

Universidade de Évora  
Mestrado em Energia e Ambiente



## **CONVERSÃO DE GLICEROL A BIO-ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS NA PRESENÇA DE SÓLIDOS ÁCIDOS**

Autor: Nádía Filipa da Costa Lopes

Orientador: Professor Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Évora, outubro de 2012



**Universidade de Évora**  
**Mestrado em Energia e Ambiente**

**CONVERSÃO DE GLICEROL A BIO-ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS NA PRESENÇA  
DE SÓLIDOS ÁCIDOS**

Autor: Nádía Filipa da Costa Lopes

Orientador: Professor Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Évora, outubro de 2012



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar e como não poderia deixar de ser um obrigado muito especial aos meus pais por estarem sempre ao meu lado e por acreditarem em mim...

Aos meus “senhorios” que abdicaram de tempo deles para me receberem, em especial a Rafinha, uma amiga sempre presente...

A todos aqueles que de alguma forma permitiram que chegasse até aqui...

Ao Nuno Miguel, pelo seu carinho, compreensão e apoio...

Ao meu orientador, José Eduardo, pela presença e disponibilidade de me re(orientar) sendo fundamental para terminar mais esta etapa na minha vida académica.

Por último não poderia deixar de mencionar o apoio disponibilizado pelo projecto PTDC/CTM-POL/114579/2009 para a realização deste trabalho.

A TODOS O MEU MUITO OBRIGADO...

## Índice

Agradecimentos	III
Índice de Figuras	VI
Índice de Tabelas	VIII
Resumo	IX
Abstract	X
Simbologia e notações	XI
1. Introdução	1
1.1. A Indústria de produção do biodiesel	2
1.2. Glicerol como resíduo da indústria do biodiesel	6
1.3. Glicerol como matéria – prima de bio – aditivos para combustíveis	9
1.4. Catalisadores heterogéneos	12
1.4.1. Propriedades dos catalisadores	14
1.4.2. Polímeros como catalisadores	16
1.5. Condensação de glicerol com acetona na presença de catalisadores heterogéneos	17
2. Parte experimental	19
2.1. Preparação dos catalisadores	20
2.2. Características dos catalisadores	22
2.3. Ensaio catalítico	22

3. Resultados e discussão	25
3.1. Caracterização de catalisadores	26
3.2. Ensaio catalítico	28
3.3. Influência dos parâmetros da reação	32
3.3.1. Temperatura da reação	32
3.3.2. Quantidade do catalisador	32
3.3.3. Razão molar do glicerol:acetona	33
3.3.4. Estabilidade do catalisador e reutilização	34
4. Conclusões	36
5. Perspectivas de trabalho futuro	38
6. Bibliografia	40
7. Anexos	46

## Índice de figuras

- Figura 1** Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.
- Figura 2** Fluxograma genérico da produção de biodiesel.
- Figura 3** Diagrama do processo de produção de biodiesel usando um catalisador básico homogéneo com uma etapa de esterificação prévia.
- Figura 4** Produção do glicerol a partir do propeno.
- Figura 5** Projeção global para a produção de glicerol.
- Figura 6** Principais setores industriais de utilização da glicerina.
- Figura 7** Diferentes reações para a valorização do glicerol.
- Figura 8** Esquema das reações para a conversão do glicerol em aditivos para combustíveis.
- Figura 9** Reações de condensação do glicerol com acetona.
- Figura 10** Caracterização de um catalisador.
- Figura 11** Classificação de catalisadores.
- Figura 12** Espectros de FTIR do PVA, do PVA20 e do PVA40.
- Figura 13** Acetalização de glicerol na presença de PVA com grupos ácidos sulfónicos.
- Figura 14** Acetalização de glicerol na presença de PVA com grupos sulfónicos.
- Figura 15** Mecanismo geral da reação de acetalização do glicerol com acetona em Composto A na presença de um catalisador ácido.
- Figura 15A** Condensação do glicerol com acetona na presença de PVA sulfonado. Seletividade (%) para solketal *versus* conversão (%). (▲)PVA5; (◉) PVA20; (◻) PVA40; (x) PVA50; (-) PVA60.

- Figura 16** Acetalização de glicerol na presença de PVA40. Efeito da temperatura de reação.
- Figura 17** Acetalização de glicerol na presença de PVA40. Efeito da carga de catalisador.
- Figura 18** Acetalização de glicerol na presença de PVA40. Efeito da razão molar de glicerol:acetona.
- Figura 19** Atividade catalítica do PVA40 em 5 utilizações consecutivas.



## Índice de tabelas

- Tabela I** Quantidade de PVA e SSA utilizadas na preparação dos catalisadores.
- Tabela II** Programa de Temperaturas utilizado na cromatografia gasosa.
- Tabela III** Exemplo de fatores de resposta dos principais componentes da mistura reacional, na cromatografia gasosa.
- Tabela IV** Caracterização de catalisadores PVA sulfonados.
- Tabela A1** Valores de conversão para os diferentes catalisadores apresentados na Figura 13.
- Tabela A2** Valores de atividade para diferentes catalisadores apresentados na Figura 14.
- Tabela A3** Valores de seletividade para diferentes catalisadores apresentados na Figura 15A.
- Tabela A4** Valores de conversão para o efeito da temperatura apresentados na Figura 16.
- Tabela A5** Valores de conversão para o efeito da carga do catalisador apresentado na Figura 17.
- Tabela A6** Valores de conversão para o efeito da razão molar glicerol:acetona apresentados na Figura 18.
- Tabela A7** Valores de atividade para o PVA40 apresentados na Figura 19.

# CONVERSÃO DE GLICEROL A BIO-ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS NA PRESENÇA DE SÓLIDOS ÁCIDOS

## Resumo

A condensação do glicerol com acetona é uma possibilidade para a síntese de bio-aditivos, valorizando, desta forma, um resíduo da indústria do biodiesel. Esta reação foi realizada na presença de poli (álcool vinílico) com grupos ácido sulfônico, a 70 °C. O produto principal de acetalização do glicerol é o solketal.

Os catalisadores de PVA foram preparados com diferentes quantidades de grupos de ácido sulfônico. Observou-se que a atividade dos catalisadores aumenta com o grau de reticulação devido ao aumento da quantidade de grupos ácido sulfônico no PVA. Contudo, com um grau de reticulação da matriz polimérica elevado, a atividade catalítica diminui. Após otimização dos parâmetros reacionais, verificou-se uma conversão de glicerol de cerca de 94%, a 70 °C, com 0,2 g de massa de catalisador e com uma razão molar de glicerol:acetona 1:6, após 3 horas de reação.

O catalisador PVA40 foi reciclado e reutilizado sem perda de atividade.

# CONVERSION OF GLYCEROL INTO BIOFUEL ADDITIVES IN THE PRESENCE OF ACID SOLID CATALYSTS

## Abstract

The condensation of glycerol with acetone is a possibility for the synthesis of bio-additive, enhancing in this way, a residue of the biodiesel industry. This reaction was performed in the presence of poly (vinyl alcohol) with sulfonic acid groups at 70 ° C. The main product of glycerol acetalization is solketal.

PVA catalysts were prepared with different amounts of sulfonic groups. It was observed that the activity increases with the degree of PVA crosslinking due to the increasing amount of sulfonic acid groups. However, when the PVA crosslinking degree is high, a decrease of catalytic activity is observed. After optimizing the reaction parameters, it was found a glycerol conversion of about 94 %, at 70 °C, with 0.2 g of catalyst loading and with a molar ratio glycerol to acetone 1:6, after 3 hours.

The PVA40 was recycled and reused without loss of activity.

## Simbologia e notações

<b>PVA</b>	Poli (álcool vinílico).
<b>FFA</b>	Free fatty acids.
<b>SSA</b>	Ácido Sulfosuccínico.
<b>PVA<sub>x</sub></b>	Contém x% do seu grupo OH esterificado.
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier ou espectro de infravermelho.
<b>GC</b>	Cromatografia gás – líquido.
<b>FID</b>	Detetor de ionização de chama.
<b>IECS</b>	Permuta iónica.
<b>GC - MS</b>	Cromatografia gás – líquido associada a espectroscopia de massa.

# *1. Introdução*

## 1.1. A indústria de produção do biodiesel

O aumento do consumo das fontes de energia, as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera e o esgotamento das reservas de petróleo aliado a um desenvolvimento socioeconómico mais intenso, principalmente nos países em desenvolvimento têm incentivado a procura da utilização de energias renováveis, de forma a substituir as energias fósseis, pelo menos parcialmente. O limite no que respeita aos combustíveis fósseis para além do esgotamento das reservas deve-se também à reduzida capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos da combustão [1-7].

Um dos principais responsáveis pela emissão dos poluentes atmosféricos são os transportes, uma vez que, dependem da combustão de derivados do petróleo. Uma das alternativas imediatas são os biocombustíveis. Estes têm origem vegetal, contribuindo desta forma para o ciclo de carbono na atmosfera, visto que o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo causando um menor impacto a nível do aquecimento do planeta, pois no balanço total as emissões de  $\text{CO}_2$  diminuem, sendo estas energias consideradas renováveis. Uma análise ao ciclo de vida do biodiesel mostra que a maioria das emissões de  $\text{CO}_2$  é reduzida até 78 %, comparativamente com o gasóleo [1-10].

No entanto, o biodiesel não apresenta vantagens apenas a nível global. No que diz respeito ao nível local, como não possuem enxofre na sua composição, a sua queima não emite os óxidos de enxofre que são extremamente poluentes danificando a qualidade do ar, assim como são responsáveis pela chamada chuva ácida. Por último, o biodiesel fornece também um mercado para os excedentes de óleos vegetais e gorduras animais. Contudo o biodiesel não apresenta apenas benefícios, teremos de contemplar também as suas desvantagens, tais como: a incerteza da reação do mercado à quantidade de glicerol que será produzido como subproduto (entre 5 a 10 % do produto bruto); a produção intensiva de matéria – prima para este fim, leva a um esgotamento das capacidades do solo, o que pode causar a destruição da fauna e da flora, aumentando assim o risco da erradicação das espécies e o aparecimento de novos parasitas, como por exemplo o causador da Malária; o balanço de  $\text{CO}_2$

do biodiesel não é neutro se for contemplada a produção. Mesmo que as plantas utilizem o CO<sub>2</sub> da atmosfera, é necessário contabilizar também a energia usada na produção de adubos, na locomoção de máquinas agrícolas, na irrigação, no armazenamento e no transporte dos produtos; a maioria dos testes efetuados às emissões mostra um ligeiro aumento de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>); e por último, é produzido em menor quantidade que o diesel, o que faz com que a percentagem de utilização de um e de outro combustível tenha uma diferença bastante significativa [5-13].

No final do século XIX, os óleos e gorduras de origem vegetal ou animal já tinham sido usados como combustível por Rudolph Diesel, inventor do motor de combustão interna, que utilizou nos seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim [10-15].

Desta forma (re)surge o biodiesel como uma alternativa viável no que diz respeito ao combustível renovável. A sua principal obtenção é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica, como mostra a figura 1 [1,13-15].

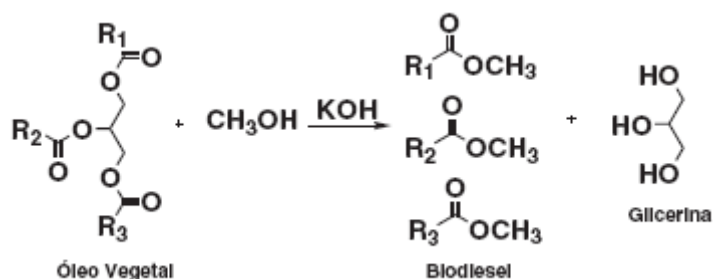


Figura 1. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais (adaptado da referência [2]).

