

ESTUDOS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM PENEIRAS MOLECULARES Zn-Al-MCM-41

RESUMO

ARINA MIKI KIYAN

arinakiyan@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

MÁRCIO EDUARDO BEREZUK

berezuk@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

OBJETIVO: Realizar ensaios cinéticos da reação de eterificação do glicerol com benzaldeído. **MÉTODOS:** Reações em balões volumétricos, obtendo amostras com tempo definido até 240 minutos de reação, com leitura dos dados em equipamento de cromatografia gasosa. **RESULTADOS:** Foram realizados ensaios cinéticos da reação de eterificação de glicerol com benzaldeído, utilizando peneiras moleculares Zn-Al-MCM-41 como catalisador de reação para a produção de acetais cíclicos variando parâmetros de temperatura e da concentração dos reagentes. O rendimento reacional atingiu valores entre 55-62% com catalisador Zn2050 em temperaturas entre 110 a 120 °C. **CONCLUSÕES:** O catalisador Zn2050 apresentou ser um pouco mais eficiente na formação dos acetais. A seletividade aos acetais cíclicos se manteve constante a partir de 90 minutos de reação com valores de até 75%, indicando favorecimento na formação dos acetais cíclicos até completar 240 minutos de reação.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol; Benzaldeído; Cinética; Al-MCM-41; Zinco

INTRODUÇÃO

A MCM-41 (Mobil Composition Mater) é uma peneira molecular da classe mesoporosa (20-100 Å de tamanho de poros) que tem ganho destaque como um ótimo material para catálise heterogênea, tendo como características poros bem uniformes, alta área superficial e grande capacidade de adsorção. Estas propriedades evidenciam uma variedade de aplicações industriais, no caso ao uso como catalisadores (BECK et al., 1992).

A incorporação de átomos trivalentes (Al, Fe, Ga) e outros metais de transição (Sn, Zn, Ir) nas paredes da MCM-41 cria sítios ácidos de Lewis e permite a preparação de diversos materiais com diferente acidez, o que promove propriedades catalíticas distintas (CORMA et al., 1994; HERAVI et al., 2011). Outros pesquisadores, além de apostarem em suportes de grande capacidade ácida, têm desenvolvido catalisadores com metais de transição, principalmente os que tenham comportamento de acidez de Lewis (Sn, Zn, Al) (WEGENHART et al., 2012).

A acetalização de benzaldeído com o glicerol é capaz de formar acetais cíclicos como [1,3]fenil-dioxan-5-ol ou [1,3]fenil-dioxalan-4-metanol (6 ou 5 átomos em anéis) que são vistos como importantes intermediários de reação da plataforma “green” para a produção de dihidroxiacetona e 1,2-propanodiol, também utilizados como aditivos de combustíveis de grande valor comercial (MOTA et al., 2009; DEUSTECH et al, 2007).

Neste trabalho, verificou-se o uso dos catalisadores de zinco em peneiras moleculares Al-MCM-41, contendo diferentes relações alumínio/silício, com ensaios cinéticos da eterificação do glicerol com benzaldeído para a obtenção de acetais cíclicos importantes para a indústria da transformação do glicerol.

METODOLOGIA

Materiais: foram utilizados os reagentes glicerol (99%, Synth), benzaldeído PA (Vetec), metanol PA (Dinâmica), monoetilenoglicol PA (Vetec), vidrarias diversas, agitadores magnéticos com aquecimento.

Catalisadores Zn-Al-MCM-41: Foram utilizados dois diferentes catalisadores nas reações químicas: Zn2010 e Zn2050 contendo 20% em massa de zinco com, respectivamente, uma relação Al/Si 1/10 e 1/50 no material suporte.

Condições Reacionais: os ensaios cinéticos se deram em balões volumétricos de 100 ml cada, sem o uso de solventes orgânicos. Utilizaram-se placas de aquecimento com sistema de agitação magnética. Foram coletadas 10 amostras por corrida até o tempo de reação em 240 minutos, variando a temperatura e as concentrações dos reagentes. Uma alíquota de 2 ml de cada amostra foi retirada e imediatamente analisadas por cromatografia gasosa.

