



Universidade de Évora

Mestrado em Engenharia Química

Valorização do Glicerol a Bio-aditivos com Catalisadores Heterogéneos

Autor

Suse Manuela Branco Carlota

Orientador

**Prof. Dr. José Eduardo dos Santos Félix
Castanheiro**

Évora, Abril de 2011





Universidade de Évora

Mestrado em Engenharia Química

Valorização do Glicerol a Bio-aditivos com Catalisadores Heterogéneos

Autor

Suse Manuela Branco Carlota

Orientador

**Prof. Dr. José Eduardo dos Santos Félix
Castanheiro**

Évora, Abril de 2011



“A vida é mais simples que aquilo que pensamos; Basta aceitar o impossível, dispensar o dispensável e suportar o intolerável.” (Kathleen Norris)

“O que vale na vida não é o ponto de partida mas sim a caminhada. Caminhando e semeado, pois no fim terás o que colher.” (Cora Coralina)

“A vida é como um livro que deve ser folheado página por página, sem se consultar o índice.” (Autor desconhecido)



Agradecimentos

Para a construção desta dissertação, foram necessárias extensas horas de trabalho, estudo e reflexão, mediante as etapas que a constituem.

É igualmente, o final de mais uma etapa académica a que me propus, e que para o conseguir alcançar, foi necessário o apoio e contributo de várias pessoas, às quais desejo expressar os meus sinceros agradecimentos.

Agradecimento especial ao Sr. Professor Doutor José Eduardo Castanheiro, meu orientador, pelo seu apoio, conhecimento, perspicácia e sugestões transmitidas para a construção deste trabalho. O seu entusiasmo pelo tema, é algo que contagia e que nos motiva para continuar a trabalhar, tal como os seus conselhos preciosos e recomendações, o apoio prestado e a perspicaz direcção.

À Universidade de Évora em geral, Departamento de Química em particular, não apenas para a elaboração desta tese, mas por, ao longo destes anos que estudei nesta instituição, me ter permitido conhecer, trabalhar e conhecer algumas pessoas que para ela dão o seu contributo diariamente e que nos ensinam a ser mais críticos, mais sábios e mais astutos em tudo o que queremos desenvolver numa carreira profissional.

Agradeço às funcionárias de laboratório pela disponibilidade prestada e sua paciência.

Aos meus Pais, irmãos e sobrinhos agradeço por toda a confiança, carinho, esforço e apoio demonstrado e ajuda incondicional, pois sem eles esta dissertação não poderia ser desenvolvida.

À minha família, agradeço a sua tolerância, compreensão e carinho.



Aos meus amigos, que indirectamente contribuíram, por muitas vezes me tentarem animar quando me sentia mais desmotivada, mas em especial, para as minhas amigas Tânia Santos, Diana Fonseca e Marisa Barrosinha, que foram notáveis em termos de compreensão, carinho, tolerância e apoio.

Agradeço também ao meu colegas e amigo de trabalho, Tiago Grácio, pela motivação, compreensão e apoio.

A todos os que não foram aqui mencionados, mas que de alguma forma me conhecem e foram contribuindo através da sua paciência, carinho e compreensão.

Por vezes sinto que me sinto em dívida para com muitas pessoas, por toda a sua dedicação e apoio em mim, e por essa razão, esta Dissertação é dedicada também a estas pessoas que, sem reservas, partilharam os seus conhecimentos comigo.

A todos, MUITO OBRIGADA!!! 😊



Valorização do Glicerol a Bio-aditivos com Catalisadores Heterogéneos

Resumo

O aumento da produção e utilização do biodiesel tem resultado num aumento da quantidade de glicerol produzida. Torna-se assim, imperativo desenvolver novas utilizações para o glicerol, de forma a evitar problemas ambientais. Uma possibilidade é a condensação do glicerol com acetona. Esta reacção foi realizada com ácido dodecatungstofosfórico (PW) imobilizado em SBA-15, a 70 °C.

Os catalisadores foram preparados com diferentes quantidades de heteropoliácido (1,8-10,8 wt.%). Observou-se que a actividade catalítica aumenta com a quantidade de PW imobilizada em SBA-15, sendo o catalisador PW4-SBA-15 (com 10,8 wt.%) a amostra mais activa.

Todos os catalisadores apresentaram bons valores de selectividade para Composto A (cerca de 99% próximo da conversão completa).

A estabilidade catalítica da amostra PW4-SBA-15 foi avaliada através da realização de três ensaios consecutivos. Observou-se que, após a terceira utilização, a actividade catalítica estabilizou. Foi também observado uma pequena lixiviação do heteropoliácido para a acetona.



Valorisation of glycerol into bio-fuel additives over heterogeneous catalysts

Abstract

The increase of use and production of biodiesel has resulted in an increase of glycerol. It is imperative to develop new uses for glycerol to prevent environmental problems. A possibility, it is the condensation of glycerol with acetone. This reaction was carried out using dodecatungstophosphoric acid (PW) immobilized in SBA-15, at 70°C.

A series of catalysts, with different heteropolyacid loading (from 1.8 to 10.8 wt. %), were prepared. It was observed that the catalytic activity increases with the amount of PW immobilized in SBA-15, being the PW4-SBA-15 (with 10.8 wt. %) the most active sample.

All catalyst exhibited good values of selectivity to Composto A (about 99% near complete conversion).

Catalytic stability of the PW4-SBA-15 was evaluated by performing consecutive batch runs with the same catalyst sample. It was observed that, after the third use, the catalytic activity stabilized. It was also observed a small leaching of heteropolyacid from SBA-15 to acetone.



Objectivo Geral

O objectivo geral deste trabalho consistiu na conversão do glicerol a bio-aditivos para combustíveis, por reacção deste substrato com acetona na presença de catalisadores heterogéneos. Os catalisadores seleccionados foram heteropoliácidos (ácido dodecatungstofosfórico) imobilizado em SBA-15. Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, foi realizado um estudo sobre o efeito de diferentes parâmetros (temperatura, razão molar de glicerol:acetona e carga de catalisador) na actividade do catalisador mais activo.



Simbologias e Notações

A_{BET}	Área BET
BET	Brunnaeur, Emmett e Teller
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier
GC	Cromatografia Gás-Líquido
HPA	Heteropoliácido
ICP	Espectroscopia de emissão por plasma
PW	Ácido tungstofosfórico
TEM	Microscopia Electrónica de Transmissão
TEOS	orto-silicato tetraetilo
XRD	Difracção de Raios-X



Índices



Índice

<i>Índice de Tabelas</i>	12
<i>Índice de Figuras</i>	13
1. Introdução	16
1.1 Glicerol como matéria-prima de bio-aditivos para combustíveis	16
1.2 Catalisadores e Suportes de catalisadores	22
1.2.1 Catalisadores Homogéneos e Catalisadores Heterogéneos	22
1.2.2 Imobilização de Catalisadores Homogéneos	24
1.2.3 Suportes para Catalisadores Homogéneos	28
1.2.4 Heteropoliácidos	30
2. Parte Experimental	35
2.1 Materiais	35
2.2 Preparação de Catalisadores	36
2.3 Caracterização de Catalisadores	37
2.4 Ensaio Catalítico	39
3. Resultados e Discussão	43
3.1 Caracterização de Catalisadores	43
3.2 Ensaio Catalítico	51
3.3 Influência dos Parâmetros da Reacção	54
4. Conclusões	63
5. Perspectivas de Trabalho Futuro	65
6. Bibliografia	67
<i>Anexos</i>	72



Índice de Tabelas

Tabela I - Propriedades físico-químicas do glicerol	18
Tabela II - Características dos catalisadores homogéneos e catalisadores heterogéneos	23
Tabela III – Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.	40
Tabela IV – Exemplo de factores de resposta dos principais componentes da mistura reaccional, na cromatografia gasosa.	41
Tabela V - Caracterização físico-química dos catalisadores	44
Tabela VI - Potencial de eléctrodo dos catalisadores.do inicial (mV)	50
Tabela A1 - Resultados experimentais apresentados na Figura 16	73
Tabela A2 - Resultados experimentais apresentados na Figura 18	74
Tabela A3 - Resultados experimentais apresentados na Figura 19	76
Tabela A4 - Resultados experimentais apresentados na Figura 20	78
Tabela A5 - Resultados experimentais apresentados na Figura 21	80
Tabela A6 - Resultados experimentais apresentados na Figura 22	81



Índice de Figuras

Figura 1 - Reacção de síntese de biodiesel (Adaptado da referência [2])	16
Figura 2 – Projecção da produção global de glicerol [4]	17
Figura 3 – Diferentes de reacções para a valorização do glicerol	19
Figura 4 – Aplicações do glicerol	20
Figura 5 – Reacção de condensação do glicerol com acetona	21
Figura 6 – Classificação dos catalisadores	22
Figura 7 - Representação esquemática da imobilização de um heteropoliácido na superfície da sílica	25
Figura 8- Representação esquemática da encapsulação de HPA nas grandes cavidades do zeólito Y. (corresponde à figura 1 da referência [12])	27
Figura 9 - Sílica mesoporosa ordenada (SBA-15); Esquerda: Imagem de alta resolução FESEM da estrutura de poros do SBA-15; Direita: Representação do arranjo dos poros [16]	29
Figura 10 - Representação do anião de Keggin e do HPW hexahidratado.	30
Figura 11 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K de SBA-15 e SBA-15 com HPA. (▲) SBA-15; (*) PW1-SBA-15; (○) PW2-SBA-15; (×) PW3-SBA-15; (□) PW4-SBA-15.	43
Figura 12 - Espectro de FTIR: (A) PW, (B) SBA-15 e (C) PW4-SBA-15.	46
Figura 13 - Difractogramas de raios-X dos catalisadores: (A) SBA-15, (B) PW1-SBA-15, (C) PW2-SBA-15, (D) PW3-SBA-15, (E) PW4-SBA-15 e (F) PW.	47
Figura 14 - TEM de SBA-15 (A) e PW4-SBA-15 (B).	48
Figura 15 - Titulação potenciométrica de catalisador. (○)SBA-15, (×) PW1-SBA-15, (▲) PW2-SBA-15, (□) PW3-SBA-15, (■) PW4 SBA-15	49
Figura 16 - Acetalização de glicerol na presença de PW imobilizado em SBA-15. As actividades iniciais ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{PW}}^{-1}$) Actividades iniciais tomadas como a velocidade máxima da reacção observada, calculadas a partir do maior declive da curva cinética do glicerol. Condições de reacção: razão molar de glice-	51



rol a acetona = 1:6; Temperatura = 70° C ; quantidade de catalisador = 0,2 g.

Figura 17 - Mecanismo geral da reacção de acetalização do glicerol com acetona em Composto A na presença de um catalisador ácido. 53

Figura 18 - Acetalização de glicerol na presença de PW4-SBA-15. Efeito da temperatura de reacção. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) T = 40° C; (○) T = 55° C; (□) T = 70° C. Condições de reacção: razão molar de glicerol com acetona = 1:06; quantidade de catalisador = 0,2 g. 55

Figura 19 - Acetalização de glicerol na presença de PW4-SBA-15. Efeito da carga de catalisador. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) sem catalisador; (○) m = 0,1 g; (□) m = 0.2g. Condições de reacção: razão molar de glicerol com acetona=1:6; Temperatura=70° C. 57

Figura 20 - Acetalização variável de glicerol sobre PW4-SBA-15. Efeito da razão molar de glicerol com a acetona. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) 1:03; (□) 1:06; (○) 1:12. condições de reacção: temperatura = 70° C; quantidade de catalisador = 0,2 g. 59

Figura 21 - Actividade catalítica do PW4-SBA-15 em 4 utilizações consecutivas. Actividades iniciais, calculada a partir da inclinação máxima da curva cinética do glicerol. 60

Figura 22 - Acetalização variável de glicerol sobre PW4-SBA-15. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) teste de filtração a quente, (□) experiência normal. Condições de reacção: razão molar de glicerol com a acetona = 1:6; Temperatura = 70° C; quantidade de catalisador = 0,2 g. 61



Introdução



1. Introdução

1.1 Glicerol como matéria-prima de bio-aditivos para combustíveis

O biodiesel é mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, que se obtém por reacção química entre um óleo ou gordura animal com um álcool (Figura 1) [1,2]. É um combustível alternativo para os motores a diesel (gasóleo). O biodiesel é uma energia renovável. É constituído por “carbono neutro”, ou seja, o combustível tem origem renovável ao contrário das energias fósseis. Assim, a queima e obtenção do mesmo não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera; fornece um mercado para os excedentes de óleos vegetais e gorduras animais; conduz a uma menor dependência dos países relativamente ao petróleo, embora não elimine esta dependência por completo [2].

