável por 88% de toda a produção mundial de nióbio (PADILLA, 2020). Materiais à base de nióbio são catalisadores extremamente promissores e capazes de catalisar uma ampla variedade de reações, incluindo oxidação, esterificação, hidrólise, desidratação, hidratação, hidrodesoxigenação, alquilação, condensação e fotocatálise (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Compostos de nióbio possuem propriedades únicas, sendo que seu desempenho catalítico é um tanto diferente daqueles de seus vizinhos na Tabela Periódica, como: V, Zr, Mo, Ti e W. (TANABE, 2003).

A cetalização do glicerol, catalisada por ácidos homogêneos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido p-toluenossulfônico) ou heterogêneos (zeólitas, argilas, resinas amberlyst) é um processo no qual o glicerol reage com uma cetona formando os cetais. (ROYON et al., 2011)

O Solketal ou isopropilideno glicerol é um cetal produzido pela reação de cetalização do glicerol com acetona. Se trata de um excelente componente para incluir na formulação da gasolina, diesel e biodiesel, pois melhora suas propriedades, diminui a viscosidade além de ajudar na obtenção dos requisitos pré estabelecidos para o ponto de inflamação e na estabilidade à oxidação do biodiesel. (ROYON et al., 2011; REDDY et al., 2011)

Freitas (2016) investigou a cetalização do levulinato de etila com etilenoglicol e 1,2-dodecanodiol em uma série de ácidos sólidos, incluindo NbOPO_4 . Em comparação com outros catalisadores ácidos (como ácido p-toluenossulfônico, Amberlyst 70, H-ZSM-5), o NbOPO_4 alcançou o melhor desempenho, com excelente atividade e recicabilidade na cetalização do levulinato de etila com etilenoglicol.

Várias formas de catalisadores sólidos à base de nióbio, incluindo Nb_2O_5 , Nb_2O_5 suportado, NbOPO_4 ou Nb_2O_5 fosfatado, heteropolíacidos suportados em Nb_2O_5 e óxidos mixtos de Nb-Zr, foram testadas para a desidratação do glicerol em fases gasosas ou líquidas (SHIJU et al., 2010). Rao et al. (2014), descobriram que o fosfato de nióbio amorfo calcinado a 550 °C contém frações mais elevadas de sítios ácidos moderados, sendo a maioria deles sítios ácidos de Brønsted, que são os responsáveis pela maior seletividade a acroleína no processo de desidratação do glicerol.

De acordo com o exposto, esse trabalho visa a transformação do excedente de glicerol, coproducto da indústria de biodiesel, em um produto com maior valor agregado: o “solvente verde” Solketal, que pode ser empregado como aditivo de combustíveis, solvente verde e em diversos outros ramos da indústria química. Para isso, foi realizada uma investigação da reação de cetalização do glicerol com acetona para a produção de solketal, utilizando fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a reação de cetalização da glicerol com acetona para a produção de solketal, empregando fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a influência das variáveis temperatura, razão molar e quantidade de catalisador na conversão do glicerol e na seletividade a solketal;
- Estudar a influência do tempo na conversão do glicerol;
- Estimar a energia de ativação aparente da reação de cetalização do glicerol com acetona para produção de solketal, utilizando fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo;
- Estudar o reuso do fosfato de nióbio na conversão do glicerol a solketal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O GLICEROL, A GLICERINA E A GLICEROQUÍMICA

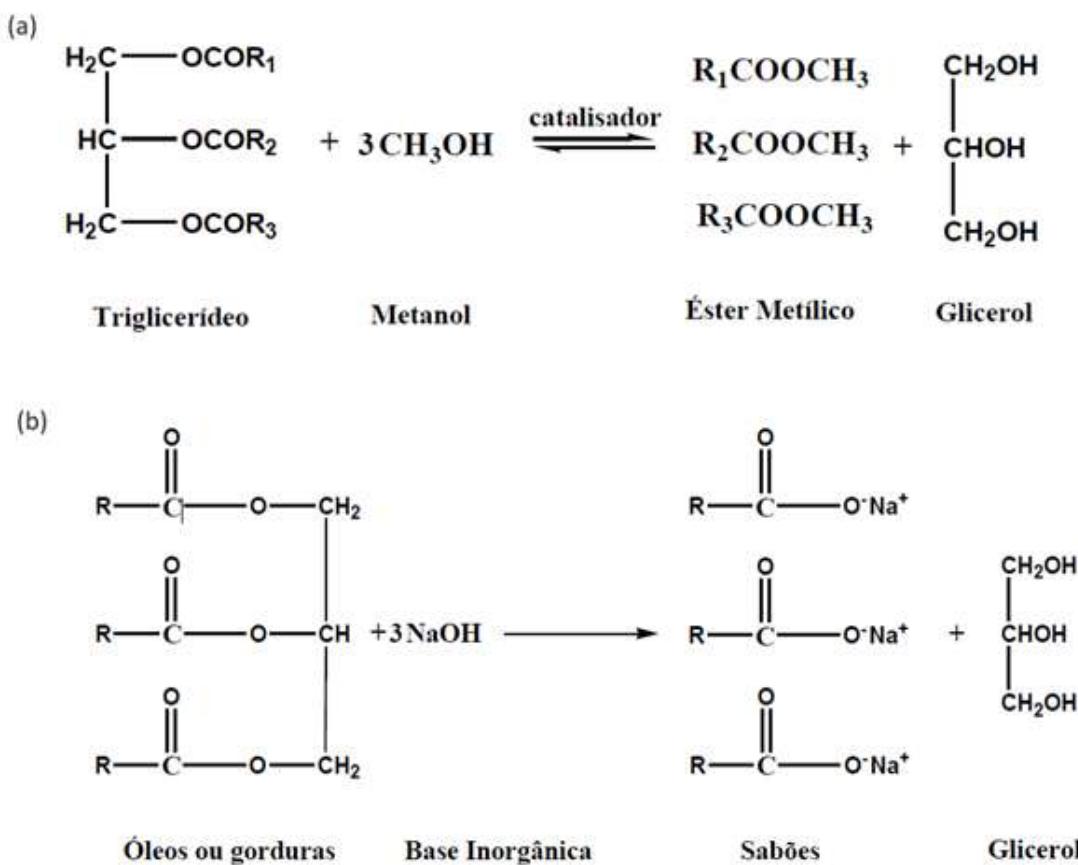
O Glicerol (CAS 56-81-5 e fórmula molecular $C_3H_8O_3$), comercialmente conhecida como glicerol ou 1,2,3-propanotriol de acordo com nomenclatura IUPAC, é conhecida como a espinha dorsal dos lipídios. A molécula de triglicerídeo é formada por glicerol e três longas cadeias de ácidos graxos ligadas a cada grupo funcional de hidroxila do glicerol. O glicerol está na categoria de triálcool ou triol devido à presença de três grupos hidroxila na estrutura de sua molécula. Esse triálcool existe como um líquido claro, viscoso, incolor e inodoro sob condições ambientais com natureza higroscópica, pois esses três grupos hidroxilas tornam o glicerol disponível para interagir, por forças intermoleculares, com a umidade da atmosfera através da formação de ligações de hidrogênio. Além disso, é miscível em água, solvente universal polar. (PITT; DOMINGOS; BARROS, 2019).

O nome glicerol é dado somente ao componente químico puro (100%), adquirido em indústrias de química fina. Já o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, contendo em média 95% de glicerol, em outras palavras o glicerol é o composto majoritário da glicerina. Existem vários tipos de glicerina comercial e estes tipos diferem na quantidade de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas. Já a glicerina oriunda do processo de fabricação do biodiesel é denominada de glicerina loira, onde passa por um tratamento ácido para a neutralização do catalisador e para a remoção de ácidos graxos formados no processo. Esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e alguns sais dissolvidos. (MOTA et al, 2009)

O glicerol foi nomeado após a palavra "glykys", que significa doce na língua grega (PAGLIARO, 2017). Acredita-se que o glicerol foi descoberto, accidentalmente, por um farmacêutico sueco chamado Carl Wilhelm Scheele durante seu experimento de aquecimento de azeite com óxido de chumbo (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013). Essa reação de saponificação isolou com sucesso um líquido claro e viscoso da fase do óleo. No entanto, também se afirma que o glicerol foi identificado pela primeira vez em 2800 a.C. durante a produção de sabão: quando um líquido claro foi segregado de uma mistura de gordura e cinzas em alta temperatura (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013).

O glicerol pode ser produzido por rota sintética ou por fermentação. Tradicionalmente, o glicerol é obtido como coproducto em dois diferentes processos químicos: saponificação, Figura 1(a); e transesterificação de óleos e gorduras, Figura 1(b). (CHUN et al., 2007)

Figura 1 – Reação de saponificação e transesterificação de triglicerídeos.



O glicerol também pode ser produzido mediante reações de hidrólise de triglicerídeos que geram diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos e glicerol. (CHOZHAVENDHAN et al., 2019).

A maioria das propriedades físicas e químicas do glicerol são determinadas por suas propriedades intrínsecas - possuir três grupos funcionais hidroxila e ter capacidade de formar ligações de hidrogênio. Por exemplo, o glicerol tem uma viscosidade e ponto de ebulição altos devido à sua capacidade de formar extensas ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. Algumas reações, que requerem altas temperaturas, podem se beneficiar do uso do glicerol e da glicerina como solventes alternativos para uma condição de aquecimento constante. Além disso, o glicerol não volátil é bom para dissolver compostos orgânicos menos solúveis em água e atingir maior fluidez acima de 333,15 K (60 °C) (GU; JÉRÔME, 2010).

A presença de grupos funcionais hidroxila é responsável pela formação de ligações de hidrogênio, e, portanto, contribui para a solubilidade do glicerol em solventes polares, principalmente água, metanol, etanol e fenol, mas tem solubilidade limitada em propan-2-ona

(acetona), 1,4-dioxano e etoxietano (diéter) (CHRISTOPH et al., 2006). Por essa excelente solubilidade, a glicerina e o glicerol são amplamente utilizados como solventes de corantes alimentares e compostos de sabor na indústria de alimentos e bebidas. (GANDINI; LACERDA, 2015).

O glicerol é higroscópico e essa propriedade facilita a sua aplicação como umectante em produtos de higiene pessoal e domésticos, bem como em indústrias alimentícias, pois é certificada como Generally Recognized as Safe (GRAS) pela Food and Drug Administration dos Estados Unidos. O glicerol pode reter a água (glicerina) formando ligações de hidrogênio intermoleculares com ela, impedindo o processo de ressecamento em alimentos como bolos e glaces. Além disso, ela diminui a atividade da água em toffees e geléias de frutas pela formação de ligações de hidrogênio (TIEFENBACHER, 2017).

Tem um ponto de fusão de 293,15 K (20 °C) devido à presença de ligações de hidrogênio. A ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo hidroxila e o átomo de oxigênio da água reduz a entalpia de fusão da água e evita a nucleação (MONTEIRO et al., 2016). A temperatura deve cair ainda mais: 203,15 K a 163,15 K (-70 °C a -110 °C) para o glicerol atingir seu estado vítreo. Em vez de cristalizar a uma temperatura além do seu ponto de congelamento, o glicerol entra em super-resfriamento. Essa propriedade ajuda a criar um líquido anticongelante para o sistema de refrigeração de automóveis. Ele oferece muitos benefícios em combinação com a água, além de reduzir seu ponto de congelamento para 226,65 K (-46,5 °C). A combinação de glicerol/água com uma proporção de 2:1 é segura para os seres vivos e o ecossistema; esta mistura também é menos inflamável do que a formulação atual, 1,2-etanodiol (etilenoglicol)/água (CHRISTOPH et al., 2006).

O glicerol é um composto químico bastante versátil, seus grupos funcionais que favorecem a conversão catalítica ou a sua transformação termoquímica. As duas hidroxilas primárias e a hidroxila secundária da molécula do glicerol podem ser rearranjadas para produzir produtos químicos benéficos através de muitas rotas tecnológicas – gliceroquímica. (ZHANG; GRINSTAFF, 2014).

Como um recurso renovável e sustentável, o glicerol é uma excelente alternativa para materiais não-renováveis e deletérios, como os derivados petroquímicos, como oxirano (óxido de etileno), prop-2-enal (acroleína) e 2-metiloxirano (propileno) para processamento de polímeros, uma vez que a produção de glicerina é renovável e sustentável. Além disso, os polímeros de glicerol dendríticos e hiper-ramificados, por serem derivados do glicerol de base biológica, são biocompatíveis e biodegradáveis para uso biomédico. Enquanto alguns dos derivados do glicerol, como 1,3-dihidroxipropan-2-ona (diidroxiacetona),

(2S,3R)-butano-1,2,3,4-tetrol (eritritol), (2R,3R,4R,5R)-hexano- 1,2,3,4,5,6-hexol (manitol), 2,3-dihidroxipropil hidrógeno carbonato (carbonato de glicerol) e poliésteres de glicerol são os precursores de uma nova síntese de polímeros (ZHOU et al., 2008).

O glicerol e a glicerina não são adequados para uso como componente direto do combustível, uma vez que seus poderes caloríficos são baixos, devido à presença de três grupos hidroxilas na molécula, e por formar acroleína quando queimado, produto de alta toxicidade. Portanto, novas formas deste composto estão sendo desenvolvidas para a sua valorização. Existem várias aplicações de valor agregado para transformar a glicerina em outras commodities químicas, como hidrogênio, metanol, etanol, e aditivos para combustível (VELUTURLA; NARULA; SHETTY, 2017)

A produção de aditivos para biocombustíveis é considerada uma rota de valorização da glicerina. Através de uma reação de cetalização do glicerol com acetona, é possível convertê-lo em solketal (4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolana). O solketal é útil como aditivo oxigenado para combustível, pois é capaz de reduzir a emissão de partículas e a formação de goma na gasolina, pode melhorar as propriedades do combustível para seu transporte em baixas temperaturas e aumentar o número de octanagem da gasolina (VICENTE et al., 2010).

3.2 PRODUÇÃO DE SOLKETAL

Conforme descrito anteriormente, não é recomendado o uso do glicerol e da glicerina como combustíveis e a demanda desses produtos nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e cosméticos não acompanha o alto volume disponível. Portanto, as pesquisas se direcionam ao desenvolvimento de outros produtos químicos de maior demanda. A produção de carbonato de glicerol, 1,3-propanodiol, óxido de propileno, acetais e cetais (solketal) são especialmente o foco dessas pesquisas (SAMOILOV et al., 2016). Com destaque para o solketal que é utilizado como solvente, plastificante, carregador de medicamentos ou aditivo de combustível na indústria (NANDA et al., 2016).

O solketal é produzido pela cetalização do glicerol com acetona na presença de um catalisador ácido (homogêneo ou heterogêneo). Os produtos da reação são o solketal e seu isômero acetal (2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol), que é termodinamicamente menos estável que a molécula de solketal devido à presença de um grupo metila na posição axial do anel de seis membros (PEREZ; NICHIO; POMPEO, 2021). A reação é catalisada por sítios ácidos e possui uma constante de equilíbrio desfavorável. Portanto, é comum o uso de excesso de

acetona para deslocar o equilíbrio químico dessa reação para o sentido dos produtos. (NANDA et al., 2016).

Em geral, a produção de solketal segue uma reação exotérmica limitada pelo equilíbrio químico entre a acetona e o glicerol e seus produtos. A reação tem sido experimentalmente realizada na fase líquida, com a temperatura de operação variando principalmente entre 20 °C e 70 °C. Além disso, sugere-se o uso de acetona em excesso para aumentar a conversão da reação devido à sua maior disponibilidade e preço mais baixo (MOREIRA et al., 2019). Convencionalmente, o solketal é produzido em um sistema catalítico fortemente ácido e homogêneo, usando ácido sulfúrico e cloreto de hidrogênio como catalisadores, o que leva a problemas de corrosão nos equipamentos e na separação entre catalisador e mistura reacional, após a reação. (LI et al., 2022) Por esse motivo, as pesquisas se direcionam à procura de catalisadores heterogêneos ácidos como: zeólita, Amberlyst-35, resinas ou metais, entre outros (VANNUCCI; NICHIO; POMPEO, 2021).

