



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**PREPARAÇÃO E USO DO CATALISADOR ÓXIDO
METÁLICO EM MEIO SUPERÁCIDO PARA A
OBTENÇÃO DE ACROLEÍNA A PARTIR DA CADEIA
DO ÓLEO VEGETAL**

**Autor: Marielle de Souza Santos
Orientador: Felix Martin Carbajal Gamarra**

**Brasília, DF
2015**



Marielle de Souza Santos

**PREPARAÇÃO E USO DO CATALISADOR ÓXIDO
METÁLICO EM MEIO SUPERÁCIDO PARA A
OBTENÇÃO DE ACROLEÍNA A PARTIR DA CADEIA
DO ÓLEO VEGETAL**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Felix Martin Carbajal
Gamarra

**Brasília, DF
2015**



**PREPARAÇÃO E USO DO CATALISADOR ÓXIDO METÁLICO EM MEIO
SUPERÁCIDO PARA A OBTENÇÃO DE ACROLEÍNA A PARTIR DA CADEIA DO
ÓLEO VEGETAL**

Marielle de Souza Santos

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (16/11/2015) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. (Dr.): Felix Martin Carbajal Gamarra, UnB/ FGA
Orientador

Prof. (Dr.): Rodrigo Andres Miranda Cerda, UnB/ FGA
Membro Convidado

Prof. (Dra): Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, UnB/ FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu bom Deus, em primeiro lugar, por ter me dado confiança para trilhar esses seis anos da graduação e por estar ao meu lado me dando forças quando me faltava naquelas noites não dormidas. Para sempre a minha eterna gratidão e fé!

Em particular agradeço ao meu orientador Felix Gamarrapor ser um grande suporte na minha acadêmica, transmitindo grandes ensinamentos e dando o incentivo para meu crescimento na área da pesquisa científica. Agradeço a várias oportunidades que pude contar com sua ajuda em ir e apresentar trabalhos em congressos por várias cidades.

Também agradeço a Paula Fernandes que doou o seu tempo em me dar atenção e sanar minhas dúvidas nos momentos que estive no laboratório de química da Faculdade do Gama.

E agradeço a cada um que esteve ao meu lado e teve compreensão nos momentos que não pude estar com eles, meus pais, meu noivo e meus amigos.

Meus agradecimentos!!

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar. Mas o
mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

(Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

A rota completa da conversão de biodiesel até a obtenção de acroleína foi pesquisada, compreendida sob a presença de catalisadores. A acroleína é utilizada de forma industrial e pode ser utilizada ainda, para a produção de uma variedade valiosa de produtos e intermediários. A desidratação do glicerol é o processo selecionado neste trabalho. Ele é utilizado na conversão de acroleína a partir do glicerol e é necessária a presença de um catalisador adequado, para conseguir uma seletiva geração de acroleína. O presente trabalho converge à atenção sobre os catalisadores superácidos, na tentativa de obter experimentalmente um catalisador seletivo na formação de acroleína e a conversão do glicerol, a partir da cadeia do biodiesel. A obtenção experimental prática de biodiesel mostrou uma atividade catalítica considerável de 26,77% e alto rendimento em glicerol (72,84%), com razão metanol/óleo 12:1 a 60 °C. O rendimento máximo para a acroleína foi de 94,96% a 50 °C, revelando um resultado satisfatório. É importante mencionar que a preparação do catalisador exigiu manter um pH superácido (entre 0 e 1) ao longo do processo. Também através da técnica analítica Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN H^1) foi caracterizado a presença dos produtos e subprodutos obtidos. Finalmente foram extraídas, a partir das figuras geradas, algumas correlações matemáticas entre a acroleína e as variáveis do processo tais como a temperatura, tempo e pH.

Palavras-chave: Glicerol, Reação de Desidratação, Acroleína, Catalisadores Superácidos.

ABSTRACT

The complete sequence for biodiesel conversion until obtaining acrolein with the catalysts presence was researched and understood. The acrolein is used in various industrial process, it still show great perspectives and can be use to produce a variety of valuable products and intermediates. The dehydration was the selected process. This is used for conversion acrolein from glycerol and requires a selective catalyst to improve the selective production of acrolein. Research also focuses attention on superacids catalysts preparations in an attempt to obtain experimentally a selective catalyst in the acrolein formation and conversion of glycerol from the biodiesel chain. The practical procedure to obtain biodiesel showed a considerable catalytic activity around 26.77% and a high yield glycerol (72.84%) under a methanol/oil ratio of 12: 1 at 60 ° C. The maximum yield for acrolein was 94.96% to 50 ° C, revealing a satisfactory result. It is important to note that the preparation of the catalyst required keeping a superacid pH (between 0 and 1) throughout the process. Also through the analytical technique ^1H NMR was characterized the presence of the products and by-products obtained. Finally were extracted, from the figures generated, some mathematical correlations between acrolein and process variables such as temperature, time and pH.

Keywords: Glycerol, Dehydration Pprocess, Acrolein, Superacid Catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução dos biocombustíveis no Brasil.	5
Figura 2. Reação de transesterificação.	6
Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.	6
Figura 4. Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.	8
Figura 5. Mapa das plantas de biodiesel autorizadas por capacidade de produção.	9
Figura 6. Distribuição dos usos da glicerina purificada.	10
Figura 7. Rota industrial de produção de glicerol pela síntese do propeno.	11
Figura 8. Esquema de reação de produção do propilenoglicol.	12
Figura 9. Hidrogenólise da glicerina: produção de propeno.	12
Figura 10. Reação de eterificação da glicerina com etanol.	13
Figura 11. Produtos da oxidação do glicerol.	13
Figura 12. Reação da glicerina com aldeídos. Produção de acetais cíclicos.	14
Figura 13. Esquema reacional.	15
Figura 14. Ordem de desidratação dos alcoóis segundo a regra de Zaitsev (1875).	16
Figura 15. Esquema reacional.	17
Figura 16. Energia potencial envolvida na reação.	19
Figura 17. Superfície do óxido metálico sulfatado.	23
Figura 18. Comparação entre a produção de biodiesel de óleo de canola limpo e óleo de soja usado.	26
Figura 19. Amostras de alumina com H ₂ SO ₄ antes da calcinação.	3
Figura 20. Mufla utilizada para calcinar as amostras.	4
Figura 21. Dessecador utilizado para armazenamento das amostras.	4
Figura 22. Mistura dos reagentes (óleo de soja e metanol) com adição do catalisador.	6
Figura 23. Mistura em fase de separação.	7
Figura 24. Diagrama de blocos da reação de obtenção de glicerol e biodiesel.	7
Figura 25. Reator condicionado com presença de mistura de glicerol e adição de catalisador.	8
Figura 26. Diagrama de blocos da reação de obtenção de acroleína.	9
Figura 27. Amostra 1,2 e 3 antes da filtração, respectivamente.	12
Figura 28. Amostra 1,2 e 3 após filtração, respectivamente.	12

Figura 29. Amostra 1, 2 e 3 massa reacional final.	15
Figura 30. Comparação dos rendimentos da acroleína obtida a partir do glicerol-catalisador em função: (a) do tempo e (b) da temperatura.....	17
Figura 31. Comparação dos pH: (a) das amostras antes da conversão termoquímica da acroleína e (b) da acroleína.....	19
Figura 32. Espectro de ¹ H RMN: (a) óleo de soja e (b) biodiesel.	20
Figura 33. Espectro de ¹ H RMN: (c) glicerol e (d) acroleína.....	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do metanol.....	20
Tabela 2. Propriedades Físico-químicas do Glicerol.....	20
Tabela 3. Propriedades Físico-químicas do biodiesel.	21
Tabela 4. Propriedades Físico-químicas da Acroleína.	22
Tabela 5. Condições de operação e condições químicas para a reação de transesterificação. .	24
Tabela 6. Condições de operação das reações de transformação de glicerol para acroleína encontradas na literatura.	27
Tabela 7. Metodologia de conversão do glicerol encontrada na literatura.	27
Tabela 8. Conversão do glicerol, rendimento e seletividade da acroleína utilizando diferentes catalisadores na reação de desidratação.....	28
Tabela 9. Seletividade dos subprodutos da reação de conversão do glicerol em acroleína usando diferentes catalisadores.	29
Tabela 10. Quantificação de carbono depositado sobre os catalisadores.	30
Tabela 11. Propriedades Físico-químicas do óleo de soja encontrado na literatura.....	2
Tabela 12. Variáveis encontradas na literatura no processo de transesterificação em meio ácido.	5
Tabela 13. Variáveis encontradas na literatura no processo de desidratação do glicerol a acroleína em meio ácido.	5
Tabela 14. Balanço geral do processo para amostra 1.....	13
Tabela 15. Balanço geral do processo para amostra 2.....	13
Tabela 16. Balanço geral do processo para amostra 3.....	14
Tabela 17. Resultado rendimento biodiesel e glicerol.....	14
Tabela 18. Balanço geral do processo para amostra 1.....	15
Tabela 19. Balanço geral do processo para amostra 2.....	16
Tabela 20. Balanço geral do processo para amostra 3.....	16
Tabela 21. Resultado seletividade acroleína e conversão da reação.	16
Tabela 22. Condições químicas e de operação da reação de desidratação do glicerol.....	17

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	MOTIVAÇÃO.....	1
1.2.	JUSTIFICATIVA.....	2
1.3.	OBJETIVOS.....	2
1.3.1.	Objetivo Geral.....	2
1.3.2.	Objetivos Específicos.....	2
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1.	BIOCOMBUSTÍVEL.....	4
2.1.1.	Biodiesel.....	5
2.2.	GLICEROL.....	9
2.3.	TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	14
2.4.	DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL A ACROLEÍNA.....	15
2.4.1.	Esquema reacional da Desidratação do glicerol.....	15
2.5.	CINÉTICA QUÍMICA.....	18
2.6.	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS.....	19
2.7.	CATALISADORES SUPERÁCIDOS.....	22
2.8.	CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	24
2.8.1.	Condições de operação e condições químicas.....	24
2.9.	CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA.....	26
2.9.1.	Condições de operação.....	26
2.9.2.	Condições Química.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	1
3.1.	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS.....	1
3.2.	REAGENTES.....	1
3.3.	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE SOJA.....	2
3.4.	SELEÇÃO DO CATALISADOR A NÍVEL MOLECULAR.....	2
3.4.1.	Preparação do catalisador molecular selecionado.....	3
3.5.	VARIÁVEIS DO PROCESSO.....	4
3.6.	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	5
3.7.	REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL.....	8
3.8.	FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA.....	9
3.8.1.	Balanços gerais de massa.....	9
3.9.	TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO - ¹ H RMN.....	10
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	12
4.1.	ANÁLISE DO CATALISADOR ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	12
4.2.	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	12
4.1.1.	Balanço de massa.....	13
4.2.	REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL.....	14
4.2.1.	Balanço de massa.....	15
4.2.2.	Influência da temperatura, tempo e pH na produção de acroleína.....	17
4.3.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	19
	CONCLUSÕES.....	1
	PERSPECTIVAS.....	2
	REFERÊNCIAS.....	1

1 INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

Crescem cada vez mais a demanda por petróleo, gás natural e carvão, correlacionada à população mundial. Estas matérias-primas representam a base da indústria química e são utilizadas na produção de energia. Mas o aumento do consumo gera desequilíbrio ambiental, como a liberação de CO₂ emitido pela queima destes combustíveis fósseis. Sendo este gás um dos principais causadores do aquecimento global (MATTHES, 2006).

O aumento crescente do preço do petróleo bem como a escassez prevista dos recursos fósseis forçam as empresas a voltarem para a sustentabilidade e a exploração de recursos renováveis. O desenvolvimento sustentável representa uma necessidade das gerações presentes satisfazerem suas necessidades sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem as suas próprias necessidades (ÜLGEN, 2009).

Matérias-primas renováveis atraem a atenção dos pesquisadores, como por exemplo, o biodiesel. Dentre os biocombustíveis existentes, o biodiesel tem se destacado no âmbito econômico e tecnológico, além do que apresenta características intrínsecas, como ser biodegradável, possuir baixa emissão de gases poluentes e ser proveniente de fontes renováveis (VASCONCELOS, 2014).

O biodiesel é um produto da reação de transesterificação de óleos vegetais combinado com álcoois primários. Sua utilização é vantajosa, pois por ser advinda de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal substitui o uso dos combustíveis fósseis em motores de ciclo Diesel. Além disso, é uma fonte estratégica economicamente e ambientalmente por ter um elevado conteúdo energético (GARCIA, 2006).

Durante a produção de biodiesel, glicerol é produzido em excesso como um subproduto. Para cada 100 Kg de biodiesel, 10 Kg de glicerol é gerado. Neste contexto, o aproveitamento do glicerol para produzir acroleína apresenta uma alternativa sustentável para a tecnologia atual de produção de acroleína derivados de petróleo (GUNSTONE, 2004).

A acroleína pode ser utilizada para a produção de uma variedade valiosa de produtos e intermediários. Como por exemplo, na produção de ácido acrílico e usada também na produção de metionina (MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009). A metionina é um aminoácido empregado na indústria veterinária, para acelerar o crescimento do animal (CAMPOS, 2011).

A produção de acroleína a partir de glicerol é conhecida desde 1918 (SABATIER,

1918). Métodos consagrados obtém acroleína a partir de fontes fósseis, pela oxidação em fase gasosa do propileno e chega a obter 85% de seletividade para a acroleína sob conversão de 95% de propileno (KATRYNIOK et al, 2009).

Entretanto para chegar nestes resultados é importante entender sobre catálise. Catálise se refere ao aumento da velocidade de uma reação e segundo VÉDRINE (2012), catalisador é uma substância que não influencia a composição de equilíbrio termodinâmico quando a reação é finalizada e tem um caráter puramente cinético.

Porém, a acroleína derivada a partir de fontes fósseis, além de ser dependente das variações do preço do petróleo, contribui com a emissão de gases tóxicos à atmosfera (MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009).

1.2. JUSTIFICATIVA

A reação de desidratação do glicerol para produzir acroleína pode oferecer uma rota sustentável para utilizar os recursos crescentes de glicerol (GUNSTONE, 2004).

A reação é conduzida na presença de um catalisador eficiente adequado e existem várias opções de catalisadores. Entretanto, estas reações podem ser conduzidas na ausência de catalisadores, porém o tempo e o custo energético envolvidos as tornam inviáveis (OTERA e NISHIKIDO, 2010).

A natureza dos sítios ácidos e o grande potencial dos catalisadores sólidos superácidos os tornaram economicamente viáveis e atrativos para a catálise heterogênea. Estes sólidos superácidos utilizados como catalisadores são pouco explorados, mas são os mais promissores e importantes para a indústria química e petroquímica (VIEIRA, 2014). Por ser a seleção do catalisador um dos fatores de maior influência na reação de desidratação do glicerol é interessante descobrir qual tem o maior potencial para a produção de acroleína.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo Geral

Determinar experimentalmente a obtenção da acroleína a partir da cadeia do óleo vegetal utilizando o Al_2O_3 como catalisador superácido.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Selecionar as variáveis do processo da preparação do catalisador e da obtenção de acroleína;

- Preparar o catalisador óxido metálico (Al_2O_3) em meio superácido;
- Utilizar o catalisador preparado para a obtenção de acroleína a partir da cadeia do óleo vegetal;
- Avaliar e quantificar os balanços extraídos da obtenção experimental de acroleína;
- Caracterizar através da técnica analítica ^1H RMN, glicerol, biodiesel e acroleína;

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo tem como finalidade fornecer a contextualização do estado da arte de produção da acroleína, a partir da abordagem sucinta dos reagentes e produtos apresentados na reação de desidratação do glicerol a acroleína. A elaboração desse capítulo ainda permite ter uma visão mais global do trabalho desenvolvido.

2.1. BIOCOMBUSTÍVEL

A crescente demanda de produtos gerados a partir da biomassa requer a constante inovação de tecnologias mais eficientes. Os subprodutos dos biocombustíveis são uma das opções de substituir os produtos derivados de origem fóssil. Eis aí uma alternativa viável para contribuir com o meio ambiente, pois a queima de combustíveis fósseis gera gases poluentes que intensificam o efeito estufa (MOTA e PESTANA, 2011).