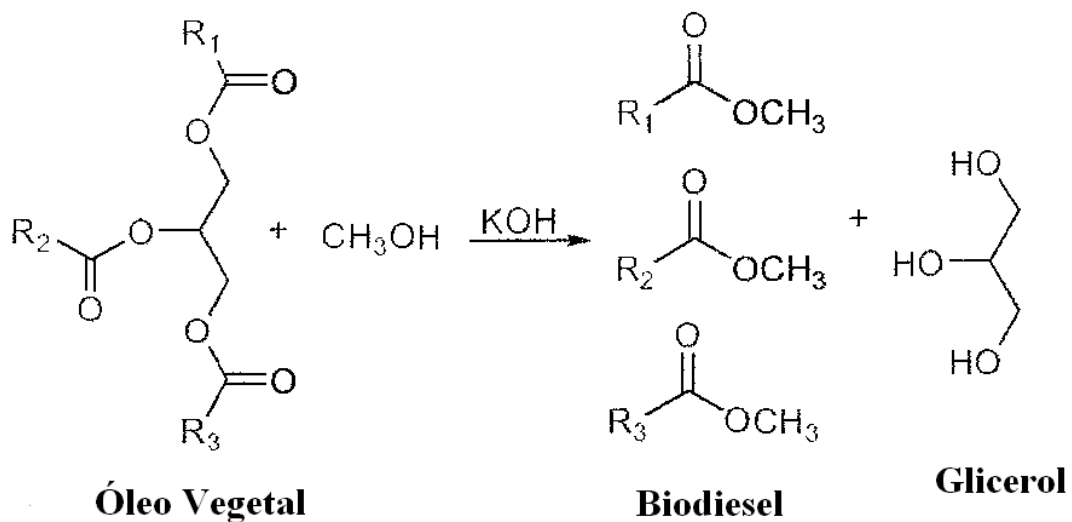


Figura 1 - Reacção de síntese de biodiesel (Adaptado da referência [2])

Actualmente tem-se observado um aumento da produção e consumo de biodiesel. O subproduto da produção do biodiesel é o glicerol. Por cada 9Kg de biodiesel produzido é formado cerca de 1kg de glicerol [3,4].

A figura 2 mostra a evolução da produção global de glicerol entre 2001 a 2010.

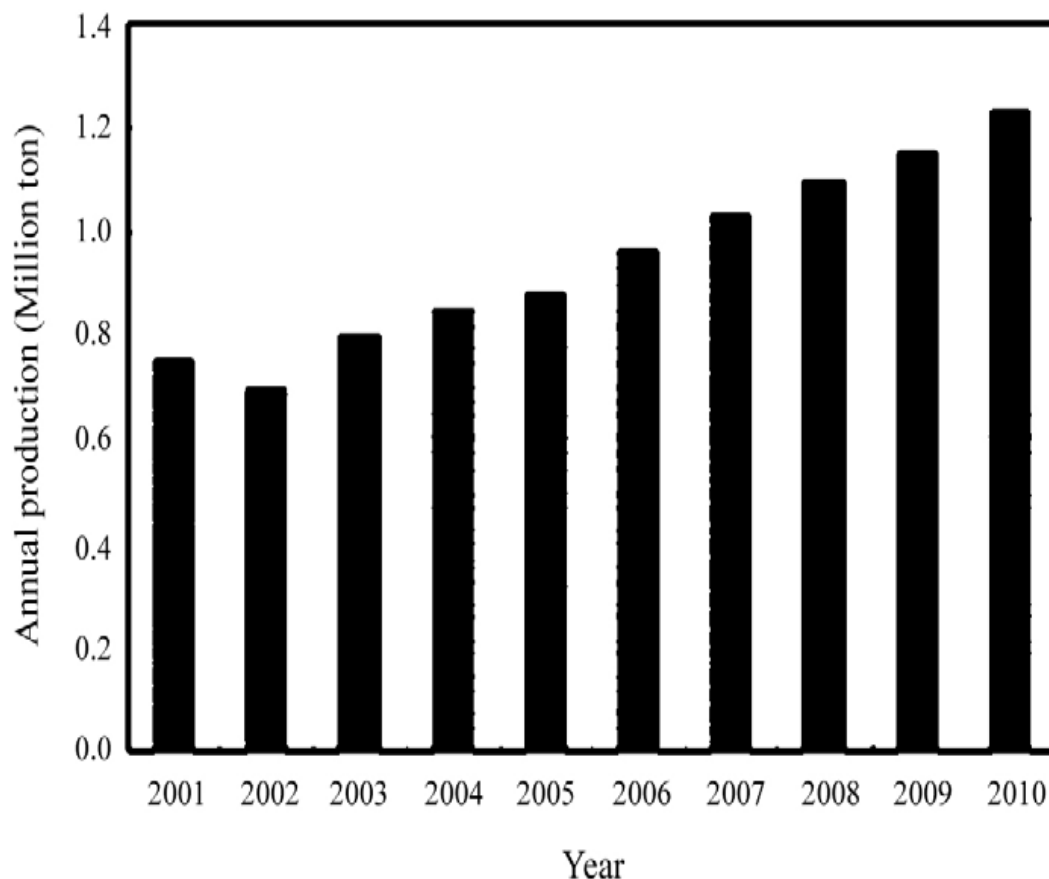


Figura 2 – Projecção da produção global de glicerol [4].

O glicerol (1,2,3-propanotriol ou glicerina) foi descoberto por Scheele em 1779 durante o processo de saponificação de azeite. Pasteur (1858) também observou a sua formação como um subproduto da fermentação alcoólica, em concentrações de 2,5 - 3,6% do conteúdo de etanol, podendo ser o glicerol o segundo maior produto formado durante a fermentação alcoólica.

De entre as características físico-químicas do glicerol (Tabela 1) destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel

em água e álcool em todas as proporções, e pouco solúvel em éter, acetato de etilo e dioxano; e insolúvel em hidrocarbonetos [3,4].

Tabela I: Propriedades físico-químicas do glicerol

Peso Molecular	92,09
Densidade (glicerol 100%) 25°C	1,262 Kg/m ³
Viscosidade 20°C	939 cps
Ponto de ebulição (101.3 KPa)	290°C
Ponto de fusão	18°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial 20°C	63,4 mN/m
Calor específico (glicerol 99.94%) 26°C	2,435 J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de formação	667,8 KJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

O glicerol é uma molécula que pode ser usada como matéria-prima renovável de produtos com valor acrescentado.

Devido à combinação de propriedades físico-químicas, como não toxicidade, ausência de cor e odor, e no sentido de se conseguir valorizar o glicerol, têm sido levadas a cabo diversas reacções como, esterificação, desidratação, oxidação, polimerização, entre outras (**Figura 3**) [3-6].

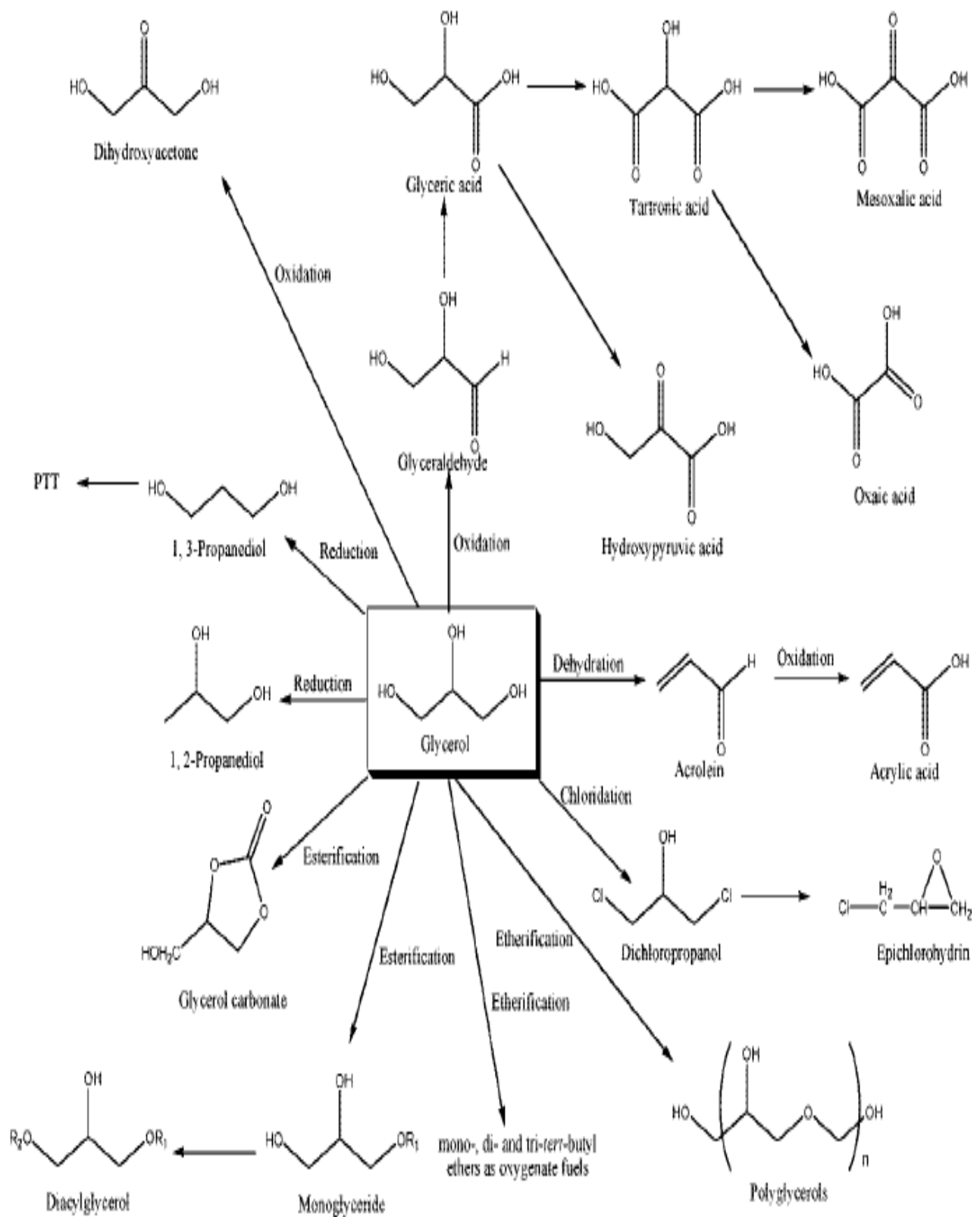


Figura 3 – Diferentes de reacções para a valorização do glicerol;



O glicerol é substância com uma grande variedade de aplicações, conforme estão ilustradas na Figura 4 [7].

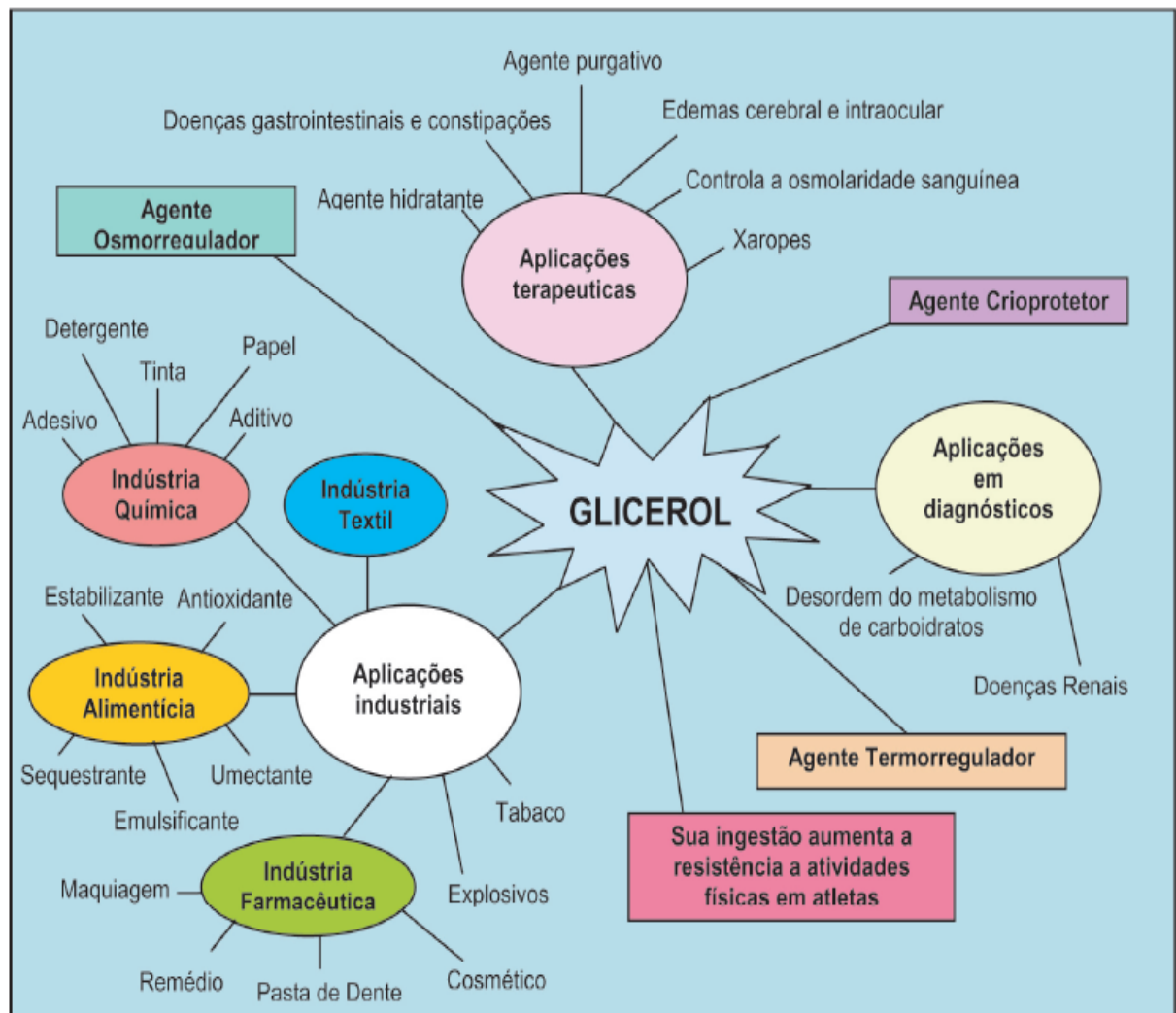


Figura 4 – Aplicações do glicerol

Outro processo catalítico para a valorização do glicerol é a condensação deste álcool com acetona, que conduz à formação de compostos contendo oxigênio e que podem ser usados como aditivo na formulação de biodiesel, melhorando as propriedades do frio e 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 5) [4].