A maioria dos artigos científicos concentra-se em pesquisas fundamentais em escala de laboratório sobre a síntese e caracterização de catalisadores, nos quais sua atividade, seletividade e estabilidade são avaliadas. Vários artigos afirmam que uma variedade de materiais ácidos é usada como catalisador para a reação de cetalização do glicerol com acetona.

Rossa et al (2017) estudaram uma zeólita H-BEA obtida por calcinação em 500°C por 4 h. Nas melhores condições, 72,6% da conversão foi alcançada em 60 min (com uma seletividade de 98%) usando uma razão molar Glicerol:Acetona de 1:4, 5% de catalisador em peso em relação ao glicerol, a uma temperatura de 60°C.

Miao et al. (2020), sintetizaram uma série de fosfatos de titânio meso-estruturados e obtiveram conversões de glicerol de 91% com seletividade para solketal de 94% a 50 °C e 4 h de reação, com uma proporção molar de glicerol para acetona de 1:8. Esse catalisador pode ser reutilizado em 10 ciclos de reação sem decaimento apreciável na atividade.

Da Silva et al. (2020), estudaram um catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ capaz de atingir uma conversão próxima a 98% e uma seletividade para solketal de 97% em temperatura ambiente, com uma proporção molar de glicerol para acetona de 1:16.

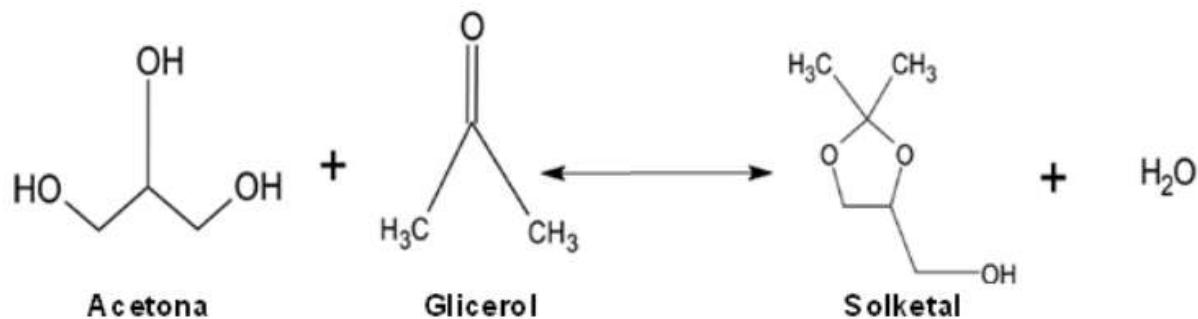
Vannucci et al (2021) utilizou impregnação úmida para produzir vários catalisadores ácidos a partir de óxido de zircônio comercial sulfatado com uma solução de H_2SO_4 0,5 M. Os resultados da caracterização mostram que existe uma relação entre a temperatura de calcinação e os sítios ácidos criados nos materiais. Devido à maior densidade ácida e força ácida resultante da geração de novos locais de Brönsted, a zircônia sulfatada calcinada ao ar a

400 °C (Zr-S-400), com razão molar S/Zr = 0,23, foi o catalisador mais ativo entre os catalisadores preparados. O catalisador Zr-S-400 apresentou uma conversão de 80% de glicerol, em uma hora de reação a 40 °C, com uma razão molar Glicerol:Acetona igual a 1:6.

Catuzo et al. (2021) usou Zeólitas ZSM-5 com diferentes proporções molares de Si/Al. A proporção ideal foi Si/Al=40 que deriva de dois fenômenos opostos. A proporção menor leva a um número maior de sítios ácidos, mas ao mesmo tempo leva a um aumento da hidrofílicidade que provoca uma envenenamento dos sítios catalíticos. Este catalisador teve o melhor desempenho atingindo 73% de conversão em 100 min, usando um razão molar glicerol:acetona de 1:6, uma carga de catalisador de 5% em peso em relação ao glicerol e uma temperatura de 40°C.

A produção de acetais e cetais a partir do glicerol oferece uma ampla gama de aplicações em aditivos de combustíveis e demais formulações químicas. Os cetais podem ser produzidos pela reação entre cetonas e glicerol usando um catalisador ácido, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Cetalização do glicerol com acetona.

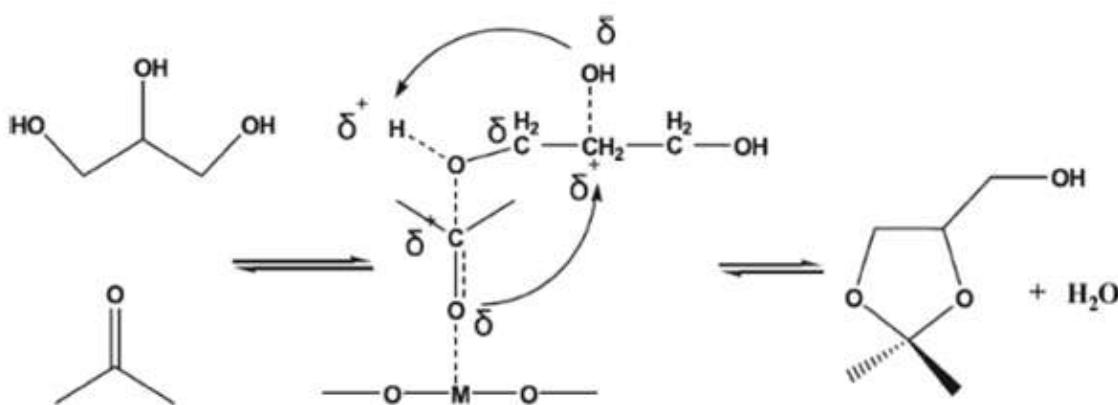


Conforme discutido anteriormente, a acidez dos catalisadores ácidos tem uma forte influência na conversão do glicerol a solketal. Portanto, é muito importante estudar o mecanismo das reações catalisadas por ácido. A cetalização do glicerol e da acetona forma o solketal (cetal de anel de cinco membros) e acetais de anel de seis membros (Vol'eva et al., 2012). O cetal de anel de seis membros é considerado desfavorável devido à presença de um grupo $-\text{CH}_3$ na direção axial. Anéis de cinco membros são formados principalmente usando ácidos de Brønsted. O mecanismo envolve o íon carbonium de vida curta como intermediário.

Li et al. (2012), propuseram um mecanismo para a produção de cetais usando catalisadores ácidos de Lewis. Nesse mecanismo, os sítios ativos metálicos dos ácidos de

Lewis desempenham um papel importante na interação e funcionalização do grupo $-C=O$ das cetonas. A remoção de água do intermediário forma um anel de cinco membros, ou seja, o solketal. O mecanismo detalhado da cetalização é mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Cetalização do glicerol com catalisadores ácidos de Lewis (M = metal).

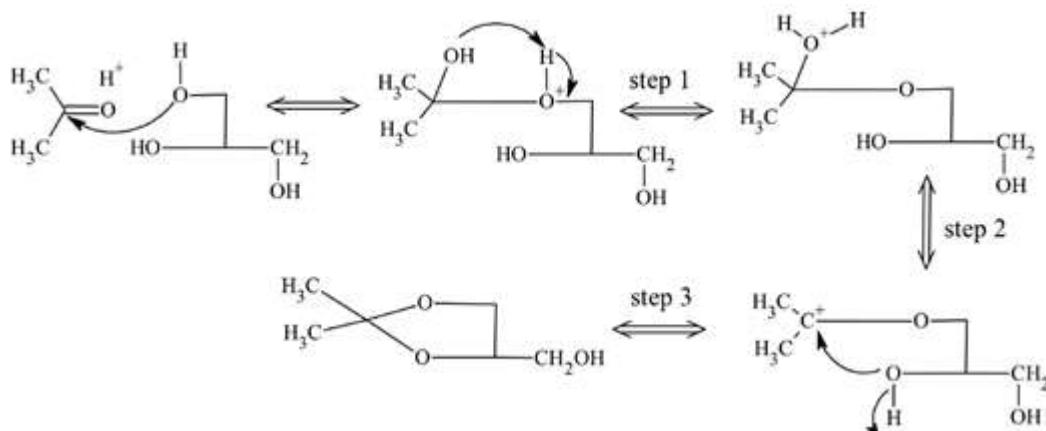


Fonte: Nanda et al. (2016).

No primeiro passo, ocorre uma reação entre o glicerol e acetona na superfície do catalisador, resultando na formação do hemiacetal. No passo seguinte, um carbocáton é formado no átomo de carbono do carbonila pela remoção de água. No último passo, um próton é removido para formar o solketal.

Nanda et al. (2014), propuseram um mecanismo para a reação de cetalização com catalisadores ácidos que envolve ataque nucleofílico, eliminação de remoção de água e migração de prótons, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo de reação de cetalização entre glicerol e acetona.



Fonte: Nanda et al. (2014).

Uma reação ocorre entre o glicerol e a acetona em que o grupo hidroxila do glicerol ataca o átomo de carbono do carbonila para formar o intermediário, hemiacetal. No próximo passo, a água é eliminada, o que leva a um carbocátion no átomo de carbono do carbonila, e um próton é capturado pelo par eletrônico não-ligante de hidroxilas secundárias. Essas duas etapas de eliminação ocorrem simultaneamente e resultam no produto solketal (SILVA; RODRIGUES; JULIO, 2017).

A água é removida da mistura de reação com a ajuda de solventes (clorofórmio, éter de petróleo e benzeno) em um processo de vaporização sob vácuo.

3.3 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Na indústria moderna, o processo catalítico está intimamente relacionado com nossas vidas. Especialmente nos campos do desenvolvimento econômico, proteção ambiental, petroquímica e utilização de energia. Mais de 90% dos processos de produção química requerem o uso de catalisadores (HUTCHINGS et al., 2017). Ao alterar o caminho da reação ou reduzir a energia de ativação, os catalisadores podem proporcionar uma seletividade específica e excelentes taxas de reação. De acordo com o estado do catalisador, ele pode ser classificado em três tipos: catalisador homogêneo, catalisador heterogêneo e catalisador biológico (enzima) (LI; HUANG; LIU, 2019). Dentre eles, o catalisador heterogêneo é o mais importante devido à sua forte estabilidade em condições severas (por exemplo, alta temperatura, alta pressão) e facilidade de recuperação dos reagentes e produtos.

A catálise heterogênea é um campo fundamental da química e da indústria química, desempenhando um papel fundamental em processos de produção de produtos químicos, energia e materiais. Diferentemente da catálise homogênea, na qual os catalisadores e reagentes estão na mesma fase, a catálise heterogênea envolve catalisadores sólidos que interagem com os reagentes na fase gasosa ou líquida. Esses catalisadores sólidos geralmente apresentam uma alta área superficial, o que aumenta a disponibilidade de sítios ativos para a interação com as moléculas dos reagentes (DAVIS, 2002). Uma das principais vantagens da catálise heterogênea é sua facilidade de recuperação e reutilização do catalisador, o que reduz custos e impactos ambientais. Além disso, a catálise heterogênea permite a utilização de temperaturas e pressões mais brandas em comparação com processos homogêneos, tornando-os mais seguros e eficientes.

O catalisador heterogêneo geralmente se apresenta na forma de partículas e aglomerados de metal bem dispersos, cada um dos quais pode possuir múltiplos sítios ativos com diferentes propriedades (TAO et al., 2008). É sabido que o ambiente de coordenação e a estrutura eletrônica dos sítios centrados em metal são fatores decisivos que afetam o desempenho catalítico. No entanto, os catalisadores heterogêneos tradicionais geralmente sofrem com a utilização insuficiente de átomos, pois apenas uma pequena fração dos átomos de metal de superfície pode participar da reação. Para reduzir o custo da catálise heterogênea e melhorar a eficiência de utilização de metais ativos no catalisador heterogêneo, o projeto e desenvolvimento racionais de materiais catalíticos com boa atividade, durabilidade e seletividade são de maior preocupação.

A catálise heterogênea é um dos pilares das indústrias químicas e de energia e será uma ciência central na condução da transição para a operação futura com neutralidade de carbono. O objetivo final é projetar processos catalíticos ativos e robustos para melhorar o mundo. Idealmente, materiais com centros ativos de auto regeneração em condições de funcionamento podem ser projetados em nível atômico para processos catalíticos críticos. A urgência crescente no desenvolvimento de catalisadores para processos-chave, como a valorização de biomassa, a redução de CO₂, a divisão da água e a ativação de alcanos leves, deve-se à demanda crescente por energia, produtos químicos e alimentos, bem como ao aumento das emissões antropogênicas de CO₂ em todo o mundo. Processos catalíticos são essenciais para a produção de produtos químicos, responsáveis por aproximadamente 25% do consumo de energia industrial e os processos mais intensivos em energia dependem da catálise heterogênea.

A utilização de catalisadores heterogêneos apresenta diversas vantagens para os processos industriais, como por exemplo a facilidade na separação entre os catalisadores e os produtos, a possibilidade de reutilização do catalisador, além da prevenção de corrosão do reator. No entanto, apresentam também alguns desafios, como a manutenção da estabilidade e acidez da superfície, e a formação de coque (formação de resíduos carbonáceos). (MORENO et al., 2009)

3.4 FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO

Nióbio (Nb) é um elemento químico com número atômico 41 e massa atômica de 92,90637 unidades. É um elemento de transição pertencente ao grupo 5 da tabela periódica dos elementos, de acordo com a classificação da IUPAC. Seu nome foi inspirado em Niobe, uma deusa grega filha de Dione e Tântalo, cujo nome carrega outro elemento do grupo 5, o tântalo. O nióbio possui propriedades físicas e químicas semelhantes às do tântalo, tornando difícil distinguir entre os dois elementos. Em 1801, o químico inglês Charles Hatchett descreveu a descoberta de um elemento similar ao tântalo e o chamou de "columbium" (MEIJA et al., 2016). Em 1809, William Hyde Wollaston (químico inglês) erroneamente concluiu que o tântalo e o columbium eram idênticos (WISNIAK, 2015). O químico alemão Heinrich Rose estabeleceu em 1846 que os minérios de tântalo continham um segundo elemento que foi batizado de nióbio. Em 1864-1865, ficou claro que "niobium" e "columbium" eram dois nomes usados indistintamente para o mesmo elemento. Em 1949, a União Internacional de Química reconheceu oficialmente o nióbio como um elemento químico (SILVEIRA; RESENDE, 2020).

Ao contrário do senso comum, o nióbio não é um elemento raro na natureza; ele é ainda mais abundante do que cobalto, chumbo e estanho. Na natureza, o nióbio é encontrado em minerais como columbita, pirocloro, euxenita, struverita, ilmenorutilo, ixiolita, loparita e lueshita. No mundo, existem poucas minas de nióbio economicamente viáveis. O Brasil é historicamente o maior produtor mundial de nióbio e ferronióbio (uma liga de nióbio e ferro), respondendo por 75% da produção mundial de nióbio (IBRAM, 2012).

O nióbio é o terceiro elemento mais exportado em termos de valor, perdendo apenas para minérios de ferro e ouro (SILVEIRA; RESENDE, 2020). O consumo mundial de nióbio cresceu cem vezes desde a década de 1960, e o surgimento de novas tecnologias pode contribuir para aumentar o mercado de nióbio no futuro. Para maximizar a exploração do pleno valor dessa riqueza natural, devemos aprender a fabricar produtos mais sofisticados

com um consequente aumento em seu preço. Em 2010, o site WikiLeaks revelou uma lista de locais de vital importância para os Estados Unidos, onde a importância estratégica do nióbio foi destacada. O nióbio já pode ser considerado um insumo essencial para as indústrias aeroespacial, de petróleo e gás, naval e automobilística. Além disso, diversos estudos ao redor do mundo estão sendo realizados para utilizar compostos de nióbio em diferentes áreas, como catálise, medicina, tecnologia de materiais, energia e remediação ambiental (DENG et al., 2019).

