



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA RURAL

*VALORIZAÇÃO DE GLICEROL COM ACETATO DE METILO
NA PRESENÇA DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS*

João Borges Farinha

Orientação: Professor Doutor José Eduardo Félix Castanheiro

Mestrado: Engenharia de Biosistemas

Especialização: Bio-energia

Évora, 06 de Setembro de 2013

Agradecimentos

Gostaria apenas de agradecer aos meus Pais, irmão e namorada por saberem sê-lo;

Ao meu orientador Professor José Eduardo pela sua constante disponibilidade e ser uma fonte de motivação;

Ao meu colega de laboratório Miguel Caiado por todo o apoio prestado na execução do trabalho experimental;

Agradeço o apoio disponibilizado pelo Projecto PTDC/CTM-POL/114579/2009 para a realização deste trabalho.

Resumo

Antes do estudo da reacção de transesterificação do glicerol, os heteropoliácidos (ácido tungstofosfórico (PW), ácido molibdofosfórico (PMo) e ácido tungstosilícico (SiW)) imobilizados em sílica foram utilizados na acetalização de glicerol, como reacção modelo. Observou-se que a actividade catalítica diminui na série: PW-sílica > SiW-sílica > PMo-sílica. Na transesterificação do glicerol também se observou uma diminuição da actividade catalítica dos heteropoliácidos na mesma série.

A transesterificação de glicerol com acetato de metilo foi também realizada na presença de catalisadores com grupos ácidos sulfónicos (resinas, poli (álcool vinílico) (PVA) e quitosano (CH)). Observou-se que a actividade catalítica aumenta com a quantidade de grupos ácidos sulfónicos nos materiais. O material CH apresentou a maior actividade catalítica de todos os catalisadores. Com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica do CH-SO₃H, foram realizados três ensaios consecutivos com o mesmo catalisador. Após o terceiro ensaio, verificou-se uma ligeira diminuição da actividade catalítica.

Abstract

Before the study of transesterification reaction, the heteropolyacids (tungstophosphoric acid (PW), molibdophosphoric acid (PMo) and tungstosilicic acid (SiW)) immobilized on silica were used in the acetalization of glycerol, as a model reaction. It was observed that the catalytic activity decreases in the series: PW-silica > SiW-silica > PMo-silica. Also, the catalytic activity of heteropolyacids in transesterification of glycerol decreases in same series.

Transesterification of glycerol with methyl acetate was also carried out over catalysts with sulfonic acid groups (resins, poly(vinyl alcohol) (PVA) and chitosan (CH)). It was observed that the catalytic activity increases with the amount of sulfonic acid groups on materials. The CH material showed the highest catalytic activity of all catalysts. In order to study the catalytic stability of CH-SO₃H, three consecutive batch runs with the same catalyst were carried out. The CH-SO₃H catalyst can be recycled and reused with negligible loss in the activity, after third use.

Índice

	Resumo	3
	Abstract	4
	Índice	5
	Índice de Figuras	6
	Índice de Tabelas	8
CAPÍTULO 1	Revisão bibliográfica	9
CAPÍTULO 2	Acetalisação de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos suportados	27
	2.1 Introdução	27
	2.2 Parte experimental	30
	2.3 Resultados e discussão	34
	2.4 Conclusão	45
CAPÍTULO 3	Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos imobilizado em sílica	47
	3.1 Introdução	47
	3.2 Parte experimental	48
	3.3 Resultados e discussão	51
	3.4 Modelação cinética	56
	3.5 Conclusão	59
CAPÍTULO 4	Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de catalisadores com grupos sulfônicos	60
	4.1 Introdução	60
	4.2 Parte experimental	61
	4.3 Resultados e discussão	64
	4.4 Conclusão	70
CAPÍTULO 5	Conclusões e perspectiva de trabalho futuro	71
	Bibliografia	73

Índice de Figuras

Figura 1	Transesterificação de óleo vegetal com metanol [9].	10
Figura 2	Diagrama de blocos de processo de produção de biodiesel usando um catalisador heterogéneo [1].	10
Figura 3	Previsão global da produção de biodiesel por região [16].	12
Figura 4	Estimativa da produção de glicerol a partir do processo de produção de biocombustíveis líquidos [2].	13
Figura 5	Compostos químicos possíveis de produzir a partir do glicerol [20].	15
Figura 6	Molécula de sorbitol.	17
Figura 7	Molécula de ácido Tartárico.	18
Figura 8	Esquema reaccional da síntese de acrilonitrilo a partir de glicerol.	19
Figura 9	Reacção de esterificação de glicerol com ácido acético.	20
Figura 10	Aplicações de glicerol a bio-aditivo.	21
Figura 11	Classificação dos diferentes tipos de catalisadores (adaptado de [27]).	24
Figura 12	Representação do anião de keggin e do HPW hexahidratado (adaptado da [35]).	27
Figura 13	Isotérmica de adsorção-dessorção de azoto a 77 K da sílica e dos heteropoliácidos imobilizados em sílica. (▲) sílica; (○)PW2-S; (□) SiW-S; (x) PMo-S.	35
Figura 14	Espectro de FTIR para os catalisadores: (A) sílica; (B) PW2-S; (C) SiW-S; (D) PMo-S.	37
Figura 15	Difractogramas de Raios X (XRD) das amostras de (A) PW, (B) sílica, (C) PW1-S, (D) PW2-S, (E) PW3-S, (F) SiW-S, (G) PMo-S.	38
Figura 16	Esquema de Acetalização catalisada entre o glicerol e butanal na presença de catalisadores ácidos.	39
Figura 17	Acetallização de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Efeito do tipo de heteropoliácido. Actividade (mmol/h.g) tomada como a velocidade máxima, referida à massa de catalisador.	40
Figura 18	Conversão (%) do glicerol ao longo do tempo.	41
Figura 19	Acetallização de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Efeito da quantidade de PW imobilizado em sílica. Actividade (mol/h.g) tomada como a velocidade máxima, referida à massa de catalisador.	42
Figura 20	Acetallização de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos	43

	suportados em sílica Conversão (%) do glicerol ao longo do tempo.	
Figura 21	Estabilidade da actividade catalítica da amostra PW2-S.	45
Figura 22	Reacção global entre a tributirina e o acetato de metilo para triacetina (TAG) e butirato de metilo.	48
Figura 23	Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Efeito do tipo de heteropoliácido. Actividade (mol/h.g) tomada como a velocidade máxima, referida à massa de catalisador.	52
Figura 24	Conversão (%) do glicerol ao longo do tempo.	52
Figura 25	Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Efeito da quantidade de PW imobilizado em sílica. Actividade (mol/h.g) tomada como a velocidade máxima, referida à massa de catalisador.	53
Figura 26	Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Conversão (%) do glicerol ao longo do tempo.	54
Figura 27	Atividade da amostra PW2-S ao longo de 3 utilizações	56
Figura 28	Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de PW2-S. Concentração (mol.dm ⁻³) versus tempo (h). As linhas contínuas representam o modelo ajustado aos dados.	58
Figura 29	Espectros FT-IR dos catalisadores: (A) PVA; (B) PVA com grupos de ácido sulfónico	64
Figura 30	Espectros FT-IR dos catalisadores: (A) CH; (B) CH-SO ₃ H	65
Figura 31	Imagens de SEM da superfície de quitosano (A) e quitosano com grupos ácidos sulfónicos (B)	66
Figura 32	Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de polímeros com grupos sulfónicos.	68
Figura 33	Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de quitosano com grupos sulfónicos. Estudo de estabilidade do quitosano. Atividades iniciais consideradas como velocidade máxima, calculadas pelo declive máximo da curva cinética do glicerol.	70

Índice de Tabelas

Tabela 1	Quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos catalisadores	31
Tabela 2	Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.	33
Tabela 3	Exemplo de factor de resposta do produto principal da mistura reaccional, na cromatografia gasosa	34
Tabela 4	Caracterização físico-química de HPAs imobilizados em sílica. Quantidade de HPA determinada por análise de ICP	36
Tabela 5	Conversão e selectividade na acetalização do glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos em sílica	44
Tabela 6	Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.	50
Tabela 7	Exemplo de factores de resposta dos principais componentes da mistura reaccional, na cromatografia gasosa.	51
Tabela 8	Conversão de glicerol e a seletividade para os produtos obtidos por transesterificação de glicerol com acetato de metilo em catalisadores com grupos de ácidos sulfónicos	55
Tabela 9	Efeito da natureza do heteropoliácido e da sua quantidade nos parâmetros do modelo (k_1, k_2 e k_3)	58
Tabela 10	Caracterização dos catalisadores com grupos sulfónicos	67
Tabela 11	Conversão e selectivade para os produtos de transterificação de glicerol com acetato de metilo sobre catalisadores com grupos ácidos sulfónicos.	69

CAPÍTULO 1

Revisão bibliográfica

A energia representa um ponto estratégico para um futuro próspero e sustentável. Tal como se tem mencionado diversas vezes, a disponibilidade de recursos com origens fósseis é limitada [1-3]. Aliando esta falta de segurança energética, a necessidade de se reduzir a dependência energética de cada país com as alterações climáticas em causa pelo aumento das emissões de gases de efeito de estufa, tem-se promovido a procura de fontes alternativas de energia com origem renovável [1,4]. A nível da União Europeia, em Março de 2007, o Conselho Europeu decidiu estabelecer a meta dos três 20, 20% de energias renováveis no consumo total de energia, e menos 20% de gases com efeito de estufa libertados para a atmosfera até 2020. O crescimento acelerado da população mundial, bem como o desenvolvimento da tecnologia moderna para uma sociedade de consumo, são fatores que têm contribuído para o aumento do gasto de energia. O consumo mundial de energia tem crescido cerca de 1,5% ao ano, nos últimos 30 anos.

O biodiesel poderá ser um combustível alternativo aos combustíveis tradicionais. O biodiesel é um combustível produzido através da transesterificação óleos e gorduras com um álcool de cadeia curta (metanol, etanol, propanol ou butanol). A figura 1 mostra o esquema da reacção entre os triglicéridos presentes nos óleos e metanol. Esta reacção é realizada na presença de um catalisador ácido ou básico [5-8].

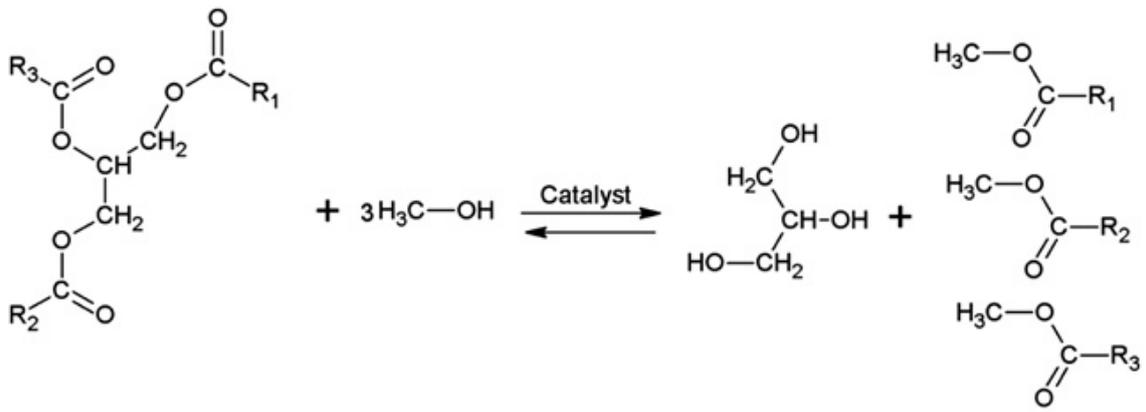


Figura 1 - Transesterificação de óleo vegetal com metanol [9].

A figura 2 mostra o diagrama de processo de produção de biodiesel usando catalisadores básicos.

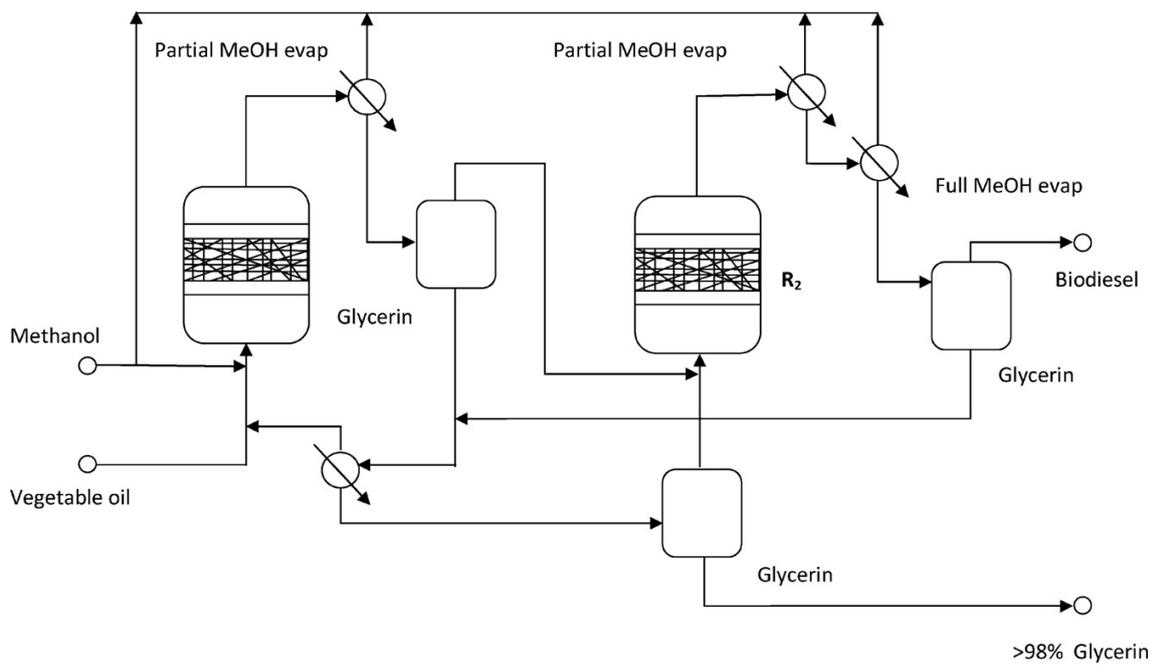


Figura 2 - Diagrama de blocos de processo de produção de biodiesel usando um catalisador heterogêneo [1].

O biodiesel apresenta características semelhantes que o diesel tradicional não necessitando assim de adaptações nos motores. É biodegradável e não tóxico fazendo

com que possa ser transportado por meios sensíveis sem contaminações [10] A análise do ciclo de vida indica uma redução de 78% do carbono emitido durante a produção em relação ao diesel convencional [11].

A combustão do biodiesel puro traz inúmeras melhorias nos gases libertados, há redução da libertação de monóxido de carbono em quase 50%, libertação de partículas em 66,7% e de hidrocarbonetos não queimados em 45,2% [11]. Ainda apresentando a vantagem de não aumentar o risco de chuvas ácidas pois ao não conter enxofre na sua composição não emite os óxidos de enxofre responsáveis por aquelas [11,13].

Os principais obstáculos à implementação da produção e uso de biodiesel prendem-se em torno de incertezas da aceitação do produto. Estas incertezas são principalmente potenciadas por questões éticas, de visão de mercado e a necessidade de regulamentação ecológica.

As questões éticas levantadas sobre o uso culturas alimentares para produção de biodiesel ainda apresentam grande relevo na discórdia nos governos mesmo embora já se cultivem espécies que não interferem com aprovisionamento alimentar; encontrar estratégias de escoamento e valorização de materiais agora existentes em maior quantidade como é o caso do glicerol, sub-produto da produção do biodiesel; outro factor é a falta de um conhecimento mais abrangente das consequências da possível sobexploração de recursos naturais e perturbação de habitats [15]. Juntando a estes factores ainda é possível que a exploração de algumas culturas possa potenciar o desaparecimento de algumas espécies autóctones e desenvolver outras espécies parasitas portadoras do vírus da Malária.

As projecções da OCDE-FAO [14] e IEA [15] mostram um aumento da produção de biodiesel nos próximos anos, havendo assim também um aumento de glicerol. A figura 3 mostra a previsão do aumento da produção do biodiesel até 2020.