Desde o século passado o homem vem inovando nos produtos derivados do petróleo, e assim aumentando a dependência desse combustível fóssil. Porém, enquanto aumenta a exploração das reservas de petróleo aumenta – se também a preocupação com o desenvolvimento sustentável. Toda preocupação se deve às crescentes emissões de dióxido de carbono, tendo como consequência o aquecimento da atmosfera e intensificação do efeito estufa, tema muito discutido por ambientalistas nos últimos tempos (MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009).

Os países em desenvolvimento, que demandam cada vez mais de combustível, estão em busca de fontes de energia limpa e renovável. As novas fontes de energia renováveis atraem cada vez mais a atenção de pesquisadores e ambientalistas pelo fato de emitirem menores quantidades de gases poluentes e ainda os gases emitidos serem absorvidos pelas próprias plantas cultivadas para a produção da biomassa renovável - os biocombustíveis (PESTANA e MOTA, 2009).

Os biocombustíveis estão sendo uma das alternativas de substituir os combustíveis de origem fóssil como petróleo, gás natural e carvão, por fontes de origem vegetal. Estes são vistos como uma alternativa viável, por ser uma fonte de energia renovável, além da biomassa ser um insumo interessante, pois tem um elevado conteúdo energético (GARCIA, 2006). Os biocombustíveis contribuem para o ciclo do carbono, pois como citado no parágrafo acima, o balanço de massa de CO₂ é nulo (KNOTHE et al., 2006).

Em relação ao meio ambiente local, os biocombustíveis também apresentam vantagens, pois não possui enxofre em sua composição, logo sua queima não emite gases

sulfurosos, como SO_2 e SO_3 , principais responsáveis pela chuva ácida. Para a economia a vantagem está no aumento na construção de novas unidades de produção e da geração de novos empregos, benefícios para os agricultores, bem como para a balança comercial do país (KNOTHE et al.,2006).

Os biocombustíveis podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, extraído da cana-de-açúcar e o biodiesel, obtido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2013).

A Figura (1) mostra a evolução dos biocombustíveis no Brasil.

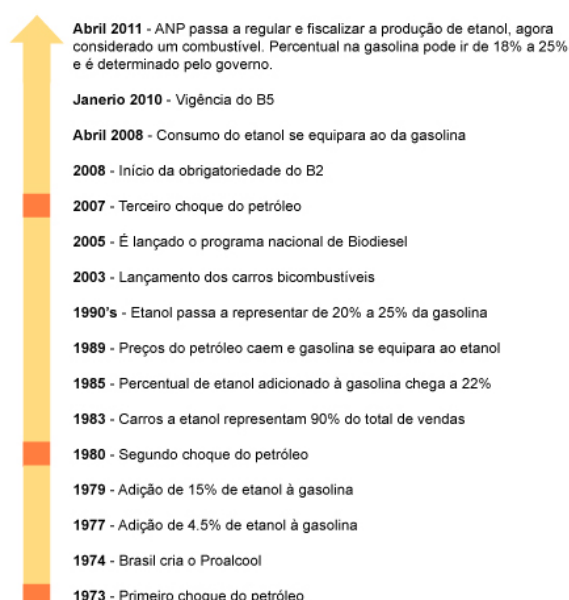


Figura 1. Evolução dos biocombustíveis no Brasil.

Fonte. ANP, 2013

Do total da energia consumida no Brasil cerca de 45% vêm de fontes renováveis, bem como cerca de 18% dos combustíveis. Equiparando ao resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes de combustíveis fósseis. O Brasil sai na frente de outros países quando o assunto é biocombustível, produzindo em 2013, 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros, liderando o ranking no uso e produção de biodiesel, alternativa estratégica ao petróleo (ANP,2013).

2.1.1. Biodiesel

O uso do biodiesel começou com o inventor do motor à combustão interna, Rudolph Diesel, ao fim do século XIX, que utilizou petróleo cru e óleo de amendoim em seus

experimentos. Ao longo dos anos, buscou - se maior eficiência e menor custo tanto para o motor quanto para o combustível, chegando, atualmente, ao esgotamento do uso do petróleo cru ou óleos vegetais *in natura* diretamente. Recentemente, o principal meio de obtenção do biodiesel é a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de baixa massa molar, como pode ser visto abaixo (MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009).



Figura 2. Reação de transesterificação.

R', R'', R''' = Cadeia carbônica do ácido graxo

R = Grupo alquil do álcool

A Figura (3) abaixo ilustra o perfil brasileiro das matérias – primas utilizadas para a produção de biodiesel, em janeiro de 2015.

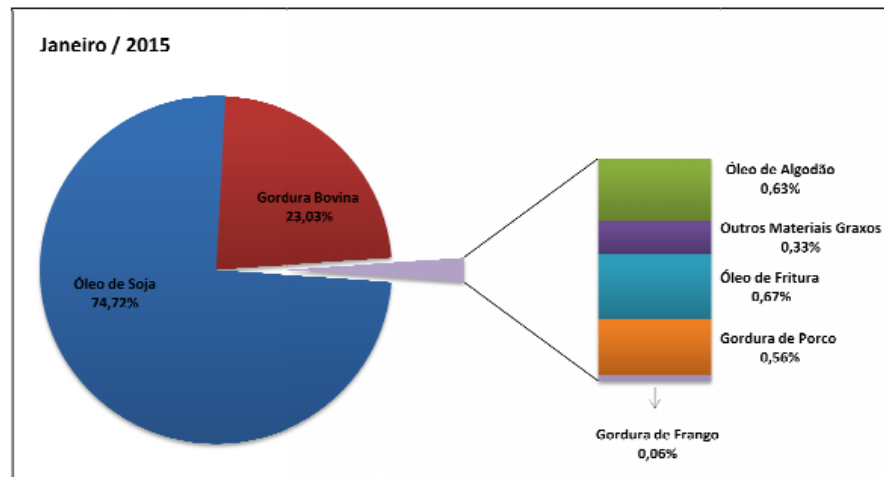


Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Fonte. ANP, 2015

Define-se catálise homogênea como a presença de uma única fase entre catalisadores e reagentes, ou catálise heterogênea em que os catalisadores estão presentes em fase diferente daquela dos reagentes (FIGUEIREDO et al, 2007). O uso de catalisadores homogêneos em reações de transesterificação envolve um número maior de etapas na produção do biodiesel, elevando os custos e a produção de resíduos provenientes da purificação do produto e

recuperação da glicerina, além de corrosão e formação de rejeitos.

Catalisadores heterogêneos representam uma boa alternativa para contornar esses problemas, que facilitam a separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados, além de viabilizar a produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo (GARCIA, 2006).

A junção da acidez dos catalisadores heterogêneos e de uma adequada estrutura superficial, tamanho e volume de poros, tem como resultado a melhora da atividade catalítica e a seletividade destes catalisadores em diversas reações de compostos orgânicos. A reação de transesterificação pode ser realizada por catálise ácida ou básica, porém os catalisadores alcalinos, em catálise homogênea, apresentam mais agilidade no processo que catalisadores ácidos (GARCIA, 2006). É interessante notar na natureza dos sítios ácidos que a partir da aplicação que se deseja é possível modificar as propriedades químicas desses materiais em uma determinada direção, através de tratamentos pós-síntese (GARCIA, 2006).

O álcool mais empregado na produção de biodiesel é o metanol, pois este geralmente tem o menor custo, nos EUA ele é 50% mais barato que os outros álcoois. Porém, outros álcoois como o etanol ou o iso – propanol podem também serem empregados com qualidades superiores de biodiesel. O Brasil, por exemplo, utilizam ésteres etílicos, pois é grande a produção de bioetanol de cana - de- açúcar, preferindo então o etanol a metanol. Muitas vezes, o biodiesel originado da transesterificação metílica ganha o nome de ésteres metílicos de ácidos graxos (KNOTHE et al.,2006).

O metanol apresenta as vantagens de empregar um processo mais simples; permite a separação espontânea do glicerol; o rendimento é muito alto; e apresenta teor de umidade inferior ao do etanol. Porém, o metanol é extremamente tóxico, podendo causar cegueira e morte. Também, a transesterificação com o uso do etanol é muito trabalhosa, pois mesmo que utilize um álcool anidro, ocasiona problemas na separação do glicerol do meio reacional fixo (GARCIA, 2006).

O crescimento da indústria do biodiesel dependerá da conscientização da sociedade para o uso de biodiesel e do impacto com que estas atingirem o mercado (GARCIA, 2006). É notável o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, justificada pela crescente elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel. Desde 1º de novembro de 2014 o CNPE- Conselho Nacional de Política Energética estabeleceu o aumento percentual obrigatório de 5% para 7% de mistura de biodiesel ao óleo diesel, sujeito à fiscalização pela ANP (ANP,2013).

O sucesso desse Programa pode ser quantificado pelos dados do gráfico abaixo, oferecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, na qual comprova o aumento da demanda e produção de biodiesel.

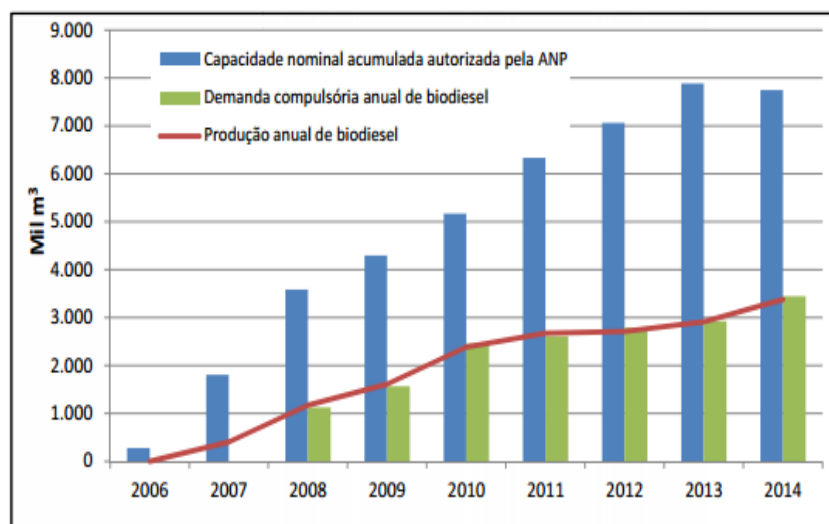


Figura 4. Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.

Fonte. ANP, 2015

Estudos do *National Biodiesel Board*, associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos, demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado e 67% menos hidrocarbonetos, quando comparado ao diesel de petróleo (ANP, 2013).

Atualmente existem 59 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, o que significa uma capacidade total autorizada de 21.506,51 m³ /dia. Com a finalização das obras das novas plantas de biodiesel autorizadas, o aumento da capacidade total de produção de biodiesel será de 5% na capacidade atual, aumentando a produção em 1.025 m³ /dia (ANP, 2015).

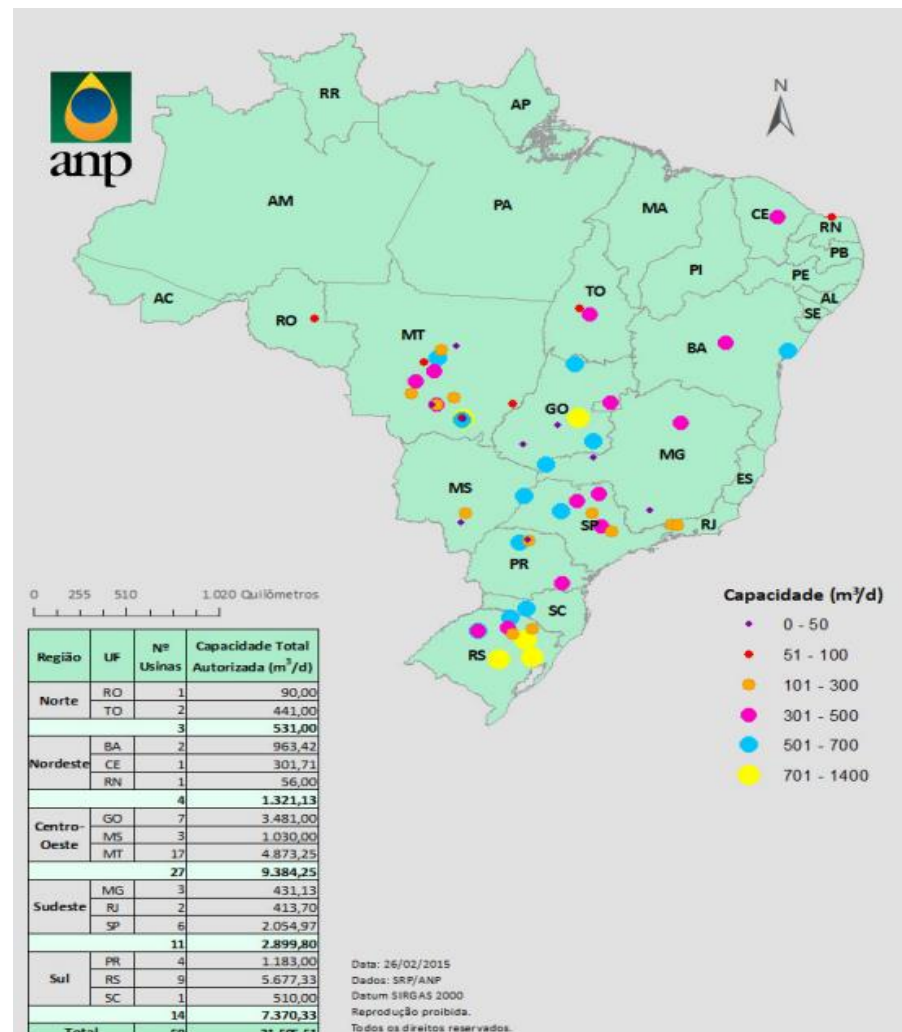


Figura 5. Mapa das plantas de biodiesel autorizadas por capacidade de produção.

Fonte. ANP, 2015

O Brasil apesar de ser um dos pioneiros no uso de combustíveis alternativos, ainda é deficiente quanto às utilizações comerciais para os coprodutos do biodiesel, como é o caso da glicerina.

2.2. GLICEROL

Além do biodiesel, o glicerol é também um dos subprodutos gerados a partir da reação de transesterificação (SHAHID et al., 2011). Apesar deste estar presente em quase toda a indústria química é necessário incrementar as pesquisas voltadas a sua conversão derivado de fontes naturais (MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009). O Brasil é um dos pioneiros no uso de combustíveis alternativos, mas ainda há uma deficiência quanto às utilizações comerciais para os coprodutos do biodiesel, como é o caso da glicerina. É consenso, portanto, na comunidade científica e nas indústrias do setor que buscar soluções para o consumo extra de

glicerol, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011).

O glicerol seguiu da descoberta de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva, em 1779. Scheele, responsável pela mistura, o batizou de “o doce princípio das gorduras”. Ele ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, isolados nos óleos graxos animais e vegetais, quando saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de fabricação de sabões. O nome específico químico para o glicerol é 1,2,3 – otriol, que é diferente da glicerina, pois esta contém 95% de glicerol, produtos comercialmente purificados. Outra diferença está em suas características, como odor, impurezas e cor (MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009).

O glicerol está presente em quase toda a indústria (Fig. 6). As aplicações mais usuais da glicerina estão nos setores industriais de cosméticos/saboarias/ fármacos, revenda, ésteres, poliglicerina, representando nesta ordem, 28%, 14%, 13% e 12%, respectivamente (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011).