O óxido de nióbio, especialmente o óxido de nióbio parcialmente hidratado, é bem conhecido como um valioso catalisador ácido sólido devido à sua forte acidez, mesmo na presença de água. No entanto, o número de sítios ácidos na superfície do óxido de nióbio é relativamente pequeno, e a acidez da superfície diminui consideravelmente em temperaturas mais elevadas, devido à cristalização do óxido de nióbio previamente amorfó. Essa diminuição na acidez ao aumentar a temperatura de tratamento pode ser atribuída à transformação de sítios protônicos em sítios ácidos de Lewis, com a eliminação de água e perda de área de superfície (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Okazaki et al. (1987), descobriram que o tratamento com H_3PO_4 é eficaz para aumentar e manter a acidez da superfície em temperaturas mais altas. Eles também descobriram que a cristalização pode ser inibida pela preparação de pentóxido de nióbio com ácido fosfórico. É conhecido que o fosfato de nióbio comercial, apresenta uma acidez de superfície forte e pode catalisar algumas reações catalisadas por ácidos. Assim, o fosfato de nióbio possui uma textura e propriedades ácidas e catalíticas semelhantes ao óxido de nióbio, mas com a vantagem de conservar essas propriedades em temperaturas mais elevadas de tratamento. Os autores mostraram que o fosfato de nióbio amorfó não cristaliza antes de 1073 K e exibe alta atividade catalítica mesmo após tratamento térmico em temperaturas tão altas quanto 773 K. Esse material foi preparado pela adição de HPO_4 a uma solução aquosa de niobato de potássio.

Vários tipos de aminas podem intercalar nos espaços intercamadas de $NbOPO_4 \cdot nH_2O$ (BENEKE; LAGALY, 1983) Fosfatos de nióbio que contêm moléculas ácidas neutras de H_3PO_4 , H_2SO_4 e água nos espaços intercamadas também foram preparados, mas os ácidos foram facilmente removidos por lavagem com água. O fosfato de nióbio ácido estratificado consiste em duas camadas de $Nb(OH)_2PO_4$ conectadas por grupos PO_4^{2-} , como se o H_3PO_4 neutro intercalado nos espaços das camadas tivesse condensado para ligar as camadas.

Kinomura e Kumada (1990), prepararam um fosfato de nióbio de metal alcalino $NaNb_2(OH)_2(PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$ e um fosfato de nióbio ácido $HNb_2(OH)_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$. Esses

compostos são isoestruturais, tendo uma estrutura tridimensional composta por camadas de $\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)$ interconectadas por grupos PO_4^{2-} . Os íons de sódio e prótons são intercambiáveis por outros íons de metal alcalino, alcalino-terroso e íons de alquilamônio. O fosfato de nióbio ácido também pode intercalar n-alquilaminas. O grupo PO_4^{2-} que liga as camadas pode ser removido por troca iônica com certos íons e por intercalação com certas aminas, transformando a estrutura tridimensional (3D) em uma estrutura estratificada.

As primeiras aplicações comerciais do nióbio remontam ao início do século XX, quando foi utilizado em metalurgia. Até hoje, o nióbio tem sido usado para produzir aços especiais devido à sua alta resistência à corrosão e temperaturas externas (seu ponto de fusão é de 2468°C e evapora a 4744°C). Ao adicionar gramas de nióbio a uma tonelada de aço, é possível produzir aços com maior tenacidade e leveza. De Ardo (2003), forneceu uma excelente revisão dos efeitos do nióbio na composição, processamento, microestrutura e propriedades mecânicas de diferentes aços. O nióbio também foi usado para fabricar automóveis, turbinas aéreas, dispositivos eletrônicos, tomógrafos para imagens por ressonância magnética, lâmpadas de alta intensidade, gasodutos e lentes ópticas (HORST, 2018).

Compostos de nióbio, como NbTi e Nb_3S_n , têm sido usados para resolver problemas em física de alta energia e na indústria de energia termonuclear. O Nb_3S_n tem atraído atenção devido à sua capacidade de transportar correntes com densidades mais altas do que o limite estabelecido para o NbTi comumente usado. Os efeitos do teor de estanho, morfologia e tensão nas propriedades supercondutoras do Nb_3Sn foram revisados por Godeke (2006). Popova e Deryagina (2018), relataram recentemente a influência dos métodos de fabricação, ligas, geometria dos fios e modos de tratamento térmico na formação de camadas de Nb_3S_n , na estrutura e morfologia, e nas propriedades supercondutoras do Nb_3S_n .

Nas últimas décadas, o nióbio tem sido estudado para aplicações em áreas estratégicas, como energia, saúde e catálise (KANG et al., 2021). No que diz respeito a aplicações relacionadas à energia, diferentes compostos de nióbio têm sido usados em sistemas de conversão e armazenamento de energia, como baterias, supercapacitores, produção de combustível solar e células solares (ISLAM et al., 2021). Especificamente, óxidos à base de nióbio têm sido usados como eletrodos para baterias, supercapacitores e aplicações de células a combustível. Os mecanismos de armazenamento de carga em diferentes estruturas de óxidos e atividades eletroquímicas relacionadas à capacidade/capacidade específica, capacidade de taxa e estabilidade de ciclagem de óxidos à base de nióbio têm sido extensivamente descritos (DING et al., 2020). Deng et al. (2019), relataram uma revisão abrangente sobre o progresso

de óxidos à base de Nb para aplicações avançadas de armazenamento eletroquímico de energia.

Na área da saúde, o nióbio tem sido usado em implantes biomédicos, antivirais, produtos antibacterianos, tratamento de tumores, etc. (SENOCAK et al., 2021). Especificamente, polioxoniobatos (PONs) podem inibir o desenvolvimento de tumores, alterando a densidade eletrônica de células doentes e impedindo seu crescimento através do estresse oxidativo (PEREIRA-MAIA et al, 2018). Testes de citotoxicidade mostram que os PONs inibem o crescimento de células tumorais de maneira dependente da concentração. Além disso, sob a irradiação UV, a inibição do tumor é aprimorada, e a atividade citotóxica dos PONs aumenta cinco vezes. A maior atividade sob iluminação e a baixa toxicidade tornam os PONs atraentes para uso em terapia fotodinâmica. A maior atividade citotóxica sob irradiação UV se deve à formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) que podem promover a oxidação seletiva de células tumorais. Em comparação com os medicamentos farmacêuticos orgânicos, os compostos à base de PONs são menos custosos e mais fáceis de sintetizar, tornando o seu desenvolvimento potencialmente benéfico para salvar vidas em todo o mundo.

Embora compostos de nióbio tenham sido utilizados em diversas áreas, a maioria dos estudos se concentra na catálise heterogênea, em que têm sido empregados como catalisadores, promotores ou suportes catalíticos. Em 1995, Tanabe e Okazaki revisaram as propriedades catalíticas do nióbio em diferentes reações, como desidratação de álcoois, hidratação de olefinas, esterificação, entre outras. Em 1999, Nowak e Ziolek apresentaram uma revisão abrangente sobre a preparação, caracterização e aplicação de compostos de nióbio em catálise heterogênea. Em 2003, Ziolek revisou as reações de oxidação em fase líquida e gasosa catalisadas por materiais contendo nióbio, e Tanabe revisou as aplicações catalíticas de compostos de nióbio na desidrogenação oxidativa de alcanos, acoplamento oxidativo de metano, oxidação e amoxidação, e remoção de óxidos de nitrogênio.

Em 2006, Andrade e Rocha escreveram uma mini revisão sobre a aplicação de compostos de nióbio na síntese orgânica. Em 2009, Guerrero-Perez e Bañares fizeram uma breve revisão sobre o papel do nióbio na oxidação seletiva (por exemplo, desidrogenação oxidativa de alcanos de cadeia curta, oxidação de etano para ácido acético, oxidação e amoxidação de propano, oxidação parcial de metano, oxidação de n-butano para anidrido maleico e acoplamento oxidativo de metano). Em 2012, Nowak relatou em uma revisão o uso de peneiras moleculares contendo nióbio em reações de oxidação em fase líquida e gasosa. Zhao et al. (2012), descreveram os métodos usados na síntese de nanoestruturas de Nb_2O_5

para uso em catálise. As propriedades físicas dos óxidos de nióbio (estequiométricos e não estequiométricos) e dos niobatos foram bem descritas por Nico et al. (2016).

Em 2017, Ziolek e Sobczak revisaram o papel de zeólitas contendo nióbio nas propriedades redox de Cu, Ag, Au e Pt para reações de oxidação de cicloexeno, glicerol e metanol. Yan et al. (2018), relataram, em uma perspectiva, a epoxidação de olefinas leves por catalisadores de nióbio. Além disso, em 2018, Wawrzynczak et al. (2018), revisaram o comportamento catalítico de silicatos mesoporosos e polioxometalatos contendo nióbio na divisão da água, epoxidação, catálise básica, condensação e oxidação de compostos insaturados. Por fim, Siddiki (2019), relatou uma revisão sobre o uso de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ em reações de substituição nucleofílica na presença de inibidores básicos.

Nióbio tem sido utilizado em sistemas catalíticos na forma de óxidos, fosfatos e várias formulações modificadas como suporte, promotor ou fase ativa (GUERRERO-PÉREZ, 2020). O potencial dos fosfatos de metais de transição para serem aplicados em processos catalíticos tem sido abordado na literatura (LIN; DING, 2013). O fosfato de nióbio (NbOPO_4), possui propriedades semelhantes aos óxidos de nióbio, como acidez de Brønsted e Lewis, propriedades redox e tolerância à água. No entanto, o NbOPO_4 apresenta algumas vantagens, como maior força ácida e melhor estabilidade térmica, o que permite a manutenção de suas propriedades e caráter amorfo mesmo após tratamentos térmicos (CARNITI et al., 2016).

Geralmente, o fosfato de nióbio apresenta uma estrutura lamelar, na qual camadas neutras compostas por octaedros distorcidos de NbO_6 conectados por tetraédricos PO_4^{2-} interagem por ligações de hidrogênio. O espaço interlamelar existente entre as camadas possibilita a oclusão de moléculas neutras, como a água (REGUERA et al., 2004). A acidez de Brønsted do fosfato de nióbio está associada à presença de grupos P-OH e Nb-OH. Grupos P-OH apresentam acidez mais forte em comparação com Nb-OH, justificando a maior força ácida relatada para o NbOPO_4 em comparação com os óxidos de nióbio. Por outro lado, a acidez de Lewis está associada aos sítios não saturados de Nb^{5+} (KANG et al., 2020).

3.5 ENERGIA DE ATIVAÇÃO (EA)

Para uma reação ocorrer ela precisa ultrapassar uma barreira energética e obter uma certa energia de ativação, E_a . Os catalisadores são usados para que essa barreira seja alcançada em condições mais brandas e econômicas.

Uma brusca variação na taxa de reação ao variar a temperatura (normalmente em 10 °C) indica uma mudança na energia de ativação, E_a , para que a reação ocorra. Se a alteração no valor da taxa de reação não for tão brusca indica uma energia de ativação baixa. Porém, se

não ocorrer variação na taxa de reação com a variação da temperatura, indica que a energia de ativação é nula, ou seja, para a reação ocorrer não existem barreiras de ativação e tem-se uma reação insensível à temperatura. A constante de velocidade, k , está intrinsecamente correlacionada a energia de ativação, E_a , e com isso a constante de velocidade aumenta com o aumento da temperatura, T . Uma relação empírica foi postulada por Arrhenius (1889):

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

Ao linearizar a equação de Arrhenius, tem-se:

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

Onde R é a constante universal dos gases que é igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Do gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ (em Kelvin) obtém-se do coeficiente angular que é o valor da energia de ativação, E_a , dividido pela constante universal dos gases. E do coeficiente linear, o logaritmo natural (\ln) do valor do fator pré-exponencial, k_0 , que está relacionado com a probabilidade de que o choque entre as moléculas faça a reação ocorrer. (FOGLER, 1992)

Neste trabalho foi possível encontrar o valor da energia de ativação para o catalisador NbOPO_4 .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Glicerol (99,5%), acetona (99,5%) e etanol anidro (99,7%) foram adquiridos da empresa química brasileira PROQUIMIOS. O catalisador, NbOPO_4 , foi doado pela Companhia Brasileira Metalurgia e Mineração - CBMM.

4.1.1 Análise do Glicerol

O glicerol, a ser utilizado como reagente, foi analisado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar essa matéria-prima. A análise foi realizada em equipamento Shimadzu - IR PRESTIGE-21. Os espectros foram

obtidos na faixa de 4.000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 1 cm⁻¹, utilizando 45 varreduras. Essa análise foi realizada no laboratório de Tecnologia de Hidrogênio.

4.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

- Estufa e Mufla;
- Reator Parr (300 mL);
- Controlador de Temperatura (NOVUS);
- Agitador Mecânico;
- Vitrarias em geral, papel filtro e mangueiras;

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas empregadas para a caracterização do catalisador fosfato de nióbio foram, Difração de Raios X, Análise Textural Completa e Acidez. 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, usando Análise Textural completa e Difração de Raios X.

4.3.1 Análise Textural Completa

Foi utilizado a análise textural completa para estimar as áreas específicas, volumes e tamanhos de poros do fosfato de nióbio (NbOPO₄). O equipamento utilizado foi Tristar 3000 Surface Area and Porosimetry Analyzer. A área específica foi determinada pelo método BET. O volume específico e o diâmetro dos poros foram obtidos por meio do método BJH, a partir das isotermas de dessorção. As amostras foram inicialmente pesadas e, em seguida, submetidas a um tratamento térmico de secagem a 200 °C sob vácuo de 5×10^{-3} torr por 24 h. Posteriormente, foram resfriadas à temperatura ambiente e pesadas novamente para iniciar a análise a -196 °C, gerando assim as isotermas de sorção (adsorção/dessorção) de N₂ em diferentes pressões parciais de N₂. Essas análises foram conduzidas no GreenTec/UFRJ.

4.3.2 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X foi realizada para confirmar a manutenção da estrutura do fosfato de nióbio após a calcinação. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X em aparelho Rigaku MiniFlex II utilizando radiação CuK α ($\lambda = 0,154$ nm), passo de $0,05^\circ$, fenda convergente de 0,6 mm, corrente de 15 mA e tensão de 30 kV, utilizando um detector D-Tex Ultra. As análises foram realizadas no LabTech/UFRJ.

4.3.3 Análise de Acidez

Essa análise foi realizada no GreenTec/UFRJ.

A acidez foi quantificada através de titulação ácido-base seguindo o procedimento descrito por Rossa e colaboradores (2023). Para as medições foram pesados 50 mg do material e, em seguida, foram adicionados 20 mL de solução de hidróxido de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi agitada continuamente durante 24 h à temperatura ambiente. Após esse período, o sólido foi separado por centrifugação e a solução sobrenadante foi titulada com ácido clorídrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando fenolftaleína como indicador. As medições foram realizadas em triplicado. O número de sítios ácidos no catalisador foi determinado usando a Equação (3):

$$\text{Acidez} = [\text{Quantidade inicial de NaOH adicionada (mol)} - \text{Quantidade de HCl consumido (mol)}] / \text{massa do material (g)} \quad \text{Equação (3)}$$

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA TRANSFORMAÇÃO DE GLICEROL EM SOLKETAL

O fosfato de nióbio passou por um processo de calcinação a 300°C por um período de 4 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C por min. Os testes catalíticos para a reação de cetalização entre o glicerol e a acetona foram conduzidos no Laboratório de Tecnologias verdes – Greentec/EQ/UFRJ, em reator autoclave (Parr Instruments INC. – Modelo 4848B), de aço inoxidável, com volume útil de 300 mL, em sistema batelada simples. O reator possui controle de temperatura, pressão e agitação e manta externa para aquecimento, Figura 5.