O biodiesel pode ser produzido por transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, que na presença de um catalisador, conduz à formação de três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos gordos (o biodiesel) libertando uma molécula de glicerol [3,10-14].

Existem vários processos para transformar os triglicerídeos em biodiesel, tais como: transesterificação e esterificação direta; craqueamento do material e a descarboxilação anódica. Dos vários processos, o mais usado é a alcoólise

de triglicerídeos através da catálise básica homogénea, utilizando álcoois como o metanol e o etanol, cujos produtos são ésteres metílicos e etílicos de ácidos gordos e glicerol (transesterificação) na presença de bases de Brönsted como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Este processo apresenta vantagens principalmente devido aos baixos custos e rapidez do processo [1,16,17]. Na figura 2 é mostrado um fluxograma genérico para a produção de biodiesel.

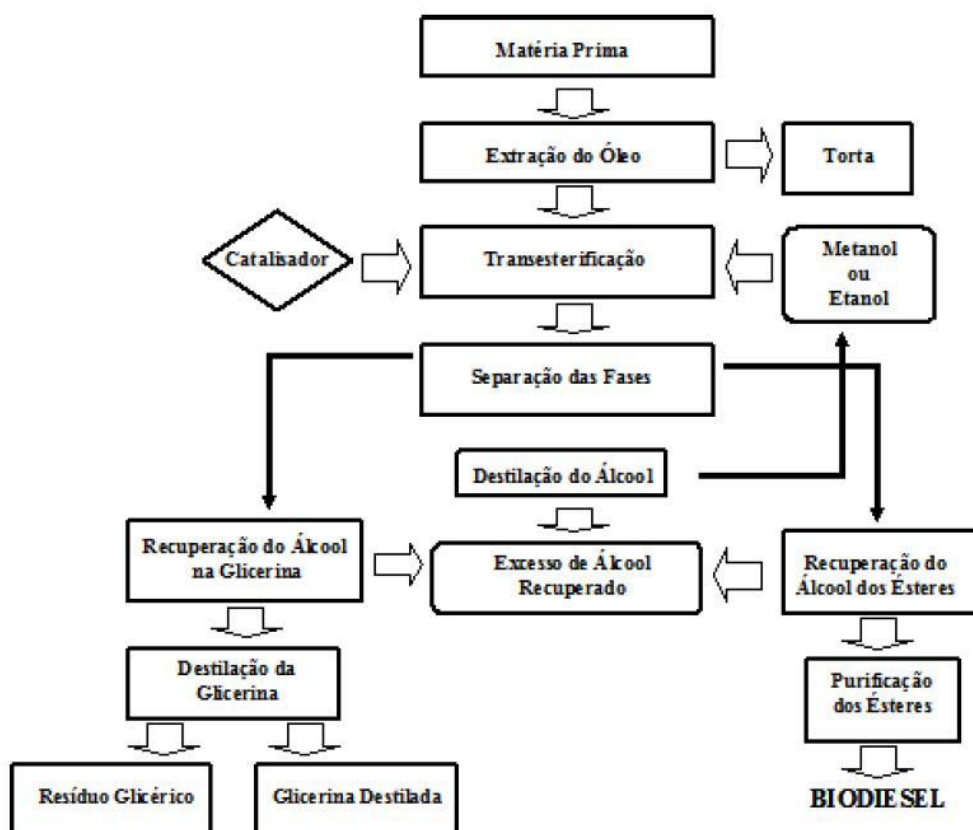


Figura 2. Fluxograma genérico da produção de biodiesel.

A figura 3 mostra um diagrama do processo de produção de biodiesel realizado na presença de um catalisador básico no qual existe uma etapa de esterificação prévia de forma a reduzir a quantidade de ácidos gordos livres presentes na matéria – prima. Esta etapa adicional torna-se necessária para reduzir a concentração dos ácidos gordos livres (FFA) abaixo de 0,5 % [1-5, 15-17]. Desta forma, o catalisador básico apresenta uma boa atividade para a



reação. Caso não se introduza esta etapa intermédia, os rendimentos obtidos serão inferiores ao desejado [4,17].

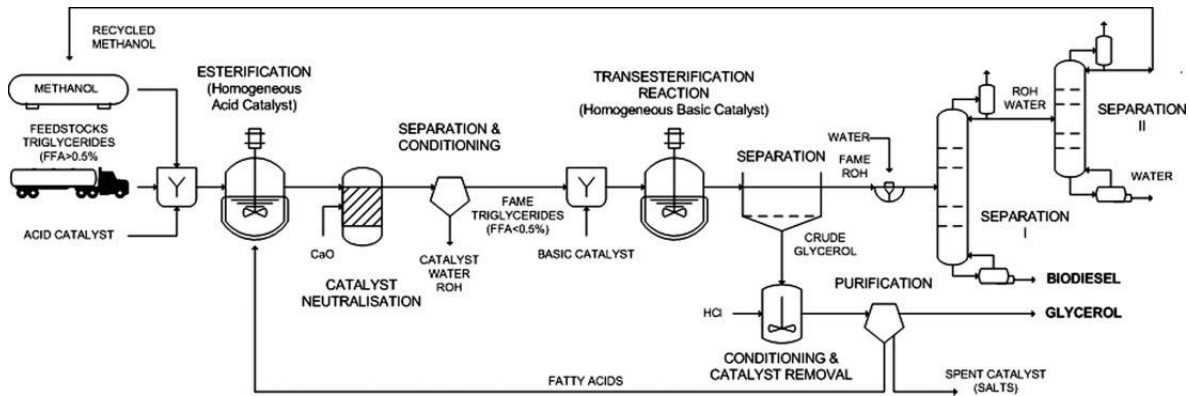


Figura 3. Diagrama do processo de produção de biodiesel usando um catalisador básico homogêneo com uma etapa de esterificação prévia [17].

Há dois fatores principais que afetam o custo de produção do biodiesel, a saber, o custo das matérias-primas e os custos do tratamento (das várias etapas realizadas). Com o objetivo de reduzir os custos associados com a matéria-prima, podem ser usados resíduos de óleos de cozinha, gorduras animais ou óleos não comestíveis. A comercialização do glicérol resultante poderá compartilhar os custos de produção com biodiesel, melhorando a rentabilidade global do processo.

## 1.2. Glicerol como resíduo da indústria do biodiesel

O glicerol foi descoberto por Scheele, em 1779, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite (reação de saponificação). O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos e em todos os óleos gordos, sejam de origem animal ou vegetal. Este álcool é isolado quando os óleos gordos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de produção de sabões. Por curiosidade, desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente a partir do propeno (Figura 4) [18].

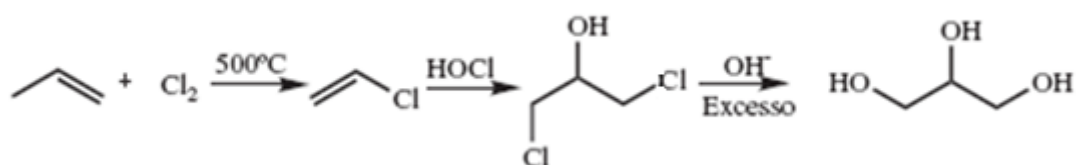


Figura 4. Produção do glicerol a partir do propeno.

A molécula de glicerol obtida refere-se apenas ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina, vulgarmente usado, diz respeito aos produtos comerciais purificados, que contêm pelo menos 95 % de glicerol. A glicerina tem várias utilizações a nível comercial, diferindo na quantidade de glicerol, assim como em outras características tais como a cor, o odor e as impurezas [19].

Atualmente tem-se observado um aumento da produção e consumo do biodiesel. O subproduto da produção do biodiesel é o glicerol. Por cada 9 kg de biodiesel produzido é formado cerca de 1kg de glicerol [1,9-12]. Como consequência, e com o aumento da produção do biodiesel num futuro próximo, como é esperado, a quantidade de glicerol disponível no mercado deverá aumentar. A figura 5 mostra a evolução da produção global de glicerol desde 2001 a 2010 [18].

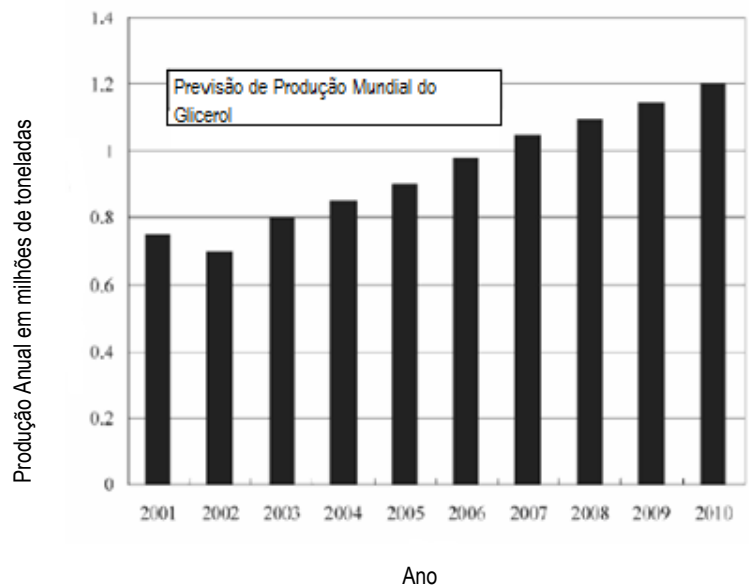


Figura 5. Projeção global para a produção de glicerol [4].

O glicerol tem diversas aplicações em áreas tão distintas como a indústria alimentar, farmacêutica, tintas e impressão, a produção de resinas (ftálicos e maleico resinas de alquilo) [19-21]. A figura 6 mostra as aplicações para o glicerol.

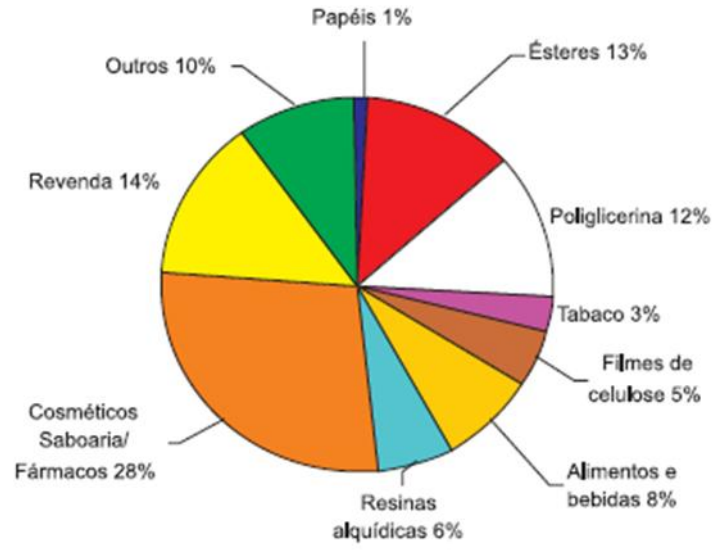


Figura 6. Principais setores industriais de utilização da glicerina [72].

O glicerol é uma molécula que pode ser usada como matéria – prima renovável de produtos com valor acrescentado. Devido às propriedades físico –

químicas, como a não toxicidade, ausência de cor e odor, e no sentido de se conseguir valorizar o glicerol, têm sido levadas a cabo diversas reações como esterificação [22-40], desidratação [41-45], oxidação [46-61], polimerização [62, 6310D], eterificação [64-71] entre outras (figura 7).