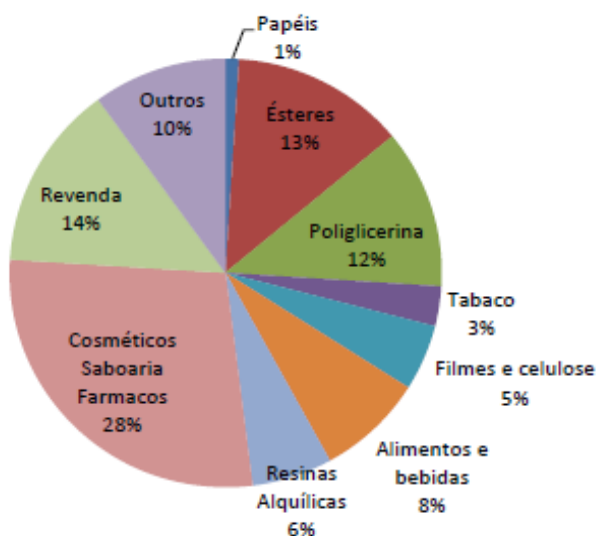


Figura 6. Distribuição dos usos da glicerina purificada.

Fonte. MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009

O glicerol tem importância também para manter a umidade no processo de fabricação do tabaco, que ajuda na prevenção do ressecamento deste produto. Novas aplicações do glicerol estão sendo estudadas, como por exemplo, substrato para fermentações bacterianas, visando seu emprego para obtenção de produtos de alto valor agregado como polímeros biodegradáveis, raminolípídeos, biosurfactantes, dentre outros (ARRUDA, RODRIGUES e

FELIPE,2007).

Em todo o mundo a produção do glicerol era proveniente da indústria do sabão e também a partir de fontes fósseis, como a cloração do propeno, a temperatura elevada, para produzir o cloreto de alila, seguida de adição de ácido hipocloroso e tratamento em meio básico, fornecendo o glicerol como produto, representando atualmente 25% da capacidade de produção dos EUA e 12,5% da capacidade de produção mundial (MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009).

Em função do aumento da produção de biodiesel, essas rotas caíram em desuso e atualmente a maior parte da glicerina produzida é proveniente do biodiesel (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011).

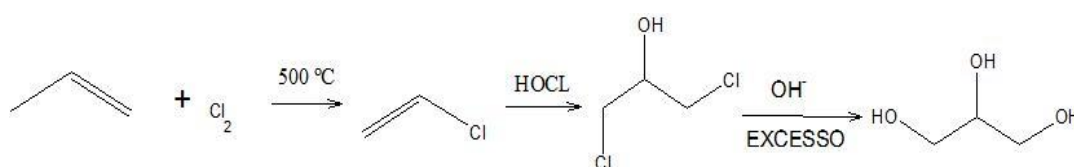


Figura 7. Rota industrial de produção de glicerol pela síntese do propeno.

Fonte. MOTA, SILVA, GONÇALVES,2009

A cada 90m³ de biodiesel produzidos são gerados, por volta de, 10m³ de glicerol. Segundo dados do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis da ANP, em 2012, foram produzidos 274 mil m³ de glicerol a partir do biodiesel. Isso torna o biodiesel mais atrativo economicamente, pois diminui o custo final ao consumidor (ANP,2013).

A utilização da glicerina e sua transformação em produtos de maior valor agregado representam rotas sustentáveis para a obtenção de vários produtos, dentre as quais 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol, n-propanol, isopropanol, propeno, propano, mono, di e triacetatos de glicerol e acroleína, que podem ser utilizados como aditivo anti-congelante para combustíveis, emulsificantes na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica, produção de fibras sintéticas, produção de plásticos verdes, dentre outras utilidades (MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009).

A glicerina gerada pela produção de biodiesel apresenta em torno de 20% de impurezas, dentre as quais, álcool, água, mono, di e triglicerídeos não reagidos e sais. Tais impurezas são caracterizadas em virtude do óleo vegetal, do álcool e do catalisador utilizado (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011).

É viável que a glicerina seja utilizada em processos que não dependam de alto grau de

pureza, em função de sua produção ser dispendiosa. Ainda que a transformação da glicerina comercialmente seja pouco utilizada muitas são as possibilidades. Estudos mostram que a conversão deste reagente pode se dar pela hidrogenólise, eterificação, esterificação, oxidação, e acetalisação e desidratação, que será tratada em um capítulo a parte (MOTA e PESTANA, 2011).

Como principais produtos da hidrogenólise da glicerina temos o 1,2 propanodiol e o 1,3 propanodiol (Figura 8). O 1,2 propanodiol tem propriedades anti-congelante e pode ser utilizado para a produção de produtos farmacêuticos, alimentícios, cosméticos, detergentes e tintas, entre outros. Já o 1,3 propanodiol pode ser utilizado na produção de fibras sintéticas (MOTA e PESTANA, 2011).

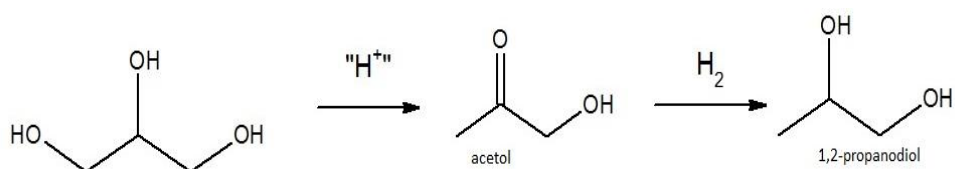


Figura 8. Esquema de reação de produção do propilenoglicol.

Fonte. MOTA e PESTANA, 2011

Em condições mais intransigentes a hidrogenólise da glicerina pode produzir n-propanol e isopropanol, além de propeno e propano. A produção de propeno a partir da glicerina pode ser visualizada pela reação química abaixo e se mostra vantajosa para a produção de plásticos verdes (MOTA e PESTANA, 2011).

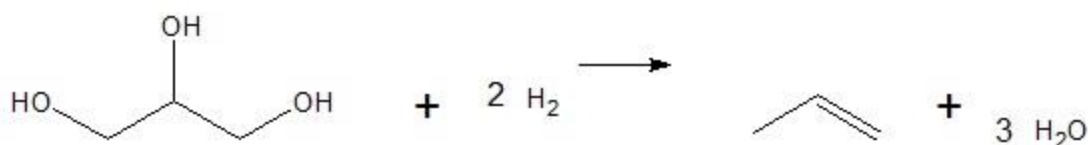


Figura 9. Hidrogenólise da glicerina: produção de propeno.

Fonte. MOTA e PESTANA, 2011

A produção de mono, di e triéteres de glicerina pode ocorrer quando um, dois ou os três grupos hidroxila da molécula de glicerina são alquilados. Outra reação favorável a produção de éteres de glicerina é com a utilização de álcoois, como metanol, etanol ou álcool benzílico (MOTA e PESTANA, 2011).

Os éteres do glicerol podem ser utilizados como aditivos para combustíveis e solventes, e várias outras aplicações em virtude da vantagem de serem produtos de menor

polaridade e viscosidade, conseqüentemente, de maior volatilidade (MOTA e PESTANA, 2011).

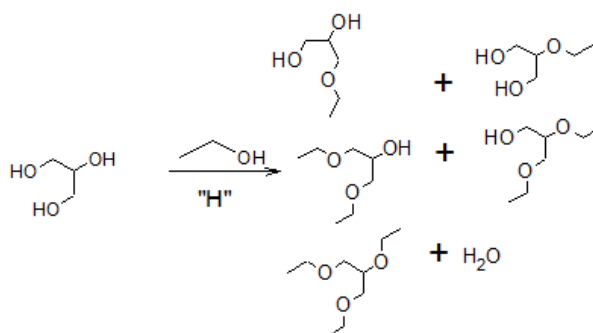


Figura 10. Reação de eterificação da glicerina com etanol.

Fonte. MOTA e PESTANA, 2011

A reação da glicerina com ácido acético, catalisada em meio ácido, tem como produtos o mono, di ou triacetatos de glicerol, também conhecidos como mono, di e triacetina. Os mono e diésteres do glicerol ocorrem naturalmente em gorduras que foram parcialmente hidrolisadas. A triacetina é usada na indústria de cosméticos e de tabaco, e nos últimos tempos tem sido considerada um poderoso aditivo para o biodiesel (MOTA e PESTANA, 2011).

Pelo esquema abaixo percebe-se que a oxidação da glicerina produz diversos compostos, como o ácido glicérico e o ácido tartrônico, através da oxidação da hidroxila terminal, o dihidroxiacetona (DHA), através da oxidação da hidroxila central e o ácido hidroxi-pirúvico ácido mesoxálico, através da oxidação de ambas as hidroxilas (MOTA e PESTANA, 2011).

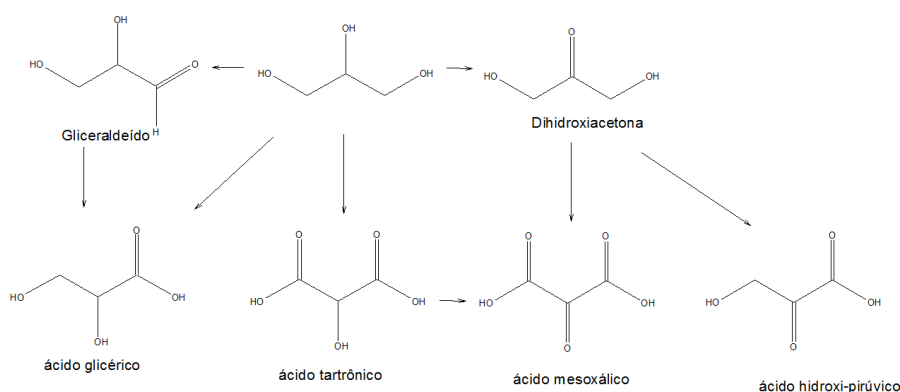


Figura 11. Produtos da oxidação do glicerol.

Fonte. MOTA e PESTANA, 2011

A produção de acetais cíclicos com anéis de 5 ou 6 membros é feita pela reação de acetalização do glicerol com aldeídos e são de suma importância para rotas de aproveitamento da glicerina excedente, e por consequente uso como aditivo no biodiesel, melhorando algumas de suas propriedades (MOTA e PESTANA, 2011).

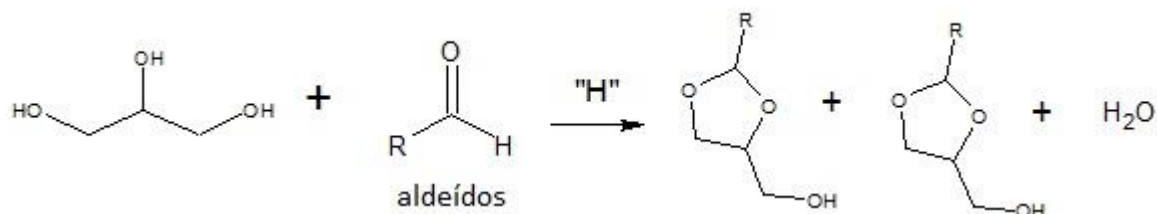


Figura 12. Reação da glicerina com aldeídos. Produção de acetais cíclicos.

Fonte. MOTA e PESTANA, 2011

2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE

A identificação de substâncias indesejáveis no processo de transesterificação é determinante para a qualidade do biodiesel para sua comercialização (KNOTHE, 2006). Os métodos analíticos cromatográficos e a espectroscopia são os mais comuns na análise do biodiesel (ANDRADE, 2011).

O método mais adequado dependerá do que o usuário necessita. Variáveis como análise de custo, qualidade e duração, são muito importantes para que seja feito a seleção final (MEHER et al., 2006).

Os parâmetros mais importantes do biodiesel, como mono ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos, glicerol, mono-, di- e triglicerídeos são frequentemente analisadas por cromatografia a gás (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Porém a CG tem sido a técnica mais empregada devido a sua alta precisão para a quantificação de compostos minoritários (ANDRADE, 2011).

Além da cromatografia gasosa, várias técnicas espectroscópicas são descritas para a análise do biodiesel: ^1H RMN, ^{13}C RMN, espectroscopia por infravermelho e a espectroscopia Raman. A análise quantitativa é baseada no fato que a área dos sinais dos hidrogênios é proporcional ao número desses átomos contidos na molécula (MIYAKE; YOKOMIZO; MATSUZAKI, 1998).

A RMN é amplamente empregada para avaliar a oxidação do biodiesel, monitoramento da reação de transesterificação de óleos/gorduras e na verificação da pureza

do biodiesel (KNOTHE, 2006; GHESTI et al., 2007). A ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) é um método vantajoso que pode fornecer tanto o teor quanto a qualidade de uma amostra desejada em curtos períodos de tempo, sem destruí-la. Além disso, os resultados são coletados, processados e armazenados diretamente em microcomputador (ANDRADE, 2011).

2.4. DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL A ACROLEÍNA

A desidratação é uma reação de eliminação de moléculas de água de um determinado composto orgânico. A desidratação do glicerol tem como produto principal a acroleína, cuja reação normalmente acontece sobre catalisadores ácidos e temperatura até 400°C . O catalisador empregado pode ser homogêneo ou heterogêneo, em fase líquida ou gasosa (PESTANA e MOTA, 2009).

2.4.1. Esquema reacional da Desidratação do glicerol

Compreender o que é uma reação e por que ela ocorre é muito importante para o entendimento das etapas das reações químicas. Esquema reacional é uma transformação que envolve ganhos e perdas de energia, na qual ligações vão sendo quebradas e formadas ao mesmo tempo ou não (estado de transição). Para que a reação química aconteça deve ocorrer colisão orientada entre as moléculas e liberação de energia suficiente ou energia de ativação (SOLOMONS et al., 2009).

O esquema reacional da desidratação de glicerina foi descrita por eventos que ocorrem em nível molecular à medida que há conversão do glicerol em produtos (Fig. 13).

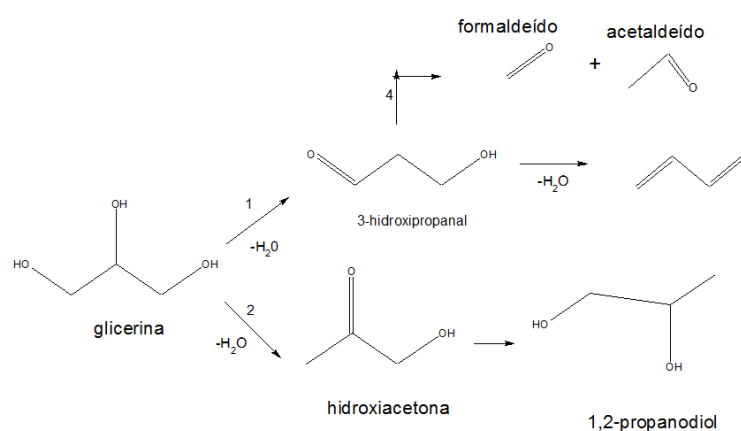


Figura 13. Esquema reacional.

Fonte. Adaptado de CHAI et al., 2007

CHAI et al., (2007) descreve que a desidratação da glicerina se dá por 2 etapas de desidratação e produz dois intermediários enol: a 1-hidróxiacetona e o 3-hidróxiopropanal, porém obtém um produto mais estável e uma maior seletividade para acroleína se comparada com a hidróxiacetona.

Para a obtenção do produto principal, acroleína, várias etapas foram percorridas, em que pôde ser identificados as espécies químicas tratadas como intermediárias, que influenciaram cada etapa do processo (SOLOMONS et al., 2009). A molécula de glicerol por ser um triol é iniciada por duas rotas distintas: pela desidratação da hidroxila (OH) central ou pela desidratação da hidroxila primária.

Pela primeira rota, a reação obedeceu a regra de Zaitsev (1875): as Reações de Eliminação ocorrem para formar produtos mais estáveis, ou seja, os alcenos mais substituídos. A regra está relacionada à estabilidade relativa dos carbocátions, na qual carbocátions terciários são os mais estáveis, enquanto o cátion metila é o menos estável. A ordem geral é como segue a seguir:

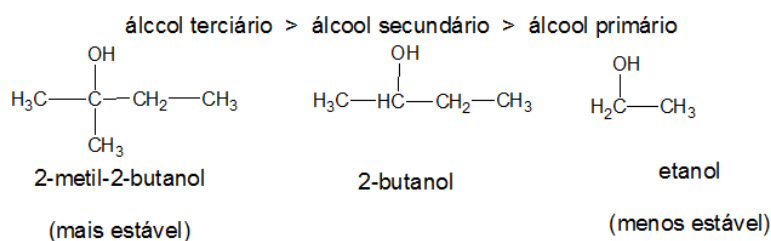


Figura 14. Ordem de desidratação dos alcoóis segundo a regra de Zaitsev (1875).