Figura 5 - Reator Utilizado nas Reações de Cetalização.



Fonte: Aquisição própria.

Baseado no trabalho de Rossa (2017), a maior conversão foi observada a 60 °C e razão molar 1:4. Em relação à agitação, para velocidades ≥ 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. Além disso, a quantidade de 5% de catalisador (em relação a massa de glicerol) é a quantidade usualmente utilizada em processos industriais de catalisadores heterogêneos.

Dessa forma, neste trabalho serão analisadas as seguintes variáveis: razão molar (G:A) (1:3, 1:4 e 1:5), temperatura (60, 70 e 80 °C) e quantidade de catalisador (3, 4 e 5%).

O planejamento experimental trata-se de uma ferramenta estatística empregada para identificar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um processo em estudo. Isso resulta em melhorias nas conversões, rendimentos e seletividade das reações químicas e outros processos, ao mesmo tempo em que se reduzem os custos operacionais e a variabilidade. Isso leva a uma maior concordância entre os resultados experimentais e os valores previstos, visando aprimorar o processo.

Nesse trabalho, o objetivo do uso do planejamento experimental 2³ (oito experimentos nos níveis (+1) e (-1)), sendo adicionados 3 pontos centrais (0) a fim de calcular o erro do planejamento experimental. Com o intuito de investigar a condição reacional que proporciona a maior conversão de glicerol e maior seletividade a solketal, na reação de cetalização entre glicerol e acetona, utilizando o fosfato de nióbio como catalisador. As variáveis independentes estudadas foram a quantidade de catalisador (3, 4

e 5%) em relação à massa de glicerol: 30 g; razão molar glicerol/acetona (1:3, 1:4 e 1:5); e temperatura (60, 70 e 80 °C), o tempo e a agitação foram fixados em 1 h e 700 rpm, respectivamente. As variáveis de resposta (variáveis dependentes) foram a conversão do glicerol e a seletividade a solketal.

Após o término da reação, a suspensão foi submetida a um processo de filtração para remover o catalisador. À mistura resultante, foram adicionados 20 g de etanol para solubilizar o glicerol não reagido, seguido de outra etapa de filtração. Todas as amostras foram então armazenadas a uma temperatura de 15 °C até serem analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).

Esse planejamento experimental foi realizado no GreenTec/UFRJ.

A Tabela 1 mostra a matriz do planejamento experimental 2^3 com a adição de 3 pontos centrais.

Tabela 1 - Planejamento Experimental 2^3 com a adição de 3 pontos centrais.

Experimentos	Catalisador (%)	Razão molar (glicerol/acetona)	Temperatura (°C)
1	3 (-1)	1:3 (-1)	60 (-1)
2	3 (-1)	1:3 (-1)	80 (+1)
3	5 (+1)	1:3 (-1)	60 (-1)
4	5 (+1)	1:3 (-1)	80 (+1)
5	3 (-1)	1:5 (+1)	60 (-1)
6	3 (-1)	1:5 (+1)	80 (+1)
7	5 (+1)	1:5 (+1)	60 (-1)
8	5 (+1)	1:5 (+1)	80 (+1)
9	4 (0)	1:4 (0)	70 (0)
10	4 (0)	1:4 (0)	70 (0)
11	4 (0)	1:4 (0)	70 (0)

4.5 INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TAXA DE REAÇÃO COM O TEMPO

As reações para a investigação da influência da variação da taxa da reação em função do tempo foram realizadas nas condições ótimas encontradas através do planejamento

experimental 2³, variando apenas o tempo em t = 60, 120, 180 e 240 min. Essa investigação foi realizada no GreenTec/UFRJ. A taxa da reação foi calculada de acordo com a Equação (4).

$$(-r_G)_{t=i} = \frac{C_{G0}}{w_{cat}} \cdot \left(\frac{dX_G}{dt} \right)_{t=i} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

$(-r_G)_{t=i}$ = taxa da reação no tempo i em (mol L⁻¹ min⁻¹), sendo i = 60, 120, 180 e 240 min;

C_{G0} = Concentração inicial de glicerol (mol L⁻¹);

X_G = Conversão de Glicerol;

w_{cat} = massa de catalisador (g);

t = tempo (min).

4.6 INVESTIGAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE (Ea_{AP})

As reações para o cálculo da Energia de Ativação Aparente (Ea_{AP}) do catalisador foram realizadas nas condições ótimas encontradas através do planejamento experimental 2³, variando apenas a temperatura de 50, 60 e 70 °C. Essa investigação foi realizada no GreenTec/UFRJ.

A metodologia empregada para calcular a Energia de Ativação Aparente (Ea_{AP}) consistiu na linearização da curva obtida pelos valores experimentais das taxas no estado estacionário (no equilíbrio) em 120 min (-r_G) para cada temperatura (T), Equação 5.

$$\ln(-r_G) = \ln(A_0) - \frac{Ea_{AP}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 5})$$

$$(-r_G) = \frac{C_{G0}}{w_{cat}} \cdot \left(\frac{dX_G}{dt} \right)_{120} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

$(-r_G)$ = taxa da reação no estado estacionário (no equilíbrio) para uma determinada temperatura (mol L⁻¹ min⁻¹);

(A_0) = número de colisões efetivas;

R = constante universal dos gases, neste caso: 0,008314 kJ/(mol K);

T = temperatura em Kelvin (K);

Ea_{AP} $Ea_{Aparente}$ = energia de ativação aparente (kJ/mol);

C_{G0} = Concentração inicial do glicerol (mol/L);

X_G = Conversão do Glicerol;

w_{cat} = massa de catalisador (g);

t = tempo (min).

Para a linearização foi plotado o gráfico $\ln(-r_G)$ versus $1/T$ (FOGLER, 2002).

4.7 ESTUDO DO REUSO DO CATALISADOR

Os testes para o estudo do reuso do catalisador foram realizados nas condições ótimas encontradas através do planejamento experimental 2³. O fosfato de nióbio calcinado a 300 °C foi empregado em cinco reações consecutivas. Após cada reação, o produto foi submetido a um processo de filtração, e o catalisador foi reinserido no reator para a próxima reação, sem a necessidade de tratamentos prévios ou lavagens, repetindo esse ciclo por um total de 5 vezes. Esse estudo foi realizado no GreenTec/UFRJ.

4.8 ANÁLISE DOS PRODUTOS

Os produtos da reação de cetalização do glicerol foram analisados quantitativamente por meio de um cromatógrafo gasoso da Shimadzu com um detector por ionização de chama (CG-FID), usando a metodologia de padronização externa aplicada ao glicerol (99,5 %).

- Coluna: Carbowax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm polietilenoglicol);
- Volume total de injeção: 1µL;
- Injetor: split/spliteless;
- Injeção: automática;
- Razão split: 1:50;
- Velocidade linear: 45 cm s⁻¹;
- Taxa de amostragem: 40 ms;
- Gás de arraste: Hélio;

- Modo de controle de fluxo: velocidade linear;
- Temperatura do detector: 250 °C;
- Temperatura do injetor: 250 °C;

A rampa de aquecimento foi de 50 °C mantido por 5 min; de 50 °C a 180 °C com uma taxa de aquecimento de 16 °C por min, mantidos por mais 2 min a 180 °C; e de 180 °C a 230 °C com taxa de 20 °C por min mantidos por mais 2 min a 230 °C. Tempo total de análise: 20 min.

Os cálculos de conversão do glicerol, seletividade e rendimento de Solketal foram realizados através das seguintes equações:

Conversão de glicerol - X_G (%):

$$X_G (\%) = \frac{C_{G0} - C_G}{C_{G0}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde C_{G0} é a concentração molar (mol L^{-1}) de glicerol no início da reação e C_G é a concentração molar (mol L^{-1}) de glicerol ao fim da reação.

Seletividade – Sel (%):

$$Sel (\%) = \frac{A_{\text{Produto}}}{A_{\text{Produtos}}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde A_{Produto} é a área do produto desejado e A_{Produtos} é a soma da área do produto desejado com a área dos produtos indesejados, obtidos pelos cromatogramas. As áreas de todos os compostos foram previamente ajustadas pelos seus respectivos fatores de correção.

Rendimento – Ren (%):

$$Ren (\%) = (X_G \times Sel_{\text{Produto}}) \cdot 100 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde X_G é a conversão do glicerol multiplicado pela seletividade do produto de interesse (Sel_{Produto}).

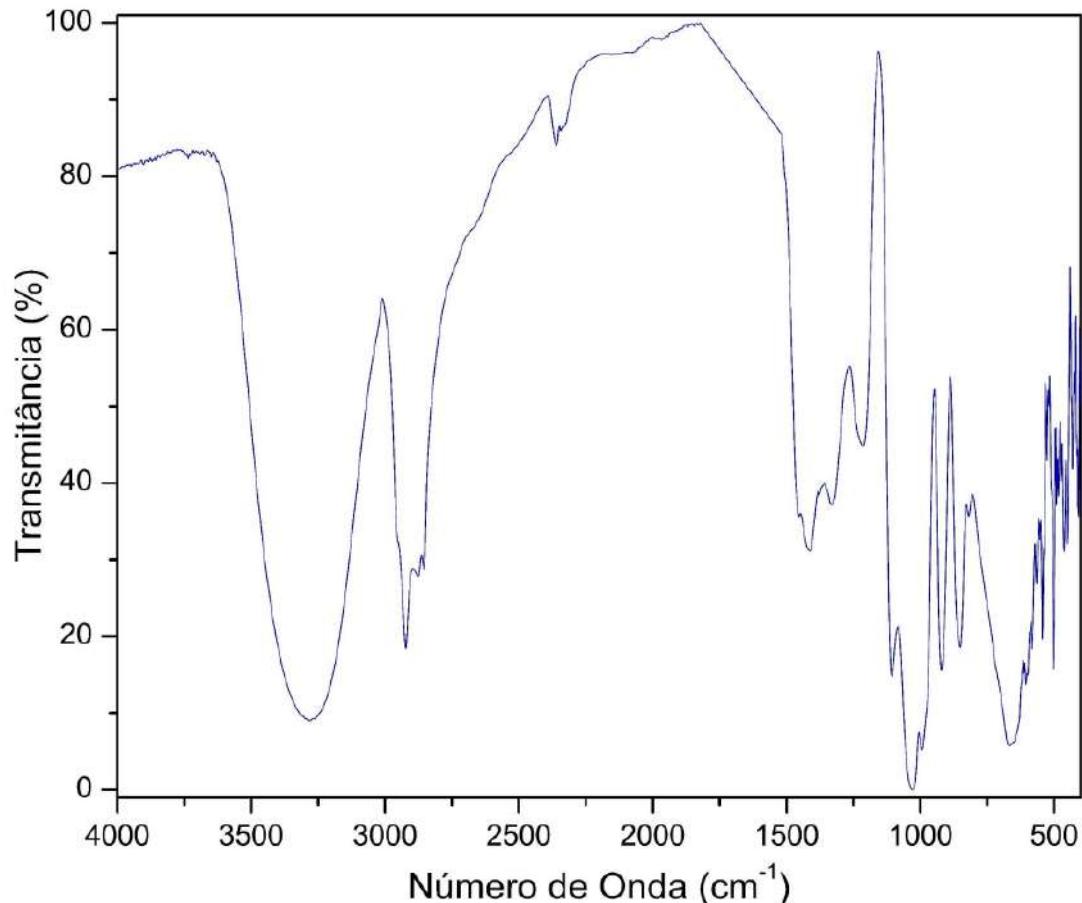
Essas análises foram realizadas no GreenTec/UFRJ.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O espectro vibracional de absorção no infravermelho do glicerol P.A. (Figura 4) apresenta uma banda larga de absorção em 3283 cm^{-1} , característico de estiramento O-H proveniente dos grupos álcoois. As bandas em 2917 e 2869 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de estiramento de ligações C-H. A banda de absorção em 1406 cm^{-1} pode estar relacionada à deformação angular -CH₂ e ainda, absorções em 1112 e 1033 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O de álcool secundário e primário, respectivamente. Essas bandas encontradas para o glicerol comercial, com 99,9% de pureza, estão de acordo com o que é apresentado na literatura para o espectro FTIR do glicerol (Nasir et al., 2017; Trzebiatowska et al., 2018; Gabhane et al., 2020; Tarique et al., 2021).

Figura 6 - Espectro FTIR do Glicerol P.A. com teor de pureza 99,99%



5.2 CARACTERIZAÇÃO DO FOSFATO DE NIÓBIO - NbOPO₄

A tabela 2 apresenta as características texturais do fosfato de nióbio nas formas não calcinada (NbOPO₄ não calcinada) e calcinada (NbOPO₄ calcinada). Essas características estão relacionadas à estrutura interna do material e desempenham um papel importante em sua aplicação como catalisador.

Tabela 2 - Características texturais do fosfato de nióbio NbOPO₄.

Características Texturais	NbOPO ₄	NbOPO ₄
	não calcinada	calcinada
Área Específica (m ² g ⁻¹)	99	86
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	0,0045	0,0031
Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	0,3419	0,3285
Tamanho de poro (nm)	12,82	12,39

A área específica é uma medida da extensão da superfície interna do material por unidade de massa. É um parâmetro importante em catalisadores, pois uma maior área específica proporciona uma superfície de contato maior para as reações químicas ocorrerem. No caso apresentado, a NbOPO₄ não calcinada possui uma área específica maior (99 m² g⁻¹) do que a NbOPO₄ calcinada (86 m² g⁻¹). Isto ocorre devido a perda de água adsorvida no material, durante o processo de calcinação. A remoção desta água melhora a disponibilidade dos sítios ácidos.

O uso do fosfato de nióbio como catalisador é justificado devido às propriedades específicas desse material que são vantajosas para a reação de cetalização do glicerol com acetona. Duas características-chave tornam o fosfato de nióbio adequado como catalisador: sua acidez desejada e o tamanho do poro suficiente. O fosfato de nióbio possui propriedades ácidas que são fundamentais para a reação de cetalização. A formação de cetais envolve a protonação do grupo carbonila da acetona, tornando-o mais reativo para reagir com o glicerol. A acidez do catalisador é fundamental para facilitar essa protonação. O fosfato de nióbio, com grupos ácidos de fosfato (PO₄²⁻), é capaz de fornecer os prótons necessários para a ativação da acetona, tornando-o eficaz para essa reação específica.