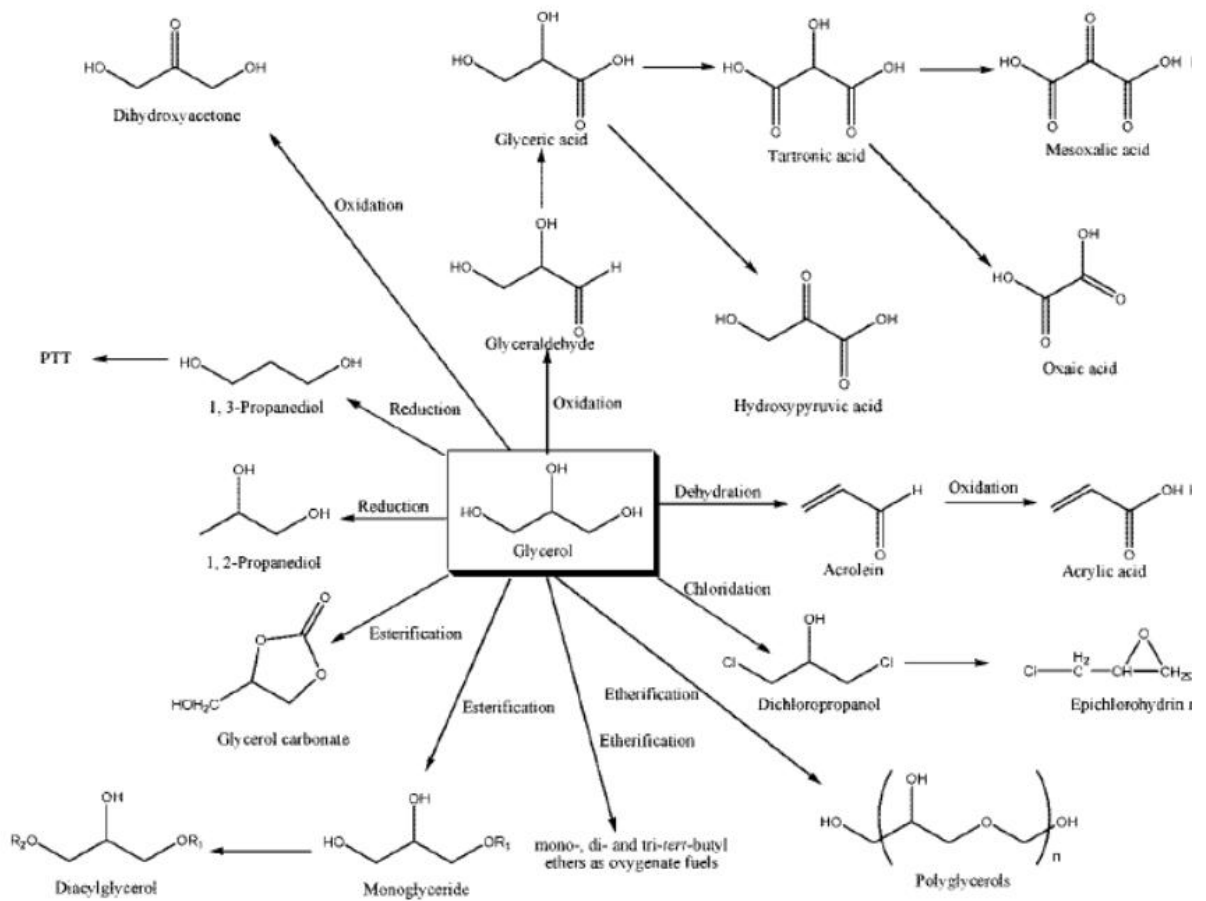


Figura 7. Diferentes reações para a valorização do glicerol (adaptado de [18]).

### **1.3. Glicerol como matéria – prima de bio – aditivos para combustíveis**

No ano de 2007, a procura do glicerol foi aproximadamente de 0,2 Mt, principalmente pela área da indústria alimentar e cosmética. No entanto, está previsto um crescimento da procura de glicerol de 2,2 % por ano. Contudo, caso os objetivos das diretivas da União Europeia sejam atingidos, quer para 2010 ou 2020, a produção de glicerol deverá aumentar para 1Mt. Com este cenário, os mercados tradicionais para o glicerol não deverão ser capazes de absorver toda a sua produção, conduzindo assim a um excesso deste composto. Até à data, o glicerol tem sido demasiado dispendioso para ser usado como combustível. No entanto, com o aumento da produção de biodiesel, a quantidade de glicerol disponível deverá exceder a procura pelo mercado tradicional [17-19]. Como consequência, o seu preço deverá diminuir tornando-se desta forma uma matéria – prima possível de utilização em combustíveis. Nos últimos anos, observou-se que o preço do glicerol diminuiu mais de 50 %. Uma possibilidade é a conversão do glicerol em combustível, que devido à sua origem na biomassa, pode ser referido como um biocombustível. Esta é uma abordagem alternativa economicamente viável, pois não só faz um bom uso do glicerol (um subproduto), mas também aumenta a produção de biocombustível no processo global de produção de biodiesel [17-19].

Contudo, devido à baixa solubilidade do glicerol nos hidrocarbonetos, este não pode ser misturado diretamente nos combustíveis. Além da baixa solubilidade, o glicerol possui uma viscosidade elevada, e devido à temperatura de operação dos motores (engine operating temperatures) poderá ocorrer a decomposição e/ou polimerização deste composto, conduzindo a problemas nos motores [17-19].

O glicerol poderá ser diretamente queimado como combustível para o aquecimento. No entanto, poderá ser mais vantajoso a transformação em compostos para combustíveis com valor acrescentado [18-19]. Estas transformações incluem a oxidação seletiva, hidrogenólise para se obter o propileno glicol, a desidratação para dar acroleína, a fermentação para 1,3-propanodiol, síntese de epícloridrina, ou mesmo o “*reforming*” para gás de

síntese (figura 7) [17]. Para além destas alternativas, o glicerol pode ainda ser transformado em aditivos líquidos para combustíveis. A transformação de glicerol em aditivos pode ser realizada por diversas etapas:

- ✓ A reação de glicerol com ácido acético através do processo de esterificação.
- ✓ A reação de glicerol com um álcool (processo de eterificação).
- ✓ A reação de glicerol com um éster (processo de transesterificação).
- ✓ A reação de glicerol com acetona/aldeído (processo de acetalização).

A figura 8 mostra o esquema da transformação do glicerol em aditivos para combustíveis com diferentes reagentes orgânicos, tais como alcenos, álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas.

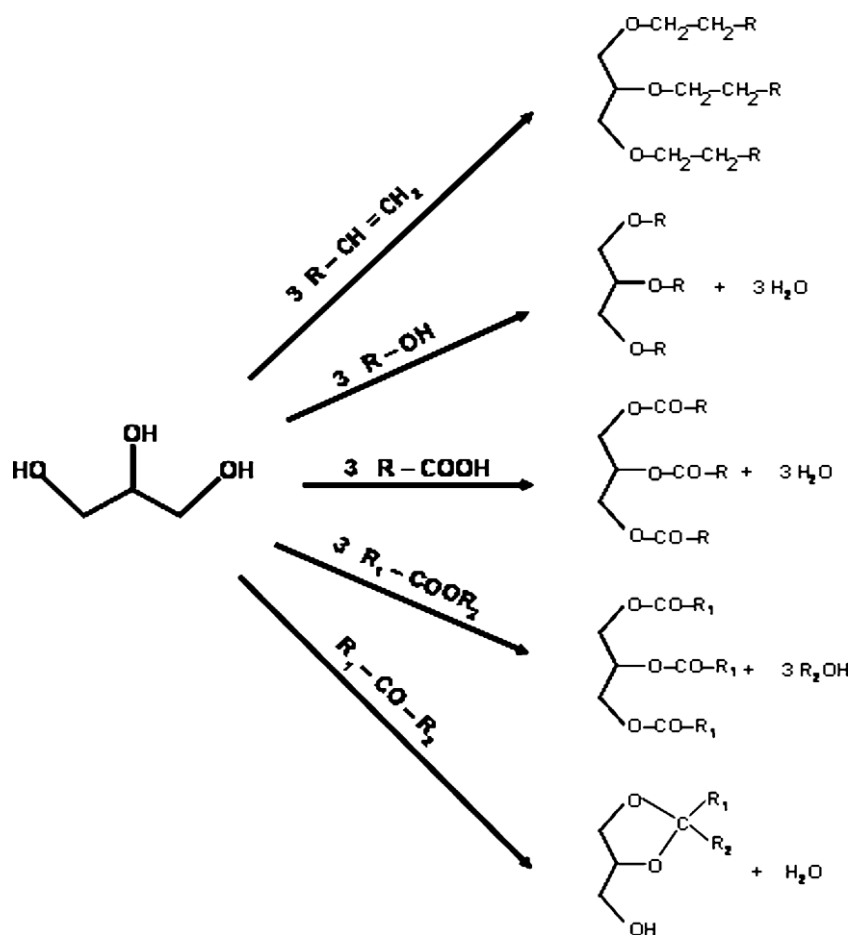


Figura 8. Esquema das reações para a conversão do glicerol em aditivos para combustíveis [adaptado da 17].

Neste trabalho o glicerol é convertido por condensação com acetona, que conduz à formação de compostos contendo oxigênio e que podem ser usados como aditivo na formulação de biodiesel, melhorando as suas propriedades a baixas temperaturas e a redução da viscosidade. Os produtos de condensação do glicerol com acetona são (2,2-dimetil-[1,3]-dioxano-4-il)-metanol (solketal) – (composto A) e 2,2-dimetil-[1,3]-dioxano-5-ol – (composto B) (figura 9).

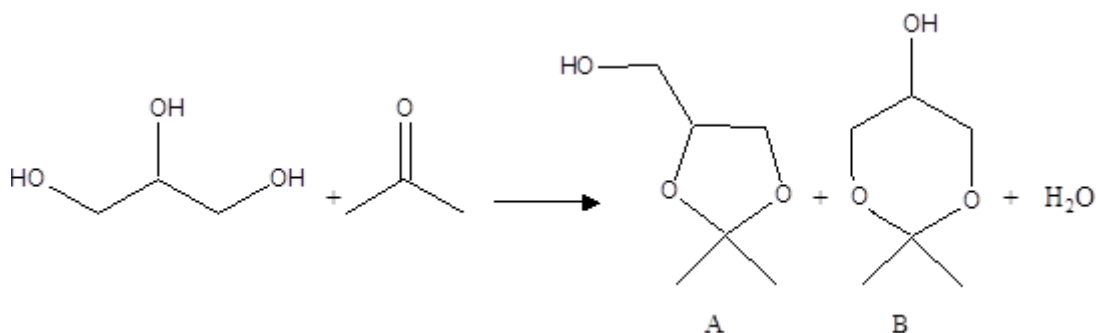


Figura 9. Reação de condensação do glicerol com acetona.

Tradicionalmente, esta reação é levada a cabo na presença de catalisadores homogêneos, como o ácido sulfúrico. No entanto, com o objetivo de reduzir o impacto ambiental da indústria química, tornou-se necessário desenvolver catalisadores heterogêneos que permitam obter rendimentos maiores, seletividades mais elevadas e que conduzam a uma redução dos resíduos produzidos.

#### 1.4. Catalisadores heterogéneos

Como é do conhecimento geral, a catálise é o fenómeno pelo qual uma quantidade relativamente pequena de uma substância que não faz parte da estequiometria da reação (o catalisador) aumenta a velocidade da reação química, sem ser consumido. No entanto, isto não significa que o catalisador tenha uma duração ilimitada. Existem vários processos que conduzem à desativação de um catalisador, tais como, deposição de coque, envenenamento e lixiviação das espécies ativas presentes no catalisador [73].