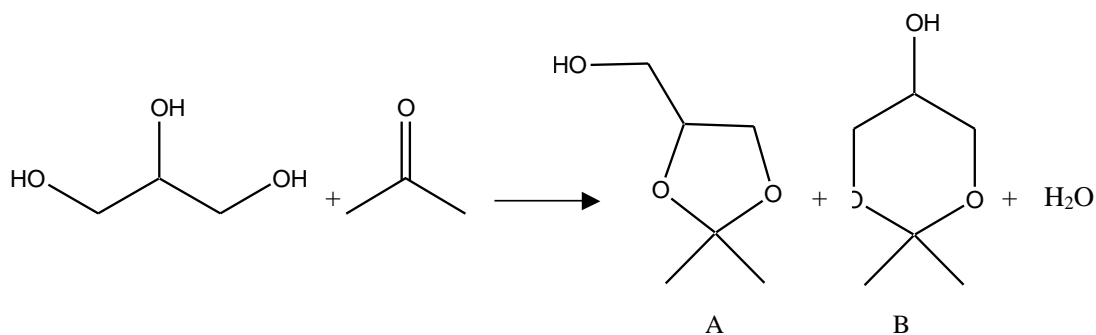


Figura 5 – Reacção de condensação do glicerol com acetona

Tradicionalmente esta reacção é levada a cabo na presença de catalisadores homogéneos, como o ácido sulfúrico. No entanto, com o objectivo de reduzir o impacto ambiental da indústria química, tornou-se necessário desenvolver catalisadores heterogéneos que permitam obter rendimentos maiores, selectividade mais elevada, que conduzam a uma redução dos resíduos produzidos.

1.2 Catalisadores e Suportes de catalisadores

1.2.1 Catalisadores Homogéneos e Catalisadores Heterogéneos

Os catalisadores podem ser classificados segundo vários critérios [8]:

- Estrutura;
- Composição;
- Área de aplicação;
- Estado de agregação;

De acordo com o estado de agregação, o esquema seguinte representa a classificação de catalisadores:

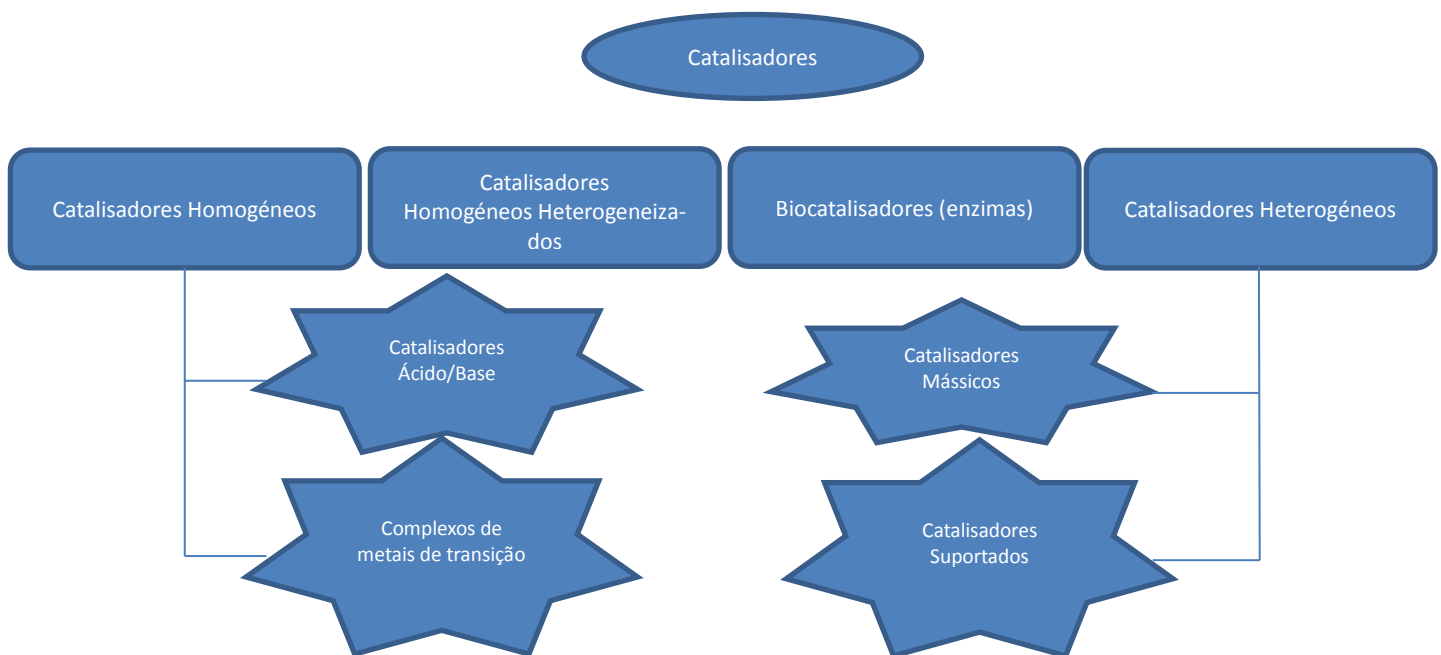


Figura 6 – Classificação dos catalisadores

Os dois grandes grupos são os catalisadores homogéneos e catalisadores heterogéneos. Os catalisadores homogéneos podem ser imobilizados em suportes sólidos, e a este tipo é chamado de catalisadores homogéneos heterogeneiza-

dos. Neste grupo, são também incluídos os complexos de metais de transição e as enzimas imobilizadas em suportes sólidos [8].

Os catalisadores homogéneos constituem problemas ambientais sérios, obrigando à separação dos produtos da reacção e ao tratamento subsequente do efluente do processo. Os catalisadores heterogéneos apresentam vantagens ambientais em relação aos catalisadores homogéneos, porque não têm de ser utilizados em quantidades estequiométricas, são reutilizáveis, permitem uma manipulação mais segura que os ácidos minerais líquidos, não são corrosivos e são benignos para o meio ambiente, para além de permitirem uma fácil separação da mistura reaccional [8]. A tabela II compara as características dos catalisadores homogéneos e heterogéneos.

Tabela II - Características dos catalisadores homogéneos e catalisadores heterogéneos

	Catalisadores Homogéneos	Catalisadores Heterogéneos
Selectividade	Elevada	Baixa
Problemas de difusão	Quase inexistente	Presentes
Estabilidade térmica	Baixa	Elevada
Separação	Difícil	Fácil



1.2.2 Imobilização de Catalisadores Homogéneos

Com o objectivo de combinar as vantagens dos catalisadores homogéneos (elevada selectividade e actividade) com a fácil separação dos catalisadores heterogéneos, têm sido desenvolvidos os chamados catalisadores homogéneos heterogeneizados, e assim se conseguir eliminar os problemas de separação da mistura reaccional e reutilização, associados aos catalisadores homogéneos.

Existem diversas técnicas de imobilização de catalisadores homogéneos em suportes sólidos: ancoragem, impregnação e síntese *in situ* de catalisadores num suporte sólido adequado. Os catalisadores preparados por síntese *in situ* são conhecidos por catalisadores do tipo “*ship-in-the-bottle*” [9].

Estes catalisadores têm a vantagem de permitir a fácil separação e recuperação do catalisador da mistura reaccional (principal vantagem da heterogeneização do catalisador homogéneo), possibilitar a preparação de catalisadores multifuncionais e possuírem elevada actividade catalítica [9].

No entanto, existem alguns problemas associados aos catalisadores homogéneos heterogeneizados. Uma das desvantagens reside no facto destes catalisadores não serem muito estáveis. Por vezes, o complexo metálico é continuamente lixiviado. Estes catalisadores mostram também ter problemas característicos dos catalisadores homogéneos, como a corrosão, a recuperação do catalisador e a reutilização, que não estão completamente resolvidos. Observa-se que a actividade catalítica dos catalisadores heterogeneizados é mais baixa do que a actividade dos catalisadores homogéneos, a qual poderá estar relacionada, não só com a maior dificuldade do substrato em aceder aos centros activos do catalisador (problemas de transferência de massa), mas também devido à existência de impedimentos estereoquímicos da matriz [9].



A ancoragem é uma técnica de imobilização de catalisadores homogéneos. Os catalisadores são imobilizados na superfície de um suporte adequado, por meio de ligações covalentes. A existência deste tipo de ligação entre o complexo e suporte oferece maior garantia de que a perda de complexo, por lixiviação, será reduzida, podendo o catalisador ser reutilizado várias vezes, no caso de uma reacção em descontínuo, ou permitindo a utilização destes catalisadores em processos contínuos [9]. A figura 7 representa a ancoragem de um heteropoliácido na superfície de uma sílica usando um agente de ligação entre o suporte e o PW [10].

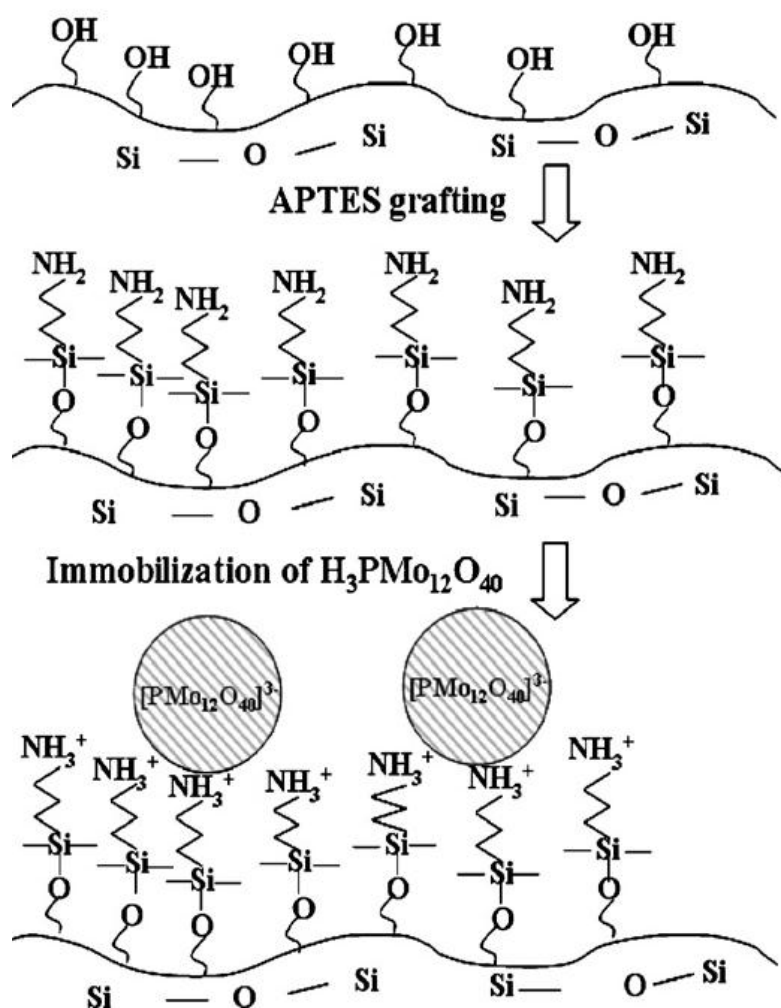


Figura 7 – Representação esquemática da imobilização de um heteropoliácido na superfície da sílica

Outra técnica de imobilização é a impregnação de catalisadores homogéneos num catalisador sólido. No processo de impregnação são usados, geralmente sais precursores das espécies activas e sempre que possível devem-se utilizar aniões que possam ser eliminados facilmente por lavagem (cloretos, sulfatos) ou se decomponham a temperaturas baixas (nitratos, carbonatos).

O suporte é imerso numa solução de componentes activos sob condições definidas de concentração, agitação, temperatura e tempo. Dependendo das condições operatórias, a adsorção dos componentes activos pode ocorrer na superfície ou no interior do suporte, conduzindo a uma distribuição que poderá ser ou não uniforme [11].