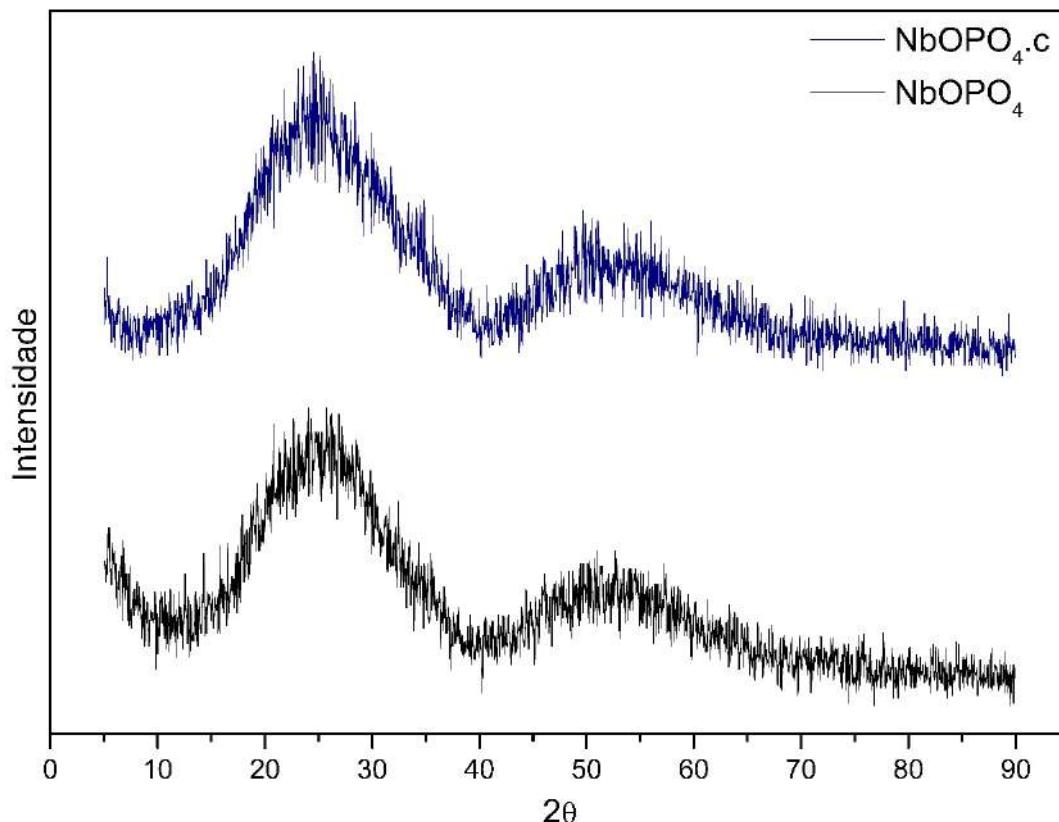
O tamanho do poro do catalisador é importante porque afeta a difusão de moléculas na superfície do catalisador. Em reações de cetalização, é essencial que as moléculas de

glicerol e acetona tenham acesso às áreas ativas do catalisador, onde ocorre a reação. Um tamanho de poro apropriado facilita a difusão dessas moléculas para a superfície catalítica, permitindo que a reação ocorra eficientemente.

Os diâmetros cinéticos dos reagentes e produtos nesta reação situam-se na faixa de 0,43 e 0,51 nm, respectivamente (ROSSA et al., 2017). O NbOPO_4 calcinado possui poros de 12,39 nm. O fato de os diâmetros dos reagentes e produtos serem menores do que o tamanho dos poros do fosfato de nióbio é de grande relevância. Isso significa que as moléculas envolvidas na reação são pequenas o suficiente para serem facilmente acomodadas nos poros do catalisador, permitindo o acesso aos sítios ativos do mesmo. Essa característica é fundamental para o desempenho eficaz do catalisador, pois as moléculas dos reagentes podem interagir com os sítios ácidos na superfície do fosfato de nióbio, permitindo que a reação prossiga de maneira eficiente. Além disso, o produto não fica retido nos poros, o que poderia obstruir o catalisador e prejudicar seu desempenho.

De acordo com a Figura 6, após o processo de calcinação, não foram observadas mudanças significativas na estrutura do catalisador. Ambos os difratogramas indicam que o catalisador permanece amorfo.

Figura 7 – Difratogramas dos catalisadores $\text{NbOPO}_4.c$ (calcinado) e NbOPO_4 não calcinado.



A acidez total dos catalisadores de fosfato de nióbio não calcinado (NbOPO_4) e calcinado ($\text{NbOPO}_4\text{.c}$) estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3 – Acidez total dos catalisadores.

Material	Acidez (mmol H ⁺ /g)
NbOPO_4	$14,40 \pm 0,01$
$\text{NbOPO}_4\text{.c}$	$14,45 \pm 0,01$

Os valores de acidez encontrados são extremamente próximos, com o catalisador NbOPO_4 apresentando uma acidez de $14,40 \pm 0,01$ mmol H⁺/g e o $\text{NbOPO}_4\text{.c}$ (calcinado) com uma acidez ligeiramente superior de $14,45 \pm 0,01$ mmol H⁺/g. Essa pequena diferença de apenas 0,05 mmol H⁺/g entre os dois materiais sugere que o processo de calcinação teve um impacto mínimo na acidez total do catalisador, mantendo-a essencialmente inalterada. A preservação da acidez é um fator importante em muitas aplicações catalíticas, pois a acidez desempenha um papel fundamental na ativação de reações químicas. Nesse caso, a consistência na acidez entre o fosfato de nióbio não calcinado e calcinado é um indicativo positivo de que a estrutura e as propriedades ácidas ativas do material foram mantidas durante o processo de calcinação.

Portanto, a escolha do fosfato de nióbio como catalisador para a cetalização do glicerol com acetona é respaldada pela sua capacidade de fornecer acidez necessária para a reação e pelo tamanho do poro que permite uma eficiente difusão de reagentes e produtos, o que resulta em uma melhor eficiência da reação.

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o objetivo de otimizar os valores de conversão de glicerol ($X_G\%$) e seletividade de solketal ($S_S\%$), foi conduzido um planejamento experimental estatístico de 2^3 com a adição de 3 pontos centrais, Tabela 4. Este estudo teve como foco avaliar como a temperatura (°C), a quantidade de catalisador (%) e a relação molar entre glicerol e acetona (G:A) influenciaram no processo de produção de solketal quando o catalisador utilizado foi o fosfato de nióbio calcinado.

Tabela 4 - Matriz do planejamento experimental

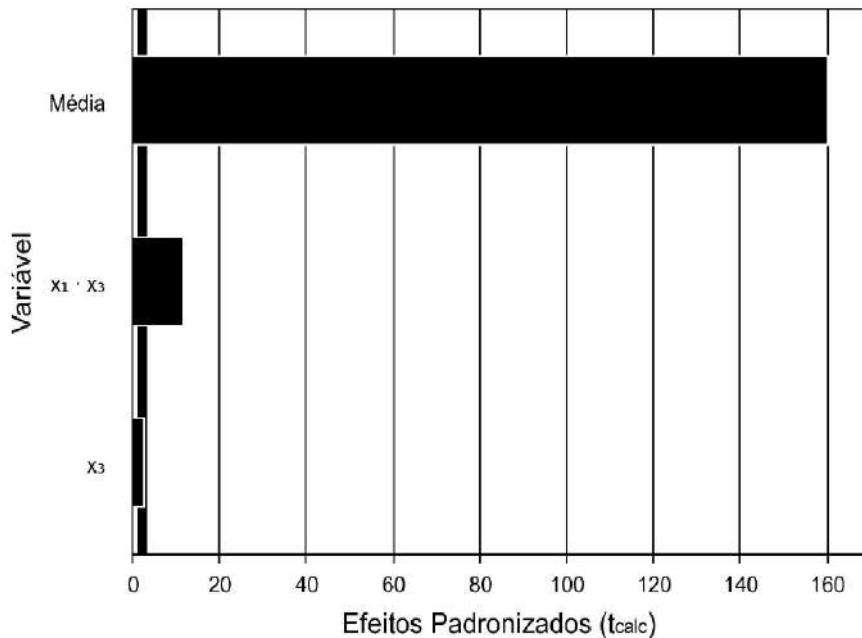
Experimentos	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Razão Molar (G:A)	X _G (%)	S _S (%)
1	60	3	3	64,80	97,77
2	80	3	3	79,05	97,91
3	60	5	3	67,59	97,89
4	80	5	3	78,65	97,87
5	60	3	5	82,55	97,83
6	80	3	5	69,49	97,87
7	60	5	5	81,41	97,95
8	80	5	5	68,57	97,94
9	70	4	4	74,88	97,75
10	70	4	4	75,50	97,93
11	70	4	4	77,81	97,93

A Reação 5 destacou-se por atingir o valor mais elevado em termos de conversão de glicerol ($X_G\% = 82,55$). Neste cenário, a temperatura de 60 °C desempenhou um papel fundamental, influenciando diretamente na conversão de glicerol ($X_G\%$). A quantidade de catalisador utilizada foi de 3% em relação à massa de glicerol. Além disso, a escolha de uma razão molar de 1:5 (glicerol/acetona) foi estratégica, uma vez que uma maior quantidade de acetona reagiu de forma favorável com o glicerol, por ter uma disponibilidade de moléculas para reagir. É importante ressaltar que essa maior quantidade de acetona não foi dispendiosa, pois a acetona não reagida pode ser recuperada ao término da reação, tornando o processo eficiente do ponto de vista sustentável.

Com base no estudo de Rossa (2017) sobre a cinética da reação de produção de solketal a partir da cetalização do glicerol com acetona, foi identificado que a taxa de conversão mais eficaz ocorre a uma temperatura de 60 °C e com uma razão molar de 1:4 entre o glicerol e a acetona. No que diz respeito à agitação, verifica-se que, para velocidades iguais ou superiores a 400 rotações por minuto (rpm), o catalisador microporoso não apresenta limitações difusionais, externas e/ou internas, nesse processo, desde que a razão molar (glicerol:acetona) seja igual ou superior a 1:4. Este resultado indica claramente que, à medida que a razão molar (Glicerol:Acetona) aumentou, a conversão do glicerol também aumentou.

A Figura 7 mostra o gráfico de pareto para a conversão de glicerol utilizando o catalisador fosfato de nióbio.

Figura 8 - Gráfico de pareto para a resposta conversão do glicerol.



Verifica-se que a variável X3 (razão molar) foi significativa e positiva para a resposta de conversão do glicerol e as variáveis X1 (Temperatura) e X3 são significativas e positivas para a conversão quando se misturam X1 e X3.

A Tabela 5 apresenta os resultados para a análise ANOVA para os dois testes F realizados.

Tabela 5 – Resultados da análise ANOVA.

ANOVA	SQ	GL	QM	Fcal	p-value
Regressão	345,6	2	172,799	102,73	<0,05
Resíduos	13,5	8	1,682		
Falta de Ajuste	11,5	6	1,919	1,98	0,37
Erro puro	1,9	2	0,971		
Total	359,1	10			

$$R^2 = 0,9625$$

Para validar o modelo estatístico encontrado foi realizado o teste ANOVA, onde:

$$F_{1\ cal\ (2,8)} = \frac{QM\ regressão}{QM\ resíduos}$$

$$F_{2\ cal\ (6,2)} = \frac{QM\ falta\ de\ ajuste}{QM\ erro\ puro}$$

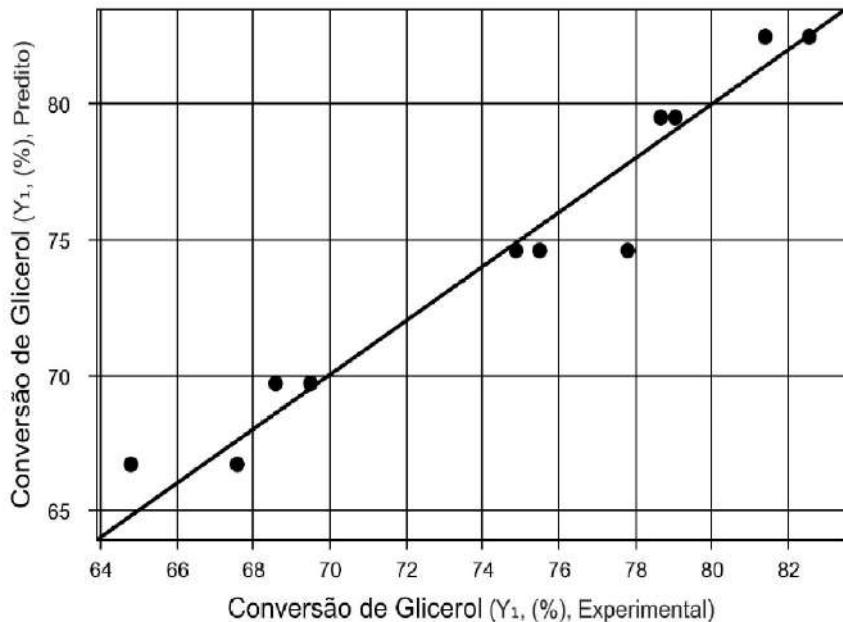
O valor de F_1 calculado deve ser maior que o valor de F_1 tabelado, e o valor de F_2 calculado deve ser menor do que o valor de F_2 tabelado. Os valores de $F_{tabelado}$ podem ser consultados no anexo A. Analisando a tabela X verificamos que as condições foram satisfeitas, com $F_{1Calculado} > F_{1Tabelado}$ e $F_{2Calculado} < F_{2Tabelado}$, validando o modelo proposto. Além disso, o coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9625$) apresenta um valor próximo de 1 e o p-valor $< 0,05$ o que significa que o modelo estatístico pode explicar 96,25% dos resultados de conversão do glicerol, com confiança de 95%.

No contexto do modelo, a ANOVA está sendo usada para avaliar a significância das variáveis independentes na explicação da variável dependente.

A equação do modelo apresentada: $X_A\% = 74,48 + 1,49X_3 - 6,40X_1 \cdot X_3$ descreve como as variáveis independentes contribuem para a variabilidade da variável dependente.

A Figura 8 mostra os resultados obtidos experimentalmente versus os resultados obtidos pelo modelo proposto para a variável resposta ($X_G\%$), do modelo estatístico linear.

Figura 9 - Valores previstos x Valores observados do modelo estatístico proposto.

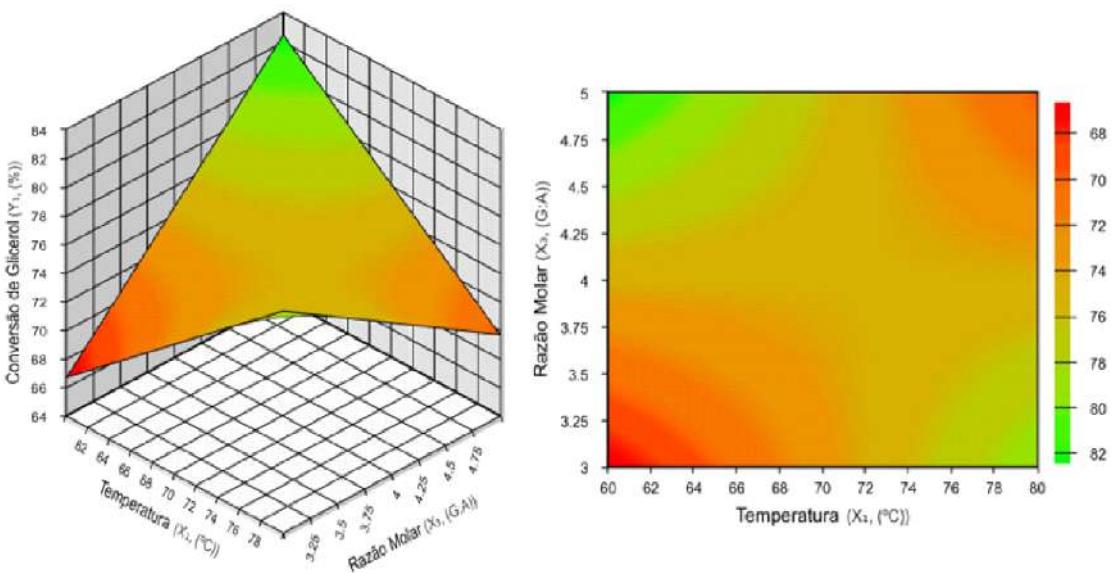


A análise da Figura 8 revelou uma notável e consistente concordância entre os valores experimentais obtidos em laboratório e aqueles previstos pelo modelo proposto. Essa descoberta destaca a robustez do modelo linear, que se mostrou estatisticamente

significativo na explicação das variáveis envolvidas no estudo. É importante ressaltar que as variáveis em questão incluem a temperatura, medida em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), e a relação molar entre glicerol e acetona. Cada uma dessas variáveis desempenha um papel fundamental no processo investigado, e o modelo linear foi capaz de capturar e quantificar suas influências de forma precisa e significativa. Essa concordância entre os resultados experimentais e as previsões do modelo fornece uma base sólida para a confiabilidade e utilidade do modelo em questão. Isso implica que as variáveis mencionadas desempenham um papel significativo no processo em estudo e que as relações identificadas pelo modelo são estatisticamente robustas, o que é fundamental para o avanço do conhecimento e para a otimização do processo em questão. Portanto, a Figura 8 evidencia não apenas a concordância, mas também a importância prática do modelo linear na análise dessas variáveis-chave.