A superfície de um catalisador é não uniforme, por isso as reações ocorrem nos chamados centros ativos.

Os catalisadores podem ser divididos em duas categorias: homogéneos e heterogéneos. Os catalisadores homogéneos encontram-se na mesma fase dos reagentes, enquanto os catalisadores heterogéneos encontram-se em fases distintas [11].

Os catalisadores homogéneos têm um grau de dispersão na mistura reacional maior do que os catalisadores heterogéneos, uma vez que em teoria, cada átomo individual pode ser ativo cataliticamente. Nos catalisadores heterogéneos apenas os átomos à superfície são ativos. Devido ao elevado grau de dispersão, os homogéneos exibem elevada atividade catalítica por massa de metal superior aos heterogéneos. A elevada mobilidade das moléculas na mistura reacional resulta num maior número de colisões com as moléculas de substrato. Os reagentes podem aproximar-se dos centros ativos por várias direções. No entanto, a reação num centro ativo não afeta os centros ativos circundantes. Os catalisadores de complexos de metais de transição são muito seletivos. As reações realizadas em fase homogénea são principalmente controladas pela cinética e menos pelo transporte de material, uma vez que a difusão dos reagentes para o catalisador ocorre mais rapidamente. Devido ao conhecimento dos centros ativos em catálise homogénea, os mecanismos de reação estão bem definidos [74].

A estabilidade térmica dos complexos dos metais de transição em fase líquida é limitada a um valor de temperatura não superior a 473,15 K.

A maior desvantagem dos homogéneos, nomeadamente dos complexos de metais de transição, é a dificuldade de separação do catalisador da mistura



reacional. Os heterogéneos podem ser separados por centrifugação ou filtração, enquanto os homogéneos são separados por processos de separação mais complexos, como destilação, extração líquido – líquido ou permuta iónica [75].

Uma outra classe de catalisadores consiste na imobilização de catalisadores homogéneos num suporte sólido. Este tipo de catalisadores é designado por catalisadores homogéneos heterogeneizados. Com este tipo de catalisadores pretende-se combinar “o melhor de dois mundos”: a elevada atividade e seletividade, e as características dos catalisadores homogéneos, com a fácil separação da mistura reacional e a possibilidade de reutilização, características dos catalisadores heterogéneos [75].

De acordo com a mobilidade dos seus electrões, os catalisadores podem classificar-se em condutores, semicondutores ou isoladores.

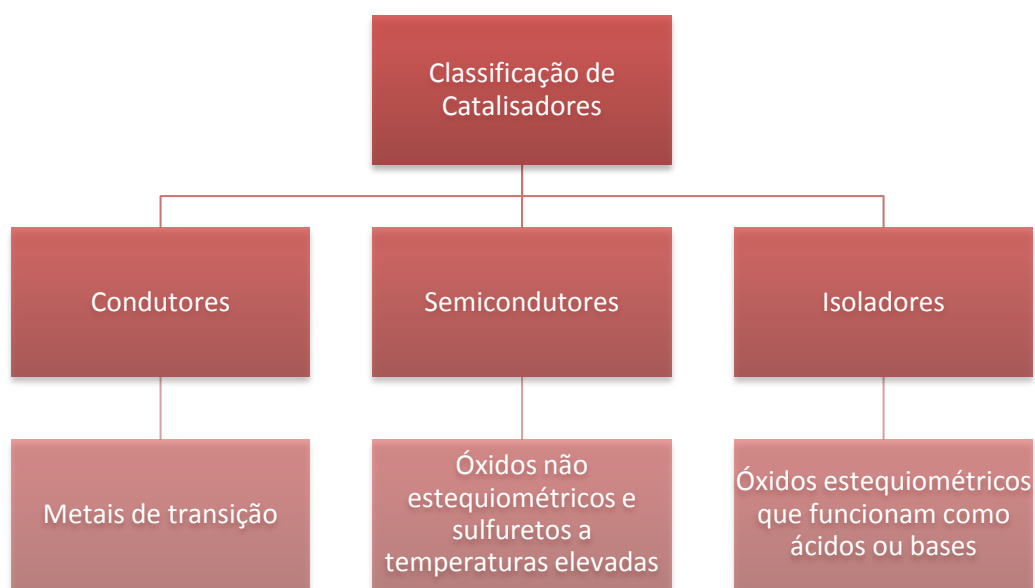


Figura 10. Classificação de catalisadores.

### 1.4.1. Propriedades dos catalisadores

As principais propriedades de um catalisador são a atividade, a seletividade e a estabilidade e 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 fixada; 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; pelas constantes cinéticas [76].

A seletividade serve para comparar a velocidade de duas ou mais reações simultâneas, e pode ser definida como a razão entre a velocidade de formação do produto desejado pelo somatório das velocidades de formação dos produtos secundários. É afetada pelas condições operatórias (concentração dos reagentes e a temperatura). Por vezes o tamanho das partículas e o tamanho dos poros do catalisador poderão também afetar a seletividade, sempre que existirem limitações difusionais. Frequentemente, um catalisador muito ativo apresenta uma seletividade reduzida [76].

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. No entanto, caso ocorra a mobilidade suficiente dos iões que constituem um sólido podem ocorrer processos que tendem a minimizar a energia superficial, assim como, alterações da forma das partículas e a coalescência das pequenas partículas formando outras maiores de menor razão área/volume. Estes processos são tão mais rápidos quanto maior a temperatura e menor forem as partículas, obtendo o nome de “sinterização”. Para impedir que tal aconteça, uma vez que iria diminuir a atividade e seletividade, suporta-se a fase ativa sobre um material refratário [73-76].

A condutibilidade térmica é também uma característica importante do catalisador, principalmente quando os processos são fortemente endo ou exotérmicos. Quanto maior a condutividade térmica de um catalisador, menor

será o gradiente de temperatura, uma vez que as transferências de calor serão favorecidas [76].

Os catalisadores heterogêneos podem ser caracterizados recorrendo a diferentes técnicas de forma a poder explicar as suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. A figura 10 representa um esquema simplificado sobre a informação que deve ser conhecida dos catalisadores para explicar ou tentar explicar as propriedades dos mesmos. Um determinado catalisador deve ser caracterizado quanto à sua composição geral (natureza das fases que o constituem, composição da superfície e características da textura do material). Existem outras características que devem também ser conhecidas (Figura 10).

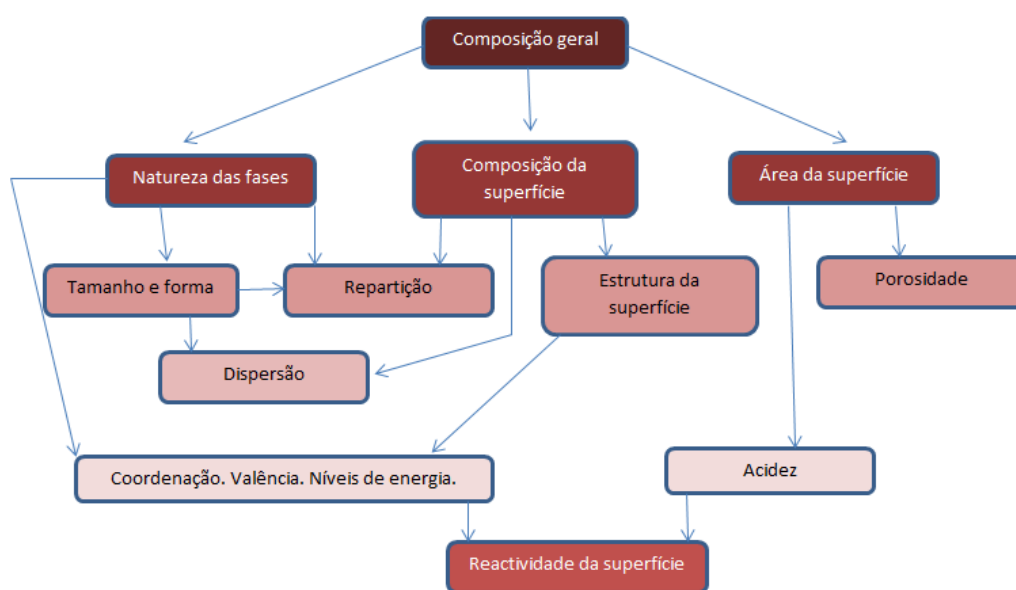


Figura 11. Caracterização de um catalisador.

### 1.4.2. Polímeros como catalisadores

Os catalisadores poliméricos mais utilizados no laboratório e nas indústrias químicas são as resinas sulfônicas à base de estireno-di-vinil-benzeno. A atividade catalítica depende das características da resina, da quantidade de grupos sulfônicos presentes na sua estrutura, bem como da sua acessibilidade aos reagentes. Assim, a atividade catalítica das resinas sulfônicas depende da sua textura, ou seja, quanto menor a rigidez das cadeias, mais fácil é o acesso aos grupos ativos, e conseqüentemente, mais ativa é a resina [76]. As resinas sulfônicas (resinas de troca iônica), principalmente as macroporosas, são catalisadores ácidos que têm sido utilizadas em substituição do ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em diversas reações [76-80].

Com o objetivo de utilizar um polímero com maior afinidade para os reagentes, foi escolhido o poli(álcool vinílico) devido à grande quantidade de grupos OH presentes na sua estrutura. Será então necessário introduzir os grupos sulfônicos. Num trabalho efectuado por Rhim et al. [81], a introdução de grupos sulfônicos no poli(álcool vinílico) foi efetuada por reticulação das cadeias deste polímero com ácido sulfosuccínico. O objetivo deste trabalho foi preparar membranas de PVA com diferentes graus de reticulação, e desta forma com diferentes quantidades de grupos sulfônicos, as quais, devido às boas propriedades de transporte na condução de prótons, são utilizadas em células de combustível. As capacidades de permuta iônica (IECS) das membranas de PVA reticuladas encontram-se na gama de 0,5 - 2,24 mmol/g. O teor de água foi de 10 - 80 %, dependendo da quantidade do grupo de ácido sulfônico. A condutividade dos prótons e a permeabilidade do metanol através das membranas foram investigados. Verificou-se que o SSA utilizado neste estudo desempenha um papel decisivo na condução do próton ( $H^+$ ) e, ao mesmo tempo atua como uma barreira ao transporte de metanol. As condutividades de prótons e as permeabilidades de metanol de todas as membranas estavam na gama de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  S/cm e  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s no intervalo de temperatura de 25 - 50 °C, respetivamente, dependendo das condições de reticulação [81, 82].

Assim, catalisadores PVA com diferentes quantidades de grupos sulfônicos, foram utilizados na acetalização de glicerol, como catalisador heterogéneo.

### 1.5. Condensação de glicerol com acetona na presença de catalisadores heterogêneos

A acetalização de glicerol com acetona e formaldeído foi efetuada na presença de Amberlyst-15, montmorilonite K-10, zeólitos (ZSM-5 BETA e USY) e p-tolueno-sulfónico [83]. Este estudo permitiu concluir que a acetona é mais reativa do que o formaldeído e a conversão de glicerol foi superior a 90 %, após 40 minutos de reação, para todos os catalisadores ácidos heterogêneos estudados. A utilização de zeólito beta (razão Si/Al = 16), permitiu obter uma conversão superior a 95 % dentro de 60 minutos do tempo de reação. O caráter hidrofóbico do zeólito, devido ao elevado teor de silício, impede a difusão da água para o interior do poro, preservando a força dos centros ácidos. Além disso, a água formada durante a acetalização é “expulsa” para o exterior do sistema poroso do zeólito, deslocando o equilíbrio no sentido da reação directa [83]. A reação de glicerol com acetona foi também realizada na presença de impurezas (cloreto de sódio, metanol e água), que podem estar presente no glicerol em bruto obtido na produção do biodiesel [84]. Os catalisadores aplicados neste estudo foram uma resina de permuta iónica (Amberlyst-15) e zeólito Beta [84]. Este trabalho permitiu concluir que o metanol afeta menos a conversão de glicerol, enquanto a adição da água e cloreto de sódio produz uma diminuição drástica na conversão. Foi também observado que o zeólito beta foi mais resistente à presença dos contaminantes do que a Amberlyst-15 [84].