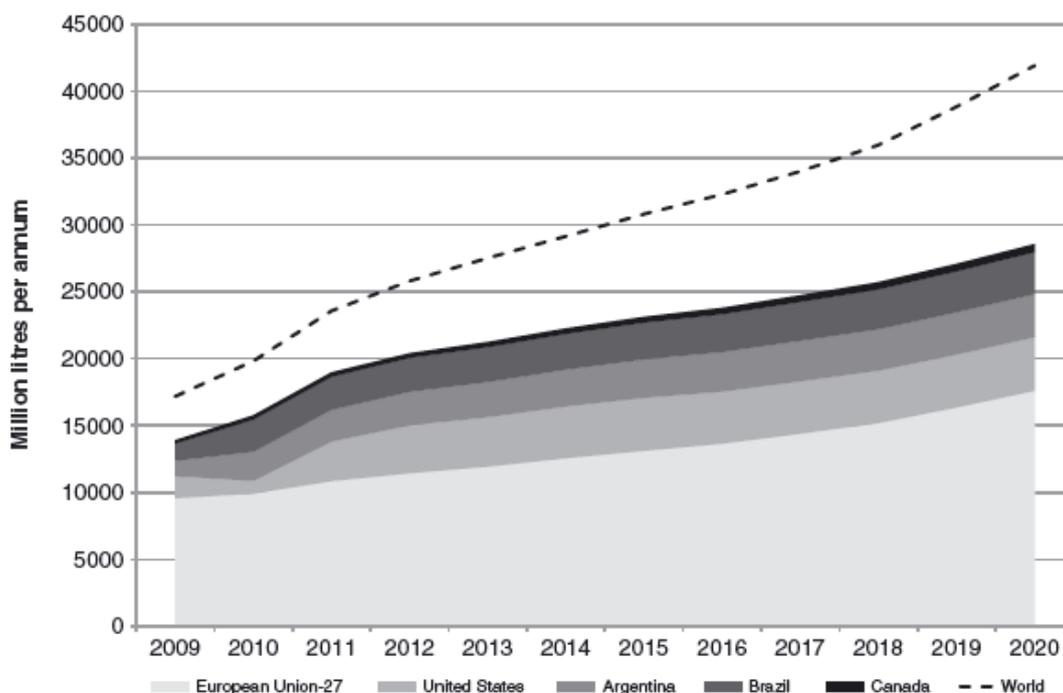


Figura 3 - Previsão global da produção de biodiesel por região [16].

Glicerol, sub-produto da produção do biodiesel

Com o aumento da produção do biodiesel, aumentou também a produção do seu principal subproduto, o glicerol. A sua obtenção através deste processo não apresenta desvantagens evidentes pois, apesar de ser apenas um subproduto, vem alargar o número de oportunidades de utilização dada a sua vasta gama de aplicações industriais. [14-17]. No entanto, a produção de biodiesel continua a aumentar e, conseqüentemente, há também um aumento da quantidade de glicerol obtido através deste processo, o que leva a que as empresas produtoras de biodiesel não consigam escoar todo o seu glicerol pelas vias habituais, passando o glicerol de potencial produto a resíduo [18].

Desta forma, o glicerol sofre uma grande desvalorização passando a ser visto, aos olhos dos produtores de biodiesel, como um resíduo praticamente sem valor. Mas, aos olhos dos mais habilidosos, o glicerol é visto como uma matéria-prima disponível de baixo preço e com um sem fim de possibilidades de negócio.

A figura 4 mostra a estimativa de produção de glicerol a partir do processo de produção de biocombustíveis líquidos. Observa-se que a quantidade de glicerol obtida da indústria de bioetanol é superior à quantidade obtida da indústria do biodiesel [2].

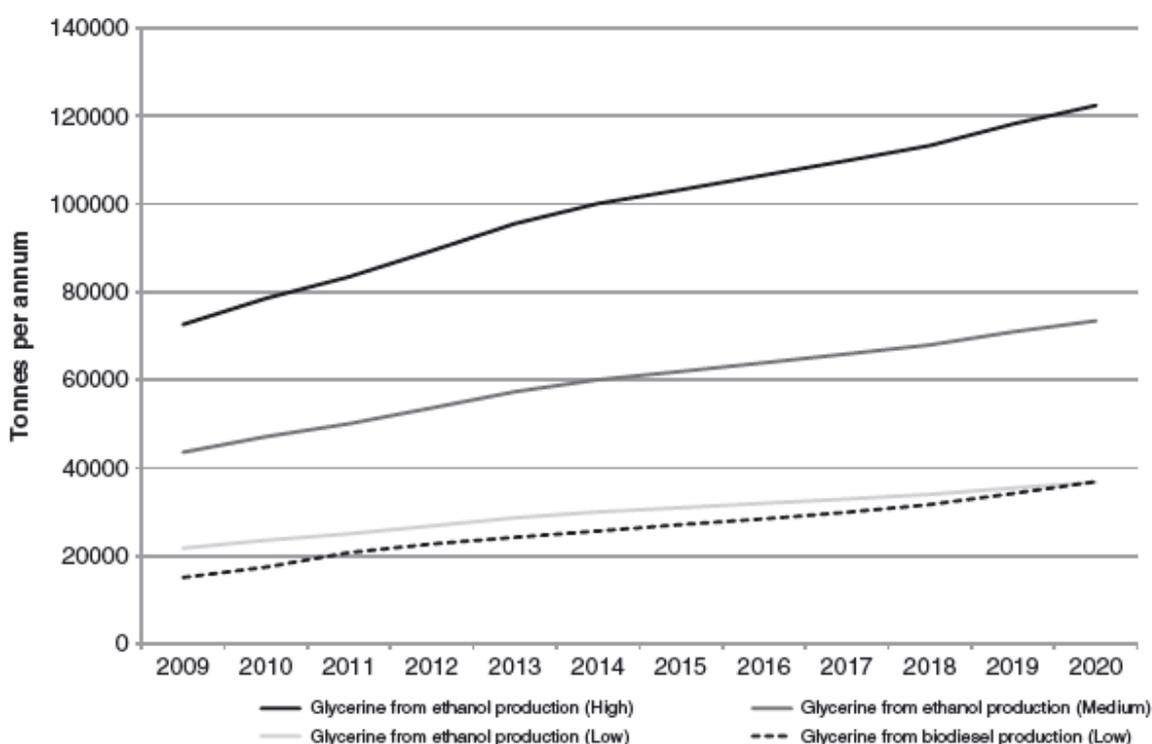


Figura 4 - Estimativa da produção de glicerol a partir do processo de produção de biocombustíveis líquidos [2].

Em Portugal existem duas instalações de produção de biodiesel, as instalações da Torrejana e da Iberol que em conjunto esperavam produzir até ao final de 2009 cerca de 145900 toneladas de biodiesel. O biodiesel aqui produzido é incorporado pelas gasoleiras nos outros combustíveis sendo que, actualmente, cerca de 2 a 3 % do

combustível utilizado é biodiesel. De acordo com a Directiva Europeia 2003/30/CE prevê-se que esta incorporação aumente gradualmente ao longo dos anos, e que seja em 2030 cerca de 25%. A produção de biodiesel irá aumentar cerca de 12 vezes e consequentemente o glicerol obtido será 12 vezes mais, comparativamente com o glicerol que se obtém nos dias de hoje.

Caso esta meta seja atingida, significa que a produção de biodiesel em Portugal será de cerca de 300000 toneladas ao longo de 2010 e cerca de 1740000 toneladas em 2030. Sendo o glicerol um co-produto que representa cerca de 10% da produção de biodiesel, em 2009 estimou-se uma produção de cerca de 14500 toneladas de glicerol, valor esse que terá dobrado para cerca de 30000 toneladas ao longo de ano de 2010 e que em 2030 se estima uma subida para 174000 toneladas.

O volume de glicerol tem tendência a aumentar ao longo dos anos, ou seja, a valorização do glicerol afigura-se como um negócio pouco arriscado, pois é esperado que o valor do glicerol se mantenha a preços baixos e sempre com uma grande disponibilidade de material.

Prevê-se que a situação no resto da Europa seja análoga à situação em Portugal, ou seja, que haja também um aumento do volume de glicerol disponível.

Este trabalho surge no âmbito desta problemática. Existindo uma enorme quantidade de glicerol disponível a um preço bastante acessível e, não sendo as vias habituais suficientes para escoar todo o glicerol produzido, com a agravante das quantidades que já se esperam vir a produzir, deve-se encontrar uma via de valorização do glicerol proveniente da produção de biodiesel [4,13].

O aumento substancial do glicerol proveniente da produção de biodiesel criou a necessidade de converter rapidamente as grandes quantidades já armazenadas, sem

destino prévio, em produtos úteis. Uma das primeiras e mais óbvias possibilidades de solucionar este problema incidiu na queima de glicerol de forma e gerar energia térmica. No entanto, do ponto de vista económico, esta solução encontra-se distante da ideal. O que realmente se pretende é converter o glicerol num produto químico com valor económico acrescentado, cuja procura conduza a vantagens a nível económico e torne a sua conceção viável [15,18-19]. A figura 5 mostra as várias reações possíveis de para valorizar o glicerol a compostos com valor acrescentado.

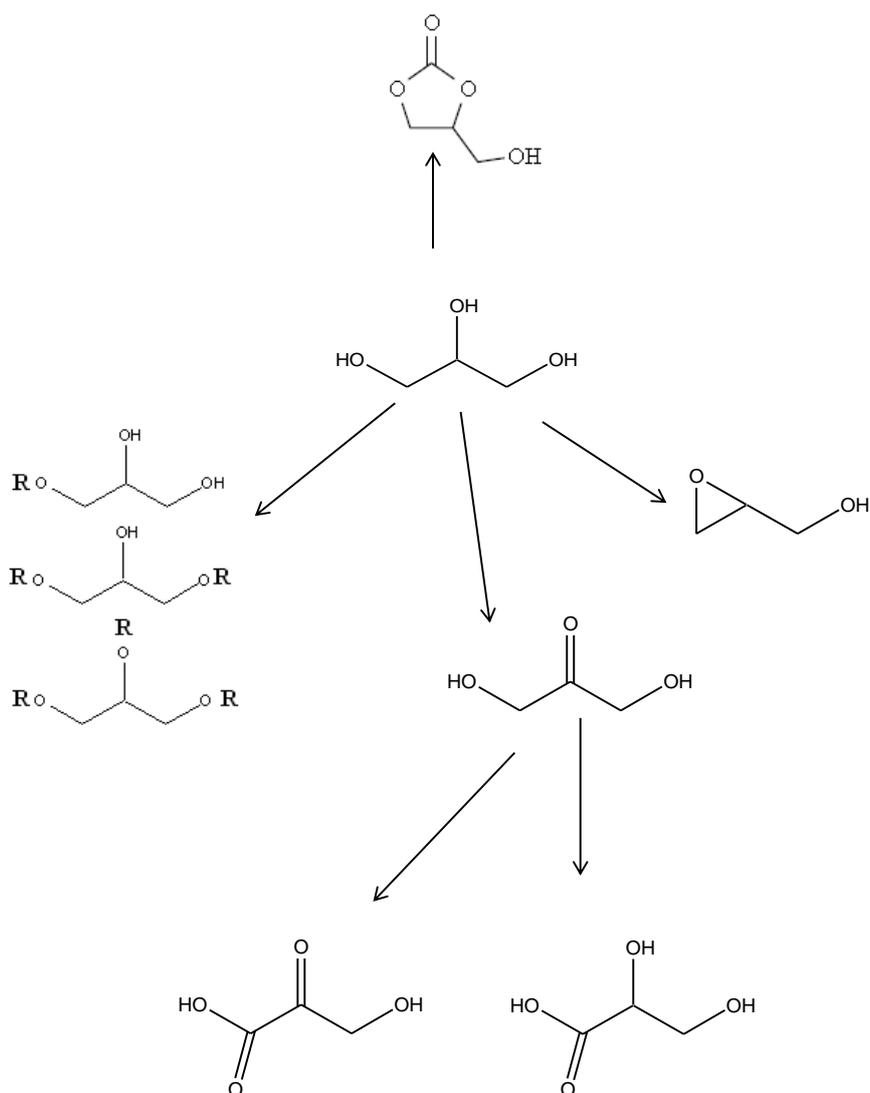


Figura 5 - Compostos químicos possíveis de produzir a partir do glicerol [20].

Tendo em consideração a existência concreta de uma janela de negócio interessante, devido ao baixo preço do glicerol, vários estudos têm sido desenvolvidos sobre a viabilidade da sua transformação num produto de valor acrescentado. Os avanços destes estudos têm vindo a tornar-se cada vez mais evidentes. Desta forma será apresentado de seguida, de entre as técnicas possíveis, aquelas que se encontram numa fase mais avançada de pesquisa e conhecimento.

Produção de gás de síntese

O glicerol pode ser convertido em hidrogénio ou gás de síntese (mistura CO e hidrogénio) através de uma oxidação catalítica parcial com O₂ e pirolise.

Produção de propileno Glicol

O propileno glicol é um composto tradicionalmente produzido através de um dos subprodutos da refinação do petróleo, o óxido de propileno. Esta via tradicional está já bastante desenvolvida e otimizada, o que poderia constituir uma desvantagem em termos de concorrência se não fosse o facto de a via por intermédio do glicerol apresentar um custo de produção consideravelmente mais baixo, devido ao baixo custo da matéria-prima [21].

De facto, mesmo no pior cenário, que seria utilizar o glicerol mais caro do mercado, o propileno glicol derivado do glicerol está em vantagem de custo relativamente ao propileno glicol produzido por via convencional [22]. Esta é a razão óbvia do interesse instalado nos últimos anos por esta via de produção mesmo por parte de grandes empresas da indústria química já produtoras de propileno glicol convencional, nomeadamente a Dow Chemical, um dos maiores produtores do mundo.

No entanto, existem já empresas com o processo de produção de propileno glicol derivado do glicerol instalado, sendo elas a Dow Chemical Company com instalações em Houston, EUA, e na China, a Hustman Corporation, no Texas, EUA, a Solvay na Tailândia e a Cargill/Ashland em França, podendo, apesar do número de empresas já existentes, apenas a Cargill/Ashland constituir um problema quanto à concorrência, uma vez que o mercado alvo que pretendemos atingir se situa na Europa.

Sorbitol

A molécula de sorbitol (um hexitol) contém seis átomos hidroxil que podem ser esterificados com ácidos carboxílicos.

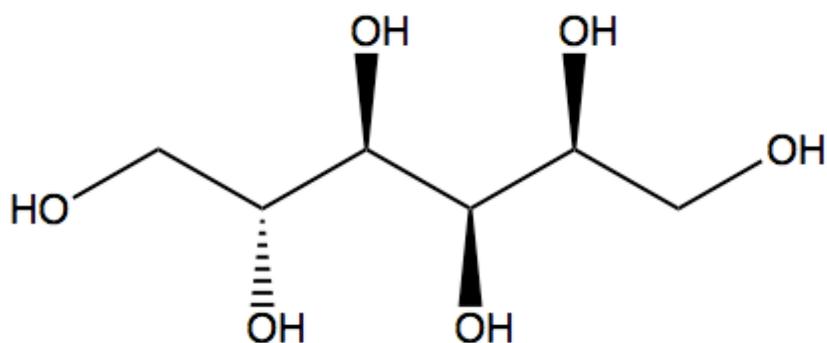


Figura 6 - Molécula de sorbitol.

O sorbitol é um composto com inúmeras aplicações, especialmente na indústria alimentar, farmacêutica e de produtos de higiene.

A tecnologia disponível para a produção de ésteres ácidos gordos a partir do glicerol, poliglicerol e sorbitol, sofre de graves inconvenientes devido ao uso de catalisadores homogêneos. A síntese destes emulsionantes gera grandes quantidades de águas

residuais devido à necessidade de neutralização dos minerais ácidos e alcalinos que actuam como catalisadores. [23]

Devido à baixa selectividade dos catalisadores homogéneos é necessário um grande excesso de poliol para aumentar o rendimento de ésteres, requerendo, portanto, a separação dos reagentes em excesso.

Ácido Tartárico

O Ácido Tartárico, ou Ácido dihidroxi-butanodióico, possui várias aplicações sendo a mais relevante a nível nacional a aplicação na indústria vinícola como aditivo, contribuindo fortemente para a qualidade global dos vinhos [24].

Este composto orgânico apresenta dois grupos funcionais, um grupo ácido carboxílico e um grupo álcool.

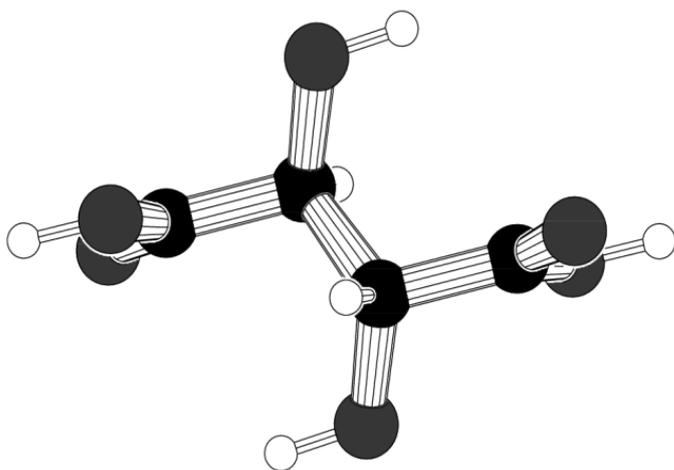


Figura 7 - Molécula de ácido Tartárico.

Para a sua obtenção pode recorrer-se à fermentação do sumo de uva, tamarindo, abacaxi ou amora.

Devido ao tipo de aplicações, este tem vindo a ser desenvolvido através de vários métodos como, por exemplo, através da hidratação de carboidratos na presença de

nitratos. Apesar de todo o seu potencial, este ácido ainda está em fase experimental quanto à sua produção através do glicerol.

Acrilonitrilo

Este composto pode ser produzido a partir do glicerol através de amoxidação. O acrilonitrilo pode ser usado na produção de poliacrilonitrilo.