Na Figura 9, são apresentados os gráficos de superfície de resposta para a análise dos experimentos de otimização, para visualizar como a resposta (conversão de glicerol) varia em função das variáveis independentes, temperatura e razão molar, obtidas pela equação do modelo.

Figura 10 - Gráficos de superfície de resposta.



O gráfico de superfície de resposta obtido por meio do experimento realizado apresenta uma concordância notável com os resultados das respostas dos efeitos obtidos para cada variável explorada na reação de cetalização do glicerol com acetona, com uso de fosfato de nióbio como catalisador, previamente conduzida. Essa congruência entre as duas abordagens de análise reforça a solidez das conclusões alcançadas e fornece uma

validação adicional das relações observadas entre as variáveis independentes e a resposta em estudo.

Agora, ao considerar o gráfico de superfície de resposta, podemos visualizar de maneira mais tangível como as variações nas variáveis independentes afetam a resposta. Isso não apenas corrobora as conclusões, mas também oferece uma representação gráfica das relações, tornando-as mais acessíveis e interpretáveis. As áreas de máxima ou mínima conversão no gráfico sugerem como as condições ideais ou menos favoráveis são alcançadas, reforçando a importância das variáveis independentes na variável de resposta.

Nos resultados obtidos através do planejamento experimental fatorial, deste trabalho, foi observado que a seletividade a solketal praticamente não se altera com a variação das nossas variáveis. Em vez disso, ela depende do tipo do catalisador. Esse resultado corrobora a escolha do NbOPO_4 como catalisador para esta reação. Uma pergunta que frequentemente surge é: por que usar um excesso de acetona quando estamos trabalhando com um solvente verde? A resposta a essa questão reside na possibilidade de recuperação da acetona não reagida ao final da reação, que pode então ser reutilizada em novas reações. Isso não apenas economiza recursos, mas também se alinha com os princípios da química verde, reduzindo o desperdício e promovendo a busca por metodologias mais sustentáveis.

A melhor condição encontrada neste trabalho foi de 3% de catalisador, razão molar Glicerol:Acetona = 1:5 e 60 °C.

A cetalização do glicerol com acetona foi realizada sem a presença do NbOPO_4 para comparar os resultados de conversão do glicerol e seletividade a Solketal obtidos na ausência do catalisador. A reação também foi realizada nas condições de Rossa 2017, para o mesmo fim de comparação com a melhor condição encontrada neste trabalho. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparação dos resultados da conversão do glicerol e seletividade a solketal. Condições:

Controle: reação realizada sem catalisador, razão molar G:A=1:5, 60°C, 700rpm
teste nas condições de Rossa, 2017: 5% de catalisador NbOPO_4 , razão molar G:A=1:4, 60°C, 700rpm

Neste trabalho: Reação 5, 3% de catalisador, razão molar Glicerol:Acetona = 1:5, 60 °C, 700 rpm

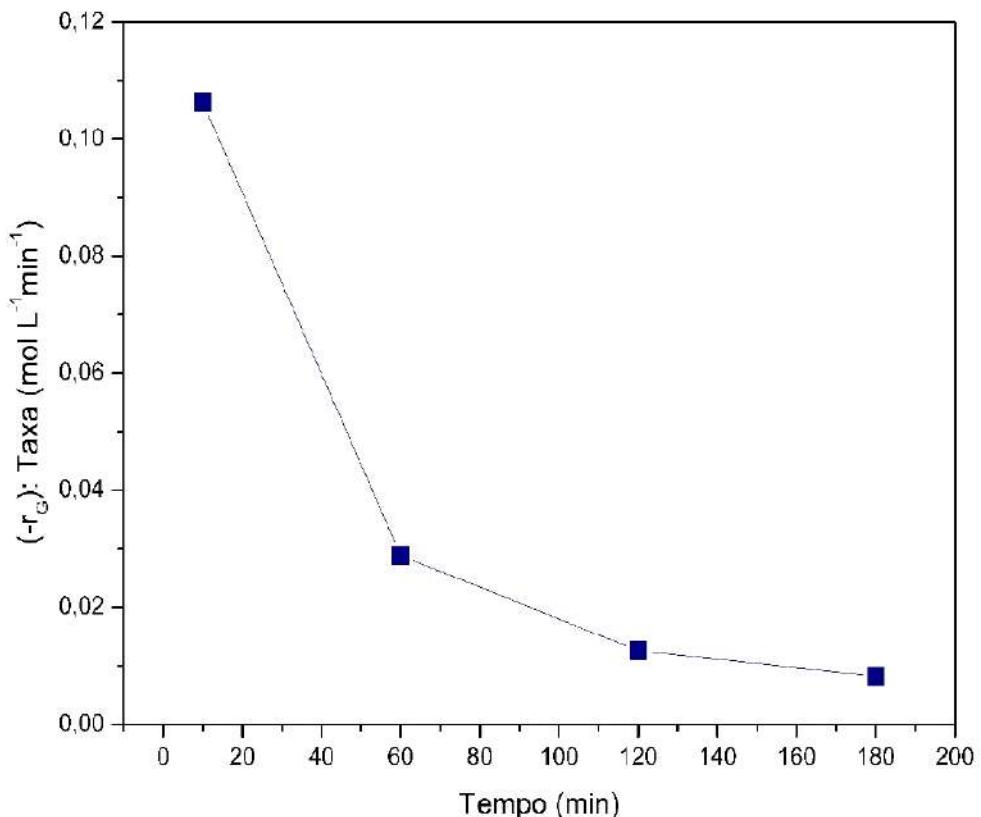
Reações	X _G (%)	S _S (%)	S _D (%)	R _S (%)	R _D (%)
Controle	27,74	70,21	29,79	19,47	8,26
Literatura	59,93	95,33	4,67	57,12	2,80
Neste trabalho	82,55	97,83	2,17	80,77	1,79

Podemos observar que os resultados de conversão do glicerol e seletividade a solketal obtidos na presença de NbOPO_4 como catalisador ($X_G = 82,55\%$ e $S_S = 97,83\%$) são significativamente superiores aos resultados obtidos na reação sem catalisador ($X_G = 27,74\%$ e $S_S = 70,21\%$), assim como dos resultados obtidos nas condições encontradas na literatura (Rossa, 2017). Esse resultado sugere a importância do aumento da razão molar glicerol:acetona na conversão do glicerol. Já o aumento da conversão com a diminuição da quantidade de catalisador de 5 para 3%, sugere maior difusão externa e interna dos reagentes e dos produtos na partícula de catalisador quando a massa de catalisador é diminuída, para as condições do sistema reacional estudadas neste trabalho.

5.4 INFLUÊNCIA DO TEMPO E TEMPERATURA NA CONVERSÃO DO GLICEROL

O comportamento da taxa da reação com o passar do tempo utilizando NbOPO_4 como catalisador pode ser acompanhado na Figura 11.

Figura 11 - Comportamento da taxa da reação de cetalização do glicerol com acetona. As reações foram realizadas nas condições encontradas pelo planejamento experimental - Reação 5, 3% de catalisador, razão molar Glicerol:Acetona = 1:5 e 60 °C, 700 rpm; apenas variando o tempo: 10, 60, 120 e 180 min.



Neste contexto, é essencial compreender como a taxa de reação se comporta com o passar do tempo. Inicialmente observa-se uma taxa de reação elevada e conforme o tempo de reação avança, a taxa de reação diminui. As maiores taxas de reação são observadas nos primeiros 60 minutos. A taxa de reação continua diminuindo gradualmente após 60 minutos, e atinge valores muito semelhantes entre 120 minutos e 180 minutos de reação.

Quando a reação é iniciada, o catalisador NbOPO_4 está em sua atividade máxima. Isso significa que ele está agindo de forma eficaz para promover a transformação dos reagentes em produtos desejados (por exemplo, a conversão do glicerol em solketal). A alta atividade do catalisador permite que a reação ocorra rapidamente, resultando em uma taxa de reação inicialmente elevada. Conforme o tempo de reação avança, a taxa de reação diminui. Esse declínio na taxa de reação não deve ser visto como uma ineficiência do catalisador, mas sim como um indicativo de que a reação está seguindo um caminho natural em direção ao equilíbrio termodinâmico.

Isto ocorre pois inicialmente a concentração do reagente está maior, fazendo com que a frequência de choques entre as moléculas também seja maior, resultando em uma maior velocidade de reação. Após certo tempo de reação, o catalisador NbOPO_4 já não está mais encontrando uma quantidade abundante de reagentes para transformar em produtos, uma vez que parte dos reagentes já foi convertida em produtos. Por se tratar de uma reação reversível, esse processo atinge o equilíbrio, onde a formação de produtos começa a se equilibrar com a formação dos reagentes. Além disso, a taxa de reação não chega a zero; ela se estabiliza em um valor constante, refletindo o estado de equilíbrio.

Entender essa evolução da taxa de reação ao longo do tempo é fundamental para projetar e otimizar processos químicos. Isso permite determinar o momento ideal para interromper a reação, garantindo o melhor rendimento dos produtos desejados. Além disso, essa compreensão ajuda na seleção adequada de condições de reação e catalisadores para alcançar os objetivos desejados em uma variedade de aplicações químicas e industriais.

O estudo de Rossa (2017) comparou os valores calculados da conversão de equilíbrio para a reação de cetalização do glicerol utilizando H-BEA como catalisador, com o valor de conversão obtido experimentalmente após 180 minutos de reação, encontrando valores muito próximos. Este resultado indica que a reação se aproxima do equilíbrio termodinâmico após 180 minutos.

Analizando os resultados da figura 11, percebe-se que a reação estudada se aproxima do equilíbrio termodinâmico após 120 minutos.

5.5 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO ($E_{A\ AP}$)

Ao considerar que a constante de velocidade, k , obedece a equação de Arrhenius, Equação 1, foi possível determinar a energia de ativação aparente da reação de cetalização do glicerol com acetona pelo método das taxas no estado estacionário (no equilíbrio), usando a Equação 5 que é uma pequena modificação da Equação 2, a taxa da reação no estado estacionário foi calculada pela Equação 6.

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

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\ln (-r_G) = \ln (A_0) - \frac{Ea_{AP}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 3})$$

$$(-r_G) = \frac{C_{G_0}}{w_{cat}} \cdot \left(\frac{dX_G}{dt} \right)_{120} \quad (\text{Equação 4})$$

As reações foram realizadas nas condições encontradas pelo planejamento experimental, por 120 min, variando apenas a temperatura. Os resultados dos experimentos, em diferentes temperaturas, são encontrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados das conversões de glicerol (X_G) calculados em diferentes temperaturas, com o uso do catalisador NbOPO_4 . Condições: 700 rpm; razão molar 1:5 (G:A); 3% de catalisador em relação à massa de glicerol; 120 min.

t	$X_G \text{ 50}^\circ\text{C} \pm \text{DP}$ (323,15 K)	$X_G \text{ 60}^\circ\text{C} \pm \text{DP}$ (333,15 K)	$X_G \text{ 70}^\circ\text{C} \pm \text{DP}$ (343,15 K)
0	0	0	0
120	$42,92 \pm 0,01$	$55,16 \pm 0,01$	$69,10 \pm 0,04$

Através deste experimento, foi possível calcular a taxa da reação ($-r_G$) no estado estacionário (no equilíbrio) para cada temperatura com o auxílio da Equação 6. A Tabela 8 apresenta os resultados das taxas calculadas em cada temperatura e outros valores necessários

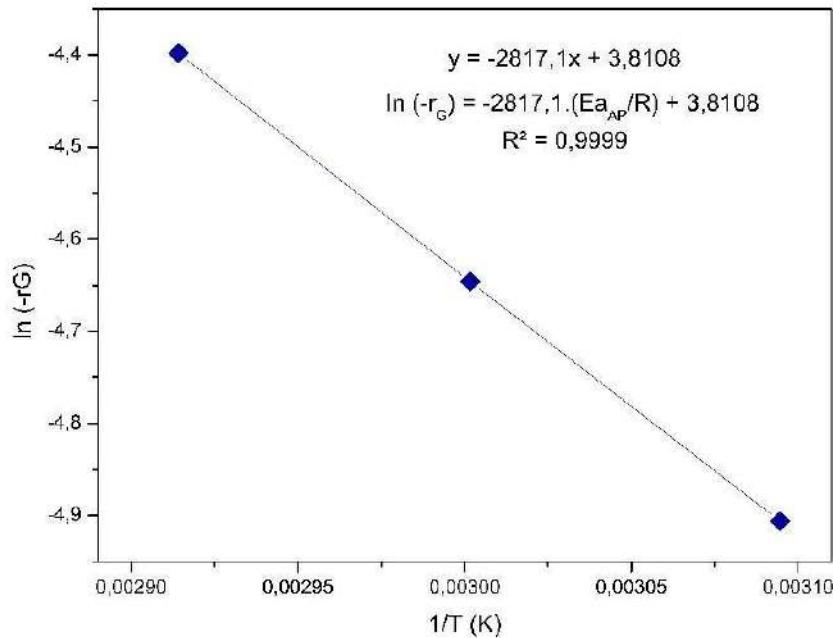
para plotar a Equação 5 em termos de $\ln(-r_G)$ versus $1/T$, para calcular a energia de ativação aparente, Ea_{AP} .

Tabela 8 - Valores necessários para a plotagem da Equação 2 a fim de calcular a energia de ativação aparente, Ea_{AP} , pelo método das taxas de reação no estado estacionário (no equilíbrio).

w_{cat} [g]	CG_0 [mol/L]	$(-r_G)$ [mol/(L min g)]	T [°C]	T [K]	$1/T$ [K ⁻¹]	ln [-rG]
0,94	1,94	0,0074	50	323,15	0,0031	2,9817
0,92	1,93	0,0096	60	333,15	0,0030	3,0262
0,90	1,93	0,0123	70	343,15	0,0029	3,2636

Em posse dos valores de ln das taxas do estado estacionário, $\ln(-r_G)$, para cada temperatura e dos valores do inverso da temperatura, em Kelvin (K⁻¹), foi possível plotar a equação de Arrhenius modificada (Equação 5), Figura 12.

Figura 12 - Gráfico $\ln(-r_G)$ versus $1/T$.



A Figura 12 apresenta os valores de $\ln(-r_G)$ versus $1/T$. Para um melhor ajuste o ponto referente aos dados estimados para as temperaturas de 40 e 80 °C foram removidos.