A acetalização de glicerol foi realizada na presença de catalisadores ácidos heterogêneos (zeólito HY, zeólito beta, KU-2 (resina de permuta iónica na forma ácida) e Tseokar-600) [85]. O melhor catalisador foi o zeólito beta. O rendimento para o acetal na presença do zeólito beta aumentou de 52 % para 80 % a 65 °C e de 85 % para 98 % a 35 °C. Os valores da conversão e a seletividade permaneceram elevados até velocidades espaciais de 10 h<sup>-1</sup>.

A acetalização de glicerol com acetona foi também estudada na presença de grupos ácidos sulfónicos ancorados em sílica mesoestruturada (SBA-15) para produzir 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (solketal) [86]. A introdução dos grupos sulfónicos na superfície do SBA-15 foi realizada utilizando um precursor areno-sulfónico e propil-sulfónico. Este trabalho demonstrou que a utilização de

catalisadores cuja superfície torna-se mais hidrofóbica, não é a mais adequada na acetalização de glicerol com acetona, uma vez que estes catalisadores modificados têm uma área de superfície baixa e a superfície dos mesoporos após o tratamento com o areno-sulfônico, torna-se mais hidrofóbica, limitando o acesso das moléculas de glicerol e acetona, ambas altamente polares.

A condensação de glicerol com acetona foi estudada na presença de heteropoliácidos imobilizados em sílica pelo método sol-gel [87]. Foi observado que a atividade catalítica aumenta na série: SiMo\_S < PMo\_S < SiW\_S < PW\_S. Este comportamento foi explicado, devido ao facto do catalisador PW\_S ser o que tem maior força ácida. Todos os catalisadores testados apresentaram elevada seletividade para solketal (cerca de 97 % a conversão quase completa). A estabilidade catalítica foi avaliada através da realização de ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador e nas mesmas condições. Após a quarta utilização, os catalisadores perderam apenas 10 % a 13 % da sua atividade inicial.

O objetivo deste trabalho consiste na conversão de glicerol na presença de poli(álcool vinílico) com grupos de ácido sulfônico. Foram preparados catalisadores com diferentes quantidades destes grupos. No sentido de otimizar as condições da reação, foi efetuado um estudo do efeito de diferentes parâmetros, tais como a quantidade de catalisador, a razão glicerol:acetona e a temperatura, na conversão do glicerol. Foram ainda efetuados ensaios de reutilização, com o objetivo de estudar a estabilidade catalítica da amostra mais ativa.

## 2. *Parte Experimental*

## 2.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de PVA foram preparados de acordo com Rhim et al. [82]. O poli(álcool vinílico), PVA (Merk, massa molecular média: 72000) foi dissolvido em água a 80 °C, durante 24 h. À solução aquosa de PVA (10 % p/p) foram adicionadas quantidades apropriadas de uma solução de ácido sulfosuccínico (SSA) (70 % p/p) (Fluka). A mistura foi vigorosamente agitada à temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, a solução foi colocada sobre uma placa de Teflon, de forma a obter um filme. As matrizes poliméricas foram posteriormente secas a 60 °C durante 24 h. Para completar a reação de esterificação, as matrizes poliméricas foram aquecidas a 120 °C, durante 24 h, sob vácuo. O PVAx significa que a matriz contém x % do seu grupo OH esterificado. A tabela I mostra a quantidade de PVA (g) e de solução de SSA (ml) utilizada na preparação dos catalisadores.

Tabela I. Quantidade de PVA e SSA utilizadas na preparação dos catalisadores.

Catalisador	m PVA (g)	V SSA (ml)
PVA5	3,0	0,34
PVA20	3,0	1,34
PVA40	3,0	2,68
PVA50	3,0	3,35
PVA60	3,0	4,03



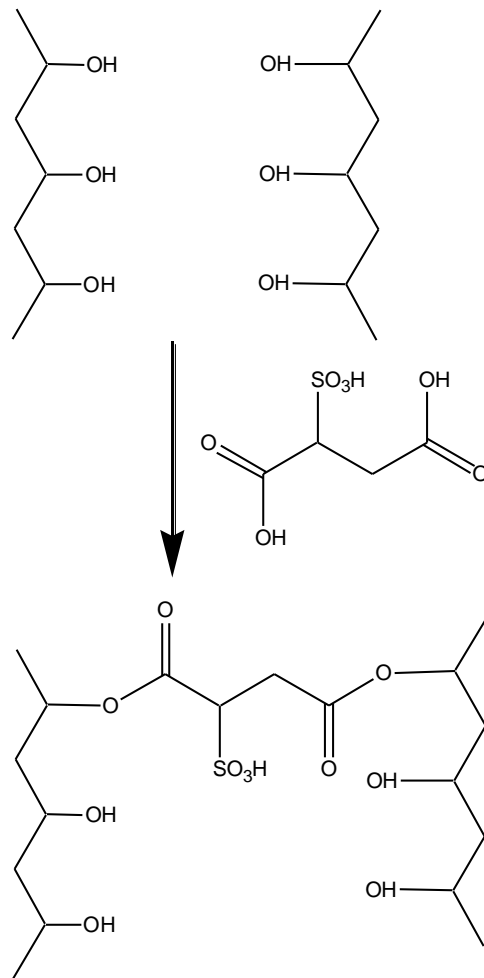


Figura 11. Representação esquemática da esterificação entre os grupos OH do PVA e o ácido sulfosucínico.

## 2.2. Caracterização de Catalisadores

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram efetuados num espectrómetro Perkin Elmer P1000. Foram preparadas pastilhas de catalisador em brometo de potássio. Os espectros foram obtidos na gama de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 250 varrimentos.

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

A quantidade de grupos de ácido sulfónico presente nos catalisadores (PVA<sub>x</sub>) foi medida por titulação clássica. As amostras foram equilibradas com 10 ml de solução aquosa de NaOH de concentração  $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , durante 24h. Posteriormente, a quantidade de  $\text{H}^+$  foi calculado a partir do decréscimo da basicidade da solução, determinada por titulação.

## 2.3. Ensaio Catalítico

Os experimentos catalíticos foram realizados num reator agitado a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . O reator foi carregado com 18,82 g de acetona e 4 g de glicerol (99 %). As reações foram iniciadas por adição de 0,2g de catalisador.

Os testes de estabilidade do PVA40 foram realizados através da execução de cinco experiências consecutivas, nas mesmas condições de reação. Depois da reação, separou-se o PVA40 por filtração, lavando com a acetona e secando-o a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , durante a noite (aproximadamente 14 h).

As amostras foram recolhidas periodicamente e analisadas por cromatografia gás-líquido (GC), utilizando-se um cromatógrafo KONIC HRGC-3000C, equipado com um detetor de ionização de chama (FID) e uma coluna de 30 m x 0,25 mm DB-1.

A tabela II mostra o programa de temperatura utilizado, sendo a temperatura do injetor  $150\text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura do detetor  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

A identificação dos produtos de reação foi efetuada por GC-MS, num espectrómetro Fisons MD 800, operando por impacto eletrónico a 70 eV, equipado com a mesma coluna e utilizando hélio (He) como gás de arraste.

Tabela II. Programa de temperaturas utilizado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	40°C
Isotérmica 1	6min
Velocidade de aquecimento	5°C/min
Temperatura intermédia	250°C
Isotérmica 2	10min
Velocidade de aquecimento	10°C/min
Temperatura final	300°C

A tabela III exemplifica os factores de resposta do GC calculados para o Composto A, utilizando dioxano como padrão interno.

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

$$\frac{n_i}{n_u} = F_r \left( \frac{A_i}{A_u} \right)$$

em que  $n_i$  e  $n_u$  são o número de moles das espécies  $i$  e dioxano, respetivamente, e  $A_i$  e  $A_u$  são os valores das áreas dos picos dos cromatogramas das espécies  $i$  e dioxano, respetivamente.

Tabela III. Exemplo de fatores de resposta dos principais componentes da mistura reacional, na cromatografia gasosa.

<b>Composto</b>	<b>Fator de resposta</b>	<b>Coefficiente de correlação</b>
Composto A	0,8462	0,9996

### *3. Resultados e discussão*

### 3.1. Caracterização de Catalisadores

Com o objetivo de verificar se a reação entre o PVA e o SSA ocorreu com sucesso, foram efetuados espectros de FTIR das amostras. A figura 11 mostra os espectros de FTIR do PVA e dos catalisadores de PVA sulfonados (PVA20 e PVA40). Nos espectros do PVA20 e PVA40 foi observada uma banda de absorção entre  $1730 - 1735 \text{ cm}^{-1}$ , normalmente atribuída ao grupo éster ( - CO - O - ), sugerindo que a reticulação do PVA com SSA ocorreu com sucesso. A banda de absorção a  $1037 \text{ cm}^{-1}$ , que está associada aos grupos ácidos sulfônicos, aparece nos espectros PVA20 e PVA40 mas não está presente nos espectros do PVA, o que também é uma indicação da introdução dos grupos -  $\text{SO}_3\text{H}$  na matriz de PVA. Um comportamento semelhante foi observado por Rhim et al. [82].

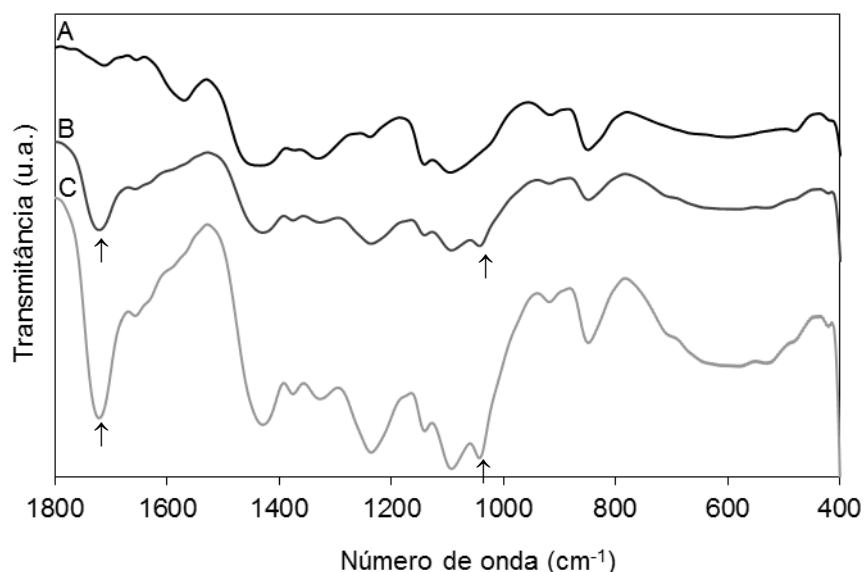


Figura 12. Espectros de FTIR do PVA do PVA20 e PVA40.