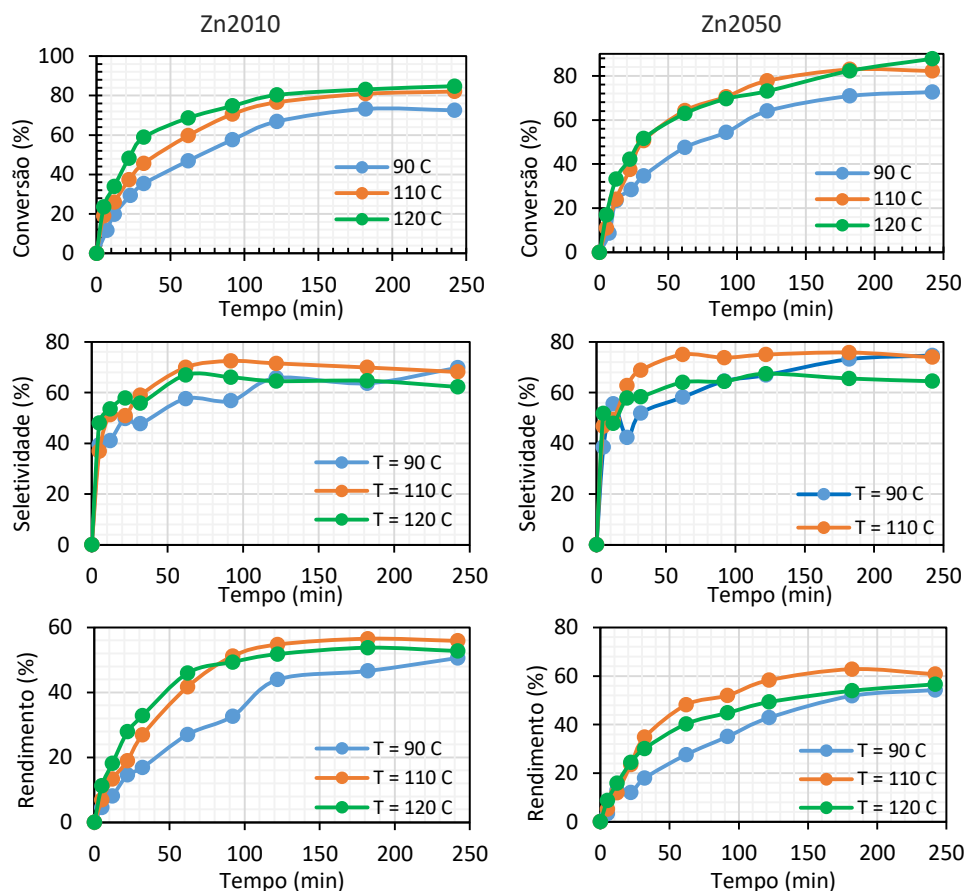
Instrumentação: a análise dos compostos foi realizada por CG-MS da marca Shimadzu QP-2010 Ultra, com a coluna Rtx-Wax (Restek) de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. A temperatura de injeção adotada foi 250 °C, variando a temperatura do forno de 40 °C até 200 °C. Monoetilenoglicol foi utilizado como padrão interno com diluição em metanol, para a quantificação dos elementos de reação.

RESULTADOS

De acordo com a análise cromatográfica foi possível identificar os seguintes produtos de reação: álcool benzílico, ácido benzoico, metil 3-hidróxi-3-fenilpropanoato, além dos acetais cíclicos desejados, 2-fenil-1,3-dioxolane, *trans*-2-fenil-1,3-dioxan-5-ol e *cis*-2-fenil-1,3-dioxan-5-ol.

A Figura 1 apresenta os resultados reacionais para os catalisadores Zn2010 e Zn2050 utilizados nas reações contendo quantidades estequiométricas igual (1:1) entre os reagentes glicerol e benzaldeído.

Figura 1 –Gráficos de Conversão, Seletividade e Rendimento reacional para os catalisadores em reação com estequiometria (1:1).



Fonte: Autoria própria (2017).

Observa-se que ambos os catalisadores apresentaram comportamentos semelhantes no que tange à conversão, seletividade e rendimento reacional final, onde foi possível obter entre 55-62% de rendimento aos acetais cíclicos desejados, no entanto o catalisador Zn2050 mostrou-se um pouco mais ativo.