Fonte. SOLOMONS et al., 2009.

Como podem ser observados na Figura (14), os alcoóis primários são instáveis e por isso não são facilmente desidratados, requerendo uma maior energia livre de ativação para que a desidratação ocorra. Sendo assim, a rota para obtenção de acroleína, deu – se inicialmente pela desidratação da hidroxila central (SOLOMONS et al., 2009). Para a obtenção de acroleína é necessário ocorrer duas desidratações, sendo: Desidratação Catalisada por ácido de Álcool secundário e Desidratação Catalisada por ácido de Álcool Primário.

A característica considerada importante na reação de desidratação catalisada por ácido de álcool secundário é que a temperatura e a concentração do ácido necessárias para que a reação aconteça são dependentes do substrato do álcool. Essa dependência traz uma definição muito importante para a reação: reação unimolecular ou de primeira ordem, representada pelo símbolo E1 (SOLOMONS et al., 2009).

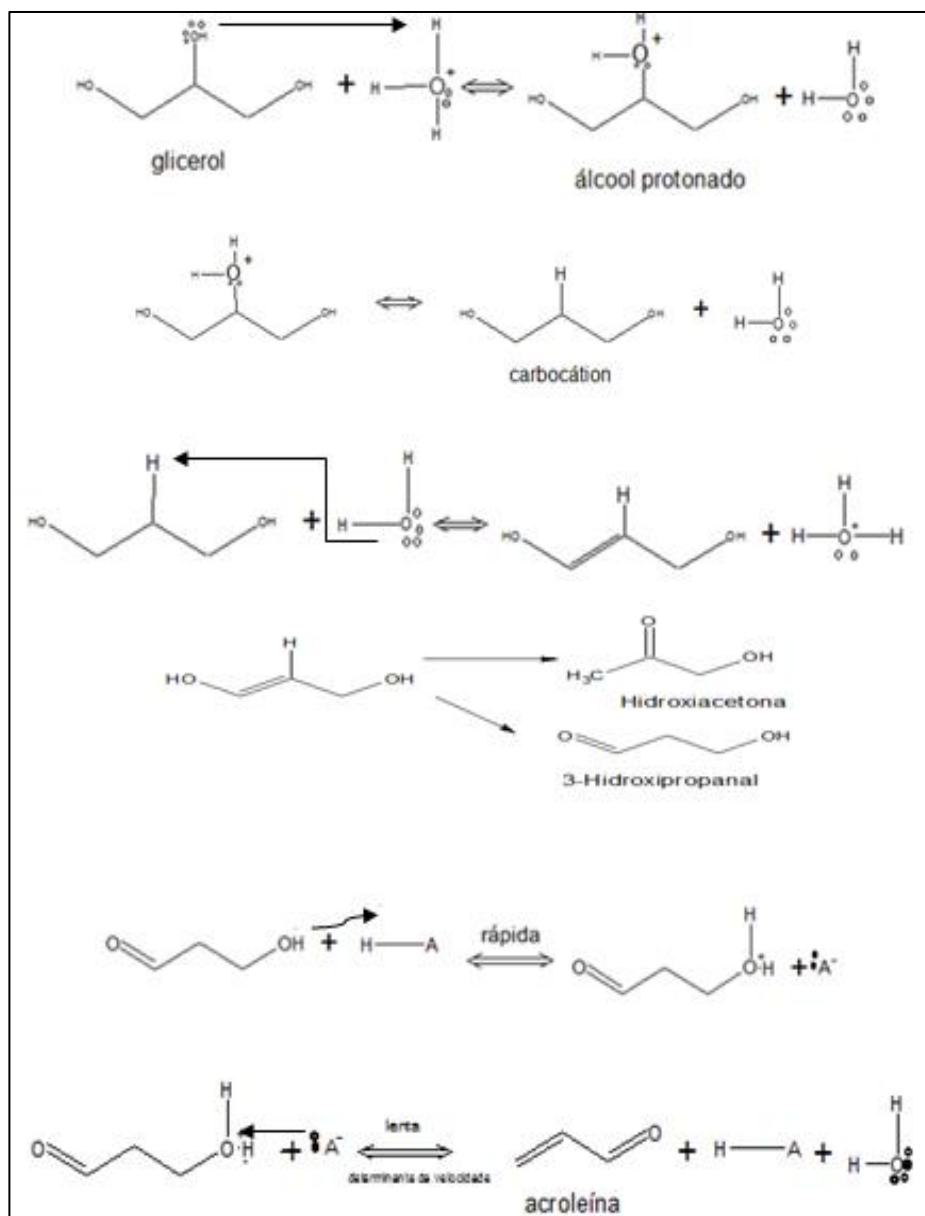


Figura 15. Esquema reacional.

Fonte. Adaptado de TSUKUDA et al., 2006

Na Figura (15) observa-se que um próton é transferido rapidamente para um par de elétrons não compartilhados do glicerol. Essa é caracterizada como uma reação ácido – base, sendo usados ácidos de Bronsted - Lowry – doadores de prótons. A presença de uma carga positiva no oxigênio do álcool protonado enfraquece todas as ligações do oxigênio, inclusive a C – O. Assim, na etapa 2 a ligação C – O se quebra heteroliticamente e libera uma molécula de água (SOLOMONS et al., 2009).

Pode ser visto acima que junto com a molécula de água também foi liberada os elétrons ligantes formando um carbocátion secundário, altamente reativo, por ter somente 6

elétrons no seu nível de valência (SOLOMONS et al., 2009).

Na etapa 3 tem – se também uma reação ácido – base, onde é transferido um próton do carbocátion para a água e o par de elétrons deixados para trás torna – se a segunda ligação da ligação dupla do alceno (SOLOMONS et al., 2009).

A reação da segunda desidratação do álcool primário apresentou as seguintes características importantes (SOLOMONS et al., 2009): o esqueleto de carbono sofreu um tautomerismo (rearranjo do esqueleto de carbono). A desidratação prossegue através de um mecanismo E2, por que pelo mecanismo E1 o carbocátion primário sofre uma reação de desidratação instável.

Continuando agora o esquema reacional para a hidroxila primária, tem – se as seguintes etapas: Através de um rápido tautomerismo são produzidos dois intermediários enol - 3-hidróxiopropanal e 1-hidróxiacetona (SOLOMONS et al., 2009).

Na sequência, o 3-hidróxiopropanal sofre protonação pela sua hidroxila primária recebendo um próton do ácido em uma etapa rápida, exatamente como na etapa 1 (SOLOMONS et al., 2009).

A última etapa envolve a remoção de um hidrogênio pela base de Lewis, formando simultaneamente a ligação dupla e a saída do grupo hidroxila protonado (água), obtendo – se então a acroleína (SOLOMONS et al., 2009).

Contudo, o 3-hidróxiopropanal também pode sofrer o ataque no oxigênio da carbonila, quebrando a molécula (craqueamento), gerando formaldeído e acetaldeído. Segue –se uma hidrogenação ou decomposição do formaldeído resultando na formação de metanol ou de CO e H₂. A hidróxiacetona, gerado pela desidratação da hidroxila primária do glicerol, sofre uma hidrogenação da parte do grupo da carbonila, produzindo 1,2 propanodiol (PESTANA e MOTA, 2009).

2.5. CINÉTICA QUÍMICA

SOLOMONS et al., (2009) estudou o comportamento termoquímico da reação química de desidratação do glicerol e concluiu que a variação de energia livre é positiva, pois há quebra das ligações covalentes.

Pelo gráfico abaixo observa-se que como os produtos tem uma maior energia livre que os reagentes (ΔG^0), a energia livre de ativação será ainda maior, e isso explica o porquê de um aumento de temperatura aumentar a velocidade das reações químicas (SOLOMONS et al., 2009).

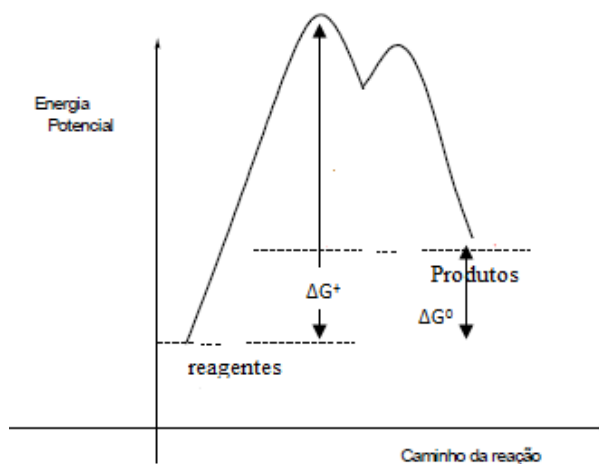


Figura 16. Energia potencial envolvida na reação.

Fonte. Elaboração própria

O gráfico tem duas curvas (como se fossem “duas reações”) em função da formação de um intermediário carbocátion altamente reativo na segunda etapa da reação de desidratação (SOLOMONS et al., 2009).

Essa etapa é determinante da velocidade (reatividade) da reação e é altamente endergônica. Em um primeiro momento é caracterizado uma etapa lenta, pois há uma maior barreira de energia a ser vencida, levando à quebra da ligação C – O. Há essa quebra, pois uma carga positiva na molécula de oxigênio do álcool protonado enfraquece todas as ligações do oxigênio (SOLOMONS et al., 2009).

No trabalho deste autor concluiu-se que o uso de catalisadores, assim como a temperatura, foi um fator contribuinte para o aumento da velocidade e diminuição do tempo da reação. Os catalisadores criaram um caminho alternativo para a ocorrência das reações químicas, em que este caminho teve uma menor energia de ativação do que o anterior. Sem o uso dos catalisadores a reação seria extremamente lenta e requeria muito tempo para alcançar o equilíbrio em condições típicas da reação (SOLOMONS et al., 2009).

2.6. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS

O metanol (CH_3OH) é um líquido incolor, volátil, com um odor suave a temperatura ambiente. É miscível em água, éter e álcool (Pereira et al., 1998). A Tabela (1) mostra algumas das propriedades físico-químicas do metanol.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do metanol.

Propriedades físico-químicas	Valor
Massa molar (g/mol)	32,04
Densidade (a 20/20 °C máx.)	0,7932
Temperatura de ebulição (°C)	64,5
Temperatura de fusão (°C)	-97,5 °C
Calor de Fusão (cal/g)	0,76
Ponto de Congelamento (°C)	- 97,8
Temperatura crítica (°C)	240,0
Pressão crítica (atm)	78,7

FONTE. Modificado de Pereira et al., 1998.

O glicerol na sua forma pura e anidra tem uma densidade específica de 1,261 g/ml, ponto de fusão de 18,2 °C e ponto de ebulição de 290 °C à pressão atmosférica. A Tabela abaixo apresenta as propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 2. Propriedades Físico-químicas do Glicerol.

Propriedades	Valores
Peso Molecular	92,09
Densidade (100% pureza a 25°C)	1,261 g/mL
Ponto de Ebulição	290°C
Ponto de Fusão	18°C
Tensão superficial (20°C)	63,4 mN/m
Calor específico (99,96% de pureza, 26°C)	2,435 J/g
Calor de evaporação (55°C)	88,12 J/mol
Calor de Dissolução	5,8 J/mol
Calor de evaporação	667,8 J/mol
Viscosidade (20°C)	939 cps

FONTE. PERRY, GREEN e MALONEY, 1997

As propriedades físico-químicas do biodiesel são dependentes da metodologia pela qual foi produzido e pela qualidade da matéria-prima a ser empregada (GARCIA, 2006). A concentração dos ácidos graxos no óleo de soja é quem diferenciará as propriedades do biodiesel. A Tabela abaixo resume algumas destas propriedades.

Tabela 3. Propriedades Físico-químicas do biodiesel.

Ácidos graxos	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Número de Cetanos
palmítico C16:0	273,16	30,5	-	74,5
esteárico C18:0	301,54	39	442	86,9
Oleico C18:1	299,54	-20	218	55-59
Linoleico C18:2	297,54	-35	230	38,2-42,2
Linolênico C18:3	295,54	-	230	-
Outros	-	-	-	-

Massa molar média do biodiesel metílico do óleo de soja (g/mol) = 292,26

Densidade do biodiesel de soja metílico (25 °C)(g/cm³)=0,87327

Viscosidade Cinemática (20 °C) (mm²/s)= 5,533

FONTE. Modificado de KNOTHE et al., 2006; GARCIA, 2006; CAVALCANTE, 2010.

Propenal e aldeído acrílico são os nomes quimicamente referidos à acroleína. É um aldeído insaturado e inflamável encontrado na forma líquida de coloração transparente ou amarelado com odor forte. A acroleína ainda é tóxica e com grande facilidade de polimerizar-se. Devido sua estrutura que contém duas funcionalidades reativas (individualmente ou conjuntas) este composto possui alta reatividade (CAMPOS, 2011).

A síntese do ácido acrílico é a principal aplicação da acroleína, processo esse que ainda não possui planta instalada no Brasil. Em 2011, a produção mundial de ácido acrílico era superior a 3 milhões de toneladas/ano. Este pode ser utilizado na produção de polímeros super absorventes (SAP), para uso em fraldas descartáveis, tintas adesivos, objetos decorativos.

A acroleína também é usada na produção de metionina, que representa o segundo maior consumidor de acroleína. A capacidade de produção mundial de metionina chega a 500 mil toneladas/ano (KATRYNIOK et al,2010).

A Tabela (4) resume as principais propriedades físico-químicas da acroleína.

Tabela 4. Propriedades Físico-químicas da Acroleína.

Propriedades	Informações
Peso Molecular	56,06
Densidade (a 20°C)	0,84 g/mL
Cor	Incolor ou Amarelada
Ponto de Ebulição	52,6°C
Estado Físico	Líquido
Ponto de Fusão	-87,7°C

Fonte. GOMES et al., 2002

2.7. CATALISADORES SUPERÁCIDOS

De acordo com CHAI et al., (2007) os catalisadores podem ser divididos em três grupos determinados qualitativamente pela força dos sítios ácidos utilizando indicadores de Hammett: Meio ácidos e catalisadores pouco ácidos: $-3 < H_o < +6,8$; catalisadores superácidos: $-8,2 < H_o < -3$; catalisadores ácidos: $H_o < -8,2$.

Na indústria de refino do petróleo, petroquímica e química fina destacam-se os catalisadores ácidos. O HF, H₂SO₄ e H₃PO₄ foram os primeiros catalisadores ácidos usados pelo homem, porém em forma líquida ou suportada. A partir da década de 1960, foram pesquisados novos catalisadores ácidos, agora como sólidos. Sólidos ácidos são denominados como catalisador a partir do momento que ele apresenta estabilidade nas condições de operação, elevada área superficial específica e alta atividade e seletividade, consequência da presença de diferentes tipos de sítios ácidos (FIGUEIREDO et al, 2007).

Não existe somente um tipo de sítio ácido nestes sólidos, mas sim uma vasta distribuição de força ácida. Isso é explicado pelo fato da não homogeneidade na composição, como também da existência de defeitos estruturais e diferentes topologias para a localização dos sítios. A força dos sítios ácidos é quem predomina dentre as características sobre a atividade catalítica destes sólidos, tendo por menos influência a quantidade e a natureza dos sítios ácidos (BRUNNER, 1997).

Existem duas classificações para os sítios ácidos presentes na superfície dos catalisadores heterogêneos: sítios ácidos de Bronsted e sítios ácidos de Lewis (BRUNNER, 1997). Os centros de Bronsted (também chamados protônicos) são espécie química capaz de doar cátion hidrogênio (próton, H⁺) para uma base e os centros de Lewis são espécies ácidas receptoras de um par de elétrons. Craqueamento ou hidrocrackeamento de hidrocarbonetos

são exemplos de mecanismos da indústria de refino de petróleo que envolvem a acidez de Bronsted (FIGUEIREDO et al, 2007).