A tabela IV mostra as características dos catalisadores. A acidez dos catalisadores aumentou com a quantidade de SSA utilizada na preparação dos catalisadores, ou seja, com a quantidade de grupos de ácido sulfônico presente no polímero. Mostra ainda o teor em enxofre da matriz polimérica determinado por análise elementar. Observou-se que a capacidade ácida, obtida por

titulação ácido – base, e o conteúdo em enxofre, obtido por análise elementar, são semelhantes.

Tabela IV. Caracterização de catalisadores PVA sulfonados.

Catalisador	Capacidade ácida	
	Titulação <sup>1</sup>	Quantidade de S <sup>2</sup>
PVA5	0.51	0.52
PVA20	2.1	2.2
PVA40	4.0	4.1
		4.0 <sup>3</sup>
PVA50	5.0	5.1
PVA60	5.9	6.0

<sup>1</sup> Quantidade de ácidos de Bronsted foi determinada por titulação ácido – base (mmol/g)

<sup>2</sup> Teor de enxofre (S) molar determinada por análise elementar (mmol/g)

<sup>3</sup> Depois da reação

### 3.2. Ensaios Catalíticos

A condensação do glicerol com acetona foi realizada na presença de poli(álcool vinílico) com grupos ácido sulfônico (PVA5, PVA20, PVA40, PVA50 e PVA60), a 70 °C. O produto principal de acetalização do glicerol foi o solketal (Composto A), tendo sido também formado o 2,2-dimetil-[1,3]-dioxano-5-ol (Composto B) (figura 9).

A figura 13 mostra a conversão do glicerol em função do tempo para a acetalização do glicerol na presença dos catalisadores de PVA sulfonados. O catalisador PVA40 foi o mais ativo, uma vez que permitiu obter uma conversão mais elevada num menor período de tempo.

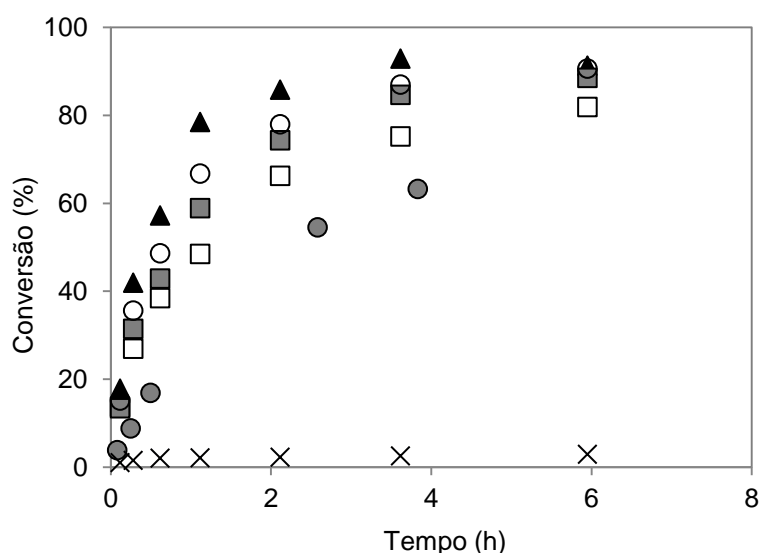


Figura 13. Acetalização de glicerol na presença de PVA com grupos ácidos sulfônicos. Conversão (%) versus tempo (h): (X) PVA; (●) PVA5; (□) PVA20; (▲) PVA40; (○) PVA50; (■) PVA60. Condições de reação: razão molar de glicerol com acetona = 1:6; quantidade de catalisador = 0,2 g.

Na figura 14 é comparada a atividade inicial dos catalisadores poliméricos na acetalização do glicerol. Observou-se que a atividade dos catalisadores aumenta com a acidez da matriz polimérica. Este comportamento pode explicar-se através do aumento da quantidade de grupos ácidos sulfônicos presentes no PVA (Tabela IV). Um comportamento semelhante foi também observado por Vicente et al. [86], no estudo da acetalização do glicerol com



SBA-15 com grupos sulfônicos. Contudo, quando o grau de reticulação do polímero aumenta de 40 % para 60 %, observa-se um decréscimo na atividade catalítica. Este comportamento poderá ser devido à existência de limitações difusionais dos reagentes e/ou produtos na matriz polimérica.

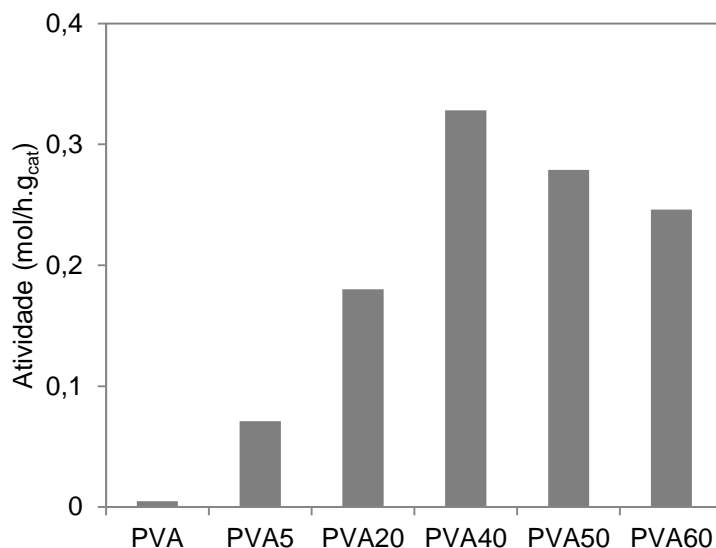


Figura 14. Acetalização de glicerol na presença de PVA com grupos sulfônicos. As atividades iniciais ( $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) tomadas como a velocidade máxima da reação observada, calculadas a partir do maior declive da curva cinética do glicerol. Condições de reação: razão molar de glicerol a acetona = 1:6; Temperatura = 70 °C; quantidade de catalisador = 0,2 g.

Em todos os catalisadores PVA com grupos ácido sulfônico observou-se uma seletividade para o composto A elevada (cerca de 99% para uma conversão de glicerol próxima da completa). A seletividade para este composto poderá ser explicada devido ao mecanismo de reação (Figura 15) que está envolvido. A reação do glicerol com acetona conduz à formação do hemiacetal. Após a formação do hemiacetal, é obtido um carbocátion terciário por desidratação do referido hemiacetal, que pode ser estabilizado por ressonância com os pares de elétrons não-ligantes do átomo de oxigênio adjacente. Depois desta etapa, ocorre um rápido ataque nucleofílico do grupo hidroxilo secundário que conduz à formação do anel acetal de cinco membros. Comparando com o período de vida do hemiacetal o tempo de vida do carbocátion no meio reacional é reduzido, logo a distribuição do produto é regida por cinética, o que favorece a formação do estado de transição do anel de cinco membros menos

termodinamicamente estável, como já foi observado em outras reações de ciclização [83].

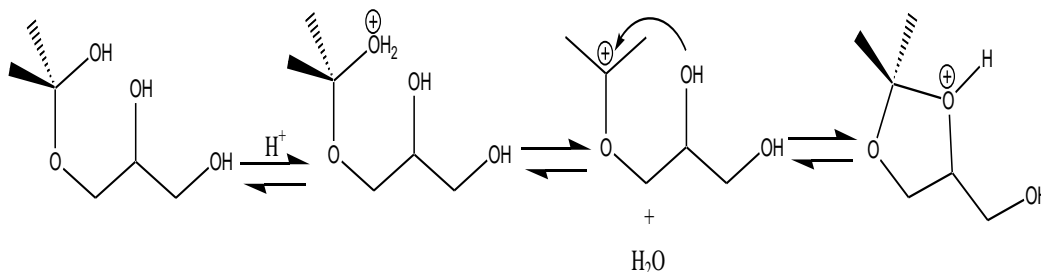


Figura 15. Mecanismo geral da reação de acetalização do glicerol com acetona em Composto A na presença de um catalisador ácido.

A figura 15A mostra a seletividade dos catalisadores para o solketal (composto A). Os catalisadores de PVA sulfonado possuem elevada seletividade para o referido composto (cerca de 99%, a uma conversão de glicerol próxima da completa).

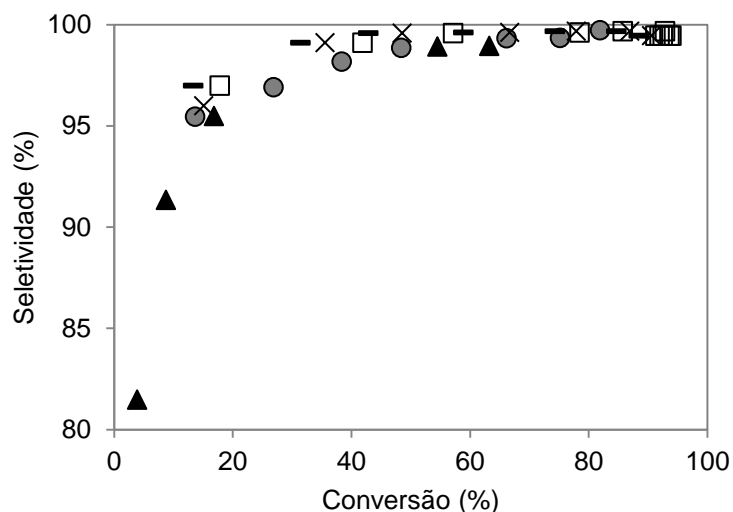


Figura 15A. Condensação do glicerol com acetona na presença de PVA sulfonado. Seletividade (%) para solketal *versus* conversão (%). (▲) PVA5 (○) PVA20; (□) PVA40; (x) PVA50; (-) PVA60.

Com o objetivo de otimizar as condições da reação de condensação do glicerol com a acetona na presença do catalisador PVA40, foi efetuado um

estudo sobre o efeito de diferentes parâmetros, tais como, a temperatura da reação, a quantidade de catalisador e a razão molar do glicerol:acetona, na conversão do glicerol.

### 3.3. Influência dos Parâmetros da Reação

#### 3.3.1. Temperatura da reação

Com o objetivo de estudar o efeito da temperatura na reação de acetalização de glicerol na presença de PVA40, foram realizados vários ensaios a diferentes temperaturas. A temperatura da reação variou entre os 40 °C e os 70 °C, enquanto a razão molar glicerol:acetona e a quantidade de catalisadores foram mantidas constantes.

A figura 16 mostra a influência da temperatura na acetalização do glicerol. O aumento da temperatura conduziu a um aumento da conversão do glicerol. Uma temperatura elevada conduz a uma conversão mais elevada, num tempo de contato fixo.

A seletividade do catalisador para o composto A não foi alterada, tendo-se obtido cerca de 99% com uma conversão de glicerol próxima da completa.

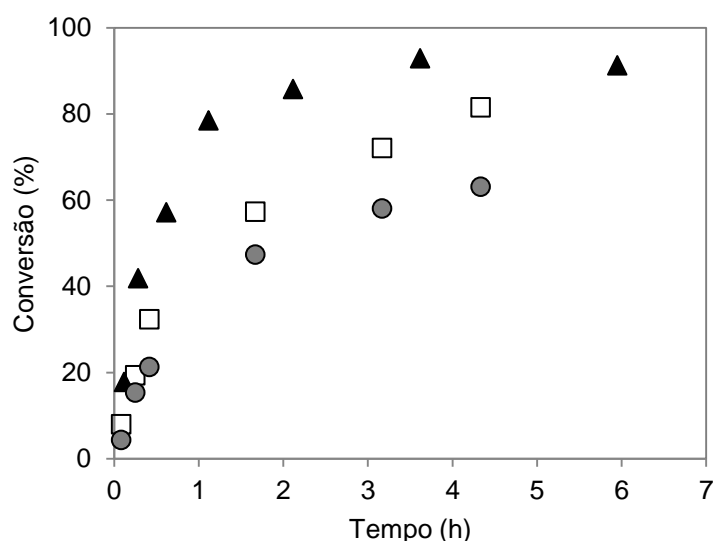


Figura 16. Acetalização de glicerol na presença de PVA40. Efeito da temperatura de reação. Conversão (%) versus tempo (h): (○) T = 40° C; (□) T = 55° C; (▲) T = 70° C. Condições da reacção: razão molar de glicerol com acetona = 1:6; quantidade de catalisador = 0,2 g.