O coeficiente angular da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados representa a razão entre a energia de ativação aparente e a constante universal dos gases ($-Ea_{AP}/R$). O valor para a razão $-Ea_{AP}/R$ foi igual a -2817,1. Sendo $R = 0,008314$ kJ/(mol K), a energia de

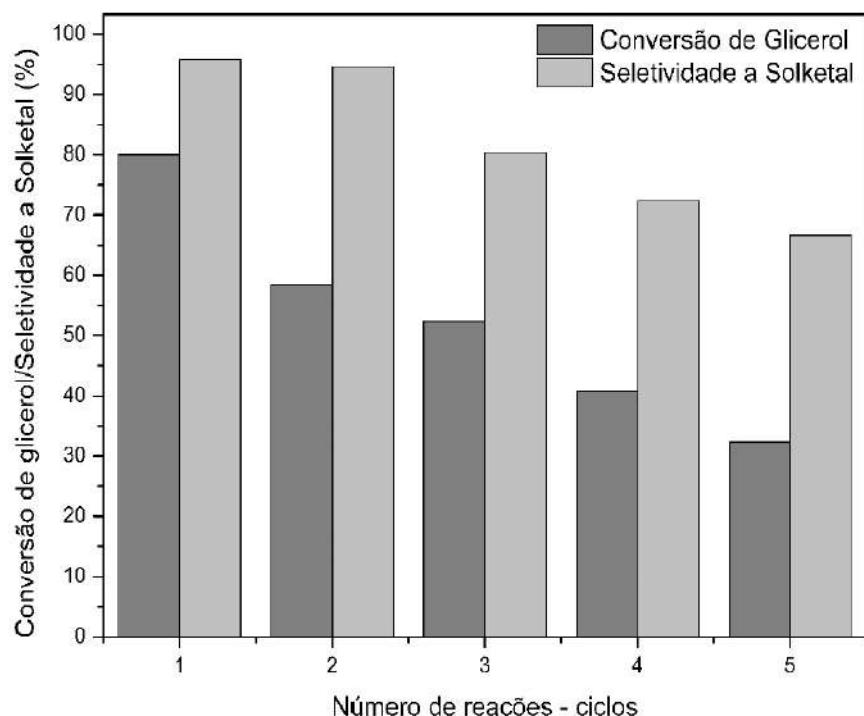
ativação aparente, E_a _{AP}, para a reação de cetalização do glicerol com acetona, utilizando o nióbio fosfatado NbOPO_4 como catalisador, é igual a E_a _{AP} = $23,42 \pm 1,2$ kJ/mol.

O grupo de Nanda (2014) encontrou um valor de $55,6 \pm 1,6$ kJ/mol para a energia de ativação da reação direta, utilizando a resina Amberlyst-35, como catalisador. Já o grupo de Esteban (2016) encontrou um valor de $124 \pm 12,9$ kJ/mol para a energia de ativação das reações direta e $127,3 \pm 12,6$ kJ/mol para a reversa, respectivamente. Utilizando resina sulfatada como catalisador. Fica bem claro que a energia de ativação, (E_a), varia de acordo com o tipo de catalisador. Quanto menor for a energia de ativação, mais rápido a reação ocorrerá.

5.6 TESTE DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

A análise do gráfico de reuso do catalisador na reação de cetalização do glicerol com acetona revela informações sobre a estabilidade e a eficiência do catalisador ao longo do tempo, Figura 13.

Figura 13 - Gráfico de reuso do catalisador fosfato de nióbio. As reações foram realizadas nas condições encontradas pelo planejamento experimental - Reação 5, 3% de catalisador, razão molar Glicerol:Acetona = 1:5, 60 °C, 700 rpm e 60 min.

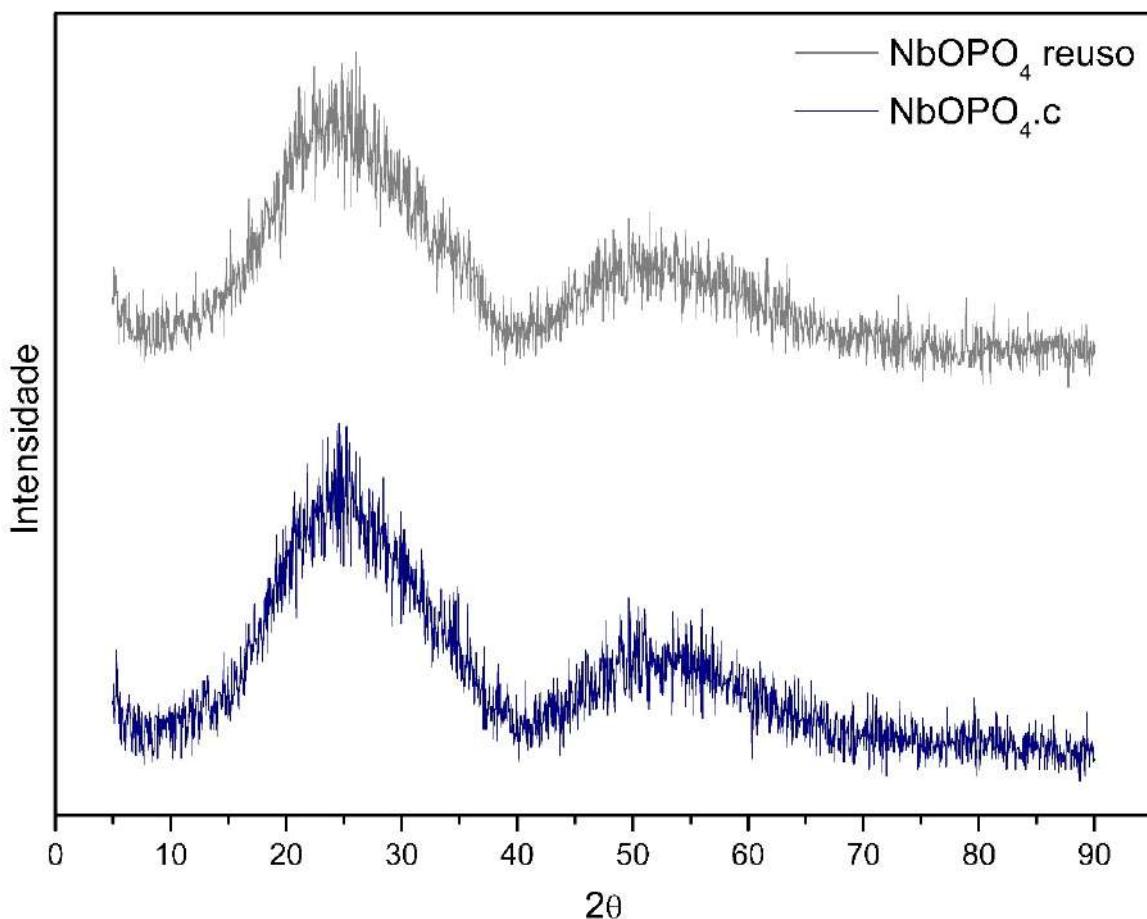


Ao analisar os resultados das diferentes reações, fica evidente que a seletividade para o solketal é relativamente constante nas duas primeiras reações, mantendo-se em torno de 95%. No entanto, a partir da terceira reação, a seletividade começa a declinar gradualmente, atingindo cerca de 66% na quinta reação. A conversão do glicerol também mostra uma tendência de queda significativa, caindo de 80% na primeira reação para cerca de 32% na quinta reação. Para calcular a perda de atividade em termos percentuais, podemos considerar a primeira reação como uma referência de 100% de conversão. Portanto, a diferença entre a conversão na primeira reação e na quinta reação representa uma perda de atividade de aproximadamente 60%.

O uso de um reator em batelada com agitação constante pode resultar em desgaste físico do catalisador. As partículas do catalisador podem entrar em contato repetidamente com as paredes do reator devido à agitação, o que pode levar ao desgaste das partículas catalíticas.

A fim de obter uma compreensão mais aprofundada da desativação do catalisador após repetidos experimentos de reuso, foi conduzida uma nova caracterização do catalisador de fosfato de nióbio, através das características estruturais (Tabela 9) e análise de raios X (Figura 14), antes e após os experimentos de reuso.

Figura 14 – Difratogramas de raios X do catalisador fosfato de nióbio, antes e após os experimentos de reuso.



Os difratogramas de raios X do catalisador de fosfato de nióbio, obtidos antes e após a série de experimentos de reuso, forneceram informações sobre a estabilidade estrutural do catalisador em questão. Notavelmente, mesmo após a extensa série de reações, não foram observadas alterações significativas em sua estrutura cristalina (amorfa). Essa preservação estrutural é de grande relevância, uma vez que uma estrutura cristalina consistente é muitas vezes fundamental para a manutenção da atividade catalítica em longo prazo.

Tabela 9 - Características texturais do fosfato de nióbio.

Características Texturais	NbOPO ₄ calcinada	NbOPO ₄ reuso
Área Específica (m ² g ⁻¹)	86	90
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	0,0031	0,0003
Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	0,3285	0,3366
Tamanho de poro (nm)	12,39	12,36

O catalisador sofre uma diminuição de 90% no volume de microporos. Essa alteração significativa pode ter sido causada por um acúmulo de resíduos dos produtos da

reação, que geram um bloqueio dos microporos. A diminuição do volume de microporos pode ser associada à diminuição da conversão, uma vez que os microporos desempenham um papel crucial na exposição de sítios ativos e interação com os reagentes.

Os catalisadores ácidos possuem alta atividade catalítica, mas podem ser desativados devido ao bloqueio de seus sítios ativos por moléculas de água, formadas durante a reação. (SILVA et al., 2011c; SANDESH et al., 2015)

A água é coproduto da reação de cetalização do glicerol. Essa água gerada pode interagir com o catalisador, especialmente com os sítios ácidos, causando sua hidratação. À medida que o catalisador se hidrata, sua atividade catalítica é comprometida, levando a uma diminuição na conversão e seletividade.

Desta forma, a perda na atividade catalítica pode ser explicada pela diminuição dos sítios ativos do catalisador devido à sua hidratação. A hipótese de desativação mecânica foi descartada.

6. CONCLUSÕES

A conclusão deste estudo apresenta informações na exploração da cetalização do glicerol com acetona na presença do catalisador de fosfato de nióbio. Observou-se elevada conversão e seletividade ao Solketal em condições reacionais brandas utilizando o NbOPO₄ como catalisador. A reação realizada em 60°C, utilizando 3% de catalisador, razão molar glicerol:acetona 1:5, 700rpm e 60 minutos obteve 82,55% de conversão do glicerol.

A determinação da energia de ativação aparente ofereceu informações valiosas sobre a cinética da reação. Através do método das taxas iniciais foi possível estimar a energia de ativação da reação. O valor da energia de ativação aparente, EaAP, foi calculado como 23,42 kJ/mol. Isso indica que a reação ocorre com uma energia de ativação relativamente baixa, o que sugere eficiência e rapidez na produção de solketal utilizando fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo.

A análise da razão molar indicou que a variação dessa relação entre glicerol e acetona teve um impacto na conversão. A maior proporção analisada neste trabalho (1:5) maximizou a conversão do glicerol em solketal. O estudo da quantidade de catalisador revelou que uma determinada quantidade era necessária para atingir níveis eficientes de conversão. No entanto, o excesso de catalisador não levou a uma conversão significativamente maior. A menor concentração de catalisador analisada (3%) foi a que desempenhou o melhor resultado.

A análise do reuso do fosfato de nióbio revelou uma diminuição gradual na conversão do glicerol e seletividade para o solketal, indicando uma desativação do catalisador. Isso foi associado à hidratação do catalisador. A manutenção da estrutura cristalina (amorfa) do catalisador, observada por meio da análise de difratogramas de raios X, sugere que ele não sofreu alterações estruturais significativas.

Este estudo demonstrou a relevância da utilização do fosfato de nióbio como catalisador para a cetalização do glicerol com acetona. Foi observada uma notável melhoria na conversão do glicerol e na seletividade para o solketal na presença desse catalisador, indicando seu potencial em aplicações industriais relacionadas à produção de solventes e produtos químicos.

7. TRABALHOS FUTUROS

Testar outros catalisadores heterogêneos (inorgânicos e ácidos) nas reações de cetalização do glicerol com acetona, visando melhor conversão de glicerol e seletividade a Solketal.

8 REFERÊNCIAS

- AL-SAADI, L. SH.; EZE, V. C.; HARVEY, A. P. Techno-Economic Analysis of Glycerol Valorization via Catalytic Applications of Sulphonic Acid-Functionalized Copolymer Beads. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, 10 jan. 2020.
- ALDER, C. M. et al. Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. **Green Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 3879–3890, 2016.
- ANDRADE, K.Z.; ROCHA, R.O. Recent applications of niobium catalysts in organic synthesis. **Mini-Rev. Org. Chem.**, v. 3, p. 271 – 280. 2006.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: a review, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 42, p. 1164 – 1173. 2015.
- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, jun. 2012.
- BEHRENS, M. et al. Performance Improvement of Nanocatalysts by Promoter-Induced Defects in the Support Material: Methanol Synthesis over Cu/ZnO:Al. **J Am Chem Soc**, v. 135, n. 16, p. 6061–6068, 10 abr. 2013.
- BENEKE, K.; LAGALY, G. Intercalation into niobium oxide phosphate hydrate (NbOPO₄.3H₂O) and comparison with vanadyl phosphate hydrate (VOPO₄.2H₂O). **Inorganic Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 1503–1507, 1 maio 1983.
- CANNILLA, C. et al. Techno-economic feasibility of industrial production of biofuels by glycerol etherification reaction with isobutene or tert-butyl alcohol assisted by vapor-permeation membrane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 413–424, jun. 2021.
- CARNITI, P.; GERVASINI, A.; BOSSOLA, F.; DAL SANTO, V. Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 93 – 102. 2016.
- CATUZO, G. et al. Hydrophobic-hydrophilic balance of ZSM-5 zeolites on the two-phase ketalization of glycerol with acetone. **Catalysis Today**, v. 381, p. 215-223. 2021.
- CESPI, D. et al. Glycerol as feedstock in the synthesis of chemicals: a life cycle analysis for acrolein production. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 343–355, 2015.
- CHOZHAVENDHAN, S. et al. Conversion of Glycerol to Valuable Products. **Horizons in Bioprocess Engineering**, p. 157–169, 2019.
- CHRISTOPH, R. et al. Glycerol. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 15 abr. 2006.

- CORNEJO, A. et al. Solketal production in a solvent-free continuous flow process: scaling from laboratory to bench size. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 10, p. 1803–1813, 1 jan. 2019.
- DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813–821, jun. 2002.
- DEARDO, A. Niobium in modern steels. **Int. Mater. Rev.**, v. 48, p. 371 – 402. 2003.
- DENG, Q.; FU, Y.; ZHU, C.; YU, Y. Niobium based oxides toward advanced electrochemical energy storage: Recent advances and challenges. **Small**, v. 15, 1804884. 2019.
- DING, H.; SONG, Z.; ZHANG, H.; LI, X. Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: A review. **Mater. Today Nano**, v. 11, 100082. 2020.
- ERTL, G. Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 19, p. 3524–3535, 28 abr. 2008.
- ERISMAN, J. W.; SUTTON, M. A.; GALLOWAY, J.; KLIMONT, Z.; WINIWARTER, W. How a Century of Ammonia Synthesis Changed the World. **Nat. Geosci.**, v. 1, n. 10, p. 636 – 639. 2008.
- ESTEBAN, J.; LADERO, M.; GARCÍA-OCHOA, F. Kinetic modelling of the solventless synthesis of solketal with a sulphonic ion exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 194–202, jun. 2015.
- FERREIRA, M. O. Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- FERREIRA, P. et al. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1, p. 94–99, 20 jul. 2010.
- FREITAS, F. A.; LICURSI, D.; LACHTER, E. R.; GALLETTI, A. M. R.; ANTONETTI, C.; BRITO, T. C.; NASCIMENTO, R. S. V. Heterogeneous catalysis for the ketalisation of ethyl levulinate with 1,2-dodecanediol: Opening the way to a new class of bio-degradable surfactants. **Catal. Commun.**, v. 73, p. 84 – 87. 2016.
- GABHANE, J., Kumar, S., Sarma, A.K., 2020. Effect of glycerol thermal and hydrothermal pretreatments on lignin degradation and enzymatic hydrolysis in paddy straw. **Renewable Energy**, 154, 1304-1313.
- GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: recent advances. **Prog. Polym. Sci.**, v. 48, p. 1 – 39. 2015.
- GEYSERMANS, P. et al. Combination of (100), (110) and (111) facets in MgO crystals shapes from dry to wet environment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 13, p. 2228, 2009.

GERPEN, J.V., Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GODEKE, A. A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state. *Supercond. Sci. Technol.*, v. 19, R68. 2006.

GONÇALVES, M. et al. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*, v. 181, p. 46–54, out. 2016.

GU, Y.; JÉRÔME, F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 1127, 2010.