A superacidez foi citada pela primeira vez na literatura, em 1927, por Connat e Hall, que significa a capacidade de protonação de bases orgânicas fracas, aldeídos e cetonas, com uma mistura dos ácidos sulfúrico, perclórico e acético. Há uma formação de sítios catalíticos superácidos nos óxidos metálicos, quando sulfatados, que por sua vez tem sua atividade catalítica aumentada (LIU et al., 2008).

A aplicação desses sólidos superácidos são em reações de isomeração, craqueamento, alquilação, acilação e esterificação, dentre outras. Estes sólidos estão atraindo a atenção cada vez mais para a pesquisa em torno de novas formas de sua preparação. Grande interesse se justifica pela elevada atividade catalítica, que é devido à presença do grupo sulfato na matriz inorgânica do óxido (LIU et al., 2008).

A superacidez nos óxidos metálicos é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Bronsted que são vizinhos a sítios ácidos de Lewis os quais objetivam aumentar a acidez nesses catalisadores. A presença dos sítios ácidos de Lewis é devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons; enquanto os sítios ácidos de Bronsted estão presentes devido à presença de água (VIEIRA, 2014). A figura abaixo ilustra a superfície do óxido.

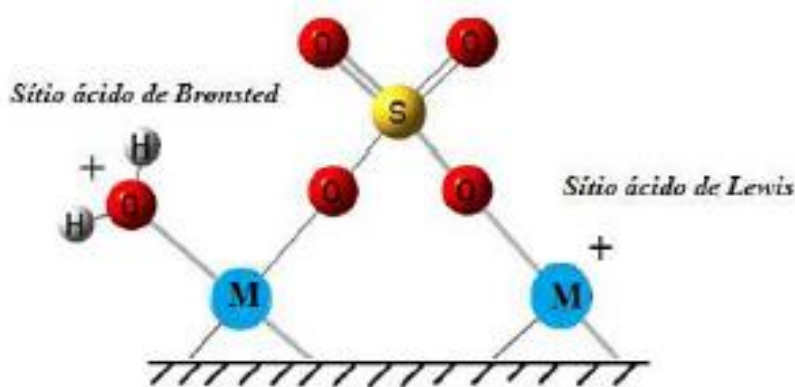


Figura 17. Superfície do óxido metálico sulfatado.

Fonte. VIEIRA, 2014

Tal como mostrado na Figura (17) a molécula de sulfato é ligada covalentemente ao centro metálico, e essa ligação quando feita pelos dois átomos de oxigênio produz dois modos de coordenação: na forma quelato ou como ponte (ALMEIDA et al., 2008). A porcentagem da molécula de sulfato, a temperatura de calcinação e o método de preparação influenciam fortemente na atividade catalítica desses materiais, além de alterar as propriedades texturais

(área superficial, volume e diâmetro de poros) e a acidez (ALAYA e RABAH, 2012).

Óxidos de zircônio, titânio, estanho e alumínio são os tipos de óxidos metálicos sulfatados mais utilizados nas reações de transesterificação e esterificação empregados como catalisadores superácidos. A grande desvantagem da utilização desses óxidos sulfatados é a sua rápida desativação, problema causado pelas sucessivas transformações das espécies de enxofre suportadas sobre a superfície do óxido em H_2SO_4 , $H_2SO_4^-$ e SO_4^{-4} pela presença de água livre presente em reações na fase aquosa, conduzindo à extinção de sítios presentes na superfície sólida (VIEIRA, 2014).

2.8. CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

2.8.1. Condições de operação e condições químicas

A Tabela (5) apresenta as condições de operação e química da reação de transesterificação e esterificação de óleos vegetais utilizando diferentes catalisadores ácidos encontrados na literatura.

Tabela 5. Condições de operação e condições químicas para a reação de transesterificação.

Catalisador	Temperatura média de reação (°C)	Tempo (h)	Razão molar metanol/óleo	Teor de catalisador	Rendimento (%)	Conversão (%)
$SO_4^{2-}/TiO_2 \cdot SiO_2^a$	200	-	9:1	3%	85	-
$ZrO_2/SO_4^{2-}^b$	60	12	40:1	0,5g	90	-
$SO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot TiO_2/La^{3+}^c$	60	5	1 ml de metanol/g de ácido graxo	5%	-	95
Al_2O_3/KNO^d	120	16	5:1	6,5%	87	-
CaO^e	65	3	12:1	8%	95	-

^aPENG et al., 2008.

^bPATEL et al., 2013

^cLI et al., 2010

^dXIE et al., 2006

^eLIU et al., 2008

PENG et al., (2008) estudaram a atividade catalítica do catalisador sólido ácido $SO_4^{2-}/TiO_2 \cdot SiO_2$ para a produção de biodiesel. Caracterizaram as propriedades texturais desse

catalisador por adsorção e dessorção de N_2 . Concluíram que é grande a área específica do catalisador facilitando o contato entre as moléculas do reagente e os sítios ativos catalíticos. O catalisador apresentou um rendimento de biodiesel acima de 85% e assim, por sua alta atividade catalítica, pode ser utilizado como catalisador.

No trabalho de PATEL et al.,(2013) a produção de biodiesel foi possível pela reação metálica de esterificação do ácido oléico, usando zircônia sulfatada. Eles analisaram diferentes parâmetros como razão molar álcool/ ácido graxo, quantidade de catalisador, temperatura de reação e tempo e concluíram que a razão molar metanol/óleo de 40:1, por 12 horas, a 60 °C, com 0,5 g de catalisador em relação à massa de ácido graxo apresentou o rendimento máximo de 90%.

LI et al., (2010) prepararam o catalisador $SO_4^{2-}/ZrO_2.TiO_2/La^{3+}$ e avaliaram a melhor quantidade de catalisador (1-6%), a quantidade de metanol (0,5-2,2 ml de metanol/ g de ácido graxo) e a temperatura (40-90 °C) na reação de esterificação. Encontraram uma conversão acima de 95% com uma quantidade de 5% de catalisador, na relação de 1 ml de metanol/g de ácido graxo, por um período de 5 horas a 60 °C.

XIE et al, (2006) em seu trabalho impregnou diferentes concentrações de KNO_3 em alumina (Al_2O_3) como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel. A reação ocorreu por 16 h a 120 °C. O melhor resultado foi de 87% em rendimento utilizando razão molar metanol:óleo de 15:1 e 6,5% de catalisador (35% de KNO_3) suportado em alumina.

LIU et al,(2008) testaram amostras de CaO na reação de metonólise de óleo de soja. Observaram que o método de preparação destes sólidos e as condições de reação empregadas influenciam na sua atividade catalítica. Eles obtiveram rendimento por volta de 95% a 65 °C por 3 horas com 8% de catalisador e razão molar metanol:óleo de 12:1. Não houve perdas significativas no rendimento ao longo de dez ciclos consecutivos de reação ao comparar o desempenho catalítico de CaO, que manteve-se constante.

Destaco neste parágrafo sobre a produção de biodiesel vindo de uma iniciativa dos alunos do projeto BIOGAMA que visa recolher o óleo usado da comunidade do Gama- DF e reciclar, tanto para produzir biodiesel quanto para produzir sabões e seus derivados. A foto abaixo revela o resultado da produção de biodiesel utilizando óleo de canola limpo e óleo de soja usado em frituras.



Figura 18. Comparação entre a produção de biodiesel de óleo de canola limpo e óleo de soja usado.

Fonte. Própria

A reação metílica de transesterificação do óleo de canola ocorreu com o uso do catalisador KOH a 60 °C por 30 minutos com um pH de 6,5. O melhor resultado em rendimento de biodiesel foi de 42 % quando se usou óleo de canola limpo. O biodiesel teve um rendimento de 19 % com o uso de óleo de soja usado.

2.9. CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA

2.9.1. Condições de operação

Foi feita a análise das diferentes condições de operação, bem como os diferentes tipos de catalisadores usados (características como força de acidez e tipo de material suportado) na reação de acroleína a partir do glicerol. Estas condições de operação serão importantes para os diferentes resultados na seletividade da acroleína e conversão do glicerol para esta metodologia.

Tabela 6. Condições de operação das reações de transformação de glicerol para acroleína encontradas na literatura.

Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	pk	Tempo (horas)	Referências
34,5	300	-	-	MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009
25	360	$-8,2 \leq H_o \leq -3$	9-10	CHAI et al., 2007
25	360	$H_o \leq -8,2$	9-10	CHAI et al., 2007
25	360	$-3 \leq -3 H_o \leq 6,8$	9-10	CHAI et al., 2007
-	325	-	5	TSUKUDA et al., 2006
25	360	-	-	TSUKUDA et al., 2006
-	260	-	-	BATA et al., 2010
-	280	-	-	BATA et al., 2010
-	300	-	-	BATA et al., 2010
-	320	-	-	BATA et al., 2010

A Tabela (6) resume as condições de operação mensuradas em quatro referências estudadas. O autor BATA et al., (2010) observou a influência do aumento sistemático na temperatura para diferentes valores na seleção da acroleína. Já o autor CHAI et al., (2007) mensurou os catalisadores investigados em três grupos determinados qualitativamente pela força dos sítios ácidos utilizando indicadores de Hammett.

Na Tabela (7) foram descritas os métodos usados por diferentes autores para o processo de obtenção de acroleína.

Tabela 7. Metodologia de conversão do glicerol encontrada na literatura.

Metodologia	Referências
Tratamento de uma solução aquosa de glicerol com ácido sulfúrico em fluxo contínuo.	MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009
Produção de acroleína caracterizado por catalisador ácido.	TSUKUDA et al., 2006
Produção sustentável de acroleína caracterizada por catalisador ácido suportado por sulfato de zircônio em fase gasosa.	CHAI et al., 2007
Catalisador heteropoliácidos suportado por sílica na fase líquida.	BATA et al., 2010

2.9.2. Condições Química

Investigaram-se os tipos de catalisadores mensurados em diversas referências, construindo – se então a Tabela (8) com os diferentes resultados de conversão e rendimento do glicerol e seletividade da acroleína.

Tabela 8. Conversão do glicerol, rendimento e seletividade da acroleína utilizando diferentes catalisadores na reação de desidratação.

Catalisador	Seletividade (mol%)	Conversão (%)	Rendimento (%)	Referências
Ácido heterogêneo - H_2SO_4	84	40	-	MOTA, SILVA e GONÇALVES,2009 CHAI et al.,2007
Heteropoliácido (HPW/ ZrO_2 - Al_2O_3)	71	-	≥ 54	
Super – Ácido (ZrO_2/SO_4^{2-})	75	50	-	TSUKUDA et al., 2006 CHAI et al.,2007
Ácido	40-50	-	-	
Meio – ácido	<30	-	-	CHAI et al.,2007
				CHAI et al.,2007
$H_3PO_4/ \alpha -Al_2O_3$	65-75	100	-	
ZrO_2	7,2	97,1	-	TSUKUDA et al., 2006
Al_2O_3	37,4	98,0	-	TSUKUDA et al., 2006
$H_3PO_4/ \alpha -Al_2O_3$	93	31,2	25,5	BATA et al., 2010
$H_3[P(W_2O_{10})_4]Al_2O_3$	93	53,9	56,6	BATA et al., 2010
			78,0	BATA et al., 2010
$H_3PO_4/ \alpha -Al_2O_3$	93	98,0		BATA et al., 2010
$H_3PO_4/ \alpha -Al_2O_3$	93	100	92,8	

Na Tabela (8) os autores CHAI et al., (2007) e TSUKUDA et al., (2006) observaram as influências das forças dos ácidos de Hammett (H_o) nos catalisadores superácidos, ácidos e meio-ácidos nos valores de seletividade e conversão.

De acordo com TSUKUDA et al.,(2006) os catalisadores mais eficazes para a reação de desidratação do glicerol para formar acroleína aparece entre os catalisadores superácidos,

assim chamados por ter uma escala de função ácida *Hammett* entre $(-8,2 < H_o < -3)$.

Segundo CHAI et al., (2007) também que força do ácido mais eficaz para a reação de desidratação do glicerol para formar acroleína aparece entre catalisadores superácidos $(-8,2 \leq H_o \leq -3)$, na qual a seletividade para a produção de acroleína foi de 75 mol%. Os catalisadores ácidos $(H_o \leq -8,2)$ efetuaram uma menor seletividade para a acroleína 40-50 mol% devido ao maior depósito de carbono na reação. Os sítos de catalisadores com função Hammett entre $-3 \leq H_o \leq 6,8$ não foram considerados efetivos para produção de acroleína, pois representaram uma seletividade menor que 30 mol% (TSUKUDA et al., 2006).

A metodologia usada por BATA et al., (2010) aborda o efeito da temperatura sobre a reação para a formação de acroleína, para uma seletividade de 93 mol% e usando catalisadores heteropoliácidos.

Também foi investigada a seletividade dos subprodutos da reação como a hidróxiacetona, acetaldeído e ácido acético observados com os catalisadores ácidos Al_2O_3 , ZrO_2 , 5wt% H_3PO_4 / $\alpha - Al_2O_3$ ^c e 5wt% SO_4^{2-} / ZrO_2 encontrados em várias referências.

Tabela 9. Seletividade dos subprodutos da reação de conversão do glicerol em acroleína usando diferentes catalisadores.

Catalisador	Seletividade (mol%)					Referências
	Acroleín a	Hidróxiacetona	Acetaldeíd o	Ácido acético	Outros ^d	
Al_2O_3 ^a	37,4	11,4	21,5	4,0	25,7	TSUKUDA <i>et al.</i> , 2006
Al_2O_3 ^b	30,0	12,0	8,0	6,0	44,0	CHAI <i>et al.</i> , 2007
ZrO_2 ^a	7,2	23,6	8,7	8,2	52,3	TSUKUDA <i>et al.</i> , 2006
ZrO_2 ^{b,c}	7,0	21,0	6,0	2,0	64,0	CHAI <i>et al.</i> , 2007
5wt% H_3PO_4 / $\alpha - Al_2O_3$ ^b	59,0	14,0	1,1	3,0	23,0	CHAI <i>et al.</i> , 2007
5wt% SO_4^{2-} / ZrO_2 ^b	20,0	10,0	9,0	2,0	10,0	CHAI <i>et al.</i> , 2007

^aCondições da reação registrados em valores médios do tempo inicial da reação durante 5 h: temperatura, 325 °C; peso do catalisador, 0,3 g; taxa de alimentação do glicerol, 1,8 mmol h⁻¹.

^b Condições da reação: temperatura 315 °C; quantidade do catalisador, 0,63 ml; tempo 9-10 h; GHSV “*gashourlyspacevelocity*”, 80 h⁻¹.

^c Metanol (3%mol) e 1,2 – propanodiol (8 mol%) também foram detectados;

^dIncluem acetona, propanal, ácido propanóico, 2 – propen – 1 – ol, etanol, metanol, e vários produtos não – identificados.

Os catalisadores selecionados na Tabela (9) são ácidos fortes com função Hammett entre $-8,2 \leq H_o \leq -3$, com exceção do catalisador ZrO_2 que apresentou uma média acidez $-3 \leq H_o \leq 6,8$. Essa média acidez é uma importante explicação da baixa seletividade encontrada nas

referências dos autores TSUKUDA et al., (2006) e CHAI et al.,(2007) citados acima.

A acroleína foi o produto principal da reação de desidratação do glicerol sobre os catalisadores ácidos, exceto para o ZrO_2 , onde a seletividade da acroleína foi de apenas 7,0 e 7,2 % mol, segundo os autores CHAI et al., (2007) e TSUKUDA et al., (2006), respectivamente. Os produtos principais foram hidróxiacetona e acetaldeído. CHAI et al., 2007 fez uma comparação quantitativa do carbono acumulado sobre os catalisadores mencionados no seu trabalho (Tab. 10).

Tabela 10. Quantificação de carbono depositado sobre os catalisadores.

Catalisador	Carbono depositado
Al_2O_3 ^a	384
ZrO_2 ^b	31
5wt% H_3PO_4 / $\alpha - Al_2O_3$ ^c	16
5wt% SO_4^{2-} / ZrO_2 ^d	189

^a Quantidade do catalisador, 0,23 g.