#### 3.3.2. Quantidade de Catalisador

De forma a estudar o efeito da quantidade do catalisador PVA40 na conversão do glicerol, foram realizados diferentes experimentos catalíticos. A

quantidade do catalisador PVA40 variou entre 0,1 g e 0,2 g, enquanto a relação de glicerol:acetona (1:6) e a temperatura (70 °C) foram mantidas constantes.

A figura 17 mostra a conversão do glicerol em função do tempo. Observa-se que quando a quantidade de catalisador aumenta, a conversão de equilíbrio é alcançada mais rapidamente, o que se pode explicar através do aumento do número total de centros ativos disponíveis para a reação. Verifica-se que a quantidade de catalisador não tem efeito na conversão de equilíbrio. Resultados similares foram também observados por Izic et al. [88].

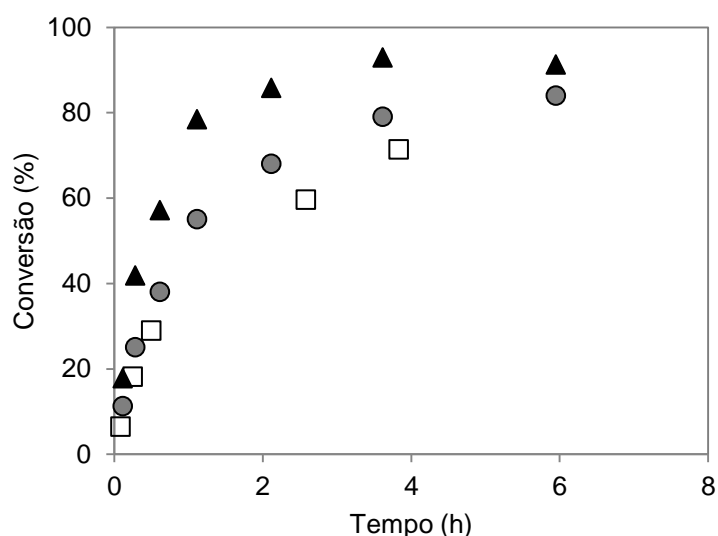


Figura 17. Acetalização de glicerol na presença de PVA40. Efeito da carga de catalisador. Conversão (%) versus tempo (h): (□) m = 0,10 g; (○) m = 0,15 g; (▲) m = 0,20 g. Condições de reação: razão molar de glicerol com a acetona=1:6; Temperatura=70 °C.

### 3.3.3. Razão molar do glicerol:acetona

Com o objetivo de estudar a influência da razão molar de glicerol:acetona na conversão de glicerol, foram realizados ensaios catalíticos em que a razão molar glicerol/acetona foi de 1:3 e 1:6. Os ensaios foram realizados a 70 °C e com 0,2 g de PVA40.

A figura 18 mostra um aumento na conversão de glicerol com o aumento dessa razão molar. Este comportamento poderá ser explicado devido ao excesso de acetona utilizado, deslocando a reação no sentido directo.

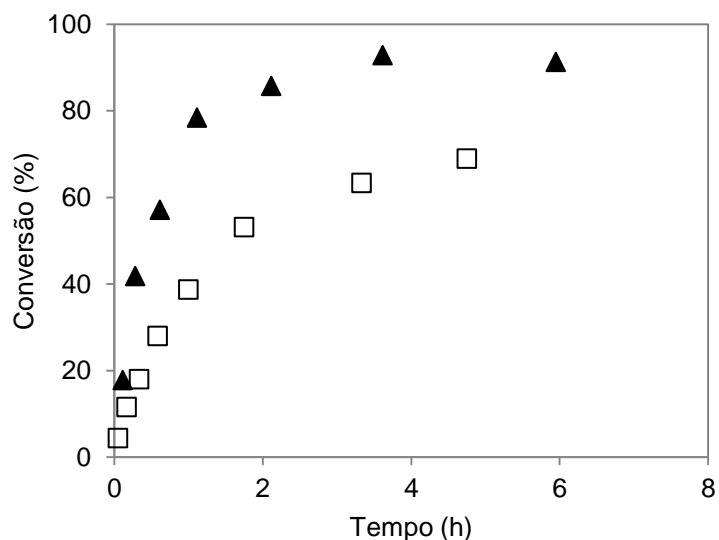


Figura 18. Acetalização de glicerol na presença de PVA40. Efeito da razão molar de glicerol:acetona. Conversão (%) versus tempo (h): (□) 1:03; (▲) 1:06. Condições de reação: temperatura = 70° C; quantidade de catalisador = 0,2 g.

A razão molar de glicerol:acetona não afetou a seletividade para o composto A (99 %, para uma conversão de glicerol praticamente completa).

### 3.3.4. Estabilidade do catalisador e reutilização

Com o objetivo de estudar a estabilidade catalítica do PVA40, foram realizados ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador e nas mesmas condições de reação. A figura 19 mostra que houve uma estabilização da atividade catalítica, após a segunda utilização.

Observou-se uma pequena diminuição da atividade catalítica da primeira para a segunda utilização. Após a terceira utilização observou-se uma estabilização da atividade catalítica (Figura 19).

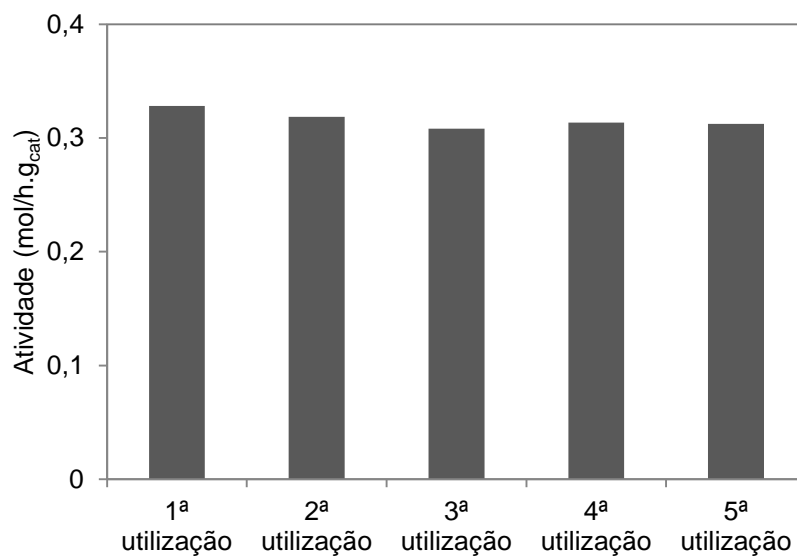


Figura 19. Atividade catalítica do PVA40 em 5 utilizações consecutivas. Atividades iniciais calculadas a partir da inclinação máxima da curva cinética do glicerol.

A diminuição da atividade catalítica do PVA40 poderá ser explicada devido a alguma lixiviação do ácido sulfossuccínico não ligado ao PVA. Após a reação, a quantidade de enxofre (S) presente no PVA40 foi determinada por análise elementar. Observa-se valores semelhantes de S presentes no catalisador antes e depois da reação (Tabela IV).

## *4. Conclusões*



Atualmente existe um aumento de produção e utilização do biodiesel o que resulta num aumento do glicerol, sendo por isso necessário procurar uma solução viável e rentável para a sua utilização. Este aumento da produção de biodiesel deve-se à elevada emissão de gases poluentes para a atmosfera, principalmente por parte dos transportes. Uma vez que estes encontram-se diretamente ligados com o desenvolvimento dos países e consomem bastante energia recorrente de fontes não renováveis. Neste sentido o trabalho realizado mostra a condensação do glicerol com a acetona, na presença de PVA com grupos de ácido sulfónico a 70 °C.

A condensação do glicerol com a acetona leva à formação de compostos com oxigénio que pode ser usado como aditivo no biodiesel e melhorar as suas propriedades a baixas temperaturas, reduzindo a sua viscosidade. Esta reação foi realizada na presença de catalisadores heterogéneos, visto que estes separam-se mais facilmente dos restantes compostos, permitem obter maiores rendimentos e uma seletividade mais elevada, sendo também mais reduzidos os resíduos produzidos.

De forma a otimizar as condições da reação foram estudados diferentes parâmetros, tais como, a quantidade de catalisador, a razão glicerol:acetona e a temperatura, na conversão do glicerol. Foram ainda efetuados ensaios de reutilização, com o objetivo de estudar a estabilidade catalítica da amostra mais ativa.

Conclui-se que o aumento da temperatura, assim como o aumento da razão molar glicerol:acetona favorece a reação no sentido directo, o que leva a uma maior conversão do glicerol.

## *5. Perspectivas de Trabalho Futuro*

A acetilação do glicerol com acetona na presença de poli(álcool vinílico) com grupos ácido sulfónico, desenvolvida no decorrer desta dissertação, deixou algumas questões em aberto para que sejam respondidas no futuro.

Como os grupos sulfónicos ligados ao PVA permitiram obter bons valores de atividade, poderia ser interessante a ancoragem destes grupos em biopolímeros (como por exemplo, amido, quitosano), valorizando desta forma uma matéria-prima renovável.

## 6. *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] C.C. Enweremadu, M.M. Mbarawa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2205.
- [5] D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung. *Applied Energy* 87 (2010) 1083–95.
- [6] A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, *ChemSusChem* 2 (2009) 278.
- [7] S. Lestari, P. Mäki-Arvela, J. Beltramini, G.Q. Max-Lu, D.Y. Murzin, *ChemSusChem* 2 (2009) 1109.
- [8] M. Zabeti, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, *Fuel Processing Technol.* 90 (2009) 770.
- [9] Y.C. Sharma, B. J.Singh, *Fuel* 90 (2011) 1309.
- [10] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, *Fuel Processing Technol.* 90 (2009) 1502.
- [11] J.C. Juan, D.A. Kartika, T.Y. Wu, T.Y.Y. Hin, *Bioresource Technol.* 102 (2011) 452.
- [12] A Banerjee, R. Chakraborty, *Resources, Conservation and Recycling* 53 (2009) 490.
- [13] A.P. Vyas, J.L. Verman, N. Subrahmanyam, *Fuel* 89 (2010) 1.
- [14] M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Biotechn. Advan.* 28 (2010) 500.
- [15] L.C. Meher, D.V. Sager, S.N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (2006) 248.
- [16] R. Gomes, “Manual do Biodiesel – Uma energia alternativa, uma solução energética”; Litexa Editora; Lisboa-Porto; 2006.
- [17] J.A. Melero, J. Iglesias, G. Morales, *Green Chem.* 11 (2009) 1285.
- [18] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* 108 (2008) 5253.
- [19] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 987.
- [20] C.-H. (Clayton) Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, F.Q. (Max) Lu, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527.
- [21] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 4434.