Este composto pode ser produzido a partir do glicerol. É produzido em 2 etapas: a primeira etapa corresponde à desidratação do glicerol e a segunda etapa corresponde a uma reacção de cianação.

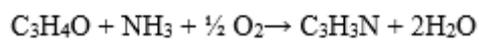
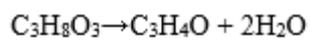


Figura 8 - Esquema reaccional da síntese de acrilonitrilo a partir de glicerol.

Acetilação de Glicerol

Os produtos de acetilação glicerol, monoacetato, diacetato e triacetato, apresentam boas aplicações industriais. O triacetato tem aplicações desde cosmética a aditivo para combustível, enquanto o monoacetato e diacetato têm aplicações em criogenia e como matéria-prima para a produção de poliésteres biodegradáveis (Figura 9).

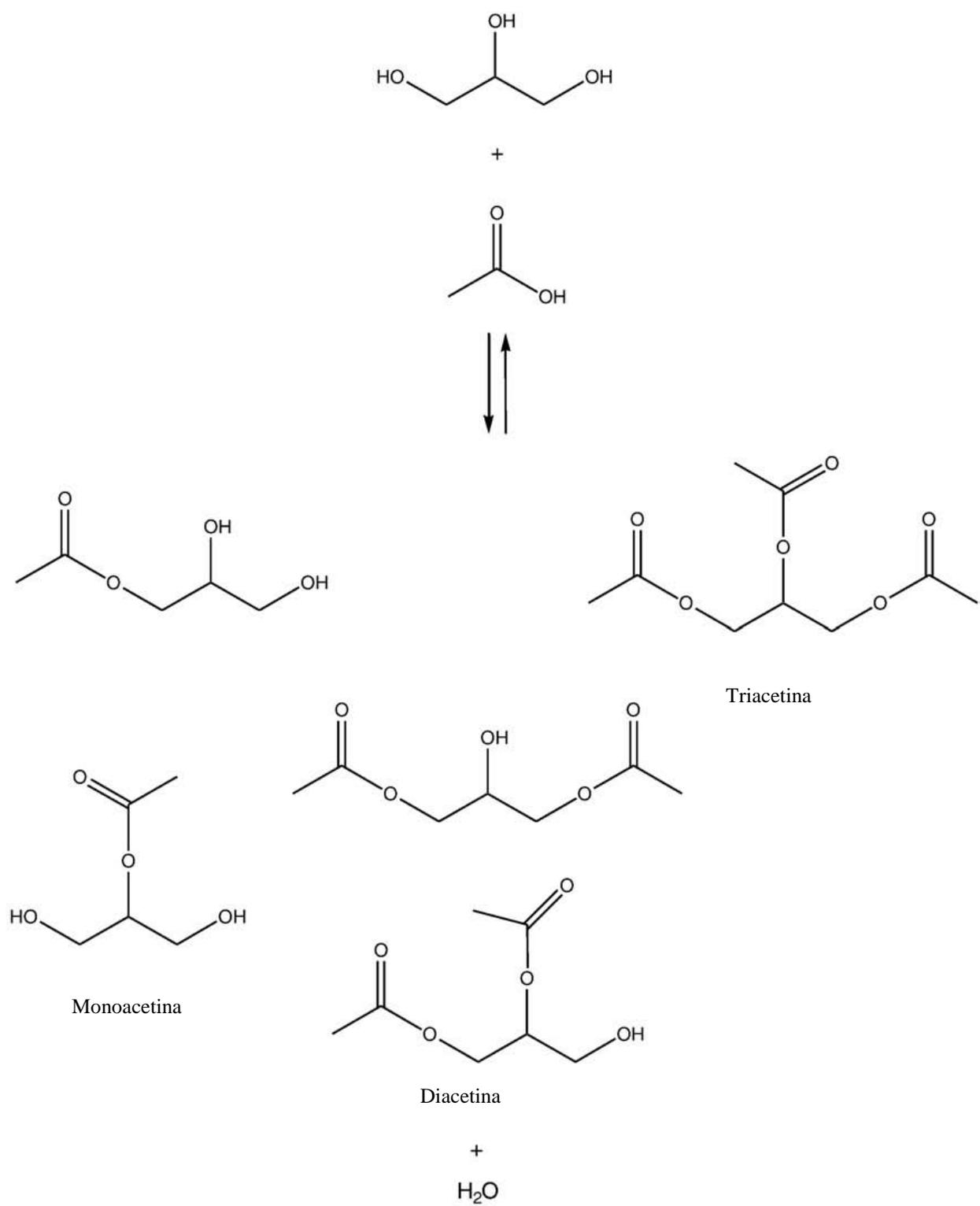


Figura 9 - Reacção de esterificação de glicerol com ácido acético.

Valorização do Glicerol a bio-aditivo para combustíveis

Uma vez que a viscosidade do glicerol provoca problemas na mistura de hidrocarbonetos e dado que a sua queima directa apresenta rendimentos reduzidos procura-se a sua transformação a aditivo [17]. Esta transformação pode ocorrer por várias vias, tais como as reacções de eterificação, acetilação e transterificação [15-18]. A figura abaixo mostra um esquema de possíveis reacções de conversões de glicerol a bio-aditivos.

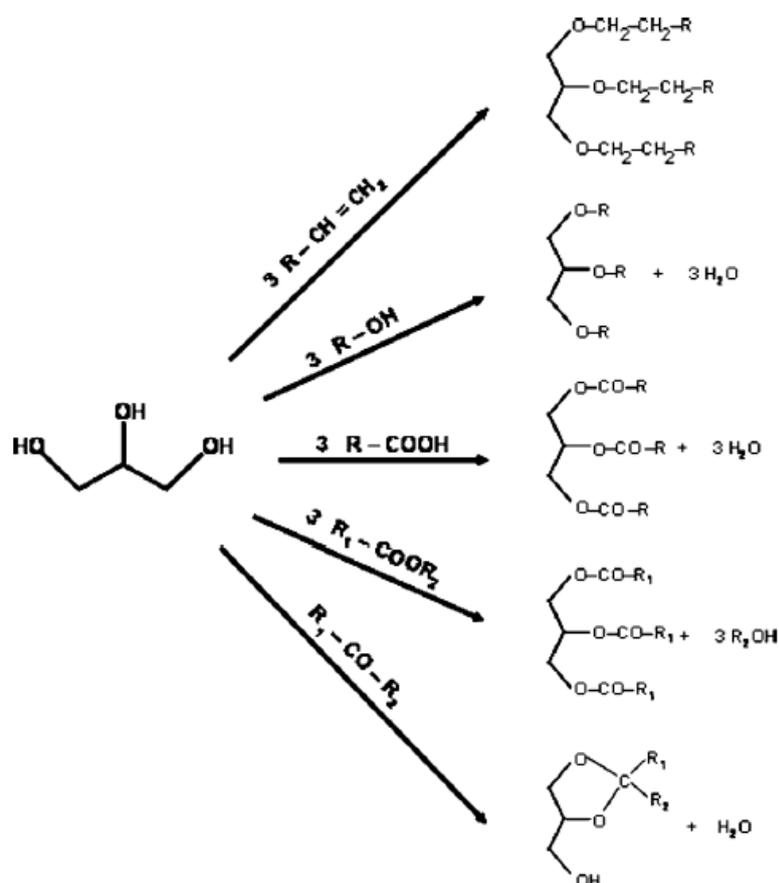


Figura 10 - Aplicações de glicerol a bio-aditivo.

Ao contrário da transesterificação de glicerol, que frequentemente ocorre com catalisadores alcalinos, mas que também pode ser levada a cabo na presença de

catalisadores ácidos, a esterificação de glicerol com ácido acético é realizada na presença de catalisadores sólidos ácidos. Os catalisadores ácidos testados incluem resinas de permuta iônica e zeólitos ultra estáveis, heteropoliácidos em diferentes suportes.

Neste trabalho estuda-se a transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de catalisadores ácidos. Os produtos da transesterificação de glicerol com acetato de metilo são a monoacetina, a diacetina e a triacetina e metanol.

A síntese destes esteres via transesterificação do glicerol com acetato de metilo permitiria que o glicerol, formado durante a produção de biodiesel, fosse transformado em bio-aditivos, os quais ficariam incorporados no produto final (biodiesel + bio-aditivos). A grande vantagem seria a realização de duas reações no mesmo “pote” (reator). Tradicionalmente, a transesterificação de glicerol com acetato de metilo é levada a cabo na presença de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico. No entanto, os catalisadores homogêneos têm um grande impacto no ambiente, sendo necessário o tratamento do efluente à saída do reator. Com o objetivo de minimizar o impacto da indústria química no ambiente, tem-se observado, nos últimos anos, um aumento do desenvolvimento dos catalisadores heterogêneos, os quais permitem uma fácil separação da mistura reacional, possibilidade de reutilização e redução da quantidade de resíduos formados.

Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos, baixando a energia de activação da reação [11,17].

Existem três tipos gerais de catalisadores dependendo da origem da substância catalisadora podendo ser, catalisadores homogêneos, catalisadores heterogêneos e enzimáticos.

Nos catalisadores heterogêneos os reagentes e o catalisador encontram-se em fases diferentes. Geralmente o catalisador encontra-se no estado em sólido e os reagentes encontram-se no estado líquido ou gasoso [25]. Estes apresentam grandes vantagens no que concerne à separação dos produtos de reação e seguinte reutilização. Assim, numa indústria em crescimento onde uma análise de ciclo de vida mais favorável é determinante para atrair investimentos e aplicando ainda uma boa prática ambiental são nestes que se encontram os grandes focos de atenção.

No entanto, os catalisadores heterogêneos apresentam por contrário o inconveniente de uma dispersão mais lenta uma vez que a elevada mobilidade das moléculas na mistura reacional dos catalisadores homogêneos permite um maior número de colisões com as moléculas de substrato [26].

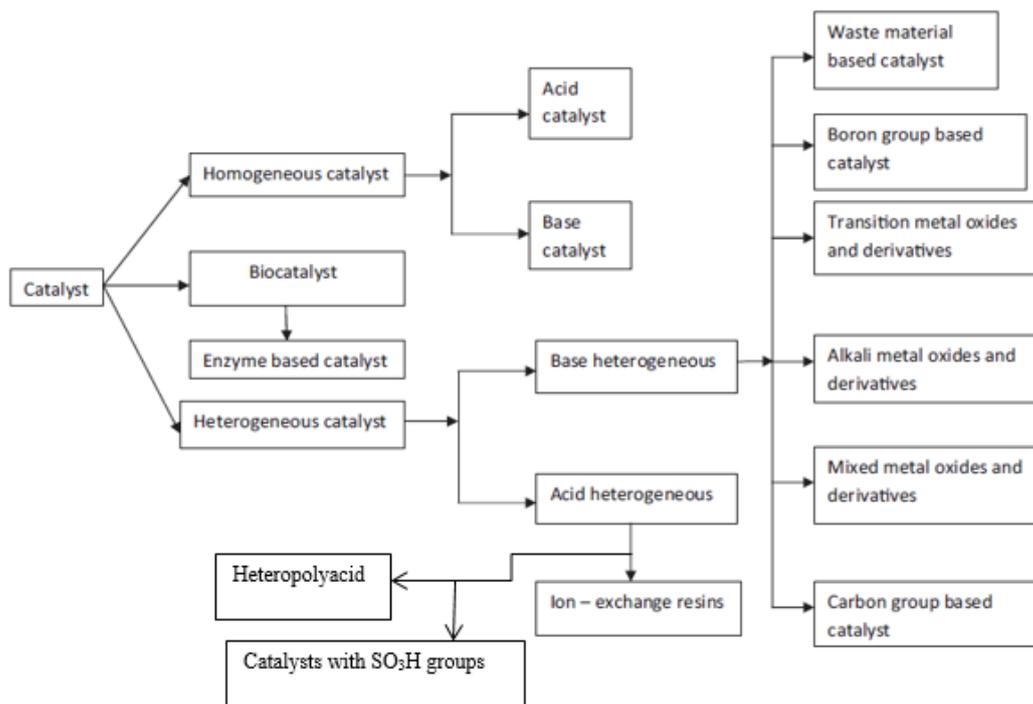


Figura 11 - classificação dos diferentes tipos de catalisadores (adaptado de [27]).

Caracterização de catalisadores

Os catalisadores podem ser caracterizados segundo quatro características: seletividade, atividade, a estabilidade e a regenerabilidade. A atividade de um catalisador pode ser expressa pela velocidade da reação que o catalisador catalisa. No entanto existem outras medidas de atividade relativa que são por vezes utilizadas, tais como, a temperatura necessária para atingir uma conversão fixa; a temperatura necessária para obter uma dada especificação do produto; a conversão obtida em condições pré-fixadas pelas variáveis do processo; o tempo de contacto para o qual se obtém uma conversão pré-fixada. A seletividade compara a velocidade de duas ou mais reações simultâneas, e pode ser definida como o rácio entre a velocidade de formação do produto desejado pelo somatório das velocidades de formação dos metabolitos secundários. A seletividade é condicionada pela concentração dos reagentes e a temperatura. Geralmente quando um

catalisador é muito ativo apresenta também uma seletividade reduzida. Quando há problemas de difusão do catalisador os fatores tamanho das partículas e o tamanho dos poros do catalisador podem ser fatores condicionantes de seletividade. A estabilidade de um catalisador é importante para que o mesmo apresente um tempo de vida longo. Esta é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela sua resistência aos diversos processos de desativação. Os principais processos de desativação de um catalisador sólido são: envenenamento, deposição de coque e lixiviação das espécies ativas.

A regenerabilidade é uma característica de extrema importância uma vez que ao longo da utilização pode-se perder a atividade do catalisador por alterações secundárias da reação que alterem progressivamente o catalisador [25].

Transesterificação de glicerol com acetato de metilo com catalisadores heterogêneos

A reação de transesterificação de glicerol com acetato de metilo foi realizada na presença de SBA-15 com grupos ácido sulfônico. As condições de reação utilizadas foram: razão molar de acetato de metilo:glicerol (50:1), a temperatura de reação de 170 °C e 4 horas de tempo de reação. Nestas condições foi obtido uma conversão de glicerol de 99 %, e os valores de seletividade foram de 74,2% (DAG + TAG) e cerca de 6% para TAG [28].

A transesterificação de glicerol com acetato de metilo foi também levada a cabo na presença ítrio (1-3,5 % (p/p)) imobilizado em SBA -3. Os produtos principais desta reação foram a diacetina (DAG) e a triacetina (TAG). O catalisador Y/SBA-3 com 3% mostrou a atividade catalítica mais elevada, tendo-se obtido valores de seletividade de 32% e 64% para a DAG e TAG respetivamente, a uma conversão completa de glicerol.

A estabilidade catalítica foi estudada realizando quatro ensaios consecutivos com a mesma amostra. Os autores observaram apenas um ligeiro decréscimo da atividade, após os ensaios de reutilização [29].

O objetivo deste trabalho consistiu na transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica e em polímeros (resina de permuta iónica, poli(álcool vinílico) e quitosano) com grupos sulfónicos. Numa primeira fase, foi realizada a reacção entre o glicerol e o butanal na presença de heteropoliácidos suportados em sílica, apenas como reacção modelo.

CAPÍTULO 2

Acetalisação de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos suportados.

2.1 Introdução

Os heteropoliácidos (HPAs) são constituídos por heteropolianiões, também designados por polioxometalatos, que podem apresentar variadas estruturas conhecidas, entre as quais a de Keggin, que possui maior estabilidade térmica e é preparada mais facilmente [30-34].

Este tipo de HPAs pode ser representado pela fórmula $H_{8-x}[XM_{12}O_{40}]$, onde X é o átomo central (Si^{4+} , P^{5+} , etc) e M é o ião metálico (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc). O elemento X encontra-se rodeado por átomos de oxigénio, numa geometria tetraédrica (XO_4) e ocupa o centro do polianião. À volta do tetraedro central encontram-se doze octaédros MO_6 que partilham vértices ou aresta entre si (Figura 12) [35].

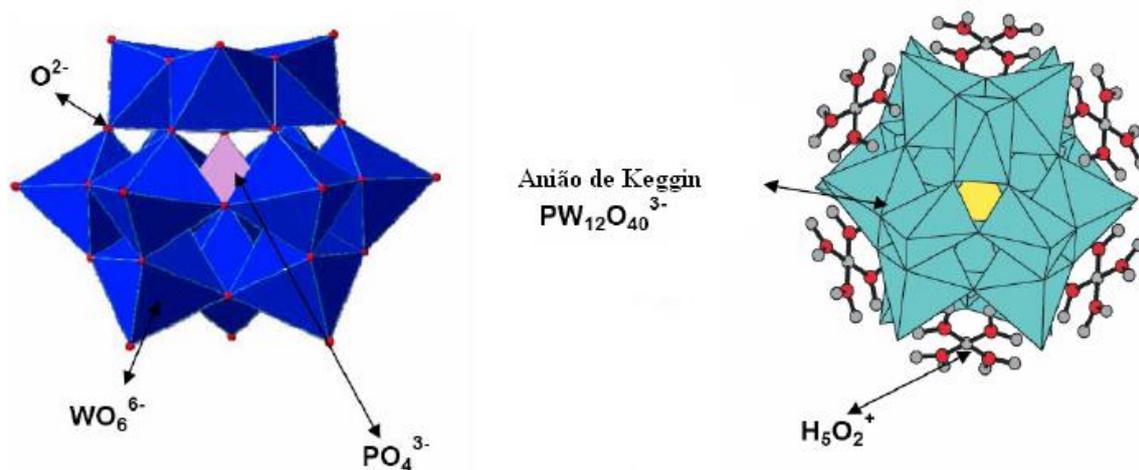


Figura 12 - Representação do anião de keggin e do HPW hexahidratado (adaptado da [35]).