^b Quantidade do catalisador, 0,81 g.

^c Quantidade do catalisador, 0,63 g.

^d Quantidade do catalisador, 0,71 g.

Durante a reação houve uma mudança na cor dos catalisadores, alteração de branco para preto, em função do depósito de carbono sobre o suporte do catalisador.

Pela Tabela (10) observa – se que quantidade de carbono acumulada aumenta à medida que se aumenta a força de acidez dos catalisadores. Há maior depósito de carbono no catalisador SO_4^{2-} / ZrO_2 (189 mg g-cat⁻¹) considerado superácido do que no catalisador ZrO_2 com mais fraca acidez (31 mg g-cat⁻¹).

A justificativa para isso está nas moléculas de acroleína formadas nas reações, na qual utilizam catalisadores ácidos muito fortes. Estas moléculas são facilmente sujeitas a reações secundárias que levam um elevado depósito de carbono (CHAI et al., 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, materiais utilizados e a metodologia selecionada para a reação de desidratação do glicerol. Também são explanados a preparação do catalisador até a extração da acroleína. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química da Faculdade do Gama/ Universidade de Brasília.

3.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

- Agitador magnético com aquecimento Físatom;
- Balança Shimadzu TX323L (erro de 0,01g);
- Espectrômetro Varian-Mercury 300 MHz;
- Termômetro digital;
- Cronômetro;
- Fitas de pH;
- Funil de decantação;
- Béquer;
- Etiquetas;
- Béqueres;
- Suporte Universal;
- Mufla;
- Dessecador;
- *Erlenmeyer*;
- Papel filtro;
- Papel alumínio;

3.2. REAGENTES

- Ácido sulfúrico 72% OHEMIS;
- Metanol OHEMIS;

- Óleo de soja Comigo;
- Óxido de alumínio J.T.Baker;

3.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE SOJA

A Tabela (11) apresenta as propriedades físico-químicas do óleo de soja encontrado na literatura. Essas propriedades foram a base da composição do óleo utilizado como referência na pesquisa.

Tabela 11. Propriedades Físico-químicas do óleo de soja encontrado na literatura.

Ácidos graxos	Concentração média (%)	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Número de Cetanos
palmítico C16:0	10,5	256,43	65,9	350	-
esteárico C18:0	3,8	284,48	70,1	360	61,7
Oleico C18:1	24,5	282,47	16,3	286	46,1
Linoleico C18:2	54,5*	280,45	5,0	230	31,4
Linolênico C18:3	6,6	278,44	11,0	230	20,4
outros	0,1				

Massa molar média do óleo de soja (g/mol) = 875,3

Densidade do óleo de soja (20 °C)(g/cm³)=0,9195

Viscosidade Cinemática (40 °C) (mm²/s)= 31,323

Fonte. Modificado de KNOTHE et al., 2006; B; GARCIA, 2006; Santos, et al., 2007

O óleo vegetal também conhecido como triglicerídeos podem conter diferentes ácidos graxos ligados à cadeia de glicerol. Uma vez que cada ácido graxo apresenta propriedades químicas distintas, o perfil de ácidos graxos é provavelmente o parâmetro mais influente sobre as propriedades do óleo vegetal do qual advém (KNOTHE et al., 2006).

Observa-se que na Tabela (11) que o óleo tem maior presença de ácido oleico e ácido linolênico. Também observa-se que apesar do óleo de soja apresentar uma massa molar média expressivo ele tem uma densidade de 0,9195 (a 20°C) menor que a densidade da água.

3.4. SELEÇÃO DO CATALISADOR A NÍVEL MOLECULAR

Diversos catalisadores foram pesquisados para análise de sua eficiência. Para esta pesquisa foi selecionado o catalisador óxido alumínio (Al₂O₃) para a preparação do

catalisador em meio superácido. Não foi possível trabalhar experimentalmente com outros catalisadores, por falta de suporte. Embora tenha sido selecionado o óxido de alumínio ele apresentou diversas vantagens.

Catalisadores óxidos a base de alumina (Al_2O_3) são muito aplicados em processos catalíticos. Isto se deve às diferentes propriedades físicas das variadas estruturas que a alumina apresenta em função do material precursor e da temperatura de calcinação. Essas estruturas metaestáveis podem ser classificadas de acordo com a quantidade de oxigênio na estrutura da subrede e da distribuição de íons de alumínio nos sítios intersticiais tetraédricos e octaédrico (SATTONNAY et al., 2009)

As duas formas mais comumente encontradas são denominadas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (córundum), obtidas através do aquecimento e da desidratação do hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente. Quando comparada a outros suportes óxidos catalíticos a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais utilizada, devido principalmente a sua estável propriedade mecânica, alta área superficial, resistência a sinterização (desativação dos sítios ativos por aglomeração das partículas) sob uma grande faixa de temperatura e alto grau de dispersão metálica (ZAKI et al., 1986).

3.4.1. Preparação do catalisador molecular selecionado

Foram preparadas duas amostras de 25g de alumina diluídas com 25 ml de H_2SO_4 72%.



Figura 19. Amostras de alumina com H_2SO_4 antes da calcinação.

Fonte. Experimento realizado

O pH de cada amostra foi de 2,7 antes da calcinação. Em seguida as amostras, em dois cadinhos diferentes, foram calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ em uma mufla, por 4 horas.



Figura 20. Mufla utilizada para calcinar as amostras.

Fonte. Experimento realizado

Após esse período as amostras foram deixadas em um dessecador até que a etapa final de extração da acroleína fosse concluída. O pH foi aferido novamente obtendo-se um valor entre 0 e 1 comprovando a existência de um catalisador muito ácido.



Figura 21. Dessecador utilizado para armazenamento das amostras.

Fonte. Experimento realizado

3.5. VARIÁVEIS DO PROCESSO

São várias as variáveis dependentes, como temperatura, razão molar metanol/óleo, teor de catalisador e temperatura; e as variáveis independentes, como o tempo, encontradas na literatura. As Tabelas (12) e (13) listam quais variáveis foram consideradas nos trabalhos dos autores referenciados.

Tabela 12. Variáveis encontradas na literatura no processo de transesterificação em meio ácido.

VARIÁVEIS				AUTOR
Temperatura média da reação	Razão molar metanol/óleo	Teor de catalisador	Tempo	
x	x	x	-	PENG et al.,2008
x	x	x	x	PATEL et al., 2013
x	x	x	x	LI ET et al., 2010
x	x	x	x	XIE et al., 2006
x	x	x	x	LIU et al.,2008

Na Tabela (12) acima observa-se que os autores consideram as variáveis temperatura, razão molar metanol/óleo, teor de catalisador e tempo para a reação de transesterificação.

Tabela 13. Variáveis encontradas na literatura no processo de desidratação do glicerol a acroleína em meio ácido.

VARIÁVEIS				AUTOR
Temperatura média da reação	Pressão	pk	tempo	
x	x	-	-	MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009
x	x	x	x	CHAI et al.,2007
x	-	x	x	TSUKUDA et al., 2006
x	-	x	-	BATA et al., 2010

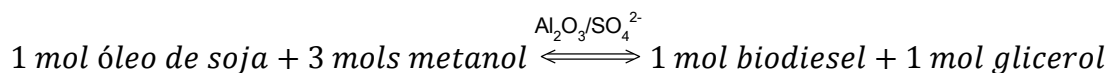
Na Tabela (13) os autores consideram as variáveis, tais como temperatura, pressão, força de acidez (pk) e tempo para a reação de conversão do glicerol a acroleína.

Com base na literatura foram consideradas as variáveis dependentes, temperatura, tempo, teor de catalisador, razão molar metanol/óleo e pH.

3.6. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A razão molar metanol/óleo usada experimentalmente foi de 12:1. Manteve-se a temperatura por volta de 60 °C valor muito menor do que apresentado nas referências da Tabela (5), que pode servir como forma de comparação de resultados.

A estequiometria para a reação de transesterificação é de 3:1 (razão molar metanol/óleo), conforme a reação abaixo (SAAD, 2005).



De acordo com o princípio de *Le Chaelier* a fim de aumentar a geração de ésteres metílicos faz-se necessário um excesso de álcool (metanol) para deslocar o equilíbrio para a direita (SAAD, 2005). Na literatura de SANTOS (2009) são reportadas várias razões molares metanol/ óleo e as mais citadas variam de 6:1 até 30:1. Também afirma que as razões 12:1 e 6:1 são as que mais apresentam resultados satisfatórios para a conversão de biodiesel.

Foram preparadas três amostras variando a razão molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ e mantendo a razão molar metanol/ óleo para via de comparação da maior seletividade da acroleína e maior conversão de glicerol.

Foi condicionado o *erlenmeyer* como o reator químico para esta reação química. Dentro deste reator foi inserido o agitador magnético, isto para manter uma aproximação dos reagentes (óleo de soja e metanol) e catalisador. A mistura foi aquecida gradativamente e mantida sob agitação durante aproximadamente 30 min a 60 °C.



Figura 22. Mistura dos reagentes (óleo de soja e metanol) com adição do catalisador.

Fonte. Experimento realizado

Em seguida a mistura foi transferida para um funil de separação e mantida em repouso. Os produtos gerados na reação química foram colocados em um funil até a completa separação das fases.



Figura 23. Mistura em fase de separação.

Fonte. Experimento realizado

Por decantação extraiu-se o sabão, o catalisador e a água, e outros produtos indesejados. Dentre os produtos gerados temos o glicerol e o biodiesel, que foram armazenados em frascos separados e condicionados para a caracterização analítica e quantificação do rendimento.

A Figura (24) fornece uma representação global do processo de extração do biodiesel desde a cadeia do óleo de soja.

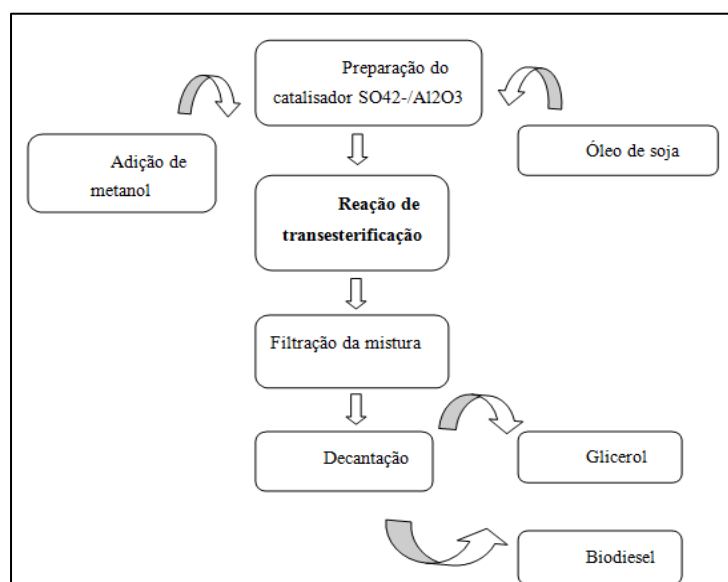


Figura 24. Diagrama de blocos da reação de obtenção de glicerol e biodiesel.

Fonte. Elaboração própria

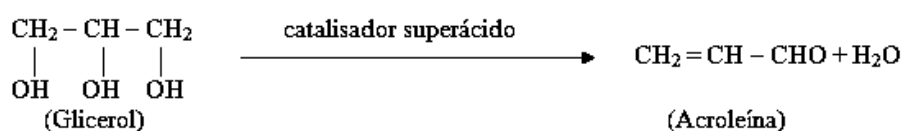
A separação de fases é uma etapa importante da produção de biodiesel. Na separação, o principal objetivo é remover os ésteres dessa mistura para obter um produto de alta pureza.

A mistura típica do produto de uma reação de transesterificação contém ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos, glicerol, álcool e catalisador. Caso a reação de transesterificação seja incompleta ou a purificação seja insuficiente, o biodiesel produzido pode ficar contaminado com glicerol livre e retido, triglicerídeos e álcool.

3.7. REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

Foram preparadas três amostras fixando o parâmetro peso glicerol variando a razão molar H_2SO_4/Al_2O_3 para análise de qual tem maior potencial para produzir acroleína. Manteve-se a temperatura por volta de 40 °C valor muito menor do que apresentado nas referências da Tabela (6), que pode servir como forma de comparação de resultados.

Essa é a reação principal do processo de conversão de glicerol de acordo com TSUKUDA et al., (2006)



O catalisador preparado foi adicionado ao glicerol. A mistura colocada em um *erlenmeyer* foi aquecida e agitada levemente em um agitador magnético e de aquecimento. Manteve-se a mistura por aproximadamente 5 minutos controlando a temperatura para que a mesma não extrapolasse 40 °C.



Figura 25. Reator condicionado com presença de mistura de glicerol e adição de catalisador.

Fonte. Experimento realizado

Em seguida a mistura foi transferida para um funil de separação e mantida em repouso. Filtrou-se a mistura para retirar os produtos indesejados e colocados novamente em

um funil de separação até a completa separação das fases.

Por decantação extraiu-se a acroleína e outros produtos desconhecidos colocados em frascos separados a fim de determinar as respectivas massas e calcular a seletividade da acroleína e rendimento final.

A Figura (26) fornece uma representação geral do processo de extração da acroleína a partir do glicerol.

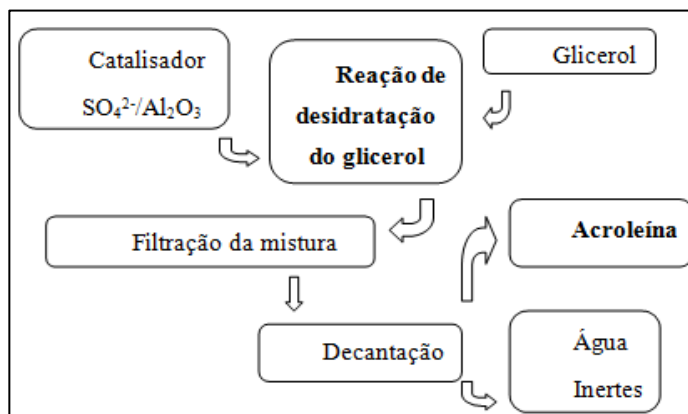


Figura 26. Diagrama de blocos da reação de obtenção de acroleína.

Fonte. Elaboração própria

3.8. FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA

3.8.1. Balanços gerais de massa

O balanço de massa para a reação de transesterificação foi realizado considerando-se como entradas o óleo de soja e o metanol e como saída o glicerol, biodiesel e outros (água, excesso álcool, resíduos). Já para a reação de desidratação do glicerol considerou-se como entrada o glicerol e como saída a acroleína e outros produtos indesejados.

Para as duas reações utilizou-se a equação do balanço de massa:

$$E = C + S \quad (1)$$

na qual,

E = entrada

S = saída

C = consumo

A conversão em biodiesel foi calculado de acordo com a seguinte equação.

$$Y = \frac{X}{Z} \quad (2)$$

na qual:

Y = conversão

X = ml obtidos de biodiesel

Z = ml alimentados de óleo de soja

Levou em consideração excesso de metanol na reação global de transesterificação e as propriedades físico-químicas dos compostos, na seção 2.6.

O balanço de massa para a reação de desidratação do glicerol foi realizado usando o método da referência do autor TSUKUDA et al.,(2006) e CHAI et al., (2007). Considerou-se como entrada o glicerol e como saída a acroleína e outros (água, catalisador, impurezas). Correlacionando as equações empíricas e estatísticas realizou – se o balanço de massa, relacionando – se massas molares e proporções estequiométricas de produção de acroleína:



As equações abaixo se referem ao cálculo da conversão e seletividade da acroleína

$$A = \frac{B}{C} \quad (3)$$

onde:

A= conversão

B= massa acroleína

C= massa alimentada de glicerol

$$W = \frac{Z}{K} \quad (4)$$

Onde:

W= seletividade da acroleína

Z = mols de acroleína

k = mols de água

3.9. TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO - ^1H RMN

De modo a confirmar os resultados obtidos através do método proposto, fez-se necessário a comparação com a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN).