- [22] Y. Taguchi, A. Oishi, Y. Ikeda, K. Fujita and T. Masuda, JP patent 298099 (2000).
- [23-10A 17] A.W. Lipkowski, J. Kijenski and N.Walisiewicz-Niedbalska, Pol. Chemik. 58 (2005) 238.
- [24] V.L.C. Gonçalves, B.P. Pinto, J.C. Silva, C.J.A. Mota, Catal Today 133–135 (2008) 673.
- [25] X. Liao, Y. Zhu, Sheng-Guang Wang, Y. Li, Fuel Process. Technol. 90 (2009) 988.
- [26] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, Catal. Commun. 10 (2009) 481.
- [27] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, Appl. Catal. B: Env. 91 (2009) 416.
- [28] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, Catal. Commun. 12 (2011) 573.
- [29] K. Jagadeeswaraiyah, M. Balaraju, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, Appl. Catal. A: Gen. 386 (2010) 166.
- [30] M. Balaraju, P. Nikhitha, K. Jagadeeswaraiyah, K. Srilatha, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, Fuel Process. Technol. 91 (2010) 249.
- [31] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua Energy Fuels 21 (2007) 1782.
- [32-10A 26] R. Luque, V. Budarin, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, Appl Catal B:Env 82 (2008) 157.
- [33] J. A. Sánchez, D. L. Hernández, J. A. Moreno, F. Mondragón, J.J. Fernández, Appl. Catal. A: Gen. 405 (2011) 55.
- [34] M.S. Khayoon, B.H. Hameed, Bioresour. Technol. 102 (2011) 9229.
- [35] M. Trejda, K. Stawicka, M. Ziolek, Appl. Catal. B: Env. 103 (2011) 404.
- [36] M. Trejda, K. Stawicka, A. Dubinska, M. Ziolek, Catal. Today, doi:10.1016/j.cattod.2011.10.033.
- [37] X. Liu, H. Ma, Y. Wu, C. Wang, M. Yang, P. Yan, U. Welz-Biermann, Green Chem. 13 (2011) 697.
- [38] S.B. Troncea, S. Wuttke, E. Kemnitz, S. M. Coman, V. I. Parvulescu, Appl. Catal. B: Env. 107 (2011) 260.
- [39] P. S. Reddy, P. Sudarsanam, G. Raju, B.M. Reddy, Catal. Commun. 11 (2010) 1224.

- [40] I. Dosuna-Rodríguez, C. Adriany, E.M. Gaigneaux, *Catal. Today* 167 (2011) 56.
- [41] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* 8 (2006) 214.
- [42] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1285.
- [43] W. Buhler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002) 37.
- [44] S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, B. Q. Xu, *Green Chem.* 9 (2007) 1130.
- [45] S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, B. Q. Xu, *J. Catal.* 250 (2007) 342.
- [46] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* (2002) 696.
- [47] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely; G. A. Attard, G. J. Hutchings, *Top. Catal.* 27 (2004) 131.
- [48] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1329.
- [49] H. Kimura, *Appl. Catal. A:Gen.* 105 (1993) 147.
- [50] P. Gallezot, *Catal. Today* 37 (1997) 405.
- [51] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A:Gen* 127 (1995) 165.
- [52] W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *J. Catal.* 250 (2007) 264.
- [53] W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *Top. Catal.* 44 (2007) 307.
- [54] F. Porta, L. Prati, *J. Catal.* 224 (2004) 397.
- [55] W. C. Ketchie, Y. L. Fang, M. S. Wong, M. Murayama, R. J. Davis, *J. Catal.* 250 (2007) 94.
- [56] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catal. Today* 102-103 (2005) 203.
- [57] N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su, L. Prati, *J. Catal.* 244 (2006) 113.
- [58] N. Dimitratos, A. Villa, C. L. Bianchi, L. Prati, M. Makkee, *Appl. Catal. A:Gen.* 311 (2006) 185.
- [59] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. Lennon, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett.* 108 (2006) 147.
- [60] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Appl. Catal. A:Gen.* 291 (2005) 210.
- [61] L. Prati, F. Porta, *Appl. Catal. A:Gen.* 291 (2005) 199.
- [62] J. M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal., A:Gen.* 227 (2002) 181.

- [63] (63) J. Barrault, F. Jerome, Y. Pouilloux, *Lipid Technol.* 17 (2005) 131.
- [64] R.S. Karinen and A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.* 306 (2006) 128.
- [65] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal. A:Gen.* 294 (2005) 141.
- [66] K. Klepáčová, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus, *Appl Catal A:Gen.* 328 (2007) 1.
- [67] J.A. Melero, G Vicente, G Morales. *Appl Catal A:Gen.* 346 (2008) 44.
- [68] F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, *Appl. Catal. A Gen.* 367 (2009) 77.
- [69] M.D. Serio, L. Casale, R. Tesser, E. Santacesaria, *Energ. Fuels* 24 (2010) 4668.
- [70] S. Pariente, N. Tanchoux, F. Fajula, *Green Chem.* 11 (2009) 1256.
- [71] J. A. Melero, G. Vicente, M. Paniagua, G. Morales, P. Muñoz, *Bioresour. Technol.* 103 (2012) 142.
- [72] Claudio J. A. Mota,\* Carolina X. A. da Silva e Valter L. C. Gonçalves; Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.
- [73] M. Guisnet, H.S. Cerqueira, J.L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Desactivação e Regeneração de catalisadores*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1ª Edição, Lisboa, 2008, p.1.
- [74] Jens Hagen, em "Industrial Catalysis: A Practical Approach", Wiley VCH, Second Edition, Germany, 2006, p. 1.
- [75] Jens Hagen, em "Industrial Catalysis: A Practical Approach", Wiley VCH, Second Edition, Germany, 2006, p. 223.
- [76] J.L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Edição, Lisboa, 2007, p.99.
- [76] S. M. Rezende, B. G. Soares, F. M. B. Coutinho, S. C. M. dos Reis, M. G. Reid, E. R. Lachter, R. S. V. Nascimento, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 15 (2005) 186.
- [77] F. M. B. Coutinho, S. M. Rezende, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 11 (2001) 4.
- [78] F. M. B. Coutinho, M. L. Aponte, , C. C. R. Barbosa, V. G. Costa, E. R. Lachter, D. Tabak, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 13 (2003) 3.
- [79] A. Chakrabarti, M. M. Sharma, *React. Polym.*, 20 (1993) 1.
- [80] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, Allyn and Bacon, 1997.



- [81] J.-W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, Y. M. Lee, *J. Memb. Sci.* 238 (2004) 143-151.
- [82] J.-W. Rhim, C. - K. Yeom, S.-W. Kim, *J. Appl. Poly. Sci.* 68 (1998) 1717.
- [83] C. X. A. da Silva, V. L. C. Gonçalves, C. J. A. Mota, *Green Chem.* 11 (2009) 38.
- [84] C.X.A. da Silva, C.J.A. Mota, *Biomass Bioenerg.* 35 (2011) 3547.
- [85] A. L. Maksimov, A. I. Nekhaev, D. N. Ramazanov, Yu. A. Arinicheva, A. A. Dzyubenko, S. N. Khadzhiev, *Pet. Chem.* 51 (2011) 61.
- [86] G. Vicente, J.A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, E. Martín, *Green Chem.* 12 (2010) 899.
- [87] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Appl. Catal. B: Env.* 98, (2010) 94.
- [88] A. Izci, F. Bodur, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 1458.

## *7. Anexos*

Tabela A1 – Valores de conversão para os diferentes catalisadores apresentados na Figura 13.

Catalisador: PVA

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,13	1,0
0,29	1,5
0,63	2,0
1,12	2,1
2,12	2,2
3,62	2,5
5,95	2,9

Catalisador: PVA\_5

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,08	3,8
0,25	8,8
0,50	16,9
2,58	54,5
3,83	63,2

Catalisador: PVA\_20

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,12	13,6
0,28	26,9
0,62	38,4
1,12	48,4
2,12	66,2
3,62	75,1
5,95	81,9

Catalisador: PVA\_40

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,12	17,8
0,28	41,9
0,62	57,1
1,12	78,5
2,12	85,7
3,62	92,9
5,95	91,3

Catalisador: PVA\_50

Tempo (h)	Conversão (%)
0,12	15,1
0,28	35,6
0,62	48,6
1,12	66,7
2,12	77,9
3,62	86,9
5,95	90,6

Catalisador: PVA\_60

Tempo (h)	Conversão (%)
0,12	13,3
0,28	31,4
0,62	42,9
1,12	58,8
2,12	74,3
3,62	84,6
5,95	88,4

Tabela A2 – Valores de atividade para diferentes catalisadores apresentados na Figura 14.

Catalisador	Atividade (mol/h.gcat)
PVA	0,0050
PVA5	0,0711
PVA20	0,1801
PVA40	0,3281
PVA50	0,2788
PVA60	0,2460

Tabela A3 – Valores de seletividade para diferentes catalisadores apresentados na Figura 15A.

Catalisador: PVA\_5

Conversão (%)	Seletividade (%)
3,8	81,475
8,8	91,332
16,9	95,481
54,5	98,911
63,2	98,943

## Catalisador: PVA\_20

<b>Conversão (%)</b>	<b>Selectividade (%)</b>
13,6	95,457
26,9	96,903
38,4	98,167
48,4	98,853
66,2	99,326
75,1	99,335
81,9	99,722

## Catalisador: PVA\_40

<b>Conversão (%)</b>	<b>Selectividade (%)</b>
17,8	96,875
41,9	99,164
57,1	99,581
78,5	99,610
85,7	99,668
92,9	99,688
91,3	99,456

## Catalisador: PVA\_50

<b>Conversão (%)</b>	<b>Selectividade (%)</b>
15,1	95,257
35,6	99,059
48,6	99,468
66,7	99,572
77,9	99,545
86,9	99,784
90,6	99,635

## Catalisador: PVA\_60

<b>Conversão (%)</b>	<b>Selectividade (%)</b>
13,3	96,166
31,4	99,095
42,9	99,504
58,8	99,570
74,3	99,636
84,6	99,667
88,4	99,235

Tabela A4 – Valores de conversão para o efeito da temperatura apresentados na Figura 16.

T=70 °C

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,12	17,8
0,28	41,9
0,62	57,1
1,12	78,5
2,12	85,7
3,62	92,9
5,95	91,3

T=55 °C

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,08	8,0
0,25	19,3
0,42	32,3
1,67	57,3
3,17	72,1
4,33	81,5

T=40 °C

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,08	4,3
0,25	15,3
0,42	21,2
1,67	47,3
3,17	58,1
4,33	63,1

Tabela A5 – Valores de conversão para o efeito da carga do catalisador apresentado na Figura 17.

m=0,1 g

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,08	6,4
0,25	18,1
0,50	28,9
2,58	59,6
3,83	71,4

m=0,15 g

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,12	11,2
0,28	25,1
0,62	38,2
1,12	55,0
2,12	68,1
3,62	78,9
5,95	84,1

m=0,2 g

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,12	17,8
0,28	41,9
0,62	57,1
1,12	78,5
2,12	85,7
3,62	92,9
5,95	91,3

Tabela A6 – Valores de conversão para o efeito da razão molar glicerol:acetona apresentados na Figura 18.

R=3

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,05	4,4
0,17	11,6
0,33	18,0
0,58	28,0
1,00	38,7
1,75	53,2
3,33	63,3
4,75	69,0

R=6

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,12	17,8
0,28	41,9
0,62	57,1
1,12	78,5
2,12	85,7
3,62	92,9
<b>5,95</b>	91,3

R=12

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,02	18,8
0,18	40,9
0,52	56,1
1,52	79,5
2,52	86,7
3,52	91,9
4,95	92,3

Tabela A7 – Valores de atividade para o PVA40 apresentados na Figura 19.

<b>Nº utilizações</b>	<b>Atividade (mol/h.gcat)</b>
1ª utilização	0,3281
2ª utilização	0,3185
3ª utilização	0,3082
4ª utilização	0,3135
5ª utilização	0,3125