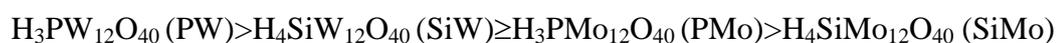
Os HPAs, no seu estado sólido hidratado, possuem águas de cristalização que ligam as unidades de Keggin entre si formando uma estrutura secundária como é representado na figura 12. Estas moléculas de água de cristalização combinam-se com os prótons de HPA formando catiões do tipo $H_5O_2^+$ que estão ligados aos oxigénios terminais das unidades de Keggin por pontes de hidrogénio [36-38]

Os HPAs são considerados ácidos fortes de Brønsted e são utilizados como catalisadores em diversos processos industriais, como por exemplo na hidratação de isobuteno [39]. Estes materiais são solúveis em solventes polares, como água, cetona, éteres e ésteres e insolúveis em solventes apolares como hidrocarbonetos. Algumas vantagens dos HPAs como catalisadores homogéneos em fase líquida, quando comparados com os ácidos minerais convencionais, são a sua baixa volatilidade, baixa corrosibilidade e manipulação mais segura. No entanto, soluções destes materiais exibem forças ácidas superiores às de ácidos minerais, como o ácido sulfúrico.

Por outro lado, com o uso de HPAs não ocorrem reacções secundárias (como a sulfonação, cloração ou nitração) que são observadas para os ácidos convencionais.

A actividade relativa entre os HPAs do tipo Keggin depende principalmente da sua força ácida, mas também depende do seu poder oxidativo (que determina a capacidade de redução do HPA no meio reaccional) e da sua estabilidade térmica. Assim, de acordo com Kozhevnikov [40], alguns dos HPAs mais comuns podem ser comparados segundo:

-a força ácida:



- o potencial de oxidação:

PMo>SiMo >> PW >SiW

- a estabilidade térmica:

PW > SiW > PMo > SiMo

- a estabilidade em água:

SiW > PW > SiMo > PMo

Os HPAs têm sido utilizados como catalisadores em fase homogénea [41,42].

No entanto, estes materiais exibem uma área específica baixa (1-5 m²/g) e apresentam dificuldade de separação da mistura reacional. No sentido de combinar a elevada atividade catalítica e a seletividade do catalisador, com a fácil reciclagem e reutilização, os HPAs têm sido heterogeneizados em diferentes suportes. De entre os suportes mais utilizados destacam-se: sílica [43,44], alumina, carvões ativados [45-48], zeólitos [49-53], sílica mesoporosa [54,56], resinas de permuta iónica [57]. É de referir, no entanto, que os óxidos de metais que exibem propriedades básicas, tais como a alumina e a magnésia tendem a decompor os heteropoliácidos, causando um decréscimo significativo na atividade catalítica, não sendo por isso, suportes aconselhados.

Neste capítulo estuda-se a acetalização de glicerol com butanal, a 70°C, na presença de na presença do ácido molibdofosfórico, do ácido tungstosilícico e do ácido tungstofosfórico imobilizados em sílica. Os heteropoliácidos foram imobilizados em sílica pela técnica sol-gel. De acordo com Izumi et al. [58] a imobilização de ácido tungstofosfórico em sílica por esta técnica permite preparar catalisadores com

microporos e com área elevada quando comparados com a sílica amorfa. O objectivo desta reacção foi apenas testar estes catalisadores numa reacção modelo.

2.2 Parte experimental

2.2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados de acordo com o método apresentado por Izumi *et al.* [58], o qual consiste em misturar $5,0 \times 10^{-4}$ mol de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW), 2,0 mol de água, 0,1 mol de 1-butanol e 0,2 mol de orto-silicato de tetraetilo (TEOS). A mistura foi agitada durante 3 horas a 80°C. O gel obtido foi desidratado lentamente a 80°C, durante 1,5 h sob vácuo (25 Torr). Os catalisadores foram lavados com metanol, por extracção em sohxlet, durante 72 h, de modo a remover heteropoliácido que não tenha ficado imobilizado. As amostras foram secas a 110°C durante a noite (≈ 14 horas).

Na tabela 1 são mostradas as quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos catalisadores pelo método sol-gel.

Tabela 1 - Quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos catalisadores

Amostra	Quantidade de HPA (mol)	Quantidade de água (mol)	Quantidade de TEOS (mol)	Quantidade de 1-butanol (mol)
PW1-S	$1,7 \times 10^{-4}$	2,0	0,2	0,1
PW2-S	$5,0 \times 10^{-4}$	2,0	0,2	0,1
PW3-S	$8,3 \times 10^{-4}$	2,0	0,2	0,1
PMo-S	$5,0 \times 10^{-4}$	2,0	0,2	0,1
PW-S	$5,0 \times 10^{-4}$	2,0	0,2	0,1

2.2.2 – Caracterização dos catalisadores

A caracterização textural dos catalisadores foi realizada através da determinação de isotérmicas de azoto, determinadas a 77 K, com um aparelho Micromeritics ASAP 2010. As amostras foram degaseificadas a 150°C até se atingir um vácuo de aproximadamente 5×10^{-3} mmHg.

A quantidade de Mo e W existente nos catalisadores imobilizados em sílica foi determinada por espectroscopia de emissão por plasma (ICP), realizada num espectrómetro Jobin-Yvon, tendo-se previamente dissolvido o catalisador em H₂SO₄/HF 1:1 (v/v).

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram efectuados num espectrómetro Perkin Elmer P1000. Foram preparadas pastilhas de catalisador em brometo de potássio.

Os espectros foram obtidos na gama de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 250 varrimentos.

Os difractogramas de Raios X (XDR) dos catalisadores, suportes e heteropoliácidos foram realizados num difractómetro Bruker, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ com um varrimento entre 5 e 40° de 2θ a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$.

2.2.3.- Estudos reaccionais

As reacções foram realizadas num balão de três tubuladuras, equipado com um condensador, sob agitação magnética constante (300 rpm). Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 10 ml de butanal, 4,0g de glicerol e 0,3g de zeólito.

No sentido de avaliar a estabilidade catalítica dos materiais estudados, foram realizadas três experiências consecutivas com o mesmo catalisador (PW2-S) e nas mesmas condições.

As amostras foram recolhidas periodicamente e analisadas por cromatografia gás-líquido (GC), utilizando-se um cromatógrafo Hewlett Packard equipado com uma coluna 15 m x 0.53 milímetros HP-5. A tabela 2 mostra o programa de temperatura utilizado, sendo a temperatura do injector 250°C e a temperatura do detector 250°C . A identificação dos produtos de reacção foi efectuada por GC-MS, num espectrómetro Fisons MD 400, operando por impacto electrónico a 31 eV, equipado com a mesma coluna e utilizando He como gás de arraste.

Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	80°C
Isotérmica 1	6 min
Velocidade de aquecimento	5°C/min
Temperatura intermédia	128°C
Isotérmica 2	0
Velocidade de aquecimento	10°C/min
Temperatura final	250°C

A tabela 3 exemplifica os factores de resposta do GC calculados para o solketal, utilizando nonano como padrão interno.

Estes valores correspondem ao declive da recta obtida por regressão linear das razões molares do produto e do padrão interno em função das áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos:

$$n_i/n_n = Fr \times (A_i/A_n)$$

em que n_i e n_n são o número de moles das espécies i e nonano respectivamente, e A_i e A_n são os valores das áreas dos picos dos cromatogramas das espécies i e nonano, respectivamente.

Tabela 3 - Exemplo de factor de resposta do produto principal da mistura reaccional, na cromatografia gasosa.

Composto	Factor de resposta	Coefficiente de correlação
solketal	1,8755	0,9994

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Caracterização dos catalisadores

A figura 8 apresenta as isotérmicas de adsorção-dessorção da sílica e dos catalisadores de sílica com os HPA. De acordo com a classificação de IUPAC, os catalisadores consistindo em HPA imobilizados em sílica, apresentam uma isotérmica do tipo I (característica de materiais microporosos), enquanto que a sílica apresenta uma isotérmica do tipo II (característica de materiais não porosos). A imobilização de HPA em sílica, através do método sol-gel, originou um material microporoso. Este resultado também foi observado por Izumi *et al* [58].

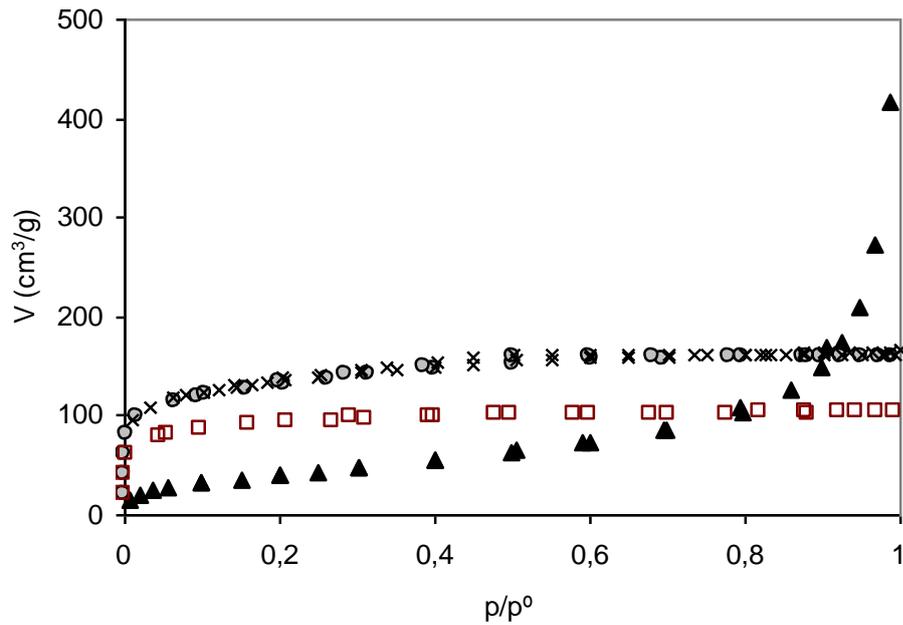


Figura 13 - Isotérmica de adsorção-desorção de azoto a 77 K da sílica e dos heteropoliácidos imobilizados em sílica. (▲) sílica; (●) PW2-S; (□) SiW-S; (x) PMo-S.

Na tabela 4 apresentam-se os valores da área específica BET (A_{BET}), do volume de microporos (V_{micro}). A área de superfície específica foi determinada usando o método BET, enquanto que o volume de microporos foi determinado pelo método t, usando a isotérmica padrão para a adsorção de N_2 em sílica a 77 K, apresentada por Gregg and Sing [59]. Observa-se que a área de superfície específica e o volume de microporos diminuem com o aumento de heteropoliácido existente na sílica, o que poderá indicar que a imobilização do heteropoliácido em sílica foi bem sucedida.

Tabela 4 - Caracterização físico-química de HPAs imobilizados em sílica. Quantidade de HPA determinada por análise de ICP.

Amostra	Quantidade de HPAa (gHPA/gsuporte) ^a	A _{BET} (m ² /g) ^b	V _{micro} (cm ³ /g) ^c
PW1-S	0,025	489	0,23
PW2-S	0,042	458	0,24
PW3-S	0,065	254	0,11
SiW-S	0,057	332	0,16
PMo-S	0,037	478	0,25

^a ICP; ^b Modelo BET; ^c Método t.

2.3.2 – Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

A figura 14 apresenta os espectros de FTIR para a sílica (A), PW2-S (B), SiW-S (C) e PMo-S (D). O espectro de FTIR para o catalisador PW2-S exibe bandas a 1080, 985 e 890 cm⁻¹, as quais estão associadas ao alongamento da ligação do átomo de oxigénio ao tungsténio e ao fósforo, W=O, P-O e W-O-W, respectivamente [60]. O espectro de FTIR do catalisador PMo-S exibe bandas a 1066, 975, 869 e 810 cm⁻¹, que estão associadas a modos de torção da ligação P-O, Mo-O (oxigénio terminal), Mo-O-Mo (oxigénio partilhado em esquina) e Mo-O-Mo (oxigénio partilhado em ângulo). Na figura 9 é também apresentado o espectro de FTIR do SiW-S [61]. As bandas a 982, 917 e 784 cm⁻¹, correspondem às vibrações W=O (oxigénio terminal), Si-O e W-O-W (oxigénio partilhado em ângulo), respectivamente, e são as mesmas que o ácido H₄SiW₁₂O₄₀ apresenta no seu espectro de IV [62,63].

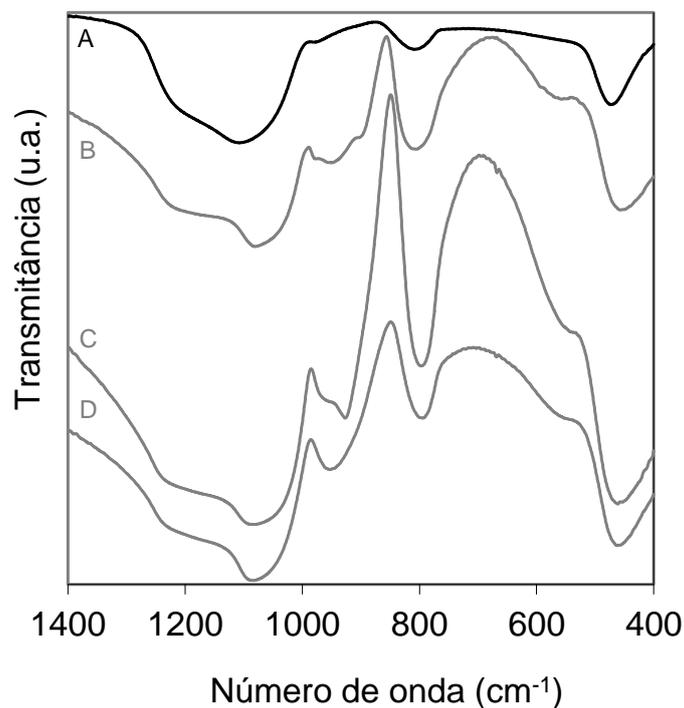


Figura 14 - Espectro de FTIR para os catalisadores: (A) sílica; (B) PW2-S; (C) SiW-S; (D) PMo-S. (formatar a escala)

Os difractogramas de Raios X (XRD) da amostra PW, sílica e dos catalisadores de PW imobilizados em sílica são mostrados na figura 15. O difractograma de Raios X do heteropoliácido puro exibe de picos associados a uma estrutura cristalina, o qual é coincidente com o difractograma referidos na literatura [64]. Os difractogramas dos catalisadores não indicam quaisquer fases cristalinas relacionadas com o heteropoliácido PW, sugerindo que as partículas de PW são muito pequenas ou estão demasiado dispersas para serem detectadas por difracção de Raios X (XRD). Observa-se apenas a existência, em todos os difractogramas, de uma banda larga centrada por volta de um ângulo de $2\theta = 25^\circ$, associada à sílica amorfa. Um fenómeno semelhante também foi observado por Á. Molnár et al. [65].

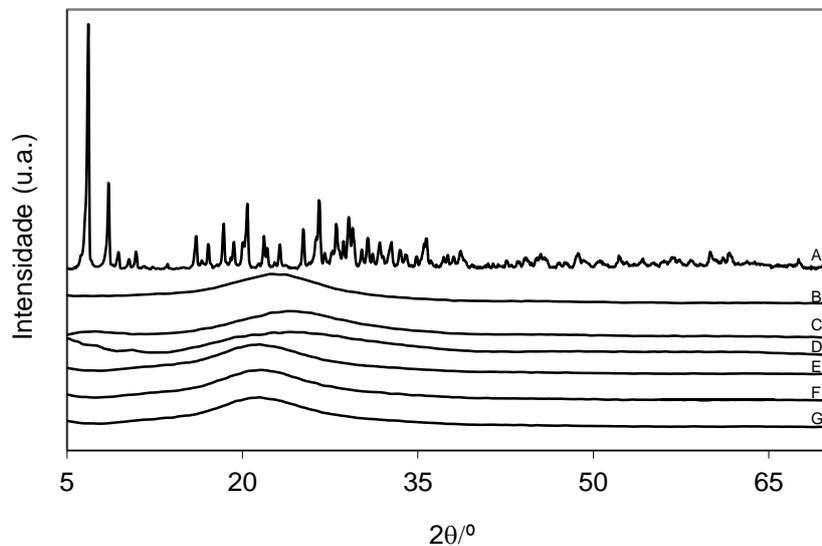


Figura 15 - Difractogramas de Raios X (XRD) das amostras de (A) PW, (B) sílica, (C) PW1-S, (D) PW2-S, (E) PW3-S, (F) SiW-S, (G) PMo-S.