No sentido de otimizar a quantidade de catalisador homogéneo imobilizado por impregnação, o ar existente nos poros do suporte deverá ser removido antes da impregnação. Após a impregnação, o catalisador é seco e calcinado.

A imobilização de catalisadores homogéneos num suporte sólido pode ainda ser realizada por síntese *in situ*. Um exemplo consiste na encapsulação um heteropoliácido nas grandes cavidades do zeólito USY. Esta metodologia consiste em levar a cabo a reacção que conduz à síntese do heteropoliácido nas cavidades do zeólito. Os reagentes têm dimensões que conseguem entrar pelas “janelas” do zeólito Y. Contudo, o heteropoliácido uma vez sintetizado não tem



dimensão suficiente para poder sair da estrutura. A figura 8 representa a encapsulação de HPA nas grandes cavidades do zeólito [12,13].

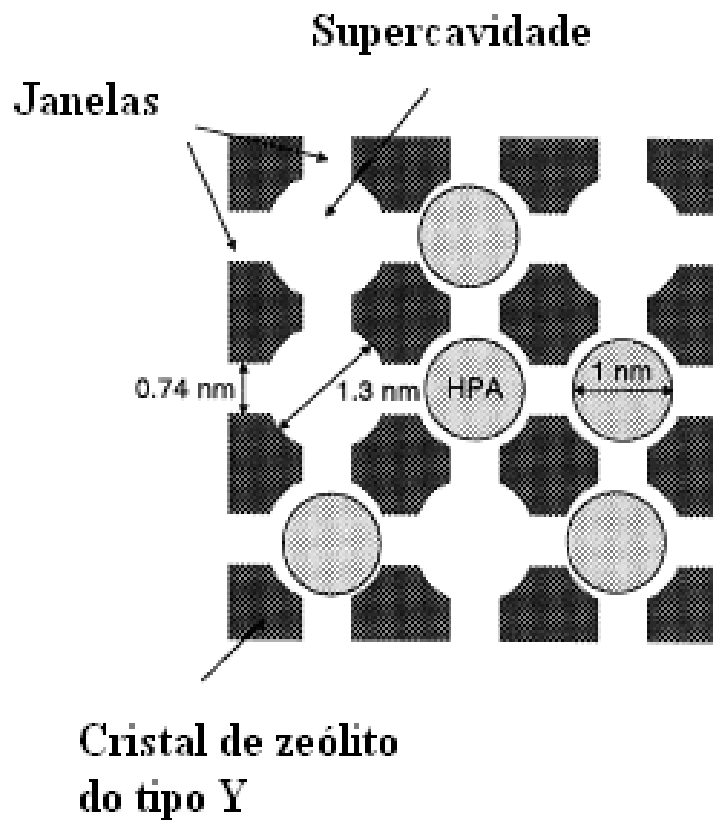


Figura 8- Representação esquemática da encapsulação de HPA nas grandes cavidades

do zeólito Y. (corresponde à figura 1 da referência [12]).

1.2.3 Suportes para Catalisadores Homogéneos

Os catalisadores homogéneos podem ser imobilizados em diferentes suportes, tais como, zeólitos, carvões activados, sílica mesoestruturada, polímeros orgânicos, entre outros.

Os materiais mesoestruturados apresentaram características texturais não habituais como, o diâmetro de poros bem definido e áreas de superfície elevadas. Estes sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação nos mais diversos domínios. Dependendo da matéria-prima inicial (fonte de silício) e variando as condições de síntese, foram obtidos diferentes óxidos de sílica mesoporosa com estruturas ordenadas em forma hexagonal (denominada MCM-41), cúbica (denominada MCM-48) e lamelar (denominada MCM-50) [14].

O SBA-15 é um material mesoporoso com poros ordenados hexagonais que apresenta propriedades de superfície e de estrutura promissoras. A estrutura do SBA-15 possui poros unidireccionais, com aproximadamente 6 nm de diâmetro e área superficial da ordem dos $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este material possui empacotamento hexagonal e poros longitudinais, o que possibilita a utilização do SBA-15 como um nanoreactor. Devido à elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, o SBA-15 representa uma alternativa à utilização do MCM-41, que apresenta espessura de parede de poros menor que 1 nm [15].



Na Figura 9 é possível observar-se a estrutura da sílica mesoporosa ordenada, bem como a estrutura dos seus poros em alta resolução.

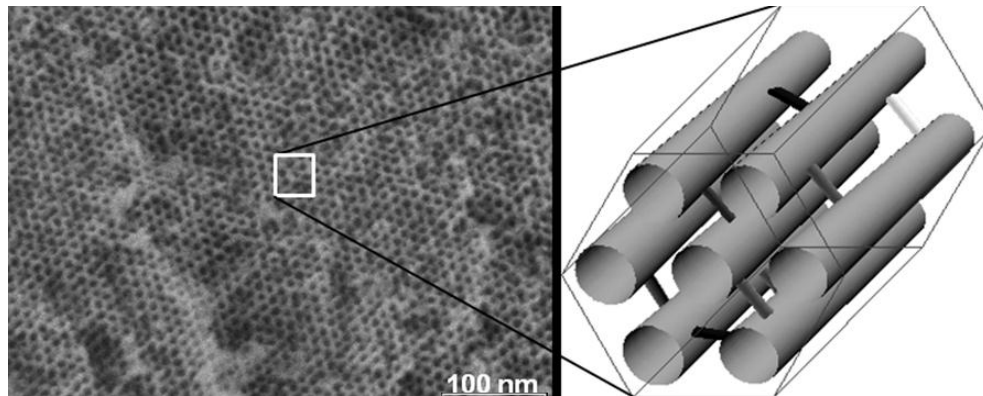


Figura 9 - Sílica mesoporosa ordenada (SBA-15); Esquerda: Imagem de alta resolução FESEM da estrutura de poros do SBA-15; Direita: Representação do arranjo dos poros [16]

A sílica apresenta na sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) e no seu interior possui uma grande quantidade de grupos silanóis livres ($\equiv\text{Si-OH}$) que cobrem toda a sua superfície. A distribuição desigual de densidade electrónica nos últimos grupos confere à sílica um carácter ácido fraco com características de ácido de Bronsted [16]

Devido às propriedades estruturais e texturais do SBA-15 é possível funcionalizar a sua superfície, tornando o material mais eficiente e selectivo, quer como adsorvente quer como catalisador. O SBA-15, como catalisador, permite uma fácil separação do meio reaccional, bem como a possibilidade de regeneração e reutilização [16,17].

Recentemente, a funcionalização de materiais mesoporosos com grupos orgânicos tem mostrado grande importância na área da catálise heterogénea e da química verde [17].

1.2.4 Heteropoliácidos

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 [18,19].

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 10) [19-22].

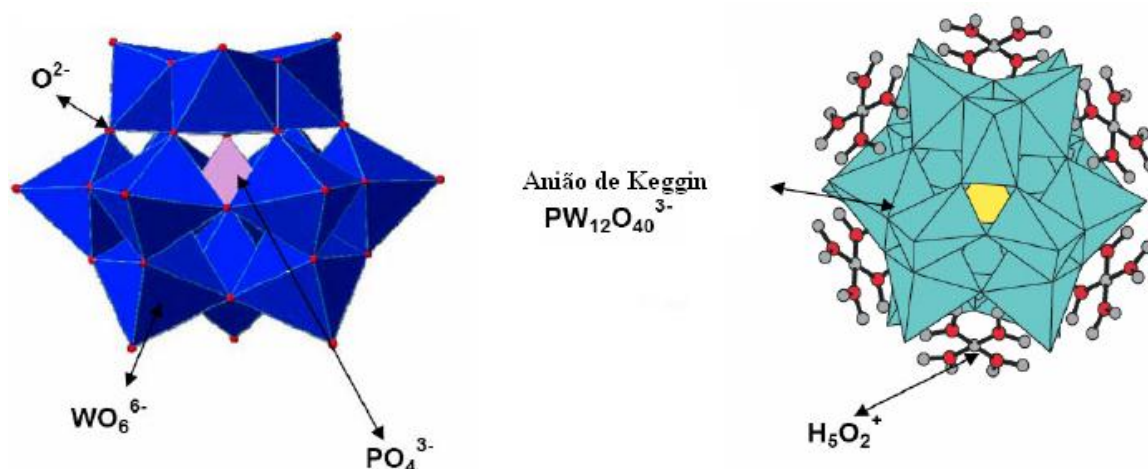


Figura 10 - Representação do anião de Keggin e do HPW hexahidratado.

Os HPAs, no seu estado sólido hidratado, possuem águas de cristalização que ligam as unidades de Keggin entre si formando uma estrutura secundária [19,20].

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 [20,22].

Os HPAs são considerados ácidos fortes de Brønsted e são utilizados como catalisadores em diversos processos industriais, como por exemplo na hidratação de isobuteno. 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 [18,19].

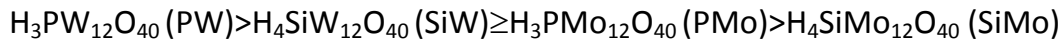
Por outro lado, com o uso de HPAs não ocorrem reacções secundárias (como a sulfonação, cloração ou nitração) que são observadas para os ácidos convencionais [18].

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.

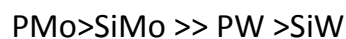


Assim, de acordo com Kozhevnikov [18,19], alguns dos HPAs mais comuns podem ser comparados segundo:

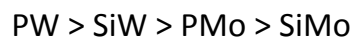
-a força ácida:



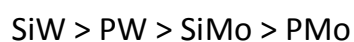
- o potencial de oxidação:



- a estabilidade térmica:



- a estabilidade em água:



Os HPAs têm sido utilizados como catalisadores em fase homogénea.

No entanto, estes materiais exibem uma área específica baixa (1-5 m²/g) e apresentam dificuldade de separação da mistura reaccional. No sentido de combinar a elevada actividade catalítica e a selectividade do catalisador, com a fácil reciclagem e reutilização, os HPAs têm sido heterogeneizados em diferentes suportes [19, 22].



De entre os suportes mais utilizados destacam-se: sílica [23-30], alumina[31-33], carvões activados [34-39], zeólitos [40-44], argilas pilarizadas [45], sílica mesoporosa [46-54] e resinas de permuta iónica [55]. 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 actividade catalítica, não sendo por isso, suportes aconselhados [19].

A condensação do glicerol com acetona foi realizada na presença de catalisadores heterogéneos, como zeólitos USY e ZSM-5 [56-58], sílica mesoporosa com grupos ácido sulfónico [59].

Num trabalho anterior, a acetalização de glicerol foi realizada com diferentes HPAs (com a estrutura Keggin) imobilizados em sílica. Observou-se que o ácido dodecatungstofosfórico imobilizado em sílica mostrou a actividade catalítica mais elevada [60].

Com o objectivo de aumentar a acessibilidade aos centros activos do catalisador, o ácido dodecatungstofosfórico foi imobilizado em SBA-15.



Parte Experimental



2. Parte Experimental

2.1 Materiais

Os materiais utilizados para a realização da componente experimental desta tese foram:

- ◆ Glicerol (Sigma-aldrich, 99%);
- ◆ Acetona (Panrec, 98%);
- ◆ Ácido tungstofosfórico;
- ◆ Copolímero de tribloco (P123);
- ◆ Etanol;
- ◆ Ortossilicato de Tetraetilo (TEOS);
- ◆ Ácido Clorídrico 37% (Aldrich);



2.2 Preparação de Catalisadores

Os catalisadores foram preparados de acordo com o procedimento descrito por Guo et al. [61]. Foi utilizado, como agente de estrutura (Template) dos catalisadores, um copolímero de tribloco (P123) (óxido de etileno (EO) / óxido de propileno (PO)), o qual tem uma composição $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ e uma massa molecular média de 5800. Numa síntese típica, o co-polímero P123 (1.80g) foi dissolvido em etanol (4,74 g) à temperatura ambiente. Ao mesmo tempo, noutra recipiente, ortossilicato de tetraetilo (TEOS) (3,26 g) foi diluído com etanol (1,58 g). Uma quantidade desejada de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi dissolvida em água (2,5 g). A solução TEOS/etanol e a solução aquosa de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foram adicionadas gota a gota, à solução P123/EtOH. Estas adições foram efectuadas à temperatura ambiente e sob agitação magnética durante todo o processo. A acidez da mistura foi controlada a $\text{pH } 1,2 \pm 0,2$ por adição de HCl (12 mol.L^{-1}). Após 3 h de agitação, a mistura foi transferida para uma autoclave revestida em Teflon e aquecida a uma velocidade de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 110°C . Esta temperatura foi mantida durante 48h.

O hidrogel obtido foi desidratado lentamente a 45°C , sob vácuo, durante 48 h. Posteriormente, o gel seco foi calcinado a 80 , 100 e 120°C , durante 2 h e sob vácuo.