As amostras de óleo de soja, biodiesel, glicerol e acroleína foram analisadas por ^1H RMN em espectrômetro Varian, modelo Mercury Plus (300 MHz a 7,05 T), equipado com sonda ATB de 5 mm de diâmetro. O solvente empregado na análise foi clorofórmio deuterado.

Os valores dos deslocamentos químicos foram expressos por (δ), em partes por milhão (ppm) da frequência aplicada. O deslocamento químico de um ou grupo de átomos de ^1H na amostra foi medido em relação ao sinal de clorofórmio deuterado. Os espectros das amostras foram obtidos com intervalo de pulsos de 1,0 s e com 8 transientes.

Os sinais característicos dos espectros foram obtidos pela transformada de Fourier destes sinais como o auxílio do programa ACDlabs.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE DO CATALISADOR ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Pelo diagrama mostrado (Fig. 24) é possível identificar a vantagem do catalisador heterogêneo na reação de transesterificação. Pela filtração da mistura o excesso de catalisador acumulou-se nas paredes do filtro e por decantação obteve-se biodiesel e glicerol. Este catalisador pode ser reciclado ao longo de sua vida útil. Além disso, o catalisador heterogêneo facilitou consideravelmente a purificação da glicerina.

A respeito da reação de desidratação do glicerol, pelo diagrama (Fig 26), é possível identificar que não são necessários processos adicionais de purificação dos produtos obtidos quando se usa catálise superácida tornando o processo mais simplificado.

4.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Após a reação de transesterificação a massa reacional final constituiu-se de duas fases separáveis por decantação. A fase mais pesada é da glicerina bruta, impregnada com álcool, H₂O e impurezas advindas da matéria-prima. A fase menos densa é composta de uma mistura de ésteres metílicos, também impregnada de resíduos e excesso de catalisador.



Figura 27. Amostra 1,2 e 3 antes da filtração, respectivamente.



Figura 28. Amostra 1,2 e 3 após filtração, respectivamente.

Fonte. Experimento realizado

A Figura (27) revela que as amostras antes da filtração continha excesso de catalisador e outros produtos inertes. Percebe-se que após a filtragem todas as amostras apresentaram mais límpidas (Fig. 28).

O biodiesel na amostra 2 apresentou mais límpido e mais nítida a separação de fases quando comparado às outras amostras. A dificuldade de separação das fases nas outras amostras está associada a emulsões, durante a agitação da fase aquosa com a fase orgânica.

4.1.1. Balanço de massa

O balanço de massa foi realizado com a ajuda das propriedades físico-químicas da seção 2.6.

As entradas e saídas da reação encontram – se quantificadas na tabela abaixo:

Tabela 14. Balanço geral do processo para amostra 1.

Entrada		
	Peso (g)	Mols
Óleo de soja	91,95	0,11
Metanol	39,665	1,24
Saída		
Biodiesel	23,384	0,081
Glicerol	91,859	0,99
Perdas (inertes)	15,000	-
Consumo		
	1,272	

Tabela 15. Balanço geral do processo para amostra 2.

Entrada		
	Peso (g)	Mols
Óleo de soja	91,95	0,11
Metanol	39,665	1,24
Saída		
Biodiesel	26,297	0,089
Glicerol	85,605	0,92
Perdas (inertes)	17,000	-
Consumo		
	2,713	

Tabela 16. Balanço geral do processo para amostra 3.

Entrada		
	Peso (g)	Mols
Óleo de soja	91,95	0,11
Metanol	39,665	1,24
Saída		
Biodiesel	30,231	0,11
Glicerol	82,462	0,93
Perdas (inertes)	9,00	-
Consumo		
	9,922	

A quantificação dos reagentes bem como as razões molares de catalisador H_2SO_4/Al_2O_3 e as razões p/p em relação à massa de óleo de soja estão representadas na tabela abaixo. A conversão em biodiesel e glicerol também está sumarizada na tabela.

Tabela 17. Resultado rendimento biodiesel e glicerol.

Catalisador	Óleo (ml)	Metanol (ml)	Temperatura (°C)	Conversão				
				Biodiesel		Glicerol		
Razão molar	p/p(%)			ml	(%)	ml	(%)	
8:1	4,50	100	50	60	26,77	26,77	72,84	72,84
5:1	2,42	100	50	61	30,12	30,12	67,88	67,88
2:1	2,77	100	50	61	34,61	34,61	66,98	66,98

A máxima conversão obtida de biodiesel foi de 34,61% para uma temperatura de 61 °C razão molar catalisador H_2SO_4/Al_2O_3 de 2:1. Este valor encontra-se bem abaixo dos valores citados na Tab. (5). Já para o glicerol a conversão foi de até 72,84% quando a razão molar catalisador H_2SO_4/Al_2O_3 foi de 8:1.

Pode-se observar pela Tab.(17) que quanto maior a razão molar catalisador H_2SO_4/Al_2O_3 maior é quantidade de glicerol gerado em excesso. As conversões para o glicerol de todas as amostras foram acima de 66% valor bem maior que a conversão do biodiesel, comprovando a vantagem de aproveitar o excedente de glicerol gerado na reação de desidratação a acroleína.

4.2. REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

Após a reação de desidratação do glicerol a massa reacional final constituiu-se de duas fases, mas pouco nítida a visualização da separação de fases. Conforme a Figura (29).



Figura 29. Amostra 1, 2 e 3 massa reacional final.

Fonte. Experimento realizado

Somente na terceira amostra é possível observar as duas fases. Nas outras amostras formou-se quase totalmente uma fase homogênea. Somente foi possível constatar resíduos quando fez a filtragem notando os produtos inertes na parede do papel filtro, assim como excesso de catalisador.

A reação para produção de acroleína para todas as amostras não ultrapassaram o tempo de 5 minutos e uma mudança de cor de branco para preto foi notada nos primeiros minutos da reação. Esta mudança de cor é em função do carbono acumulado sobre o suporte do catalisador, comprovando o estudo de CHAI et al.,(2007).

4.2.1. Balanço de massa

As tabelas abaixo representam o balanço de massa nas três amostras de obtenção de acroleína, de acordo com as propriedades físico-químicas da seção 2.6. A quantidade do reagente glicerol manteve-se o valor próximo de 45g.

Tabela 18. Balanço geral do processo para amostra 1.

Entrada		
	Peso (g)	Mols
Glicerol	44,981	0,488
Saída		
Acroleína	40,923	0,73
outros	2,194	-
Consumo		
	1,864	

Tabela 19. Balanço geral do processo para amostra 2.

Entrada		
	Peso (g)	Mols
Glicerol	44,816	0,486
Saída		
Acroleína	38,629	0,69
outros	6,244	-
Consumo		
	0,054	

Tabela 20. Balanço geral do processo para amostra 3.

Entrada		
	Peso (g)	Mols
Glicerol	45,219	0,49
Saída		
Acroleína	35,782	0,63
outros	2,718	-
Consumo		
	6,719	

A razão molar H_2SO_4/Al_2O_3 variou de 9:1, 10:1 e 14:1. As quantidades de reagente utilizadas, bem como as razões p/p (catalisador/massa de glicerol), conversão mássica e a seletividade da acroleína estão representados na Tabela (21) para cada uma das amostras.

Tabela 21. Resultado seletividade acroleína e conversão da reação.

Catalisador	Glicerol (ml)	Temperatura (°C)	Seletividade (% mol)	Conversão Mássica (%)
Razão molar	p/p(%)			
10:1	4,50	100	44	74,70
14:1	13,30	100	40	70,98
9:1	9,00	100	45	64,28

A seletividade da acroleína foi satisfatória, maior que 60%, valor médio dos valores encontrados da Tabela (8). A conversão comparada aos encontrados nesta mesma tabela foi alta, chegando a 90%. Percebe-se que não houve uma relação entre razão molar H_2SO_4/Al_2O_3 e produtos gerados. Nota-se que para uma mesma quantidade de glicerol, quanto menor a

razão p/p (catalisador/massa de glicerol), maior a seletividade e maior a conversão da acroleína.

4.2.2. Influência da temperatura, tempo e pH na produção de acroleína

Pelas Figuras (30) e (31) pode-se comprovar a influência da temperatura, do tempo e do pH na conversão do glicerol. Fez-se necessária a obtenção de três amostras de glicerol com diferentes razões p/p (catalisador/massa de glicerol). Todos os gráficos foram gerados de acordo com a Tabela abaixo:

Tabela 22. Condições químicas e de operação da reação de desidratação do glicerol.

	Catalisador (p/p)(%)	pH inicial	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rendimento (%)	pH final
1	18,9	1,5	45	5	82,01	5,6
2	34,6	2,0	40	6,7	71,0	7,3
3	7,96	0,5	50	4	94,96	4

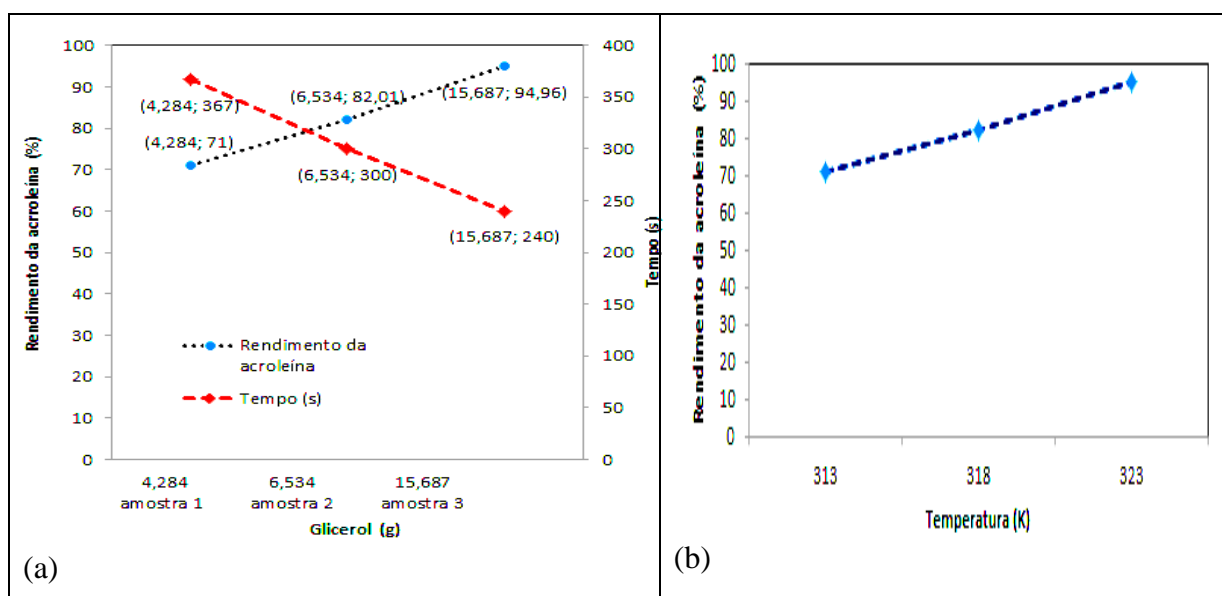


Figura 30. Comparação dos rendimentos da acroleína obtida a partir do glicerol-catalisador em função: (a) do tempo e (b) da temperatura.

O rendimento da acroleína e o tempo da reação química variaram em função da quantidade de glicerol e da temperatura. Analisando o gráfico da Figura (30)(a) observa-se que com o aumento da quantidade de glicerol obtêm-se maiores valores para o rendimento.

Isto pode ser comprovado na amostra 3 que quando triplicou-se a quantidade de glicerol atingiu-se o pico máximo de rendimento (94,96%). Também além de ter obtido o valor máximo de rendimento conseguiu-se o valor mínimo de tempo da reação (240 segundos).

Ainda na Figura (30)(a) nota-se que existe um ponto de inflexão para a amostra 2 em um tempo aproximado de 300 segundos. Nesse cenário é interessante observar que a velocidade da reação é mais dinâmica e rápida.

A velocidade média de uma reação química pode ser dada através da razão da variação de concentração pelo tempo de reação.

$$V = k \frac{d[\]}{dt} \quad (5)$$

Analisando a equação acima e a amostra 1 notou-se que em comparação a outras esta foi a que apresentou uma menor velocidade de reação. Justifica-se isto pelo fato do consumo de glicerol ao longo da reação química ser menor para amostras com menor quantidade de glicerol usado como reagente.

A equação de *Arrhenius* foi empregada para determinar o rendimento da acroleína para diferentes temperaturas avaliadas.

$$k = Ae^{(-E/RT)} \quad (6)$$

Onde:

k = constante de velocidade da reação na temperatura T (s^{-1});

E = energia de ativação (J/mol);

R = constante dos gases (8,314 J/K.mol);

T = temperatura absoluta (K), e

A = fator pré-exponencial ou de frequência (s^{-1}).

Analisando a equação acima percebe-se que a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Esse comportamento é ilustrado pela Figura (30)(b) e esperado para a amostra 3, na qual a velocidade de consumo para o propan-1,2,3-triol foi maior a temperatura de 323 K.

Segundo a equação de *Arrhenius* falado acima a velocidade da reação é maior com o aumento da temperatura e do glicerol usado. Esta é justamente a contribuição mais importante de *Arrhenius*: a proposição de que os processos químicos precisam de uma certa energia de ativação para ocorrer.

Isto mostra que o catalisador óxido de alumínio usado contribuiu fortemente para diminuir a energia de ativação e possibilitou um processo mais rápido (caso da amostra 3). Assim a metodologia utilizada foi seletiva na obtenção do produto utilizado e as propriedades do catalisador atraíram o interesse da pesquisa: o óxido de alumínio usado como catalisador ou como suporte catalítico tem alta dureza, boa resistência ao desgaste, boa estabilidade contra ataques químicos e corrosão e boa estabilidade térmica (SATTONNAY et al., 2009). A alumina possui tanto acidez de Bronsted como acidez de Lewis (BALLINGER et al., 1991).

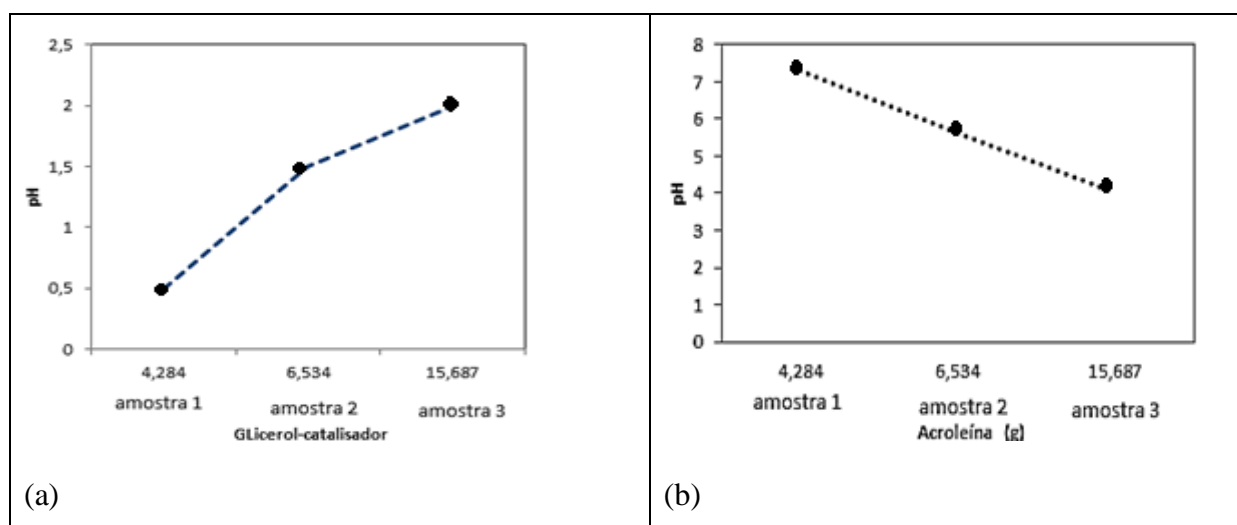


Figura 31. Comparação dos pH: (a) das amostras antes da conversão termoquímica da acroleína e (b) da acroleína.