2.3.3 Ensaio catalítico

Os produtos da acetalização do glicerol na presença de heteropoliácidos imobilizados em sílica foram (Z + E)-(2-propil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (acetal com anel de cinco membros) e (Z + E)-2-propil-1,3-dioxan-5-ol (acetal com anel de seis membros). A reacção pode ser esquematizada como na figura 16.

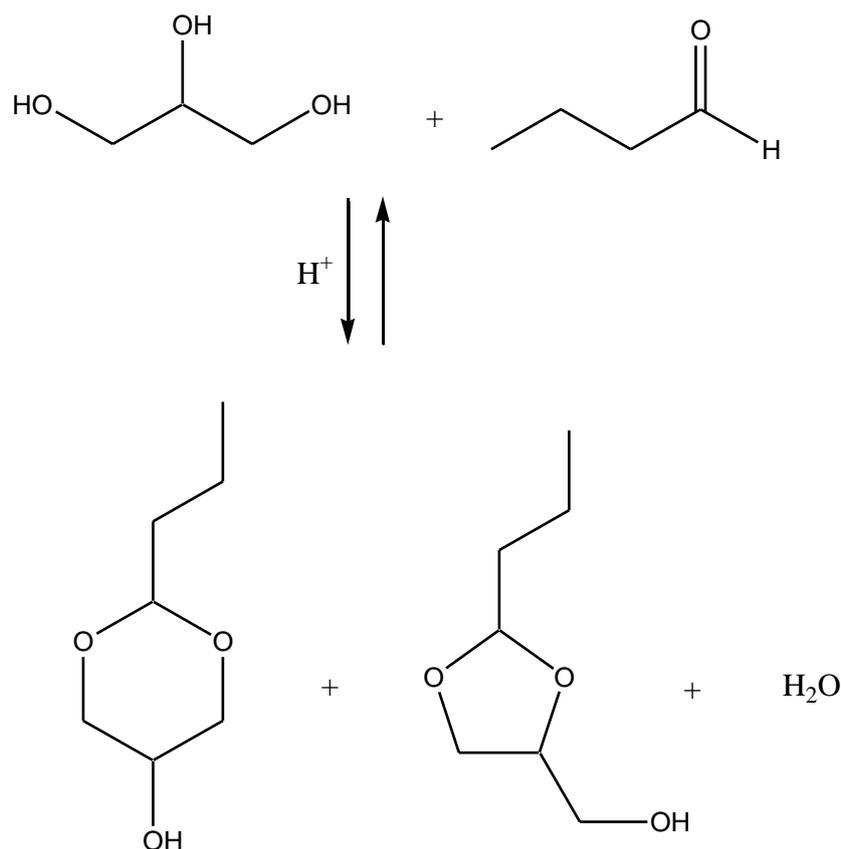


Figura 16 - Esquema de Acetalização catalisada entre o glicerol e butanal na presença de catalisadores ácidos.

A formação acetal é uma reacção reversível que procede num mecanismo de dois passos. O primeiro passo é a formação de um hemiacetal, seguido pela remoção de uma molécula de água. A formação acetal é fortemente afectada por factores electrónicos e estereoquímicos, mas é geralmente aceite que o passo determinante da velocidade de acetalização é a formação de um catião a partir do hemiacetal protonado. De modo a compensar pela baixa velocidade de formação hemiacetal, o meio de reacção deve ser suficientemente ácido para promover uma protonação efectiva de qualquer hemiacetal formado, e suficientemente polar para permitir a estabilização do produto intermédio catiónico. De acordo com o mecanismo de reacção, as acetalizações podem incluir produtos intermédios relativamente grandes que podem limitar a actividade e selectividade das malhas moleculares do zeólito [66].

A figura 17 compara a actividade inicial dos catalisadores PW2-S, SiW-S e PMo-S na acetallização de glicerol com butanal. A actividade catalítica destes materiais foi calculada a partir do declive máximo da curva cinética do glicerol. Observa-se um decréscimo da actividade catalítica na série: PW2-S > SiW-S > PMo-S. Este resultado poderá ser explicado devido ao PW ser o ácido mais forte da série dos heteropoliácidos do tipo Keggin [11].

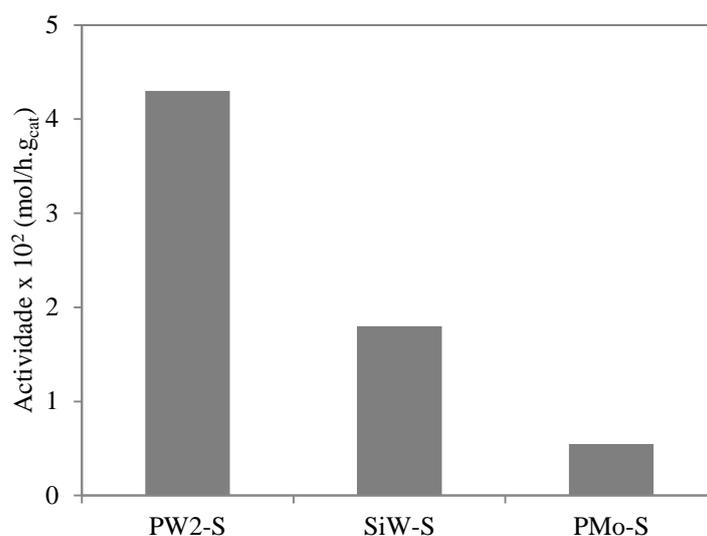


Figura 17 - Acetallização de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Efeito do tipo de heteropoliácido. Actividade (mmol/h.g) tomada como a velocidade máxima, referida à massa de catalisador.

Após 5h de reacção, foi observado que a conversão (%) do glicerol era 80%, 60% e 21% para os catalisadores PW2-S, SiW-S e PMo-S, respectivamente (figura 18).

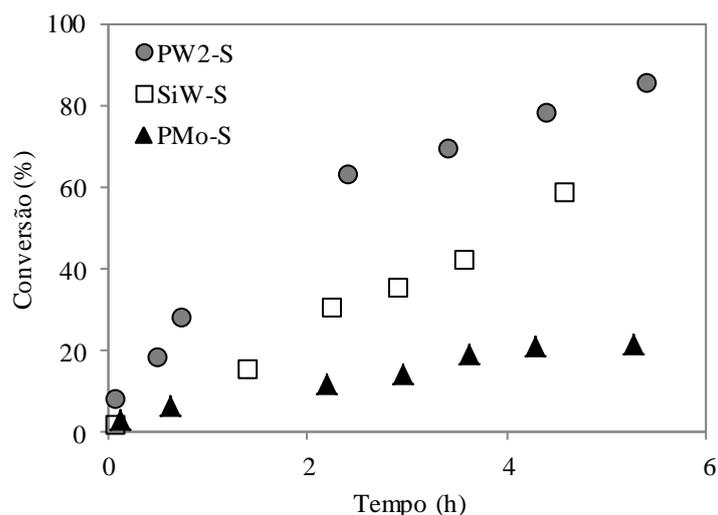


Figura 18 - Conversão (%) do glicerol ao longo do tempo.

A figura 19 compara a atividade inicial dos catalisadores de PW-sílica (PW1-S, PW2-S e PW3-S) na acetalização de glicerol com butanal. A atividade inicial foi calculada a partir do declive máximo da curva cinética do glicerol dividido pela massa de catalisador (PW + suporte). Observa-se que a atividade inicial aumenta com a carga de HPA imobilizada em sílica, tendo-se obtido um valor máximo de atividade com o catalisador PW2-S. Quando a quantidade de heteropoliácido imobilizada aumenta, observa-se um decréscimo da atividade catalítica. Estes resultados poderão ser explicados devido às propriedades hidrofílicas da superfície da sílica: quando a quantidade de HPA imobilizado em sílica é baixa, o aumento da quantidade de HPA conduz a um aumento da atividade catalítica, devido a efeitos cinéticos. Contudo, quando a carga de heteropoliácido imobilizada em sílica aumenta observa-se um decréscimo da atividade catalítica. Este comportamento poderá ser explicado devido a limitações difusionais internas dos reagentes no sistema poroso dos catalisadores. Como se pode observar na tabela 4 a área específica BET e o volume de poros decrescem com o aumento da carga de heteropoliácido imobilizado em sílica. Provavelmente, a

acessibilidade aos centros ativos do heteropoliácidos localizados no interior do sistema poroso do material deverá decrescer.

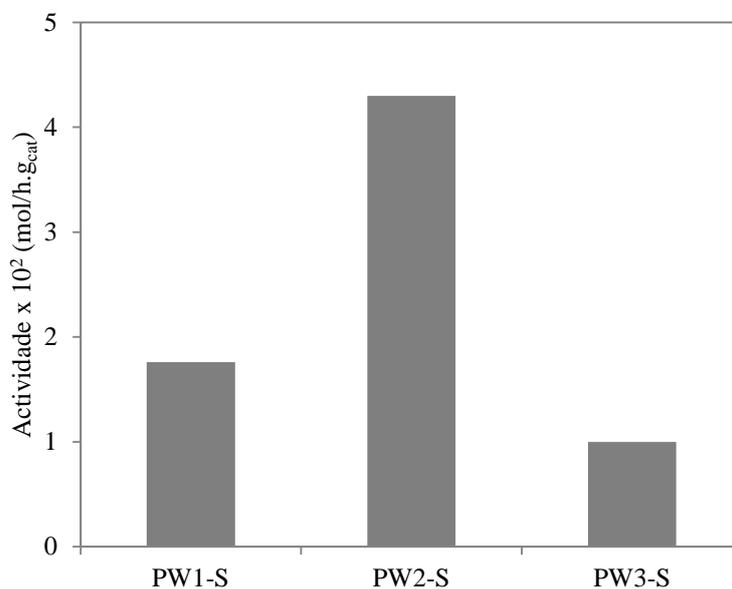


Figura 19 - Acetalização de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Efeito da quantidade de PW imobilizado em sílica. Atividade (mol/h.g) tomada como a velocidade máxima, referida à massa de catalisador.

Após 5h de reação, foi observado que a conversão (%) de glicerol era 67%, 80% e 38% para os catalisadores PW1-S, PW2-S e PW3-S, respetivamente (figura 20).

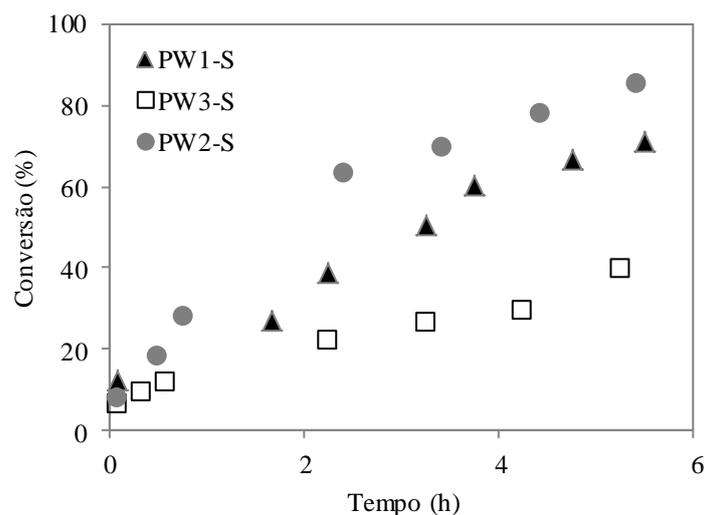


Figura 20 - .Acetalização de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos suportados em sílica
Conversão (%) do glicerol ao longo do tempo.

A tabela 5 mostra a conversão de glicerol e a selectividade para os produtos obtidos pela acetalização do glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos em sílica, após 5 h de reacção. Como se pode observar a amostra PW2-S exibe a maior conversão. Após 5 horas de reacção, a conversão de glicerol é 80%, com uma selectividade de 78% para acetal com anel de 5 membros e 22% para acetal com anel de seis membros. A elevada selectividade para o acetal com anel de 5 membros pode ser explicada devido ao facto deste composto (1,3-dioxolano) ser favorecido cineticamente. Resultados semelhantes foram observados por Umbarkar *et al* [67] e Silva *et al* [68].

Tabela 5 - Conversão e selectividade na acetalização do glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos em sílica.

Amostra	Conversão ¹ (%)	Selectividade (%)	
		Acetal com anel de cinco membros	Acetal com anel de seis membros
PW1-S	67	80	20
PW2-S	80	78	22
PW3-S	38	83	17
SiW-S	60	81	19
PMo-S	21	82	18

¹ conversão de glicerol após 5h de reacção

2.3.4 Estabilidade dos Catalisadores

Para estudar a estabilidade catalítica do catalisador PW2-S foram efectuados diferentes ensaios com a mesma amostra de catalisador e nas mesmas condições de reacção. Foi observada um ligeiro decréscimo da actividade catalítica no segundo ensaio (figura 21), mas que parece tender a estabilizar.

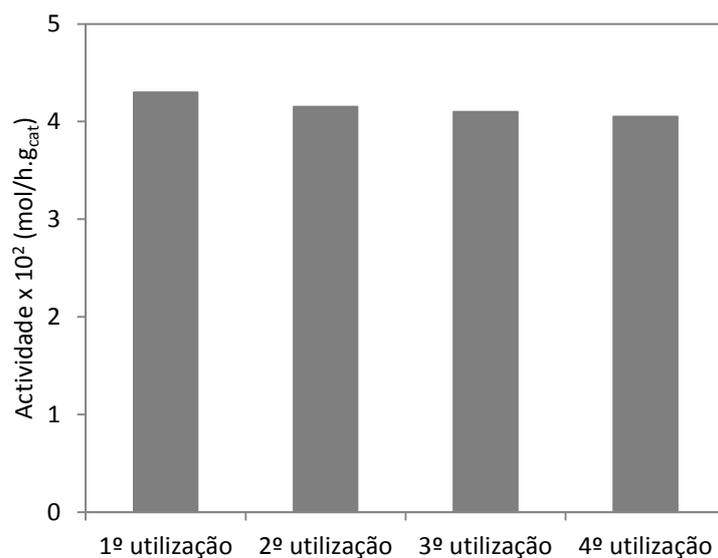


Figura 21 - Estabilidade da actividade catalítica da amostra PW2-S.

2.4 Conclusão

Heteropoliácidos imobilizados em sílica foram usados na acetalização do glicerol com butanal. Os produtos dessa reacção foram (2-propil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (acetal com anel de 5 membros) e 2-propil-1,3-dioxan-5-ol (acetal com anel de 6 membros).

A actividade catalítica do ácido tungstofosfórico (PW), ácido molibdofosfórico (PMo) e ácido tungstosilícico (SiW) diminui na série PW-sílica > SiW-sílica > PMo-sílica.

O material PW2-sílica (com 4,2 % (p/p)) é o catalisador que apresenta a actividade catalítica mais elevada.

Com todos os heteropoliácidos suportados em sílica foram obtidos elevados valores de selectividade para o acetal com anel de 5 membros.

A estabilidade do catalisador PW2-S foi avaliada efectuando ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador e nas mesmas condições. Após o segundo ensaio, foi observada uma estabilização da actividade catalítica.

CAPÍTULO 3

Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos imobilizado em sílica.

3.1 Introdução

No capítulo anterior foi realizado um estudo sobre a acetalização de glicerol com butanal na presença de heteropoliácidos suportados em sílica, os quais mostraram uma actividade catalítica elevada na referida reacção.

Como foi referido no capítulo 1, o processo de produção de biodiesel (FAME) tradicional consiste na transesterificação dos triglicéridos com metanol, na presença de uma base ou ácido como catalisador. Uma alternativa possível para estes processos convencionais é a co-produção simultânea de FAME e de compostos oxigenados de glicerol no mesmo “pote da reacção” (usando um único reactor), tornando assim desnecessário as etapas de separação e de purificação do glicerol [69]. A síntese em simultâneo do FAME e dos derivados do glicerol a partir de óleos vegetais tem sido realizada utilizando acetato de metilo ou o acetato de etilo. Estes reagentes combinam a necessidade em simultâneo de um álcool (necessário para a esterificação dos ácidos gordos dos triglicéridos) e de um ácido (necessária para a esterificação dos grupos hidroxilo de glicerol). A Figura 22 representa esquematicamente a reacção entre a tributirina (como modelo de um triglicérido de partida) que idealmente produz uma mistura de FAME e triacetina (59% e 41% (w/w), respectivamente, se existir uma conversão completa), sem co-produção de glicerol e intermediários.

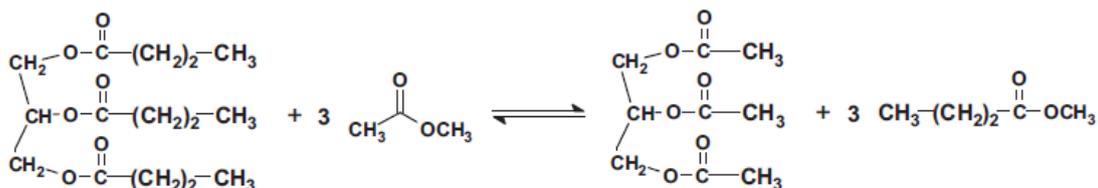


Figura 22 - Reacção global entre a tributirina e o acetato de metilo para triacetina (TAG) e butirato de metilo.