Após a calcinação, o produto foi lavado com solução diluída de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) a 60°C . Este procedimento foi repetido mais duas vezes. Posteriormente, o catalisador foi aquecido ao refluxo em etanol (30 mL) contendo 1 mL de HCl (12 mol.L^{-1}) durante 3 h. Este procedimento foi repetido três vezes.



2.3 Caracterização de Catalisadores

A caracterização textural dos catalisadores foi baseada na isotérmica de adsorção do azoto, determinada a 77 K com um aparelho Micromeritics ASAP 2010.

A quantidade de tungsténio existente nos catalisadores foi determinada por espectroscopia de emissão por plasma (ICP), realizada num espectrómetro Jobin-Yvon ULTIMA, tendo-se previamente dissolvido o catalisador em $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ 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 (XRD) dos heteropoliácidos, da sílica e dos catalisadores foram obtidos com um difractómetro Bruker (Bruker powder diffractometer), utilizando a radiação $\text{Cu K}\alpha$, filtro de níquel, com fonte de alta tensão de 30 mA e 40 kV, um varrimento entre $0,7^\circ$ e 55° de 2θ a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$.

A microscopia electrónica de transmissão (TEM) foi realizada num microscópio electrónico de varrimento Hitachi S-2400, com uma tensão de corrente de 25 kV.

A acidez dos catalisadores foi determinada por titulação potenciométrica, de acordo com o procedimento mostrado por Pizzio et al. [62]. Assim, 0,05 g de catalisador foi adicionado a 90 cm^3 de acetonitrilo. Posteriormente, a esta mistura foi adicionada 0,1 mL de uma solução de *n*-butilamina em acetonitrilo de



concentração 0,05 M. A mistura resultante ficou em agitação durante 3h. A suspensão foi então titulada, por potenciometria, com a mesma solução de *n*-butilamina em acetonitrilo. A variação do potencial foi medida com um instrumento de Crison micropH 2001.



2.4 Ensaio Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados num reactor descontínuo agitado a 70 ° C. Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 20 cm³ de acetona e 4 g de glicerol. As reacções foram iniciadas pela adição de 0,2 g de catalisador.

Os testes de estabilidade do catalisador PW4-SBA-15 foram realizados através de quatro ensaios consecutivos, com a mesma amostra e nas mesmas condições de reacção. Entre os ensaios catalíticos, o catalisador foi separado da mistura reaccional por centrifugação, lavado com acetona e seco a 120 ° C durante a 12 h.

Com o objectivo de estudar a lixiviação do heteropoliácido do catalisador, foi efectuado um ensaio em que o catalisador PW4-SBA-15 (0,2 g) foi colocado em contacto com acetona (20 cm³), durante 48 h, a 70 ° C, sob agitação e sem glicerol. Após esse período, o catalisador foi separado por centrifugação, e o glicerol foi adicionado à mistura reaccional.

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

A tabela III mostra o programa de temperatura utilizado, sendo a temperatura do injecto 150°C e a temperatura do detector 250°C.



A identificação dos produtos de reacção foi efectuada por GC-MS, num espectrómetro Fisons MD 800, operando por impacto electrónico a 70 eV, equipado com a mesma coluna e utilizando He como gás de arraste.

Tabela III – Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.

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

A tabela IV exemplifica os factores de resposta do GC calculados para o Composto A, utilizando dioxano 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:

$$n_i/n_u = F_r \times (A_i/A_u)$$

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

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

Composto	Factor de resposta	Coefficiente de correlação
Composto A	0,8252	0,9993



3. Resultados e Discussão



3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização de Catalisadores

A figura 11 mostra as isotérmicas de adsorção -dessorção de azoto a 77K dos catalisadores. Estes materiais apresentam isotérmicas do tipo IV com histerese do tipo H1 (de acordo com a classificação da IUPAC). O ciclo de histerese mostra uma condensação capilar uniforme típica no interior dos poros [63, 64].

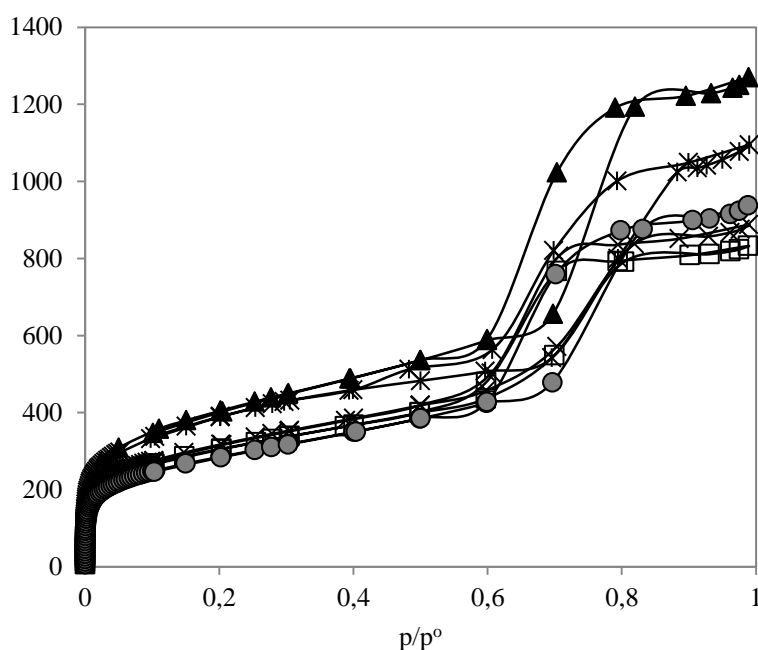


Figura 11 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K de SBA-15 e SBA-15 com HPA. (▲) SBA-15; (*) PW1-SBA-15; (○) PW2-SBA-15; (×) PW3-SBA-15; (□) PW4-SBA-15.

A Tabela V mostra a caracterização textural dos catalisadores. Observa-se um decréscimo da área superficial e volume total de poros, após a imobilização do

heteropoliácido no SBA-15. Resultados semelhantes foram também observados por Y. Guo et al. [61].

Tabela V - Caracterização físico-química dos catalisadores

Amostra	Massa de HPA ^a (g/g _{silica})	A _{BET} (m ² /g) ^b	Volume total dos poros ^c (cm ³ /g)	Densidade do anião de Keggin (HPA nm ⁻²)
SBA-15	-	1050	1.38	-
PW1-SBA-15	1.8	1035	1.04	0.004
PW2-SBA-15	6.5	852	0.83	0.016
PW3-SBA-15	7.7	837	0.68	0.019
PW4-SBA-15	10.2	807	0.66	0.026

(a) Análise ICP; (b) Modelo BET; (c) p/po=0,98

Na Tabela V mostra-se também a densidade dos aniões Keggin dos catalisadores expressa como o número de aniões Keggin por nanómetro quadrado (HPA nm⁻²).

A densidade de aniões Keggin foi calculada a partir da quantidade de heteropoliácido imobilizado em SBA-15 e da área de superfície do catalisador. A



cobertura da superfície do catalisador foi calculada utilizando a seguinte equação [65]:

$$\begin{aligned} \text{Densidade do anião de Keggin (HPA nm}^{-2}\text{)} &= \\ &= \frac{[\text{massa de PW (wt\%)} / 100] \times 6.02 \times 10^5}{\text{área superfície BET do catalisador (m}^2\text{/g)} \times 2880} \end{aligned}$$

Observa-se que a densidade dos aniões Keggin na superfície do SBA-15 aumentou com a quantidade de heteropoliácido incorporada no suporte sólido (Tabela V). Pode também ser observado que todos os catalisadores PW-SBA-15 apresentaram densidade de aniões Keggin baixa. Resultados semelhantes foram também observados por Atia et al. [66] e Chai et al. [67].

Os espectros de infravermelho (FTIR) dos sólidos SBA-15, PW e PW4-SBA-15 são mostrados na Figura 12.

O espectro do heteropoliácido puro apresenta quatro bandas principais localizadas em 1080, 985, 890 e 839 cm^{-1} , que estão associados a modos de torção da ligação P-O, W = O (oxigénio terminal), W-O-W (oxigénio partilhado em esquina) e W-O-W (oxigénio partilhado em ângulo), respectivamente [62,67]. No entan-



to, algumas bandas dos heteropoliácidos estão sobrepostas ou parcialmente sobrepostas com as bandas da matriz do SBA-15.

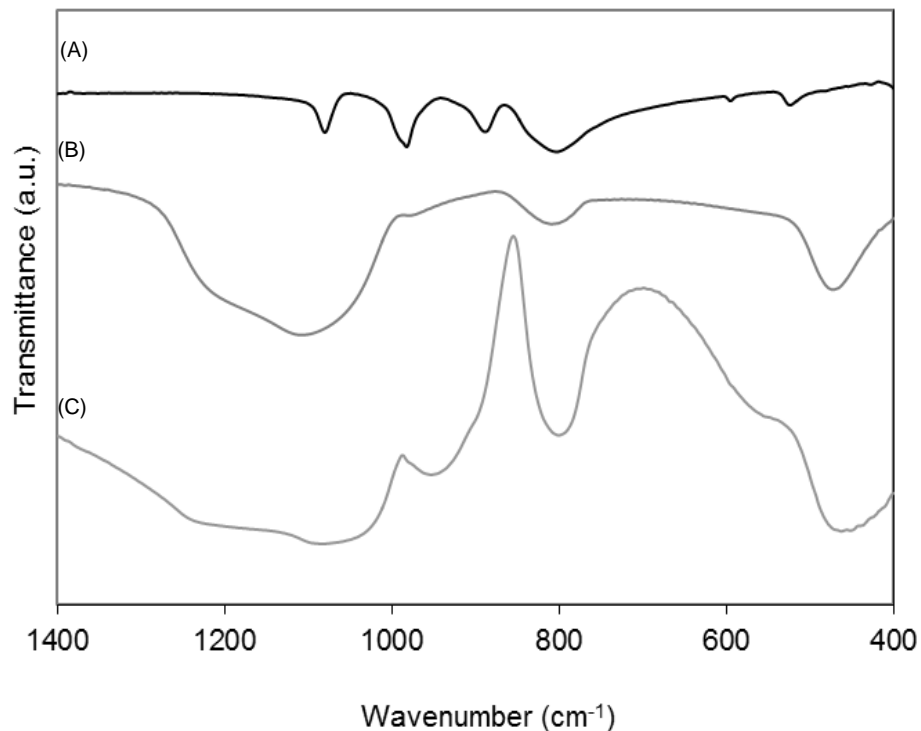


Figura 12 - Espectro de FTIR: (A) PW, (B) SBA-15 e (C) PW4-SBA-15.

A Figura 13 mostra os difractogramas de raios X dos catalisadores. Observa-se, na região de 2θ entre $0,5-2,0^\circ$, a existência de um pico com elevada intensidade, correspondente ao índice de Miller (100), seguido por mais dois picos com uma intensidade mais baixa, correspondentes aos índices de Miller (110) e (200), respectivamente, característicos da estrutura hexagonal do sólido SBA-15. A presença destes picos de difracção, após a imobilização do heteropoliácido, sugere que os catalisadores mantêm a estrutura hexagonal [68]. Observa-se, também que, após a imobilização do heteropoliácido no SBA-15, os

difractogramas de raios X dos catalisadores não apresentam picos característicos da estrutura cristalina do PW, o que sugere que o heteropoliácido se encontra bem disperso na superfície do SBA-15. Resultados semelhantes foram também obtidos por Kulkarni et al [69].

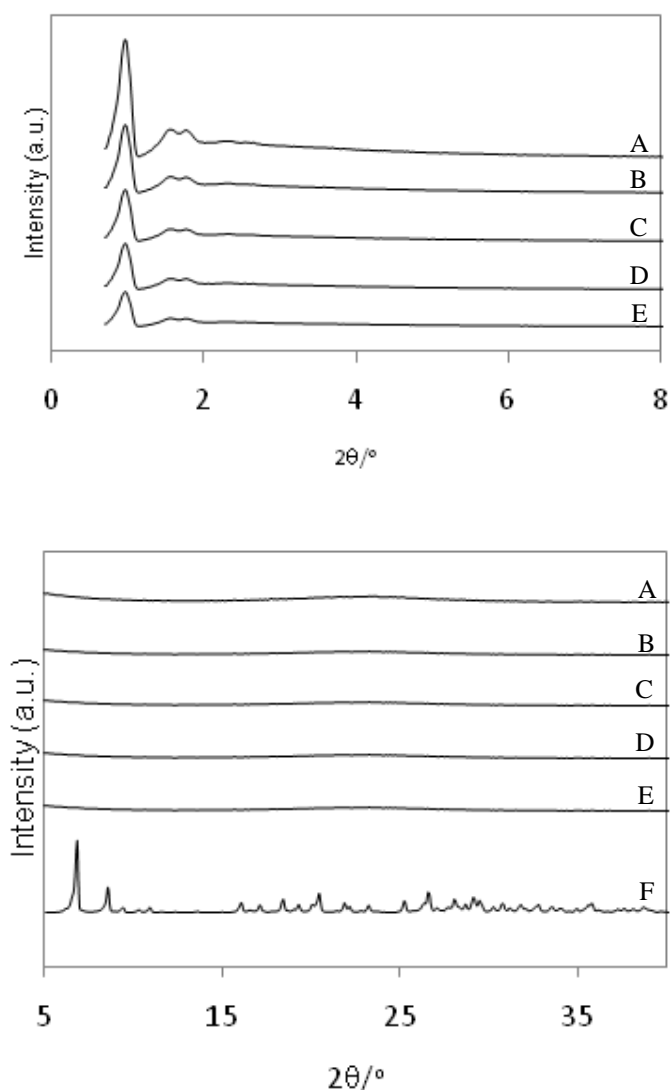


Figura 13 - Difractogramas de raios-X dos catalisadores: (A) SBA-15, (B) PW1-SBA-15, (C) PW2-SBA-15, (D) PW3-SBA-15, (E) PW4-SBA-15 e (F) PW.