O pH do glicerol-catalisador foi aferido para cada amostra. Na Figura (31)(a) observa-se que o pH de todas as amostras são superácidos no início do processo. Entretanto na Figura (31)(b) após o processo observa-se que as amostras ainda continuam ácidas, mas não estão na faixa de superácidos.

Segundo a literatura de CAMPOS (2011) a atividade catalítica dos catalisadores a base de óxidos metálicos suportados em alumina está relacionada com sua acidez.

As amostras 2 e 3 foram as que apresentaram rendimentos superiores a 80% em um tempo inferior a 200 segundos. Esse comportamento tem relação com a reação química, cujo o aumento da temperatura influencia o pH da solução.

4.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

O estudo realizado por ROSSET (2011) foi utilizado como base para comparar com os resultados analisados para o biodiesel, óleo de soja e glicerol. Este autor analisa o espectro de ^1H RMN da transesterificação do óleo de soja por catálise ácida (H_2SO_4).

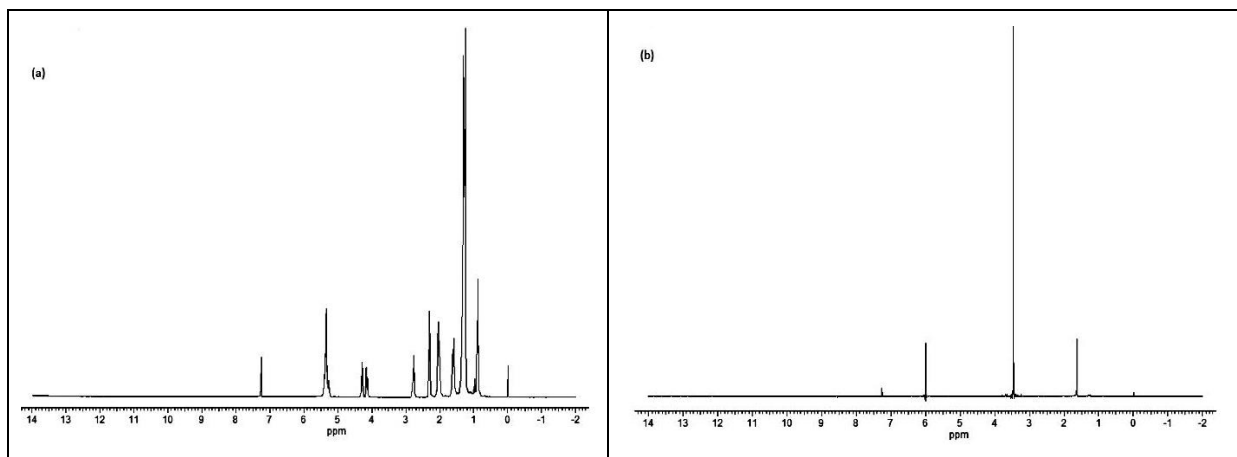


Figura 32. Espectro de ¹H RMN: (a) óleo de soja e (b) biodiesel.

Pela Figura (32)(a) é possível observar que o espectro do ¹H RMN do óleo de soja apresenta os sinais da sequência glicéridica na região de δ 4-4,4ppm. Após a reação de transesterificação este sinal (triglicerídeo) desaparece indicando a parte da molécula do óleo que foi consumido na forma de glicerol.

Isto pode ser verificado na Figura (32)(b) que representa o espectro de ¹H RMN do éster metílico derivado do óleo de soja. Comparando a Figura 32(a) com a Figura 32(b) percebe-se um intenso pico do ¹H RMN do éster metílico (δ =3,47 ppm). Esse deslocamento químico, característicos dos prótons do grupo metila de éster, comprova a conversão da reação de transesterificação.

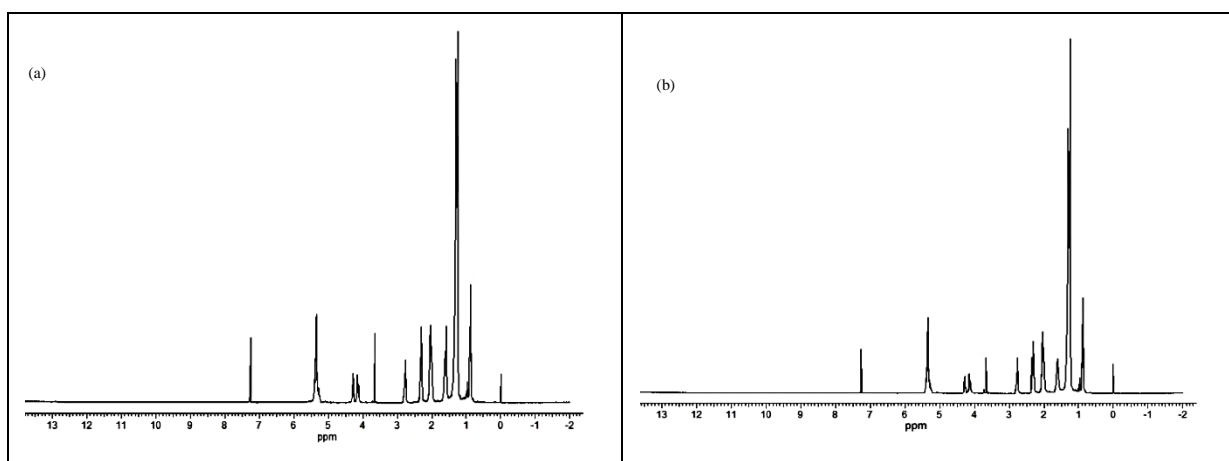


Figura 33. Espectro de ¹H RMN: (c) glicerol e (d) acroleína

Na Figura (33)(a) observa-se o sinal dos hidrogênios metilênicos do glicerol entre 3,66 e 4,29 ppm e os hidrogênios hidroxílicos (OH) em 5,34 ppm. A cadeia do óleo de soja é mantida, na região inicial do espectro entre 0,85 e 2,80 ppm.

A Figura (33)(b) mostra a caracterização da acroleína pelo ¹H RMN. Percebe-se a

semelhança com o espectro do glicerol, representando que parte dele não reagiu. O resultado apresentou ligeiras diferenças com o espectro da acroleína estudada pelo autor KACHELE (2014), mas este também foi realizado em condições reacionais diferentes.

Além disso, percebe-se outros picos adicionais quando em comparação com a pesquisa de KACHELE (2014). Assim pode-se supor que pertence a outros compostos que não foram identificados.

CONCLUSÕES

Ao avaliar os resultados obtidos experimentalmente pode-se comprovar um significativo excedente de glicerol produzido pela reação de transesterificação. Ressalta-se que o aproveitamento do glicerol pode ser vantajoso ao gerar produtos de grande valor comercial como é o caso da acroleína.

A metodologia escolhida mostrou-se eficiente e seletiva, pelos resultados obtidos para o desenvolvimento do trabalho. Os testes preliminares da obtenção de acroleína mostraram eficiência com o uso do catalisador óxido de alumínio. Os melhores resultados foram obtidos para catalisadores em meio superácido (pH de 0 a 1).

Destaca-se uma importante contribuição neste trabalho: a velocidade da reação de conversão do glicerol a acroleína foi mais veloz com um tempo menor de reação e maiores quantidades de glicerol a temperaturas moderadas (acima de 323 K). Com isso obteve-se altos rendimentos. Ressalta-se outra contribuição com relação ao rendimento da reação: para obter um maior valor para o rendimento é preciso manter um pH ácido para a acroleína ao longo do processo (abaixo de 4).

Foi possível estudar a influência da temperatura, da concentração do glicerol e do pH da mistura na formação do produto desejado, acroleína. Os resultados são coerentes com trabalhos apresentados na literatura, porém, nosso sistema de trabalho apresenta condições mais brandas de temperatura.

Através de análises detalhadas por RMN foi possível comprovar os produtos formados. A catálise heterogênea não apresentou dificuldades na separação de fases e extratos dos produtos desejados, assim foi fácil a remoção do glicerol obtido, diminuindo os custos do processo.

É importante mencionar que a fase experimental deste trabalho apresentou dificuldades pelo fato do laboratório de química do campus UNB Gama ser uma construção recente, materiais serem escassos ou não existir. Outra dificuldade encontrada é que não foi possível estabelecer parcerias com instituições de pesquisa a fim de aperfeiçoar o trabalho, pois o laboratório dos mesmos estava em construção.

No que diz respeito ao sistema reacional, este se mostrou capaz de realizar as reações em tempos reacionais relativamente curtos obtendo maiores valores para o rendimento da acroleína, o que faz um interessante trabalho futuro e contribui para a pesquisa.

PERSPECTIVAS

Para trabalhos futuros e para aperfeiçoar a pesquisa é interessante calcular a cinética da reação química, a fim de analisar a concentração em cada tempo e obter a constante de velocidade.

Este trabalho abre interessantes oportunidades para explorar reações químicas em meios mais ácidos. Também, abre oportunidades para novas aplicações do glicerol oriundo da produção de biodiesel, além do que adiciona importante contribuição na linha de pesquisa para o grupo Tecnologias Limpas (grupo de pesquisa, CNPQ, 2011, certificado pela UNB 2015).

REFERÊNCIAS

- ALAYA, M. N.; RABAH, M. A. Some physico-chemical properties and catalytic activity of sulfate ion supported on WO₃/SnO₂ catalyst. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.
- ALMEIDA, Rusiene M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, p. 100-105, 2008.
- ANDRADE, D.F. Caracterização de Biodiesel através da Separação dos Constituintes por Cromatografia Líquida. Rio de Janeiro-RJ. 2011.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), **Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2013.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), **Boletim Mensal do Biodiesel**, 2015.
- ARRUDA, Priscila Vaz de; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, MG de A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, v. 26, p. 56-62, 2007.
- BALLINGER T.H, Yates J.T. *Langmuir* 7:3041,1991.
- BATA, Péter et al. Catalytic dehydration of glycerol under mild condition: An environmentally benign acrolein production. **Journal of Environmental Protection**, v. 1, n. 02, p. 201, 2010.
- BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara JK; LIMA, Dênis Pires de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- BRUNNER, Eike. Characterization of solid acids by spectroscopy. **Catalysis today**, v. 38, n. 3, p. 361-376, 1997.
- CAMPOS, Ana Flávia Pinheiro de. **Avaliação de catalisadores na reação de desidratação do glicerol**. 2011.
- CAVALCANTE, R. M. Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas. **Rio de Janeiro**, v. 80, 2010.
- CHAI, SONG-Hai et al. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130-1136, 2007.
- CORDENTE, N.; Toustou, B.; Collière, V.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Verelst, M.; Respaud, M.; Broto, J.-M.; Acad. C. R.; Sci. Paris, Chimie 4, 143, 2001.
- FIGUEIREDO, José Luís et al. *Catálise heterogênea*. 2007.
- GARCIA, Camila Martins. Transesterificação de óleos vegetais. **Campinas, SP**, 2006.

GHESTI, G.F.; MACEDO, J.L.; RESCK, I.S.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. **FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ¹H NMR spectroscopy methods**. *Energy Fuels*, v.21, p.2475-2480, 2007.

GOMES, R.; MEEK, M. E.; EGGLETON, M. Concise International Chemical Assessment Document 43: Acrolein. Geneva: **World Health Organization**, 2002.

GU, Yunlei et al. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 429, p. 9-16, 2012.

GUNSTONE F. D., M. Heming, **Lipid Technology** 16 (2004) 177.

HARUTA M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S., “Gold catalysts prepared by coprecipitation for lowtemperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide”, *Journal of Catalysis*, vol. 115, pp. 301-309, 1989.

IJIMA, S.; *Nature*, 354 , 56, 1991.

KNOTHE, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P. Manual de Biodiesel. Traduzido do original “**The Biodiesel Handbook**” por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, São Paulo – SP, 2006.

KACHELE, Martin et al. NMR investigation of acrolein stability in hydroalcoholic solution as a foundation for the valid HS-SPME/GC–MS quantification of the unsaturated aldehyde in beverages. **Analytica chimica acta**, v. 820, p. 112-118, 2014.

KATRYNIOK, Benjamin et al. Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration. **ChemSusChem**, v. 2, n. 8, p. 719-730, 2009.

KROTO, H. W.; Heath, J. R.; O’Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E.; *Nature*,, 318, 162, 1985.

LI, Yan; ZHANG, Xiao-dong; SUN, Li. Fatty acid methyl esters from soapstocks with potential use as biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 11, p. 2307-2311, 2010.

LIU, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S.; Piao, X.; *Fuel* 2008, 87, 216.

MATTHES, Felix. Atomenergie und Klimawandel. **Heinrich-Böll-Stiftung (Hrsg.): Mythos Atomkraft. Ein Wegweiser**, p. 315-374, 2006.

MEBRATU D., **Environ Impact Asses Rev.** 18,493, 1998.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review**. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.10, p.248-268, 2006.

MIYAKE, N., YOKOMIZO, K., MATSUZAKI, N. Rapid determination of iodine value by ¹H-nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, v.75, p.15-19, 1998.

MOTA, Claudio JA; SILVA, Carolina XA Da; GONÇALVES, Valter LC. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MOTA, Claudio José A.; PESTANA, Carolina FM. Co-produtos da Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

NETO, Pedro R. Costa et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. Esterification. 2ª ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co:

Weinheim, 376p., 2010

PATEL, Anjali; BRAHMKHATRI, Varsha; SINGH, Namita. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, v. 51, p. 227-233, 2013.

PENG, Bao-Xiang et al. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, n. 6, p. 441-447, 2008.

Pereira P.A.P. e Andrade J.B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. *Química Nova*, 21(6) , 1998.

PERRY, R. H., GREEN, D.W., MALONEY, J.O.H. . Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. McGraw-Hill, 1997.

PESTANA C. F. M.; MOTA C. J. A., *Desidratação Oxidativa da Glicerina: Produção de Acroleína e Ácido Acrílico*, 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2009.

REDDY, Chinta Reddy Venkat; FETTERLY, Brandon M.; VERKADE, John G. Polymer-supported azidoproazaphosphatrane: a recyclable catalyst for the room-temperature transformation of triglycerides to biodiesel. **Energy & fuels**, v. 21, n. 4, p. 2466-2472, 2007.

ROSSET, Isac George. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**.. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2011.

SAAD, Emir Bolzani. **Etanólise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná.

SABATIER P.,G. Gaudion, **Compt. Rend.** 166,1033, 1918.

SANTOS, R. B. et al. Estudo da transesterificação de óleo de soja com alcoóis de cadeia de até quatro carbonos. In: **CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL**. 2007.

SANTOS, A. P.; Pinto, A. C.; *Química Nova na Escola* 2009, n° 31, 58.

SATTONAY G., Brubach J.B., Berther P., Huntz A.M., Roy P., Tétot R., Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: Na X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of solid state chemistry* 182, 1171 – 1176, 2009.

SHAHID, E. M.; Jamal, Y. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, n.9, p. 4732-4745, 2011.

SOLOMONS, TW Graham; FRYHLE, Craig B. *Química Orgânica*, vol. 1. LTC, 9ª Edição, 2009.

TSUKUDA, Eriko et al. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. *Catalysis Communications*, v. 8, n. 9, p. 1349-1353, 2007.

ÜLGEN, Arda. **Conversion of glycerol to the valuable intermediates acrolein and allyl alcohol in the presence of heterogeneous catalysts.** 2009. Tese de Doutorado. Universitätsbibliothek.

VASCONCELOS, E.V. et. Al. Uso de Nanopartícula Magnética como Catalisador para Obtenção de Biodiesel. 2014.

VÉDRINE, J.C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: their structure and their dynamics behaviour. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam, v.474, p.40-50, Mar. 2014.

VIEIRA, Sara Silveira. Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas: efeito das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação. 2014.

XIE, W.; Peng, H.; Chen, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalysts. *Appl. Catal., A* 2006, 300, 67.

ZAKI M.I, Vielhaber B, Knozinger H.J. *Phys. Chem.* 90:3176, 1986.