A produção simultânea de FAME e TAG a partir de óleo vegetal tem sido realizada com sucesso em condições supercríticas sem catalisador [70,71]. Uma vez que a reactividade dos triglicéridos e do acetato de metilo não é muito elevada, na ausência de um catalisador, é necessário levar a cabo as reacções sob condições supercríticas para obter rendimentos elevados [3]. Foram obtidos bons rendimentos para as misturas FAME-TAG, a uma temperatura de 350 °C e pressão de 20 kPa, após a optimização dos parâmetros de reacção [72].

Assim, neste capítulo é feito um estudo da aplicação dos heteropoliácidos suportados em sílica na transesterificação de glicerol.

3.2 Parte experimental

3.2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados na transesterificação de glicerol com acetato de etilo foram os catalisadores preparados no Capítulo 2.

3.2.2 – Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores encontra-se no Capítulo 2.

3.2.3.- Estudos reaccionais

As reacções foram realizadas num balão de três tubuladuras, equipado com um condensador, sob agitação magnética constante (400 rpm). Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 30 mL de acetato de metilo, 1,0 g de glicerol e 0,07 g de catalisador.

No sentido de avaliar a estabilidade catalítica dos materiais estudados, foram realizadas três experiências consecutivas com o mesmo catalisador (PW2-S) e nas mesmas condições.

As amostras foram recolhidas periodicamente e analisadas por cromatografia gás-líquido (GC), utilizando-se um cromatógrafo Hewlett Packard equipado com uma coluna 15 m x 0.53 milímetros HP-5. A tabela 6 mostra o programa de temperatura utilizado, sendo a temperatura do injector 250°C e a temperatura do detector 250°C. A identificação dos produtos de reacção foi efectuada por GC-MS, num espectrómetro Fisons MD 400, operando por impacto electrónico a 31 eV, equipado com a mesma coluna e utilizando He como gás de arraste.

Tabela 6 - Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	80°C
Isotérmica 1	6 min
Velocidade de aquecimento	5°C/min
Temperatura intermédia	128°C
Isotérmica 2	0
Velocidade de aquecimento	10°C/min
Temperatura final	250°C

A tabela 7 exemplifica os factores de resposta do GC calculados para o monoacetato de glicerilo (monoacetina), diacetato de glicerilo (diacetina) e triacetato de glicerilo (triacetina), utilizando undecano como padrão interno.

Estes valores correspondem ao declive da recta obtida por regressão linear das razões molares do produto e do padrão interno em função das áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos:

$$n_i/n_n = Fr \times (A_i/A_n)$$

em que n_i e n_n são o número de moles das espécies i e undecano respectivamente, e A_i e A_n são os valores das áreas dos picos dos cromatogramas das espécies i e undecano, respectivamente.

Tabela 7 - Exemplo de factores de resposta dos principais componentes da mistura reaccional, na cromatografia gasosa.

Composto	Factor de resposta	Coefficiente de correlação
Monoacetina	1,8755	0,9994
Diacetina	1,6542	0,9993
Triacetina	1,7687	0,9993

3.3. Resultados e discussão

Os produtos da transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos imobilizados em sílica foram a monoacetina, diacetina e triacetina. A Fig. 23 compara a actividade inicial dos catalisadores na transesterificação de glicerol com acetato de metilo, calculada a partir do declive máximo da curva cinética do glicerol. A actividade catalítica dos materiais decresce na série: PW2-S > SiW-S > PMo-S, tal como foi observado na reacção de acetalização do glicerol com butanal. Este comportamento poderá ser explicado devido ao ácido tungstofosfórico ser o heteropoliácido ácido mais forte da série do tipo Keggin [30].

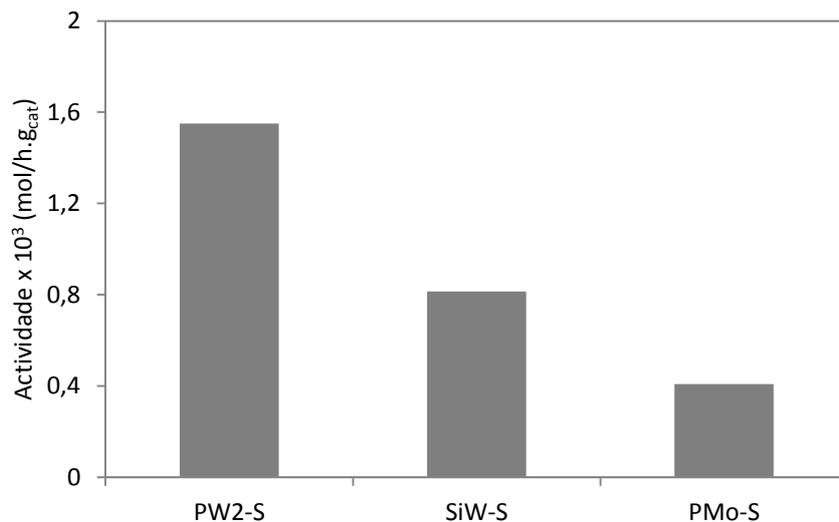


Figura 23- Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Efeito do tipo de heteropoliácido. Actividade (mol/h.g) tomada como a velocidade máxima, referida à massa de catalisador.

Após 24h de reacção, foi observado que a conversão (%) do glicerol era 23%, 13% e 6% para os catalisadores PW2-S, SiW-S e PMo-S, respectivamente (figura 24).

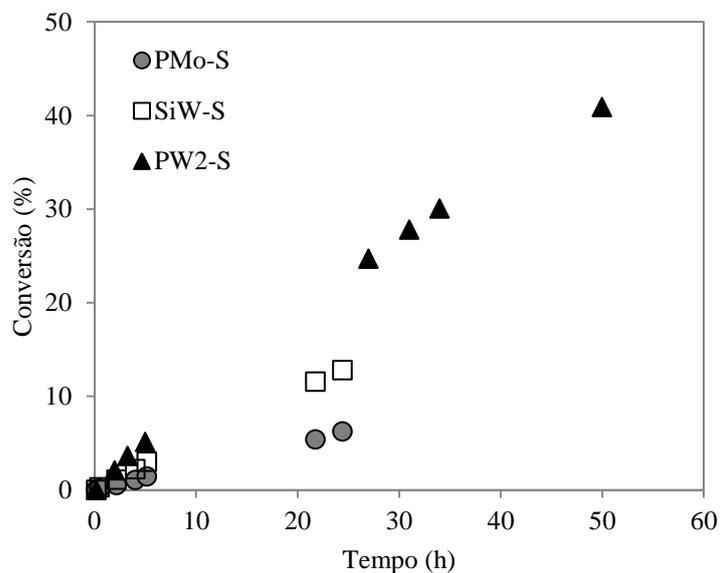


Figura 24 - Conversão (%) do glicerol ao longo do tempo.

Os catalisadores PW1-S, PW2-S e PW3-S foram também utilizados na reacção de transesterificação de glicerol com acetato de metilo. A figura 25 compara a actividade inicial dos catalisadores PW immobilizados em sílica. A actividade inicial foi obtida pelo mesmo processo que no Capítulo 2, ou seja, foi calculada a partir do declive máximo da curva cinética do glicerol dividido pela massa de catalisador (PW + suporte). Os catalisadores tiveram um comportamento na transesterificação de glicerol semelhante ao obtido na acetalização de glicerol (Capítulo 2). A actividade inicial aumentou com a quantidade de heteropoliácido suportado em sílica, tendo-se obtido um valor máximo de actividade com o catalisador PW2-S. Também se observou um decréscimo da actividade catalítica quando a quantidade de heteropoliácido immobilizada aumenta. Este comportamento poderá ser explicado devido a limitações difusionais internas dos reagentes e/ou produtos no sistema poroso dos catalisadores. Como se observa a área BET e o volume de poros decrescem com o aumento da quantidade de ácido tungstofosfórico suportado na sílica.

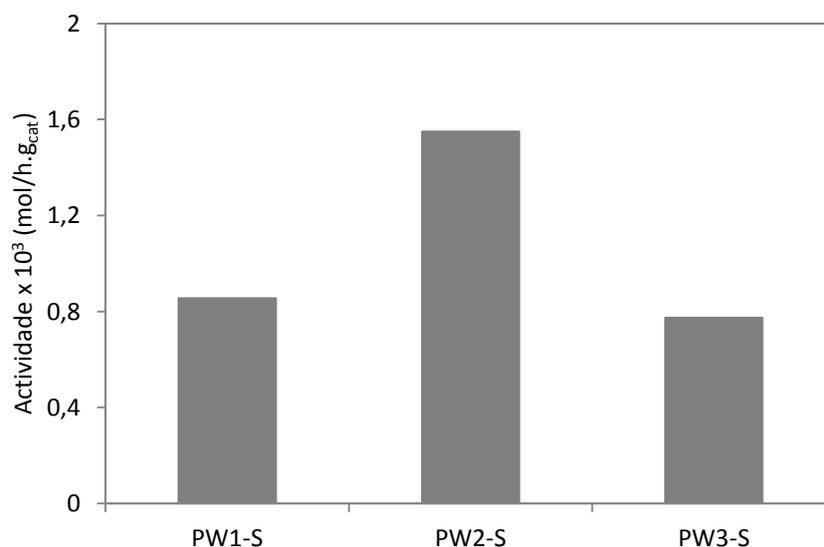


Figura 25 - Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Efeito da quantidade de PW immobilizado em sílica. Actividade (mol/h.g) tomada como a velocidade máxima, referida à massa de catalisador.

Após 31h de reacção, foi observado que a conversão (%) de glicerol era 17%, 28% e 15% para os catalisadores PW1-S, PW2-S e PW3-S, respectivamente (figura 26).

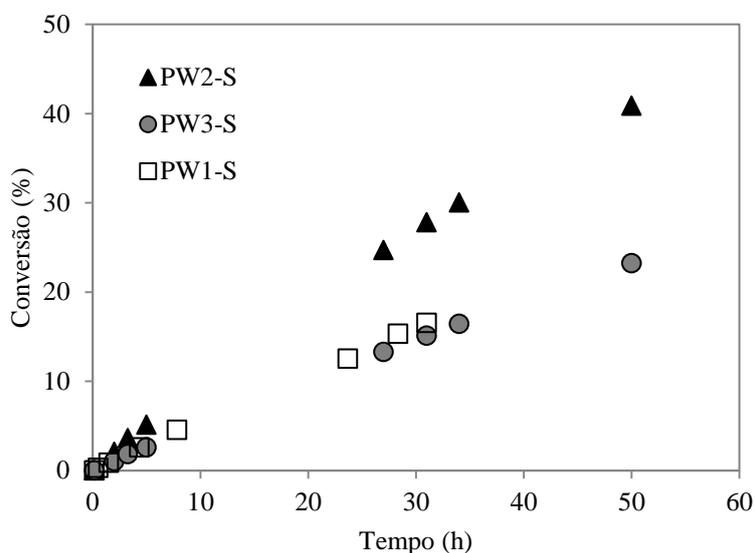


Figura 26 - Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Conversão (%) do glicerol ao longo do tempo.

A tabela 8 mostra a conversão de glicerol e a seletividade para os produtos obtidos pela transesterificação do glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos em sílica, após 24 h de reacção. Como se pode observar a amostra PW2-S exibe a maior conversão. Após 24 horas de reacção, a conversão foi de 23% de glicerol, com uma seletividade de 89% para a monoacetina, 10% para a diacetina e 1% para a triacetina. A baixa seletividade para diacetina e triacetina pode ser explicado devido a estes produtos serem formados através de reacções de transesterificação consecutivas. Resultados semelhantes foram observados por Umbarkar *et al.* [67] e Silva *et al.* [68].

Tabela 8 - Conversão de glicerol e a seletividade para os produtos obtidos por transesterificação de glicerol com acetato de metilo em catalisadores com grupos de ácidos sulfônicos

Amostra	Conversão (%) ^a	Selectividade (%)		
		Monoacetina	Diacetina	Triacetina
PW1-S	12	95	5	~0
PW2-S	23	89	10	1
PW3-S	11	96	4	~0
SiW-S	12	96	4	~0
PMo-S	6	97	3	~0

^aConversão de glicerol após 24h de reação.

Com o objetivo de estudar a estabilidade do catalisador PW2-S foram realizados ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador e nas mesmas condições. A Figura 27 mostra a atividade inicial da amostra PW2-S. Observa-se um ligeiro decréscimo da atividade da 1^a utilização para a 3^a utilização. Este comportamento poderá ser explicado devido à existência de uma pequena lixiviação do heteropoliácido.

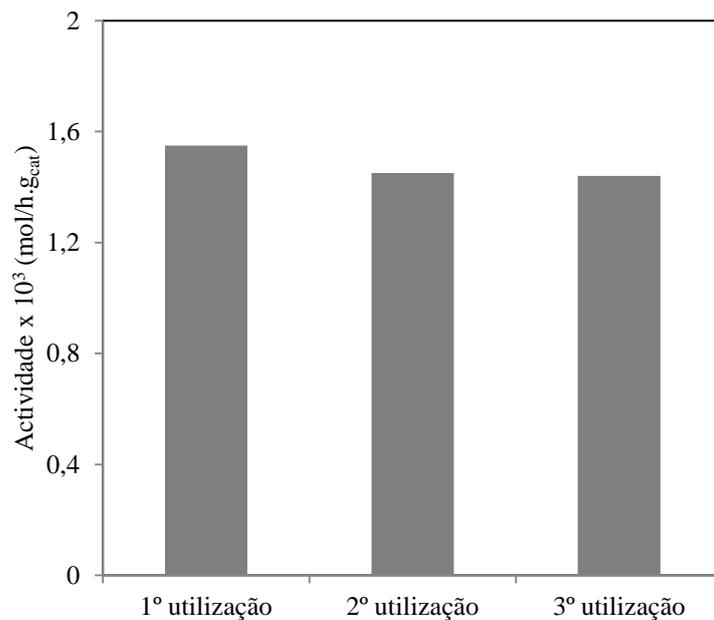
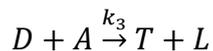
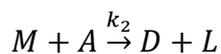
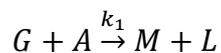


Figura 27 - Atividade da amostra PW2-S ao longo de 3 utilizações.

3.4 Modelação cinética

Com base nos seguintes pressupostos foi proposto o seguinte modelo cinético:

1. Condições reacionais isotérmicas e isobáricas;
2. O glicerol é consumido de acordo com as reacções consecutivas:



onde G representa glicerol, A representa acetato de metilo, M representa monoacetina, L representa o etanol, D representa diacetina e T representa triacetina.

3. Assume-se que a cinética é de primeira ordem em relação aos reagentes, e que as reacções diretas e inversas seguem cinéticas de 2ª ordem;

4. Devido ao excesso de acetato de metilo usado, as reações inversas podem ser minimizadas e por isso não são consideradas nos parâmetros da velocidade reacional.

A velocidade reacional das três pseudo-elementares reações pode ser expressa como:

$$r_1 = k_1 C_G \cdot C_A \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 C_M \cdot C_A \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 C_D \cdot C_A \quad (3)$$

Para um reator descontínuo, as equações de balanço molar podem ser escritas como:

$$\frac{dC_G}{dt} = -\frac{W}{V} (r_1) \quad (4)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{W}{V} (r_1 - r_2) \quad (5)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{W}{V} (r_2 - r_3) \quad (6)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{W}{V} (r_3) \quad (7)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{W}{V} (r_1 + r_2 + r_3) \quad (8)$$

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{W}{V} (r_1 + r_2 + r_3) \quad (9)$$

A otimização foi efetuada através do programa *SOLVER*[®] numa folha de cálculo do *Microsoft Excel*[®]. O ajuste do modelo aos valores experimentais é apresentado na figura 28. Observa-se que o modelo cinético se ajusta perfeitamente aos dados experimentais.

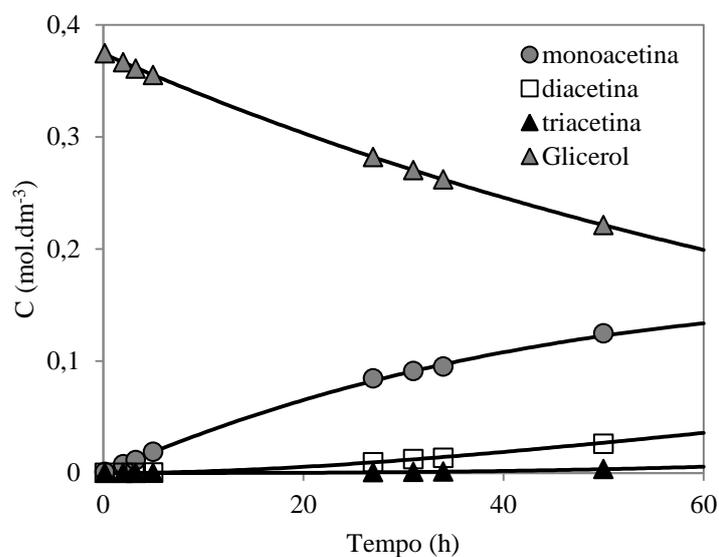


Figura 28 - Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de PW2-S. Concentração ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) versus tempo (h). As linhas contínuas representam o modelo ajustado aos dados.