A Figura 14 mostra as imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) do SBA-15 (Fig.14A) e do catalisador PW4-SBA-15 (Fig.14B). Na imagem TEM do SBA-15 observa-se a existência de canais bem ordenados, estando os mesmos dispostos numa estrutura hexagonal. A imobilização de heteropoliácido no SBA-15 parece não ter afectado a morfologia do suporte (Fig. 14B). Este comportamento pode ser explicado devido à baixa quantidade de heteropoliácido imobilizada em SBA-15. Um resultado semelhante também foi observado por Y. Luo et al. [70]. Os resultados de TEM são consistentes com os resultados obtidos a partir de adsorção-dessorção de N₂ e DRX.

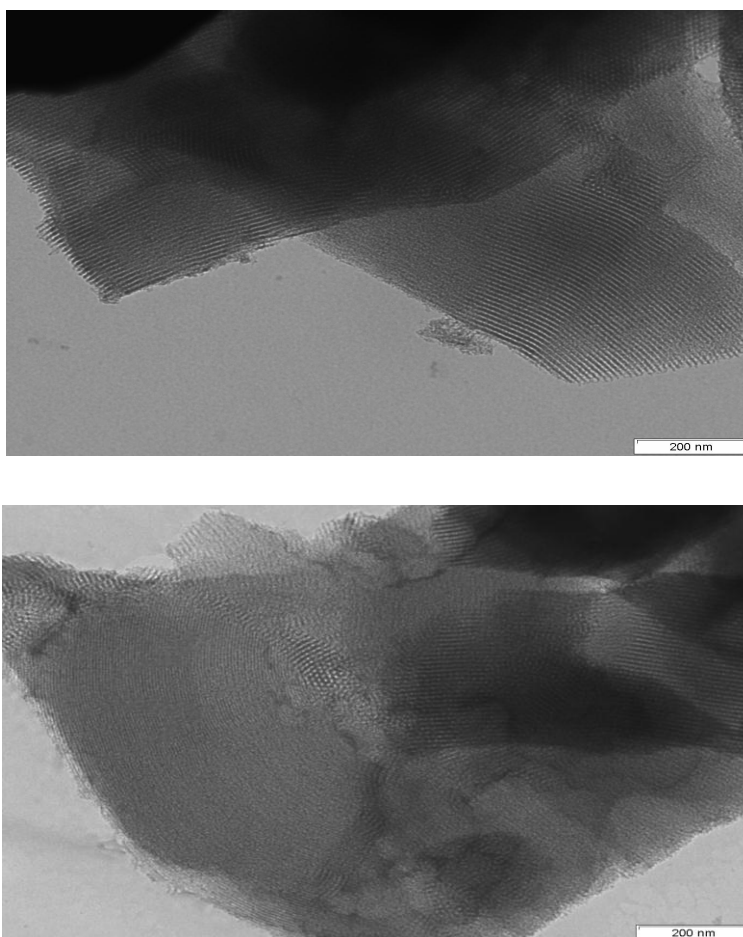


Figura 14 - TEM de SBA-15 (A) e PW4-SBA-15 (B).

A Figura 15 mostra as curvas de titulação potenciométrica do SBA-15 e dos catalisadores obtidas com *n*-butilamina. O potencial de eléctrodo inicial (E_i) indica a intensidade de acidez dos centros activos de superfície [62]. A força ácida dos centros activos pode ser atribuída de acordo com as seguintes especificações: centro ácido muito forte, $E_i > 100$ mV; centro ácido forte, $0 < E_i < 100$ mV; centro ácido fraco, $-100\text{mV} < E_i$ e centro ácido muito fraco $E_i < -100$ mV [62].

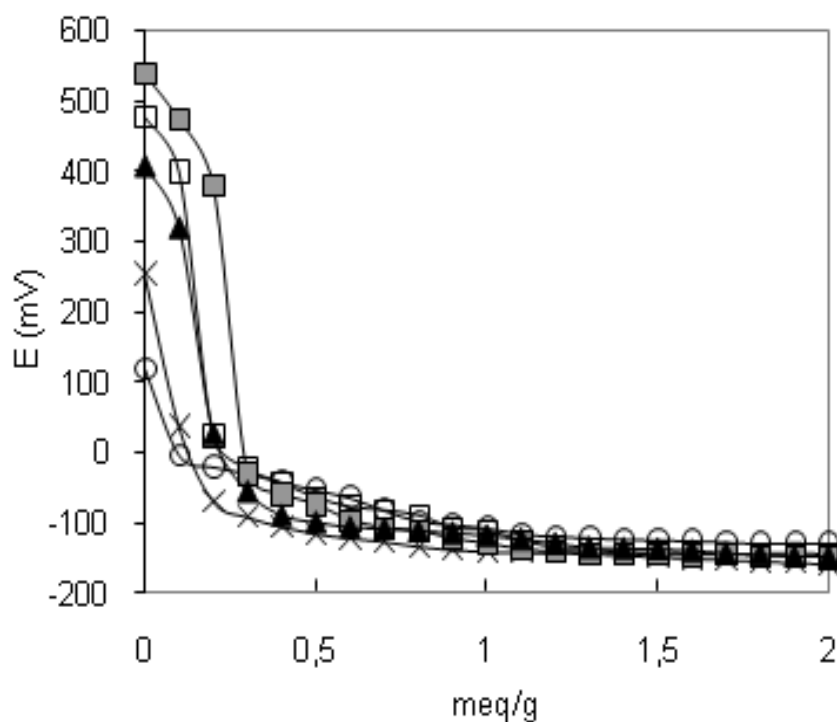


Figura 15 - Titulação potenciométrica de catalisador. (○)SBA-15, (×) PW1-SBA-15, (▲) PW2-SBA-15, (□) PW3-SBA-15, (■) PW4 SBA-15

A força máxima dos catalisadores é mostrada na Tabela VI. Observa-se que o E_i dos catalisadores aumentou com a quantidade de PW incorporados no SBA-15 (Tabela VI). Este comportamento poderá ser explicado devido ao aumento da quantidade de prótons com a quantidade de heteropoliácido disperso no SBA-15.

Tabela VI - Potencial de eléctrodo dos catalisadores.do inicial (mV)

Amostra	E_i (mV)
SBA-15	+112
PW1-SBA-15	+254
PW2-SBA-15	+408
PW3-SBA-15	+476
PW4-SBA-15	+537

3.2 Ensaio Catalíticos

A condensação do glicerol com acetona foi realizada na presença de heteropolíácidos imobilizados em SBA-15. O produto principal de acetalização do glicerol foi o Composto A (A), tendo sido também formado o 2,2-dimetil-[1,3]-dioxano-5-ol (B) (esquema 1).

A Figura 16 mostra a actividade inicial dos catalisadores na acetalização do glicerol. Observou-se que a actividade catalítica aumenta na seguinte ordem: PW1-SBA-15 < PW2-SBA-15 < PW3-SBA-15 < PW4-SBA-15. Esse comportamento pode ser explicado devido ao aumento da força ácida de catalisadores (Tabela VI) com a quantidade de PW imobilizada em SBA-15 (Tabela V).

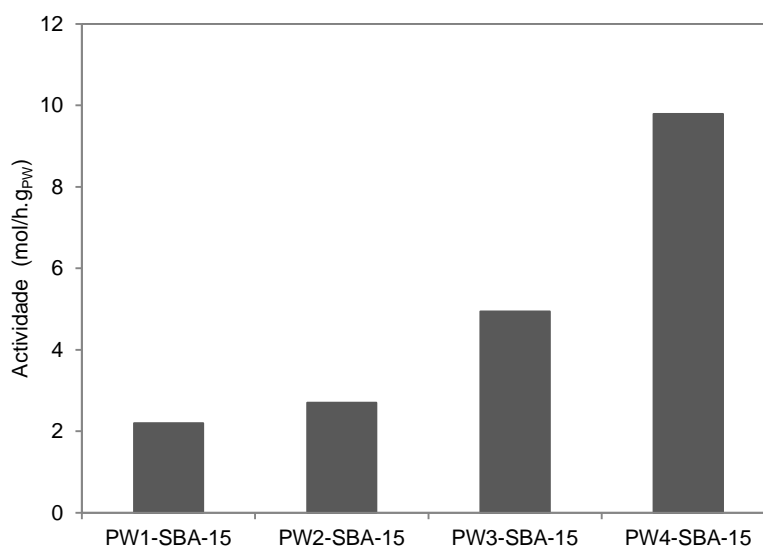


Figura 16 - Acetalização de glicerol na presença de PW imobilizado em SBA-15. As actividades iniciais ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{PW}}^{-1}$) Actividades iniciais tomadas como a velocidade máxima da reacção observada, calculadas a partir do maior declive da curva cinética do glicerol. Condições de reacção: razão molar de glicerol a acetona = 1:6; Temperatura = 70° C ; quantidade de catalisador = 0,2 g.

A actividade catalítica do PW4-SBA-15 na condensação de glicerol com acetona foi comparada com a actividade de outros catalisadores utilizados nesta reacção. A actividade catalítica (expressa em mol/h.mol_H^+) dos diferentes catalisadores sólidos aumenta na seguinte forma: $13.6 \text{ mol/h.mol}_H^+$ (obtida com o zeólito HZSM-5, [56]) < $32.6 \text{ mol/h.mol}_H^+$ (obtida com o zeólito USY, [56]) < 48 mol/h.mol_H^+ (obtida com o zeólito Beta, [56]) < $348 \text{ mol/h.mol}_H^+$ (obtida com o SBA-15-SO₃H, [59]) < $1.55 \times 10^4 \text{ mol/h.mol}_H^+$ (obtida com o PW-S, [60]) < $2.82 \times 10^4 \text{ mol/h.mol}_H^+$, (obtida com o PW4-SBA-15).

Em todos os catalisadores PW-SBA-15 observou-se uma selectividade elevada para Composto A (cerca de 99% para uma conversão de glicerol próxima da completa). A elevada selectividade para Composto A pode ser explicada devido ao mecanismo de reacção (Fig. 17).

A reacção do glicerol com acetona conduz à formação do hemiacetal. Após a formação do hemiacetal, é obtido um carbocatião terciário por desidratação do referido hemiacetal, que podem ser estabilizados por ressonância com os pares de electrões não-ligantes do átomo de oxigénio adjacente. Depois desta etapa, ocorrer um rápido ataque nucleofílico do grupo hidroxilo secundária que conduz à formação do anel acetal de cinco membros. Como o tempo de vida do carbocatião no meio reaccional é suposto ser reduzido, em comparação com o período de vida do hemiacetal, a distribuição do produto é regida por cinética, favorecendo a formação do estado de transição do anel de cinco membros menos



termodinamicamente estável, como já foi observado em outras reacções de ciclização [56].

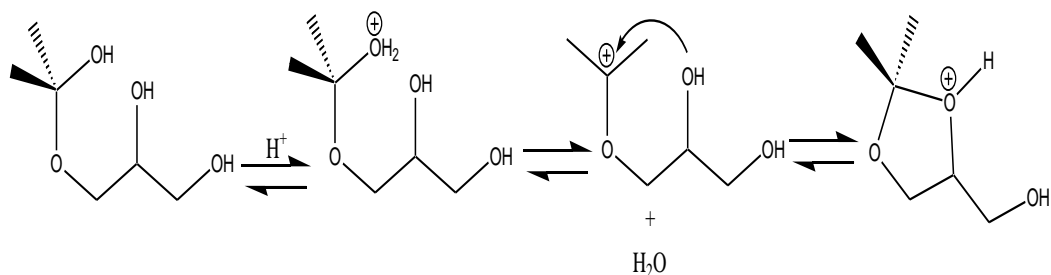


Figura 17 - Mecanismo geral da reacção de acetalação do glicerol com acetona em Composto A na presença de um catalisador ácido.

Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, estudou-se o efeito de diferentes parâmetros (quantidade de catalisador, razão molar de glicerol:acetona e temperatura) na condensação do glicerol com acetona na presença de PW4-SBA-15.

3.3 Influência dos Parâmetros da Reacção

Temperatura

Para estudar o efeito da temperatura na reacção de acetalização de glicerol na presença de PW4-SBA-15, foram realizadas vários ensaios.

A temperatura da reacção foi variou entre 40° C a 70° C, enquanto a razão molar glicerol: acetona e quantidade de catalisadores foram mantidas constantes.