GUERRERO-PÉREZ, M. O. The fascinating effect of niobium as catalytic promoting agent. *Catalysis Today*, v. 354, p. 19 – 25. 2020.

GUERRERO-PEREZ, M.O.; BANARES, M.A. Niobium as promoting agent for selective oxidation reaction. *Catal. Today*, v. 142, p. 245–251. 2009.

GUI, Z. et al. Brønsted Acid Ionic Liquids (BAILs) as Efficient and Recyclable Catalysts in the Conversion of Glycerol to Solketal at Room Temperature. *Chemistry Europe*, v. 1, n. 18, p. 5869–5873, 1 nov. 2016.

HANSEN, L. P.; RAMASSE, Q. M.; KISIELOWSKI, C.; BRORSON, M.; JOHNSON, E.; TOPSØE, H.; HELVEG, S. Atomic-Scale Edge Structures on Industrial-Style MoS₂ Nanocatalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 50, n. 43, p. 10153 – 10156. 2011.

HORST, D.J. 3D printing of pharmaceutical drug delivery systems. *Arch. Org. Inorg. Chem. Sci.*, v. 1, p. 37 – 38. 2018.

HUTCHINGS, G.; DAVIDSON, M.; CATLOW, R.; HARDACRE, C.; TURNER, N.; COLLIER, P. *Modern Developments in Catalysis*, v. 12, World Scientific, Singapore 2017.

IBRAM. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. **Instituto Brasileiro de Mineração IBRAM**, Belo Horizonte, Brasil, 2012.

ISLAM, A.; TEO, S.H.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; VO, D.-V.N.; AWUAL, M.R. Towards the robust hydrogen (H₂) fuel production with niobium complexes—A review. *J. Clean. Prod.*, v. 318, 128439. 2021.

KANG, S.; MIAO, R.; GUO, J.; FU, J. Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium based catalyst: A review. *Catal. Today*, v. 374, p. 61 – 76. 2021.

KINOMURA, N.; KUMADA, N. Preparation of an acid niobium phosphate and alkali-metal niobium phosphates, having NbOPO₄.cntdot.H₂O layers condensed with the phosphate group. *Inorganic Chemistry*, v. 29, n. 26, p. 5217–5222, 1 dez. 1990.

KHOLIF, A. E. Glycerol use in dairy diets: a systemic review. *Anim. Nutr.*, v. 5, n. 3, p. 209 – 216. 2019.

KNOTHE, G., GERPEN, J.V., KRAHL, J., The Biodiesel Handboock, editora: AOCS Press, Champaign – Illinois, 2005.

LI, L. et al. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611, 2012.

LI, X.; HUANG, Y.; LIU, B. Catalyst: Single-Atom Catalysis: Directing the Way toward the Nature of Catalysis. **Chem**, v. 5, n. 11, p. 2733–2735, nov. 2019.

LI, X. et al. Toward sustainable and eco-efficient novel catalytic distillation process for production of solketal using seepage catalytic packing internal. **Catalysis Today**, v. 388-389, p. 92–108, 1 abr. 2022.

LIN, R.; DING, Y. A Review on the Synthesis and Applications of Mesostructured Transition Metal Phosphates. **Materials**, v. 6, n. 1, p. 217 – 243. 2013.

MANJUNATHAN, P.; MARADUR, S. P.; HALGERI, A.B.; SHANBHAG, G. V., Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 47–54, 2015.

MEIJA, J.; COPLEN, T.B.; BERGLUND, M.; BRAND, W.A.; DE BIÈVRE, P.; GRÖNING, M.; HOLDEN, N.E.; IRRGEHER, J.; LOSS, R.D.; WALCZYK, T. Atomics weights of the elements 2013. **Pure Appl. Chem.**, v. 88, p. 265 – 291. 2016.

MENEZES, F. D. L.; GUIMARAES, M. D. O.; DA SILVA, M. J. Highly selective SnCl_2 -catalyzed solketal synthesis at room temperature. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, n. 47, p. 16709 – 16713. 2013.

MIAO, Z. et al. Ordered mesoporous titanium phosphate material: A highly efficient, robust and reusable solid acid catalyst for acetalization of glycerol. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122594–122594, 1 fev. 2020.

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; SILVA CESAR, A. Glycerol from biodiesel production: technological paths for sustainability, **Renew. Sustain. Energy Rev.** v. 88, p. 109 – 122. 2016.

MOREIRA, M. N. et al. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17746–17759, 5 set. 2019.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K., Desafios da acidez na catálise do estado sólido, **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 2, p. 538-542, 2009.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. X.; GONÇALVES, V. L. C., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 39-648, 2009.

NANDA, M. R. et al. Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: Process optimization. **Fuel**, v. 128, p. 113–119, jul. 2014.

NANDA, M. R. et al. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1022–1031, abr. 2016.

NANDA, M. R. et al. A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening. **Applied Energy**. v 123, p. 75-81, 2014, ISSN 0306-2619

NASIR, N.F., Mirus, M.F., Ismail, M., 2017. Purification of crude glycerol from transesterification reaction of palm oil using direct method and multistep method. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 243, 012015.

NEWBERG, J. T. et al. Autocatalytic Surface Hydroxylation of MgO(100) Terrace Sites Observed under Ambient Conditions. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 26, p. 12864–12872, 15 jun. 2011.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.P. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Prog. Mater. Sci.**, v. 80, 1–37. 2016.

NOWAK, I. Frontiers in mesoporous molecular sieves containing niobium. **Catal. Today**, v. 192, p. 80–88. 2012.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 13 nov. 1999.

OKAZAKI, S. et al. The Effect of Phosphoric Acid Treatment on the Catalytic Property of Niobic Acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 60, n. 1, p. 37–41, 1987.

PADILLA, A. “Niobium (Columbium).” In **Mineral Commodity Summaries**. Acesso em 30 de julho de 2023. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-niobium.pdf>.

PAGLIARO, M. G. **Chapter 1 - Properties, Applications, History, and Market**. In Glycerol – The Renewable Platform Chemical, pp. 1–21. 2017.

PEREIRA-MAIA, E.C.; SOUZA, I.P.; NUNES, K.J.; CASTRO, A.A.; RAMALHO, T.C.; STEFFLER, F.; DUARTE, H.A.; PACHELI, A.; CHAGAS, P.; OLIVEIRA, L.C. Peroxoniobium inhibits leukemia cell growth. **RSC Adv.**, v. 8, p. 10310–10313. 2018.

PEREZ, F. M.; NICHIO, N. N.; POMPEO, F. Thermodynamic Assessment of Chemical Equilibrium for the Synthesis of Solketal in the Liquid Phase. **Chemical Engineering & Technology**, v. 44, n. 8, p. 1356–1363, 1 jun. 2021.

PINTO, A. G.; GUARIEIRO, L.N.; RESENDE, M.J.C. et al. Biodiesel: an overview. Journal of the Brazilian Chemical Society, Salvador, v. 16, n. 16 (6B), p. 1313-1330, sep. 2005.

PISKORZ, W. et al. Computational and Experimental Investigations into N₂O Decomposition over MgO Nanocrystals from Thorough Molecular Mechanism to ab initio Microkinetics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 45, p. 22451–22460, 21 out. 2011.

PITT, F. D.; DOMINGOS, A. M.; BARROS, A. A. C. Purification of residual glycerol recovered from biodiesel production. **South African J. Chem. Eng.**, v. 29, p. 42 – 51. 2019.

POPOVA, E.; DERYAGINA, I. Optimization of the Microstructure of Nb₃Sn Layers in Superconducting Composites. **Phys. Met. Metallog.**, v. 119, p. 1229–1235. 2018.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, nov. 2013.

RAO, G. S.; RAJAN, N. P.; PAVANKUMAR, V.; CHARY, K. V. R. Vapour phase dehydration of glycerol to acrolein over NbOPO₄ catalysts. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 89, n. 12, p. 1890 – 1897. 2014.

REGUERA, F. M.; ARAUJO, L. R. R. DE; PICARDO, M. C.; BELLO, F. DE O.; SCOFIELD, C. F.; PASTURA, N. M. R.; GONZALEZ, W. DE A. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. **Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 343 – 348. 2004.

REN, J.; DANG, K. M.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Preparation and characterization of thermoplastic potato starch/halloysite nano-biocomposites: effect of plasticizer nature and nanoclay content. **Polymers (Basel)**, v. 10, n. 8. 2018.

ROSSA, V. et al. Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 2, p. 479–488, 3 jan. 2017.

ROSSA, Vinicius et al. Solketal Production Using Eco-Friendly Reduced Graphene Oxide as the Catalyst. **Catalysts**, v. 13, n. 11, p. 1427, 2023.

ROYON, D.; LOCATELLI, S.; GONZO, E. E. Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone. **J. Supercrit. Fluids**, v. 58, n. 1, p. 88 – 92. 2011.

SANDESH, S.; HALGERI, A.B.; SHANBHAG, G. V., Utilization of renewable resources: Condensation of glycerol with acetone at room temperature catalyzed by organic–inorganic hybridcatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 401, p. 73–80, 2015.

SAMOILOV, V. O. et al. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives. **Fuel**, v. 172, p. 310–319, maio 2016.

SCHLÖGL, R. Catalytic Synthesis of Ammonia - a “Never-Ending Story? **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 42, n. 18, p. 2004 – 2008. 2003.

SCHULZ, K. J.; PIATAK, N. AND J. F. PAPP. “Niobium and Tantalum.” In **Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply**, edited by K. J. Schulz, J. H. DeYoung, Jr., R. R. Seal II, and D. C. Bradley. Reston, VA: U.S. Geological Survey. 2017.

- SENOCAK, T.C.; EZIRMIK, K.V.; AYSIN, F.; OZEK, N.S.; CENGIZ, S. Niobium-oxynitride coatings for biomedical applications: Its antibacterial effects and in-vitro cytotoxicity. **Mater. Sci. Eng. C**, v. 120, 111662. 2021.
- SHIJU, N. R.; BROWN, D. R.; WILSON, K.; ROTHENBERG, G. Glycerol valorization: dehydration to acrolein over silica-supported niobia catalysts. **Top. Catal.**, v. 53, n. 15(18), p. 1217 – 1223. 2010.
- SIDDIKI, S.H.; RASHED, M.N.; ALI, M.A.; TOYAO, T.; HIRUNSIIT, P.; EHARA, M.; SHIMIZU, K.I. Lewis acid catalysis of Nb₂O₅ for reactions of carboxylic acid derivates in the presence of basic inhibitors. **Chem Cat Chem**, v. 11, p. 383 – 396. 2019.
- SILVA, C. X. A. D.; MOTA, C. J. A., The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone, **Biomassa and Bioenergy**, v. 35, p. 3547-3551, 2011b
- SILVA et al. An efficient process to synthesize solketal from glycerol over tin (II) silicotungstate catalyst. **Fuel**, v. 281, p. 118724–118724, 1 dez. 2020.
- SILVA, M. J.; RODRIGUES, F. A.; JULIO, A. A. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: a friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. **Chem. Eng. J.**, v. 307, p. 828 – 835. 2017.
- SILVEIRA, J. W.; RESENDE, M. Competition in the international niobium market: A residual demand approach. **Resour. Policy**, v. 65, 101564. 2020.
- TALEBIAN-KIAKALAI, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, v. 40, p. 28 – 59. 2014.
- TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catal. Today**, v. 78, n. 1 - 4, p. 65 – 77. 2003.
- TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Appl. Catal. A**, v. 133, p. 191–218. 1995.
- TAO, F. et al. Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles. **Science**, v. 322, n. 5903, p. 932–934, 7 nov. 2008.
- TAPANES N. OM., Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão-manso (jatropha curcas lin): Estudo Teórico e Prático, Tese de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos na Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2008.
- TARIQUE, J., Sapuan, S.M., Khalina, A., 2021. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. **Scientific Reports**, 11, 13900.

TIEFENBACHER, K. F. Technology of Main Ingredients—Sweeteners and Lipids. **Wafer and Waffle**, p. 123–225, 2017.

TIMOFEeva, M. N. et al. Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone. **Catalysis Communications**, v. 90, p. 65–69, 1 fev. 2017.

TRZEBIATOWSKA, P.J., Dzierbicka, A., Kaminska, N., Datta, J., 2018. The influence of different glycerine purities on chemical recycling process of polyurethane waste and resulting semiproducts **Polymer International**, 67, 1368-13.

VANNUCCI, J. A.; NICHIO, N. N.; POMPEO, F. Solketal synthesis from ketalization of glycerol with acetone: A kinetic study over a sulfated zirconia catalyst. **Catalysis Today**, v. 372, p. 238–245, 15 jul. 2021.

VELUTURLA, S.; NARULA, A. D. S. R.; SHETTY, S. P. Kinetic study of synthesis of bio-fuel additives from glycerol using a hetropolyacid. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, pp. 337. 2017.

VICENTE, G.; MELERO, J. A.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; MARTÍN, E. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. **Green Chem.**, v. 12, n. 5, p. 899 – 907. 2010.

VOL'EVA, V. B.; BELOSTOTSKAYA, I. S.; MALKOVA, A. V.; KOMISSAROVA, N. L.; KURKOVSKAYA, L. N.; USACHEV, S. V.; MAKAROV, G. G. New approach to the synthesis of 1, 3-dioxolanes. **Russ. J. Org. Chem.**, v. 48, n. 5, p. 638 – 641. 2012.

WAWRZYNCZAK, A.; NOWAK, I.; FELICZAK-GUZIK, A. Toward exploiting on behavior of niobium containing mesoporous silicates vs. polyoxometalates in catalysis. **Front. Chem.**, v. 6, pp. 560. 2018.

WISNIAK, J. Charles Hatchett: The discoverer of niobium. **Educ. Quím.**, v. 26, p. 346 – 355. 2015.

YAN, W.; ZHANG, G.; YAN, H.; LIU, Y.; CHEN, X.; FENG, X.; JIN, X.; YANG, C. Liquid-phase epoxidation of light olefins over W and Nb nanocatalysts. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 6, p. 4423–4452. 2018.

YEONG, S. K.; IDRIS, Z.; HASSAN, H. A. Palm Oleochemicals in Non-food Applications. **Palm Oil**, p. 587–624, 2012.

ZHANG, H.; GRINSTAFF, M. W. Recent advances in glycerol polymers: chemistry and biomedical applications. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 35, n. 22, p. 1906 – 1924. 2014.

ZHANG, S.; ZHAO, Z.; AO, Y. Design of highly efficient Zn-, Cu-, Ni- and Co-promoted M-AlPO₄ solid acids: The acetalization of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 496, p. 32–39, 1 abr. 2015.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; CHI EDMAN TSANG, S. Nanostructured Nb₂O₅ catalyst. **Nano Rev.**, v. 3, 17631. 2012.

ZHOU, C.-H. (CLAYTON) et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.

ZIOLEK, M. Niobium containing catalysts: State of the art. **Catal. Today**, v. 78, p. 47–64. 2003.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. **Catal. Today**, v. 285, p. 211–225. 2017.

Anexo A - Tabela F (5% de significância)

Anexo B - Tabela teste de tukey (5% de significância)

GL(resid)	Número de grupos no tratamento					
	2	3	4	5	6	7
5	3,64	4,6	5,22	5,67	6,03	6,33
6	3,46	4,34	4,9	5,3	5,63	5,9
7	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61
8	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,4
9	3,2	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24
10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12
11	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03
12	3,08	3,77	4,2	4,51	4,75	4,95
13	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88
14	3,03	3,7	4,11	4,41	4,64	4,83
15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78
16	3	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74
17	2,98	3,63	4,02	4,3	4,52	4,7
18	2,97	3,61	4	4,28	4,49	4,67
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62
24	2,92	3,53	3,9	4,17	4,37	4,54
30	2,89	3,49	3,85	4,1	4,3	4,46
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39
120	2,8	3,36	3,68	3,92	4,1	4,24
>120	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17