O efeito da natureza do heteropoliácido e da quantidade de heteropoliácido nos parâmetros do modelo (k_1 , k_2 e k_3) é mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Efeito da natureza do heteropoliácido e da sua quantidade nos parâmetros do modelo (k_1, k_2 e k_3)

	k_1	k_2	k_3
	$(\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$	$(\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$	$(\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$
SiW-S	0,002274	0,001476	0,001039
PMo-S	0,001074	0,000876	0,000539
PW1-S	0,002374	0,001576	0,001239
PW2-S	0,004274	0,003476	0,002839
PW3-S	0,002151	0,001276	0,000904

Uma análise dos valores da tabela permite concluir o seguinte:

(1) Para todos os catalisadores testados na transesterificação de glicerol com acetato de metilo observa-se que $k_1 < k_2 < k_3$, o que pode ser explicado devido à dimensão molecular da monoacetina, diacetina e triacetina. O tamanho da monoacetina é inferior ao tamanho da diacetina e da triacetina. Como a velocidade da reação é dependente da concentração dos reagentes, uma elevada concentração de monoglicéridos promove uma elevada velocidade reacional.

(2) As constantes cinéticas (k_1 , k_2 e k_3) decrescem na decresce na série: PW2-S > SiW-S > PMo-S, o que está de acordo com o observado com a actividade catalítica.

(3) As constantes cinéticas (k_1 , k_2 e k_3) para os catalisadores PW1-S, PW2-S e PW3-S seguem a mesma tendência com o que foi observado com a catividade catalítica.

3.5. Conclusão

A transesterificação de glicerol com acetato de metilo foi levada a cabo na presença de heteropoliácidos imobilizados em sílica. Os produtos dessa reacção foram a monoacetina, a diacetina e a triacetina. Observou-se que actividade catalítica diminui na série: PW2-S > SiW-S > PMo-S.

O catalisador PW2-S apresentou a actividade catalítica mais elevada.

A estabilidade catalítica do PW2-S foi estudada efectuando ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador e nas mesmas condições. Verificou-se um ligeiro decréscimo da actividade após a terceira utilização.

CAPÍTULO 4

Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de catalisadores com grupos sulfônicos.

4.1 Introdução

No capítulo anterior foi efetuado o estudo da transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Contudo, os catalisadores utilizados não apresentaram uma actividade catalítica elevada. No sentido de melhorar a actividade/conversão de glicerol e/ou a selectividade para os produtos da reacção, nomeadamente para a triacetina, foram testados catalisadores poliméricos (resinas de permuta iónica, poli(álcool vinílico) e quitosano) com grupos sulfônicos.

As resinas sulfónicas à base de estireno-di-vinil-benzeno são catalisadores poliméricos mais utilizados no laboratório e nas indústrias químicas. As características físico-químicas das resinas, a quantidade de grupos ácido sulfónico e a acessibilidade aos centros ativos da resina influenciam a actividade destes materiais. Quanto maior for a rigidez das cadeias dos polímeros, menor será o acesso aos grupos ácidos, e consequentemente, menos ativa será a matriz polimérica. As resinas de troca iónica sulfónicas são catalisadores ácidos que têm sido utilizadas em diversas reacções para substituição do ácido sulfúrico (H_2SO_4).

O poli(álcool vinílico) (PVA) com grupos ácido sulfónico, o qual foi preparado por reacção entre os grupos OH do PVA e o ácido sulfosuccínico, permite a síntese de um material com características ácidas que tem sido usado como catalisador em diferentes reacções [73,75].

A escolha do quitosano deve-se ao facto desta matriz ser um biopolímero natural, de baixo custo, que está presente no exoesqueleto de crustáceos. É um polímero muito abundante obtido através desacetilação alcalina de quitina (um polímero que consiste em unidades monoméricas de acetilglucosamina). O quitosano e os seus derivados exibem propriedades interessante, tais como a não toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade controlável [75,76]. Estas propriedades fazem do quitosano um biopolímero atractivo para aplicações numa ampla variedade de campos, incluindo produtos farmacêuticos, cosméticos, agricultura, ciência dos alimentos e têxteis [77].

Devido à fácil modificação das suas propriedades, os materiais baseados em quitosano têm sido utilizados como catalisadores heterogéneos em reacções de hidrogenação e oxidação [75,78]. O quitosano tem sido também usado como um suporte para a imobilização de óxido de cálcio [79].

Neste capítulo foi realizado um estudo sobre a transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de resinas de permuta iónica, PVA com grupos sulfónicos e quitosano com grupos sulfónicos.

4.2 Parte experimental

4.2.1 Preparação dos catalisadores

Todos os outros reagentes e solventes foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados sem purificação adicional. O quitosano foi comprado na Sigma-Aldrich, EUA.

O quitosano com grupos ácidos sulfónicos foi preparado de acordo com Xiang et al. [78]. Uma solução da mistura de H₂SO₄ (95% em peso, 40 mL) e HClSO₃ (98wt%, 20

mL) foi previamente arrefecida a 4 °C e agitada durante 60 min. Posteriormente, o quitosano (1g) foi adicionado à mistura em agitação, a qual foi mantida durante 60 min a 25°C. O catalisador foi separado da mistura e lavado em 250 mL de éter dietílico frio.

O PVA (poli (álcool vinílico)) com grupos de ácido sulfónico foi preparado de acordo com Rhim et al. [80]. 3,0 g de PVA (MERCK, peso molecular médio: 72000) foi dissolvida em água a 90 ° C, durante 6 h. Depois disso, uma quantidade apropriada (2,68 ml) de ácido sulfosuccínico foi adicionada às soluções de PVA, que foram vigorosamente agitadas à temperatura ambiente durante 24 h. A solução homogénea foi colocada numa placa de Teflon. Os polímeros foram deixados a secar a 60 ° C durante 24 h. A matriz de PVA seco foi aquecida a 120 ° C, durante 2 h.

Neste trabalho foram também utilizadas três resinas ácidas comerciais: Dowex 50X8 (R1), Dowex 50X4 (R2) e Dowex 50X2 (R3).

4.2.2 Caracterização dos catalisadores

A capacidade ácida foi medida através da determinação da capacidade de permuta cationica. As capacidades de iões dos grupos funcionais de ácido sulfónico no quitosano foram quantificadas utilizando 0,1 M de NaCl (aq) como o agente de permuta iónica. Cem miligramas da amostra foi adicionado a 15 ml da solução de sal, e a mistura foi agitada durante 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi titulada através de adição gota a gota de NaOH 0,025 M (aq).

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram efetuados num espectrómetro Perkin Elmer P1000.

O teor em enxofre presente nas amostras foi determinado por análise elementar num instrumento CHNS Elemental Analyser 1112 da Thermo Finnigan.

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM-FIB) foi realizada num microscópio eletrónico de varrimento Zeiss Auriga operado a 2 kV.

4.2.3 Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados num reactor descontínuo agitado, a 60 ° C. Numa experiência típica, o reactor foi carregado com 30 mL de acetato de metilo, 1 g de glicerol e 0,07 g de catalisador que continha grupos de ácido sulfónico.

Os testes de estabilidade do catalisador CH-SO₃H foram realizados por três experiências consecutivas, com as mesmas condições de reacção. Entre as experiências catalíticas, o catalisador foi separado da mistura reaccional por centrifugação, lavado com água e seco a 80 ° C durante a noite.

Undecano foi utilizado como padrão interno.

As amostras foram recolhidas periodicamente e analisadas por meio de cromatografia gás-líquido, num instrumento Hewlett Packard equipado com uma coluna HP-5 de 15 m × 0,53 mm, de acordo com o procedimento do Capítulo 3.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Caracterização dos catalisadores

A figura 29 mostra o espectro de FTIR do catalisador PVA com grupo ácido sulfônico (PVA-SO₃H). No espectro do PVA-SO₃H é observada uma banda de absorção a 1730-1735 cm⁻¹, a qual é geralmente atribuída ao grupo éster (-CO-O-), sugerindo que a reticulação com o SSA foi bem sucedida. A banda de absorção a 1037 cm⁻¹, que está associado aos grupos ácido sulfônico, aparece nos espectros de PVA-SO₃H, mas não nos espectros de PVA, sugere a presença de grupos ácido sulfônico por introdução SSA [27].

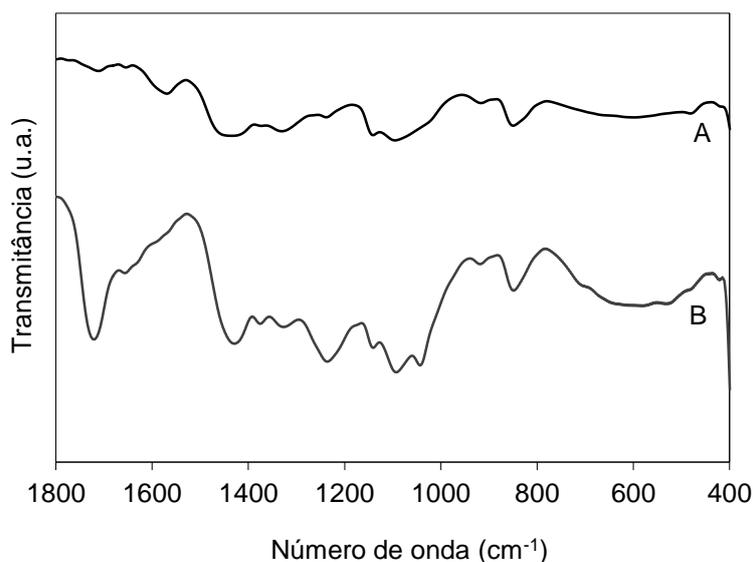


Figura 29 - Espectros FT-IR dos catalisadores: (A) PVA; (B) PVA com grupos de ácido sulfônico.

A figura 30 mostra o espectro de FTIR do quitosano e do quitosano com grupos de ácido sulfônico. A banda de absorção a 1255 cm⁻¹ no espectro de CH-SO₃H, que não

aparece no espectro de CT, indica a presença de grupos de ácido sulfônico introduzidos por ácido clorosulfônico. Além disso, a banda de 808 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao grupo COS, indica que os grupos ácidos sulfônicos foram imobilizados ao quitosano.

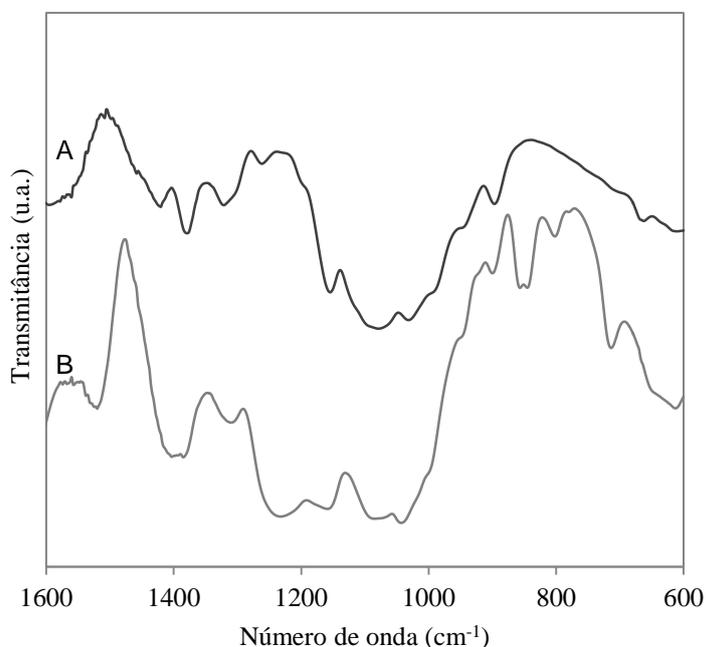


Figura 30 - Espectros FT-IR dos catalisadores: (A) CH; (B) CH-SO₃H.

A figura 31 (A e B) mostra as imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) do quitosano (CH) e quitosano com o ácido sulfônico (CH-SO₃H), respectivamente. O quitosano puro apresenta uma estrutura densa, livre de “espaços vazios” (Fig. 31A), enquanto o quitosano com grupos sulfônicos apresentam uma estrutura com alguns “espaços vazios”, os quais podem melhorar o acesso dos reagentes aos centros activos [26].

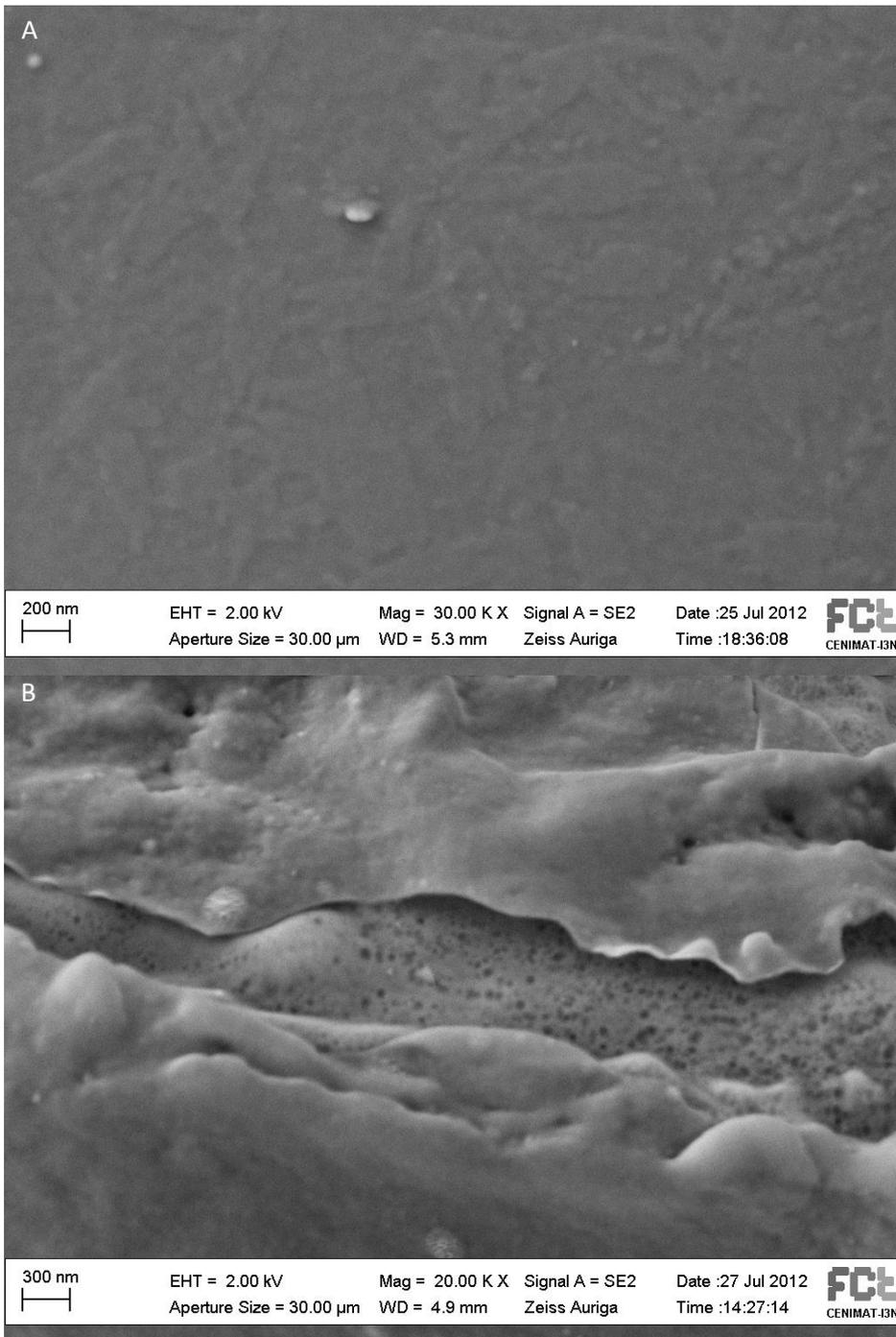


Figura 31 - Imagens de SEM da superfície de quitosano (A) e quitosano com grupos ácidos sulfônicos (B).

As características dos catalisadores são mostradas na Tabela 10. Como se pode observar, a capacidade ácida dos catalisadores, obtidos por titulação ácido-base e as obtidas por análise elementar, foram semelhantes.