A figura 18 mostra o efeito da temperatura na conversão do glicerol. Observou-se que, para um tempo de contacto fixo e em condições idênticas, a conversão de glicerol aumenta com a temperatura. Jeremy et al. [71] observaram resultados semelhantes na acetalização de ciclohexanona com metanol na presença de Al-MCM-41.



A temperatura de reacção parece não afectar a selectividade do catalisador para o Composto A, que foi cerca de 99% a uma conversão de glicerol quase completa.

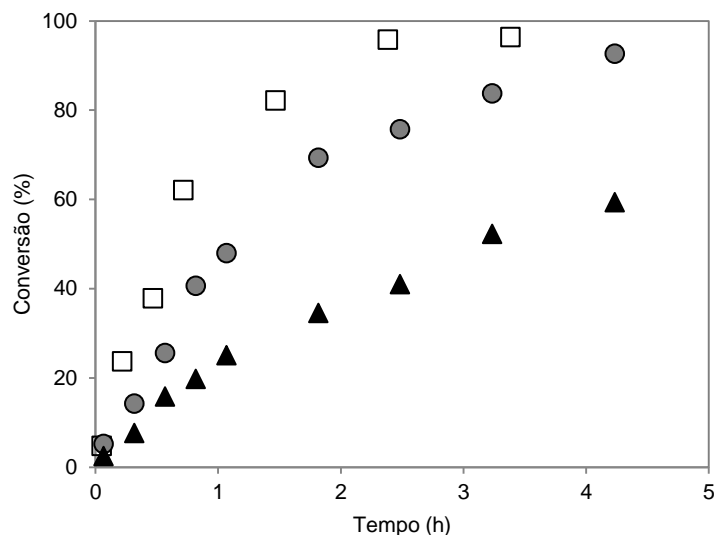


Figura 18 - Acetalização de glicerol na presença de PW4-SBA-15. Efeito da temperatura de reacção. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) $T = 40^{\circ}\text{C}$; (●) $T = 55^{\circ}\text{C}$; (□) $T = 70^{\circ}\text{C}$. Condições de reacção: razão molar de glicerol com acetona = 1:06; quantidade de catalisador = 0,2 g.

Quantidade de Catalisador

Com o objectivo de estudar o efeito da quantidade de catalisador na acetalização de glicerol, a reacção foi realizada por variação da quantidade do catalisador PW4-SBA-15 entre 0,1 g e 0,2 g, mantendo a relação de glicerol:acetona (1:6) e a temperatura (70° C) constantes.

O efeito da quantidade de catalisador na conversão de glicerol é mostrado na Figura 19.

O aumento na quantidade de catalisador de 0,1 g a 0,2 g leva um aumento da conversão de glicerol. Esse comportamento poderá ser atribuído a um aumento do número de centros activos.

Quando a condensação do glicerol com acetona foi realizado na presença de SBA-15, não foi observada conversão do glicerol (Fig. 19), provavelmente porque os centros ácidos do suporte não são suficientemente forte para promover a reacção. Um comportamento semelhante foi também observado na conden-

sação do benzaldeído com pentaeritritol, utilizando heteropoliácidos imobilizados em MCM-41 [72].

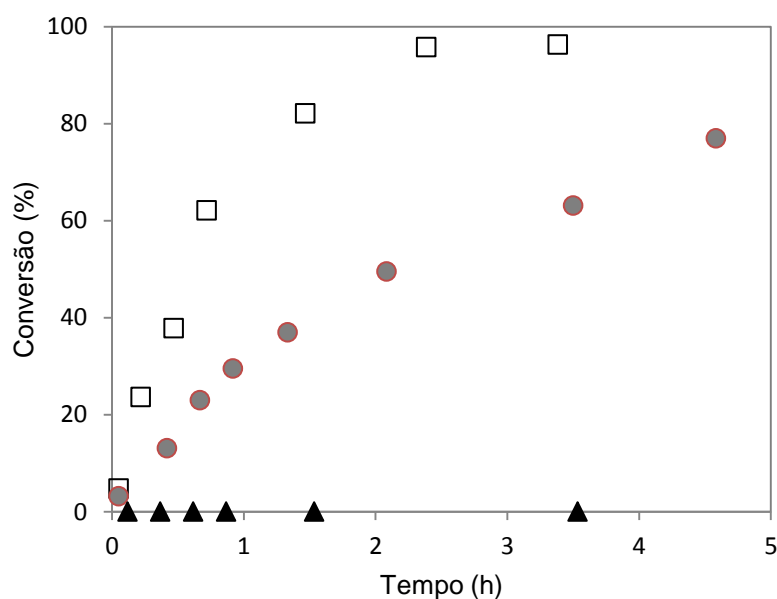


Figura 19 - Acetalização de glicerol na presença de PW4-SBA-15. Efeito da carga de catalisador. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) sem catalisador; (●) m = 0,1 g; (□) m = 0,2g. Condições de reacção: razão molar de glicerol com a acetona=1:6; Temperatura=70° C.

Observou-se também que a selectividade do catalisador PW4-SBA-15 para Composto A não foi alterada com o aumento da carga do catalisador (cerca de 99% na conversão quase completa).

Razão molar de glicerol : acetona

A influência da razão molar de glicerol:acetona na conversão de glicerol foi também estudada. Os ensaios catalíticos foram realizados a 70°C e com 0,2g de PW4-SBA-15, enquanto a razão de glicerol / acetona utilizada foi de 1:3, 1:6 e 1:12.

A Fig. 20 mostra o efeito da razão molar glicerol / acetona na conversão do glicerol. Observa-se que um aumento da conversão de glicerol com o aumento da razão molar glicerol / acetona. Esse comportamento poderá ser explicado devido ao excesso de acetona utilizado, deslocando a reacção no sentido directo.

Contudo, quando a razão molar glicerol acetona aumenta (de 1:6 para 1:12) não se observa um aumento da conversão de glicerol. Este comportamento poderá ser atribuído à ocupação dos centros activos pela acetona. Resultados similares foram também observados por Jermy et al. [71].



Observou-se também uma excelente selectividade do catalisador para o Composto A (cerca de 99% na conversão quase completa), para todas as diferentes razões molares estudadas.

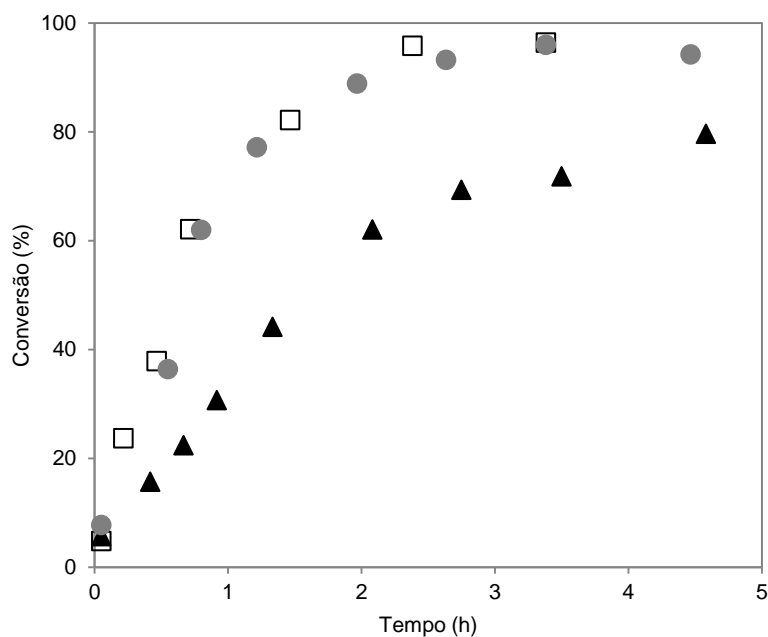


Figura 20 - Acetalização variável de glicerol sobre PW4-SBA-15. Efeito da razão molar de glicerol com a acetona. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) 1:03; (□) 1:06; (●) 1:12. condições de reacção: temperatura = 70° C; quantidade de catalisador = 0,2 g.

Estabilidade dos Catalisadores

Com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica do PW4-SBA-15, foram realizados ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador e nas mesmas condições de reacção. Observou-se uma pequena diminuição da actividade catalítica da primeira para a segunda utilização. Após a terceira utilização observou-se uma estabilização da actividade catalítica (Fig. 21).

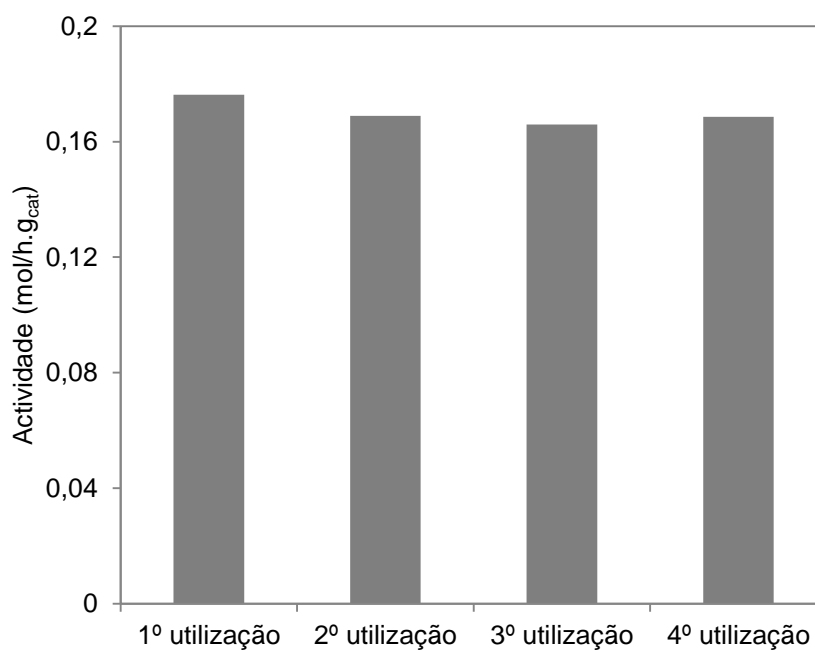


Figura 21 - Actividade catalítica do PW4-SBA-15 em 4 utilizações consecutivas. Actividades iniciais, calculada a partir da inclinação máxima da curva cinética do glicerol.

Ainda com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica do PW4-SBA-15 e verificar a existência de lixiviação do heteropoliácido da matriz de SBA-15 para a mistura reaccional, foi realizado um ensaio semelhante a uma “hot-filtration”.

O catalisador PW4-SBA-15 foi colocado em contacto com a acetona durante 48 h, a 70 ° C, sob agitação, sem glicerol. Após este período, o catalisador foi separado da acetona por centrifugação, e o glicerol foi adicionado à mistura de reacção.

A reacção foi realizada durante 5 h. A Fig. 22 compara a conversão do glicerol obtida com PW-4-SBA-15 numa experiência *normal* e na experiência de “filtração a quente”. Observou-se que após 4,5 h de reacção a conversão de glicerol é cerca de 8%, o que é uma indicação de que a lixiviação do heteropoliácido para a mistura reaccional parece ser pequena.

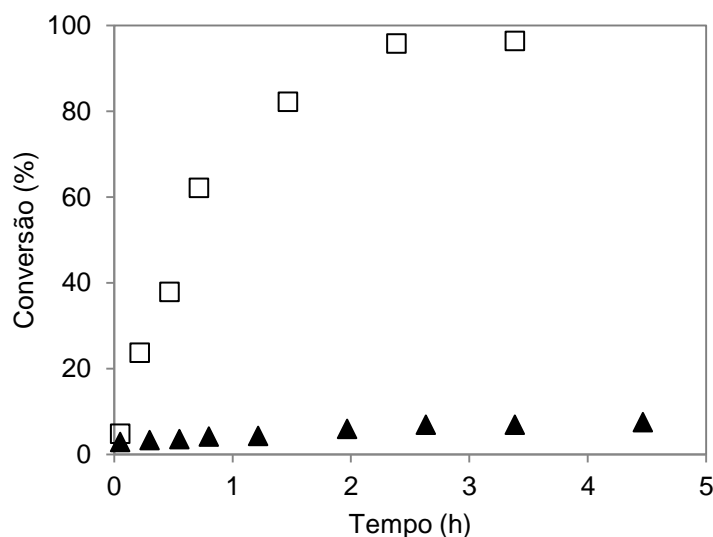


Figura 22 - Acetalização variável de glicerol sobre PW4-SBA-15. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) teste de filtração a quente, (□) experiência normal. Condições de reacção: razão molar de glicerol com a acetona = 1:6; Temperatura = 70° C; quantidade de catalisador = 0,2 g.

Conclusões



4. Conclusões

A condensação do glicerol com acetona foi realizada na presença de ácido dodecatungstofosfórico imobilizado em SBA-15. O produto principal da acetilação de glicerol foi o Composto A tendo sido também formado 2,2-dimetil-[1,3] dioxano-5-ol, como subproduto.

Os catalisadores foram preparados com diferentes quantidades de PW imobilizado em SBA-15, que variam entre 1,8 a 10,8% (p/p). Observou-se que o catalisador PW4-SBA-15 (com 10,8% p/p) apresentou a actividade catalítica mais elevada.

Todos os catalisadores apresentaram valores de selectividade para Composto A elevados.

Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, foi efectuado um estudo sobre o efeito de diferentes parâmetros, tais como a razão molar glicerol/acetona, temperatura e quantidade de catalisador, na conversão do glicerol. Este estudo foi efectuado na presença do catalisador PW4-SBA-15.

A estabilidade catalítica do PW4-SBA-15 foi avaliada realizando ensaios consecutivos com a mesma amostra e nas mesmas condições. Após o terceiro ensaio, observou-se uma estabilização da actividade catalítica.



Perspectivas de Trabalho Futuro



5. Perspectivas de Trabalho Futuro

A acetilação do glicerol com acetona na presença de heteropoliácidos imobilizados em SBA-15, desenvolvida no decorrer desta dissertação, deixou algumas questões em aberto para que sejam respondidas no futuro.

Como os materiais mesoporosos permitem obter áreas de superfície e volume de poros elevados, poderia ser interessante a imobilização de heteropoliácidos em carvões mesoestruturados.

A imobilização de heteropoliácidos em polímeros, nomeadamente em biopolímeros, poderia ser uma hipótese a considerar, e desta forma, poder-se-ia valorizar um recurso natural.



Bibliografia



6. Bibliografia

- [1] F. Ma, M. Hanna, *Bioresource Technol.* 70 (1999) 1.; b) J. Gerpen, *Fuel Processing Technol.* 86 (2005) 1097.; c) C.S. Caetano, L. Guerreiro, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Appl. Catal. A:Gen.* 359 (2009) 41.
- [2] A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, *ChemSusChem* 2 (2009) 278.; b) S. Lestari, P. Mäki-Arvela, J. Beltramini, G.Q. Max-Lu, D.Y. Murzin, *ChemSusChem* 2 (2009) 1109.;
- [3] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* 108 (2008) 5253.
- [4] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 987.
- [5] C.-H. (Clayton) Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, F.Q. (Max) Lu, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527.
- [6] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 4434.
- [7] Disponível em: www.the-innovation-group.com/ChemProfiles/Glycerine.htm. Acesso em 18 de agosto de 2006.
- [8] Jens Hagen, em “Industrial Catalysis: A Practical Approach”, Wiley VCH, Second Edition, Germany, 2006, p. 1.
- [9] Jens Hagen, em “Industrial Catalysis: A Practical Approach”, Wiley VCH, Second Edition, Germany, 2006, p. 223.
- [10] H. Kim, J.C. Jung, S.H. Yeom, K.-Y. Lee, J. Yi, I.K. Song, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 2132.



- [11] J.L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Edição, Lisboa, 2007, p.99.
- [12] S. R. Mukai, L. Linm, T. Masuda, K. Hanshimoto, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 799.
- [13] S.R. Mukai, T. Masuda, I. Ogino, K. Hanshimoto, *Appl. Catal. A* 165 (1997) 219.
- [14] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [15] J. Aburto, M. Ayala, I. Bustos-Jaimes, C. Montiel, E. Terres, J.M. Domínguez, E. Torres, *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 193.
- [16] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, *Chem. Rev.* 106 (2006) 3790.
- [17] C. Airoidi, R.F.d. Farias, *Química Nova* 23 (2000) 496.
- [18] I.V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 37 (1995) 311.
- [19] I.V. Kozhevnikov, *Cheml. Rev.* 98 (1998) 171.
- [20] Mizuno, N., Nisono, M., *Chem. Rev.* 98 (1998) 199.
- [21] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* 64 (1990) 1.
- [22] M. Misono, *Chem. Commun.* (2001) 1141.
- [23] C. Hu, Y. Zhang, L. Xu, G. Peng, *Appl. Catal. A* 177 (1999) 237.
- [24] A. Molnár, C. Keresszegi, B. Török, *Appl. Catal. A* 189 (1999) 217.
- [25] S. Kasztelan, J.B. Moffat, *J. Catal.* 106 (1987) 512.
- [26] K. Brückman, M. Che, *Catal. Lett.* 25 (1994) 225.
- [27] F. Marme, G. Coudurier, J.C. Védrine, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 151.
- [28] Y. Izumi, K. Hisano, T. Hida, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 277.



- [29] P.G. Vásquez, M.N. Blanco, C.V. Cáceres, *Catal. Lett.* 60 (1999) 205.
- [30] L.R. Pizzio, P.G. Vásquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A* 256 (2003) 125.
- [31] N. Nowinska, R. Fiedorov, J. Adamiee, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 749.
- [32] H. Ehwald, W. Fiebig, H.G. Jerschwitz, G. Lischke, B. Parlitz, P. Reich, G. Öhlmann, *Appl. Cata.* 34 (1987) 32.
- [33] K.M. Rao, R. Gobetto, A. Iannibelloe, A. Zecchina, *J. Catal.* 119 (1989) 512.
- [34] M. A. Schwegler, P. Vinke, M. Van der Eijk, H. Van Bekkum, *Appl. Catal. A* 80 (1992) 41.
- [35] M.A. Schwegler, H. Van Bekkum, N.A. Munck, *Appl. Catal.* 74 (1991) 191.
- [36] M.E. Chimienti, L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 7.
- [37] M. S. Strano, H.C. Foley, *Catal. Lett.* 74 (2001) 177.
- [38] P. Dupont, J. C. Védrine, E. Paumard, G. Hexquet, F. Lefebvre, *Appl. Catal. A* 129 (1995) 217.
- [39] L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *J. Colloid Interface Sci.* 190 (1997) 318.
- [40] S.R. Mukai, L. Linm, T. Masuda, K. Hanshimoto, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 799.
- [41] S. R. Mukai, T. Masuda, I. Ogino, K. Hanshimoto, *Appl. Catal. A* 165 (1997) 219.
- [42] B. Sulikowski, J. Haber, A. Kubacka, K. Pamin, Z. Olejniczak, J. Ptasznski, *Catal. Lett.* 39 (1996) 27.
- [43] K. Pamin, A. Kubackam, Z. Olejniczak, J. Haber, B. Sulikowski, *Appl. Catal. A* 194-195 (2000) 137.
- [44] Z. Olejniczak, B. Sulikowski, A. Kubacka, M. Gasior, *Topics Catal.* 11/12 (2000) 391.



- [45] T. Kwon, T. Pinnavaia, *J. Mol. Catal.* 74 (1992) 23.
- [46] Y. Wang, C.H.F. Peden, S. Choi, *Catal. Lett.* 75 (2001) 169.
- [47] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, H. Van Bekkum, *Catal. Lett.* 30 (1995) 241.
- [48] L.C. Passoni, F.J. Luna, M. Wallau, R. Buffon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A* 134 (1998) 229.
- [49] A. Ghanbari-Siahkai, A. Philippou, J. Dwyer, M. W. Anderson, *Appl. Catal. A* 192 (2000) 57.
- [50] P.A. Jalil, M.A. Al-Daous, A. A. Al-Arfaj, A. Al-Amer, J. Beltrami-ni, S.A.I. Barri, *Appl. Catal. A* 207 (2001) 159.
- [51] J. M. Brégeault, J.Y. Piquemal, E. Briot, E. Duprey, F. Launay, L. Salles, M. Vennat, A.P. Legrand, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 409.
- [52] W. Chu, X. Yang, Y. Shan, X. Ye, Y. Wu, *Catal. Lett.* 42 (1996) 201.
- [53] T. Basco, A. Corma, A. Martinez, P. Martinez-Escolano, *J. Catal.* 177 (1998) 306.
- [54] S. Choi, Y. Wang, Z. Nie, J. Liu, C.H.F. Peden, *Catal. Today* 55 (2000) 117.
- [55] P.A.L. Villa, A.F. Taborda, C.M. Correa, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 269.
- [56] C.X. A. da Silva, V.L.C. Gonçalves, C.J.A. Mota, *Green Chem.* 11 (2009) 38.
- [57] A. Jaecker-Voirol, I. Durand, G. Hillion, B. Delfort, X. Montagne, *Oil Gas Sci. Technol.* 63 (2008) 395.
- [58] J. Deutsch, A. Martin, H. Lieske, *J. Catal.* 245 (2007) 428.
- [59] G. Vicente, J.A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, Eric Martín, *Green Chem.* 12 (2010) 889.



- [60] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Appl. Catal. B:Env.* 98 (2010) 94.
- [61] Y. Guo, K. Li, X. Yu, J.H. Clark, *Appl. Catal. B:Env.* 81 (2008) 182.
- [62] L.R. Pizzio, P.G. Vásquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A:Gen.* 256 (2003) 125.
- [63] M. N. Timofeeva, *Appl. Catal. A* 256 (2003) 19.
- [64] W. Zhang, B. Glomski, T.R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1999) 1803.
- [65] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chem.* 10 (2008) 1087.
- [66] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *J. Catal.* 258 (2008) 71.
- [67] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chem.* 10 (2008) 1087.
- [68] H. Liu, N. Xue, L. Peng, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1734.
- [69] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai, *Green Chem.* 8 (2006) 1056.
- [70] Y. Luo, Z. Hou, R. Li, X. Zheng, *Micropor. Mesopor. Mater.* 109 (2008) 585.
- [71] B.R. Jermy, A. Pandurangan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 184.
- [72] B.R. Jermy, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A: Gen.* 295 (2005) 185.



Anexos



Tabela A1 - Resultados experimentais apresentados na Figura 16

Catalisador	Actividade (mol/h.gcat)
PW1-SBA-15	2.19945
PW2-SBA-15	2.701743
PW3-SBA-15	4.940631
PW4-SBA-15	9.788779



Tabela A2 - Resultados experimentais apresentados na Figura 19

Temperatura = 70 °C

Tempo (h)	Conversão (%)
0.05	4.786618
0.216667	23.66253
0.466667	37.84816
0.716667	62.09646
1.466667	82.14596
2.383333	95.77971
3.383333	96.3377

Temperatura = 55 °C

Tempo (h)	Conversão (%)
0.066667	5.202786
0.316667	14.20315
0.566667	25.54471
0.816667	40.62146
1.066667	47.96668
1.816667	69.33258
2.483333	75.66958
3.233333	83.69486
4.233333	92.64319



Temperatura = 40 °C

Tempo (h)	Conversão (%)
0.066667	2.426537
0.316667	7.639609
0.566667	15.77389
0.816667	19.77421
1.066667	25.02382
1.816667	34.51079
2.483333	40.98715
3.233333	52.23126
4.233333	59.34682



Tabela A3 - Resultados experimentais apresentados na Figura 19

Temperatura = 70 °C

Tempo (h)	Massa de Catalisador=0.2
0.05	4.786618
0.216667	23.66253
0.466667	37.84816
0.716667	62.09646
1.466667	82.14596
2.383333	95.77971
3.383333	96.3377

Tempo (h)	Massa de Catalisador = 0.1
0.05	3.179719
0.416667	13.12232
0.666667	23.02223
0.916667	29.54271
1.333333	36.95912
2.083333	49.52419
3.5	63.10137
4.583333	76.96896



Tempo (h)	SBA-15
0.116667	0
0.366667	0
0.616667	0
0.866667	0
1.533333	0
3.533333	0

Tempo (h)	Massa de Catalisador=0.2
0.05	4.786618
0.216667	23.66253
0.466667	37.84816
0.716667	62.09646
1.466667	82.14596
2.383333	95.77971
3.383333	96.3377



Tabela A4 - Resultados experimentais apresentados na Figura 20

Temperatura = 70 °C e Massa de Catalisador = 0.2g

Tempo (h)	Conversão (R=6)
0.05	4.786618
0.216667	23.66253
0.466667	37.84816
0.716667	62.09646
1.466667	82.14596
2.383333	95.77971
3.383333	96.3377

Tempo (h)	Conversão (R=12)
0.05	7.715143
0.55	36.40441
0.8	61.96012
1.216667	77.13197
1.966667	88.86186
2.633333	93.18157
3.383333	95.95626
4.466667	94.21016



Tempo (h)	Conversão (R=3)
0.05	5.665935
0.416667	15.68458
0.666667	22.37319
0.916667	30.6898
1.333333	44.13748
2.083333	62.0234
2.75	69.30292
3.5	71.75975



Tabela A5 - Resultados experimentais apresentados na Figura 21

Utilizações	Actividade (mmol/h.gcat)
1 ^a	0.176198
2 ^a	0.16898
3 ^a	0.16598
4 ^a	0.168598



Tabela A6 - Resultados experimentais apresentados na Figura 22

Tempo (h)	PW4-SBA-15
0.05	4.786618
0.216667	23.66253
0.466667	37.84816
0.716667	62.09646
1.466667	82.14596
2.383333	95.77971
3.383333	96.3377

Teste de Filtração a Quente

Tempo (h)	PW4-SBA-15
0.05	2.857618
0.3	3.257534
0.55	3.488716
0.8	4.145635
1.216667	4.236896
1.966667	5.879686
2.633333	6.875931
3.383333	6.87564
4.466667	7.458764