Tabela 10 - Caracterização dos catalisadores com grupos sulfônicos

Catalisador	Capacidade ácida	
	Titulação ^a	Quantidade de S ^b
PVA-SO ₃ H	4.0	4.1
CH-SO ₃ H	4.5	4.6
R1	4.2	-
R2	4.4	-
R3	5.0	-

^(a) Quantidade de ácidos de Bronsted foi determinada por titulação ácido – base (mmol/g)

^(b) Teor de enxofre (S) determinada por análise elementar (mmol/g)

4.3.2 Ensaio Catalítico

Os produtos de transesterificação de glicerol com acetato de metilo em catalisadores com grupos ácido sulfônico foram a monoacetina, diacetina e triacetina. A Figura 32 compara as actividades catalíticas iniciais dos catalisadores na transesterificação do glicerol com acetato de metilo, as quais foram calculadas a partir dos declives máximos das curvas cinéticas de glicerol. Para as resinas, verificou-se que a actividade catalítica

aumentou com a quantidade de grupos ácido sulfônico (tabela 10). Um comportamento semelhante foi também observado com os catalisadores PVA-SO₃H e CH-SO₃H. Contudo, a actividade catalítica das resinas é menor do que a actividade catalítica do PVA e do quitosano com grupos de ácido sulfônico, apesar da quantidade de ácido sulfônico dos catalisadores a ser semelhante (Tabela 10). Este comportamento poderá ser explicado devido ao equilíbrio hidrófilico / hidrófobico dos catalisadores. Os catalisadores PVA e CH têm grupos -OH na estrutura, o que torna-se, provavelmente, esses catalisadores com maior afinidade para o glicerol do que as resinas.

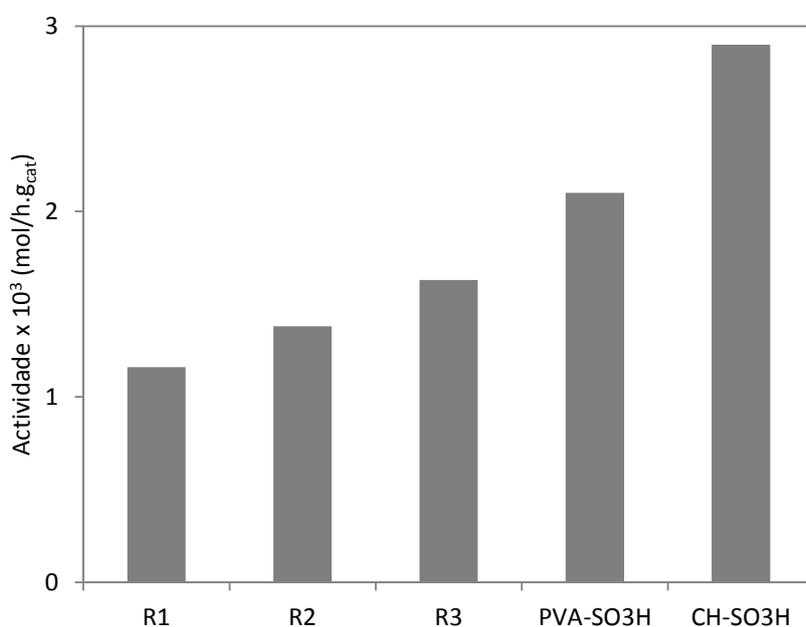


Figura 32 - Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de polímeros com grupos sulfônicos.

A Tabela 11 mostra a conversão de glicerol e a selectividade para os produtos obtidos por transesterificação de glicerol com acetato de metilo em catalisadores com grupos de ácidos sulfônicos, após 6 horas de reacção. Como se pode observar o catalisador CH-SO₃H apresenta a maior conversão. Após 6 horas de reacção, a conversão foi de 35% de glicerol, com uma selectividade de 60% para a monoacetina, 35% para a diacetina e 5% para triacetina. A baixa seletividade para triacetina pode ser explicado devido à

diacetina e a triacetina serem produtos obtidos por reacções de transesterificação consecutivas.

Tabela 11 - Conversão e selectividade para os produtos de transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de catalisadores com grupos ácido sulfónico.

Catalisador	Conversão (%) ^a	Selectividade (%)		
		Monoacetina	Diacetina	Triacetina
R1	13	79	20	1
R2	15	75	23	2
R3	19	70	27	3
PVA-SO ₃ H	25	67	30	3
CH-SO ₃ H	35	60	35	5

^aConversão de glicerol após 6 horas de reacção.

Com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica, o catalisador CH-SO₃H foi reutilizado. Foram efectuados ensaios consecutivos (3 ensaios) com a mesma amostra de catalisador e as mesmas condições de reacção. A figura 33 mostra a actividade inicial do catalisador CH-SO₃H. Observa-se uma ligeira diminuição da actividade catalítica da primeira para a terceira utilização. Este resultado pode ser explicado devido a uma lixiviação de grupos ácido sulfónico.

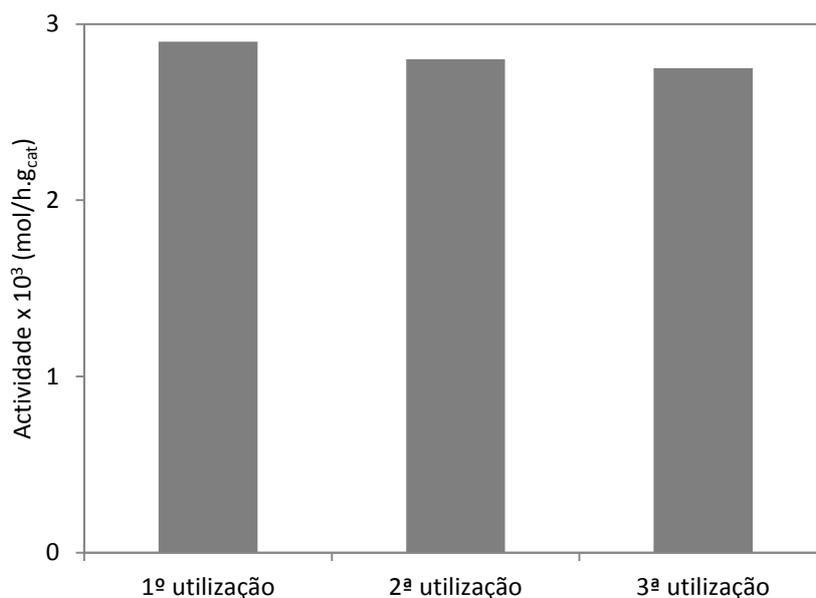


Figura 33 - Transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de quitosano com grupos sulfônicos. Estudo de estabilidade do quitosano. Atividades iniciais consideradas como velocidade máxima, calculadas pelo declive máximo da curva cinética do glicerol.

4.4. Conclusão

A transesterificação de glicerol com acetato de metilo foi realizada na presença de catalisadores com grupos de ácido sulfónico a 70 °C. Observou-se que a actividade catalítica aumenta com a quantidade de ácido sulfónico. O catalisador CH-SO₃H mostrou a actividade catalítica mais elevada de todos os catalisadores com grupos sulfónicos testados. O catalisador CH-SO₃H reutilizado em 3 ensaios consecutivos, observando-se um ligeiro decréscimo da actividade.

CAPÍTULO 5

Conclusões e perspectiva de trabalho futuro

Devido ao aumento da produção de biodiesel, a quantidade de glicerol existente no mercado aumentou substancialmente. Tornou-se então imperativo desenvolver tecnologias que permitam converter o glicerol em compostos com valor económico acrescentado, melhorando desta forma, o valor económico do biodiesel. Uma, de entre várias possibilidades existentes, consiste na conversão do glicerol a aditivos para combustíveis.

Neste trabalho estudou-se a transesterificação de glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica e polímeros com grupos ácido sulfónico. Numa primeira fase deste trabalho foi ainda realizado um pequeno estudo para avaliar a actividade catalítica dos heteropoliácidos suportados em sílica com catalisadores na acetalização do glicerol com butanal. Observou-se que o catalisador que mostrou a melhor actividade foi o ácido tungstofosfórico imobilizado em sílica (PW2-S).

Posteriormente, os heteropoliácidos foram utilizados na transesterificação de glicerol com acetato de metilo. Observou-se que estes catalisadores são mais activos na reacção de acetalização do que na reacção de transesterificação.

Com o objectivo de obter melhor os valores de conversão e/ou selectividade foram testados catalisadores (polímeros) com grupos sulfónicos. Verificou-se uma melhoria da actividade em relação aos heteropoliácidos imobilizados em sílica.

A transesterificação do glicerol com acetato de metilo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica e polímeros com grupos ácido sulfónico, desenvolvida no decorrer desta dissertação, deixou algumas questões em aberto para que sejam respondidas no futuro.

Como os resultados obtidos com catalisadores ácidos não foram muito promissores, poderia ser interessante a utilização de catalisadores com centros activos de natureza básica. Uma sugestão poderia ser a utilização de polímeros com grupos amina (por exemplo, guanidinas).

Bibliografia

- [1] F. Ma, M. Hanna, *Bioresource Technol.* 70 (1999) 1.
- [2] J. Gerpen, *Fuel Processing Technol.* 86 (2005) 1097.
- [3] M.E. Borges, L. Díaz, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2839.
- [4] S. Lestari, P. Mäki-Arvela, J. Beltramini, G.Q. Max-Lu, D.Y. Murzin, *ChemSusChem* 2 (2009) 1109.
- [5] A.P. Vyas, J.L. Verman, N. Subrahmanyam, *Fuel* 89 (2010) 1.
- [6] M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Biotechn. Advan.* 28 (2010) 500.
- [7] L.C. Meher, D.V. Sager, S.N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (2006) 248.
- [8] R. Gomes, “Manual do Biodiesel – Uma energia alternativa, uma solução energética”; Litexa Editora; Lisboa-Porto; 2006.
- [9] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass and bioenergy* 35 (2011) 3787.
- [10] J.C. Juan, D.A. Kartika, T.Y. Wu, T.Y.Y. Hin, *Bioresource Technol.* 102 (2011) 452.
- [11] A Banerjee, R. Chakraborty, *Resources, Conservation and Recycling* 53 (2009) 490.
- [12] K.S. Tyson, *Biodiesel Handling and Use Guidelines*, NREL, Golden CO, 2001, p. 22.
- [13] J.L.C. Shumaker, S.A. Crofcheck, E.S. Tackett, M. Jimenez, Crocker, *Biodiesel*
- [14]. Organisation for Economic Co-operation and Development and Food and Agriculture Organization of the United Nations, *OECD-FAO Agricultural Outlook 2011-2020*. Rome: FAO, pp.77–93 (2011).
- [15]. International Energy Agency, in *Medium-term Oil & Gas Markets 2010*. International Energy Agency, Paris, pp. 91–99 (2010).
- [16] F. Bauer, C. Hulteberg, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 7 (2013) 43.

- [17] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Appl. Catal. B: Env.* 91 (2009) 416.
- [18] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Catal. Commun.* 12 (2011) 573
- [19] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua *Energy Fuels* 21 (2007) 1782.
- [20] Pagliaro, et al., *Química do Glicerol* (2008)
- [21] S.S. Jayadeokar, M.M. Sharma *Reactive Polymers*, 20 (1993) 57-67.
- [22] S.M. Ferraro, G.D. Mendoza, L.A. Miranda, C.G. Gutiérrez , *Animal Feed Science and Technology*, 154 (2009) 112-118.
- [23] M. Banu, S. Sivasanker, T.M. Sankaranarayanan, P. Venuvanalingam , *Catal. Commun.* 12, (2011) 673-677.
- [24] F. Buiarelli, F. Coccioli, M. Merolle, R. Jasionowska, A. Terracciano *Food Chemistry*, 123 (2010) 827-833
- [25] Jens Hagen, em “Industrial Catalysis: A Practical Approach”, Wiley VCH, Second Edition, Germany, 2006, p. 1.
- [26] J.L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Edição, Lisboa, 2007, p.99.
- [27] A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4378– 4399
- [28] G. Morales, M. Paniagua, J.A. Melero, G. Vicente, C. Ochoa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5898–5906.
- [29] M.S. Khayoon, B.H. Hameed, *Appl. Catal. A: Gen.* 460– 461 (2013) 61– 69.
- [30] I. V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 37 (1995) 311.
- [31] N. Mizuno, M. Nisono, *Chem. Rev.* 98 (1998) 199.
- [32] M. N. Timofeeva, *Appl. Catal. A:Gen.* 256 (2003) 19.

- [34] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. Lennon, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett.* 108 (2006) 147.
- [35] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171.
- [36] F. Marme, G. Coudurier, J. C. Védrine, *Microporous Mesoporous Mater.*, 22 (1998) 151.
- [37] M. Misono, *Chem. Commun.*, (2001) 1141.
- [38] B. B. Bardin, R. J. Davis, *Appl. Catal. A:Gen.*, 200 (2000) 219.
- [39] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* 64 (1990) 1.
- [40] I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A:Gen.* 256 (2003) 3.
- [41] M. R. H. Siddiqui, S. Holmes, H. He, W. Smith, E. N. Coker, M. P. Atkins, I. V. Kozhevnikov, *Catal. Lett.* 66 (2000) 53.
- [42] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Microporous Mesoporous Mater.*, 21 (1998) 227.
- [43] P. G. Vázquez, M. N. Blanco, C. V. Cáceres, *Catal. Lett.*, 60 (1999) 205.
- [44] L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres, M. N. Blanco, *Appl. Catal. A:Gen.*, 256 (2003) 125.
- [45] M. A. Schwegler, P. Vinke, M. Van der Eijk, H. Van Bekkum, *Appl. Catal. A:Gen.* 80 (1992) 41.
- [46] M. E. Chimienti, L. R. Pizzio, C. V. Cáceres, M. N. Blanco, *Appl. Catal. A:Gen.*, 208 (2001) 7.
- [47] P. Dupont, J. C. Védrine, E. Paumard, G. Hecquet, F. Lefebvre, *Appl. Catal. A:Gen.* 129 (1995) 217.
- [48] D. Fang, F. Cao, *Chem. Eng. J.*, 78 (2000) 237.
- [49] S. R. Mukai, L. Lin, T. Masuda, K. Hashimoto, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 799.
- [50] S. R. Mukai, T. Masuda, I. Ogino, K. Hanshimoto, *Appl. Catal. A:Gen.* 165 (1997) 219.

- [51] B. Sulikowski, J. Haber, A. Kubacka, K. Pamin, Z. Olejniczak, J. Ptasznski, *Catal. Lett.* 39 (1996) 27.
- [52] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber, B. Sulikowski, *Appl. Catal. A:Gen.* 194-195 (2000) 137.
- [53] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, H. van Bekkum, *Catal. Lett.*, **30** (1995) 241.
- [54] Y. Wang, C. H. F. Peden, S. Choi, *Catal. Lett.*, **75** (2001) 169.
- [55] A. Ghanbari-Siahkai, A. Philippou, J. Dwyer, M. W. Anderson, *Appl. Catal. A:Gen.* 192 (2000) 57.
- [56] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, *Appl. Catal. A:Gen.* 256 (2003) 183.
- [57] P. A. L. Villa, A. F. Taborda, C. M. Correa, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 185 (2002) 269.
- [58] Y. Izumi, K. Hisano, T. Hida, *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 277.
- [59] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, em “Adsorption Surface Area and Porosity”, Academic Press, New York, (1982).
- [60] L.R. Pizzio, P.G. Vásquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125.
- [61] F. Özkan, G. Gündüz, O. Akpolat, N. Besün, D. Y. Murzin, *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 257.
- [62] C. M. López, F. J. Machado, K. Rodriguez, B. Méndez, M. Hansegawa, S. Pekerar, *Appl. Catal. A:Gen.* 173 (1998) 75.
- [63] C. M. López, F. J. Machado, K. Rodriguez, D. Árias, M. Hasegawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3453.
- [64] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai, *Green Chem.* 8 (2006) 1056.
- [65] A. Molnar, C. Keresszegi, B. Torok, *Appl. Catal. A:Gen.* 189 (1999) 217.

- [66] M.J. Climent, A. Velty, A. Corma, *Green Chem.* 4 (2002) 565.
- [67] S.B. Umbarkar, T.V. Kotbagi, A.V. Biradar, R. Pasrichab, J. Chanale, M.K. Dongare, A.-S. Mamede, C. Lancelot, E. Payen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 310 (2009) 150.
- [68] P.H.R. Silva, V.L.C. Gonçalves, C.J.A. Mota, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6225.
- [69] E. Battistel, C. Calaprice, E. Gualdi, E. Rebesco, E. M Usai, *Appl. Catal. A: Gen.* 394 (2011) 149.
- [70] S. Saka, Y. Isayama, *Fuel* 88 (2009) 1307.
- [71] A. Demirbas, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1125.
- [72] K.T. Tan, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 965.
- [73] D.S. Pito, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Chem. Eng. J.* 147 (2009) 302.
- [74] C.S. Caetano, L. Guerreiro, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Appl. Catal. A: Gen.* 359 (2009) 41.
- [75] J. Ge, Y. Cuia, Y. Yana, W. Jiang, *J. Membr. Sci.* 165 (2000) 75.
- [76] Y. Wan, K.A.M. Creber, B. Preppley, V.T. Bui, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 666.
- [77] E. Guibal, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 71.
- [78] Y. Xiang, M. Yang, Z. Guo, Z. Cui, *J. Membr. Sci.* 337 (2009) 318.
- [79] C-C Fu, T-C Hung, C-H Su, D. Suryani, W-T Wu, W-C Daic, Y-T Yeh, *Polym. Int.* 60 (2011) 957.
- [80] J-W Rhim, C-K Yeom, SW Kim, *J. Appl. Poly. Sci.* 68 (1998) 1717.