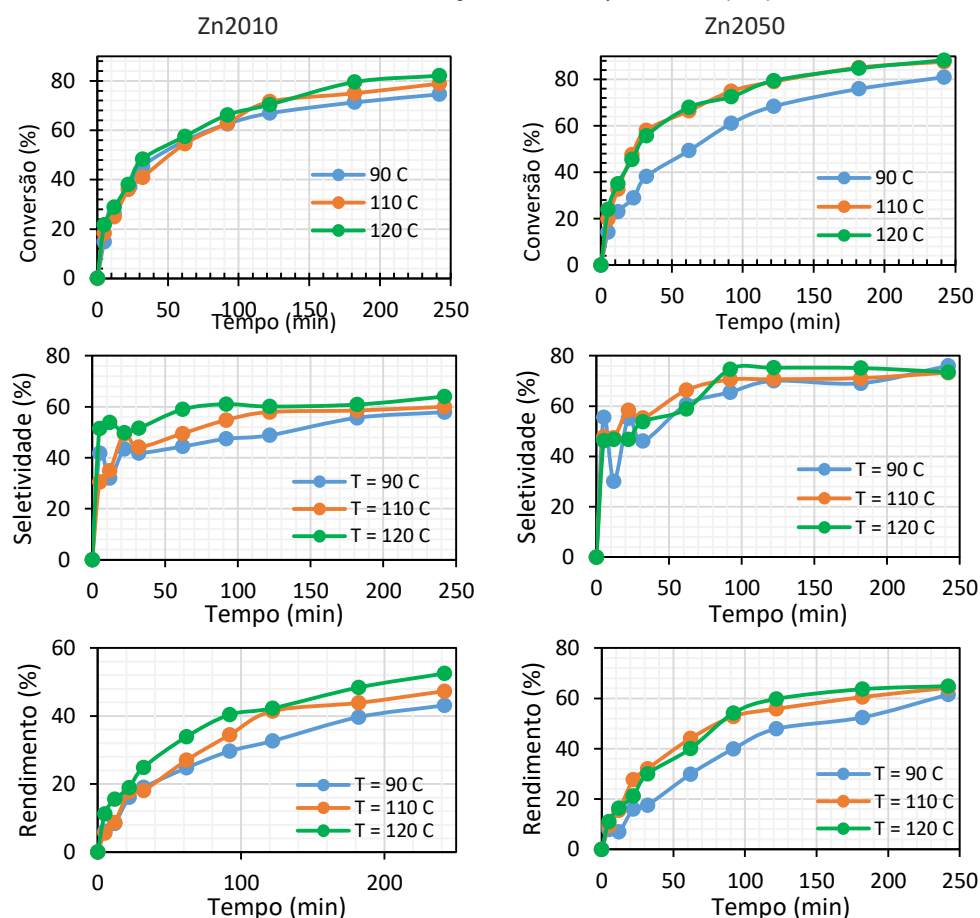
A seletividade aos acetais cíclicos foi menor quando a reação se iniciou e aumentou até se estabilizar a partir de 90 minutos de reação. Observa-se que inicialmente ocorreu a formação de ácido benzoico e álcool benzílico e depois formaram-se os compostos derivados do glicerol, entre eles os acetais cíclicos.

A Figura 2 apresenta os resultados considerando uma situação de excesso de benzaldeído na mistura reacional, em uma razão (1:2). Neste caso, pode-se observar que o aumento da concentração de benzaldeído na mistura forçou um

aumento na conversão do glicerol na ordem de 85-90%, no entanto, a seletividade aos acetais cíclicos caiu para uma faixa entre 70-75%, faixa levemente inferior ao observado pela Figura 1. Tal comportamento resultou em um rendimento reacional semelhante ao primeiro caso, na ordem entre 55-62%, não mostrando ser compensador a maior quantidade de benzaldeído utilizado.

Em todas as reações, verificou-se que a seletividade aos acetais cíclicos foi maior quando o meio reacional esteve em 110 °C, o que fez resultar em melhor rendimento final de reação. Esta mesma seletividade se manteve constante a partir de 90 minutos de reação, comportamento análogo aos dados da Figura 1.

Figura 2 –Gráficos de Conversão, Seletividade e Rendimento reacional para os catalisadores em reação com estequiometria (1:2).



Fonte: Autoria própria (2017).

CONCLUSÕES

Foram realizados ensaios cinéticos da reação de eterificação do glicerol com benzaldeído com o objetivo de formar acetais cíclicos de valor comercial. Observou-se que as condições de uso do catalisador Zn2050, em temperatura de 110-120 °C numa razão (1:1) entre os reagentes apresentaram os maiores valores de conversão, seletividade e rendimento de reação. A seletividade aos acetais cíclicos tende a se manter constante a partir de 90 minutos de reação, desfavorecendo a formação de ácido benzoico e álcool benzílico para favorecer a formação de acetais cíclicos e não-cíclicos.

KINETIC STUDIES OF GLYCEROL ETHERIFICATION REACTION WITH Zn-Al- MCM-41 MOLECULAR SIEVES

ABSTRACT

OBJECTIVE: To perform kinetic experiment of the glycerol etherification reaction with benzaldehyde. **METHODS:** Reactions in volumetric flasks, obtaining samples with defined time up to 240 minutes of reaction, with data reading in gas chromatographic equipment. **RESULTS:** Kinetic experiments of the glycerol etherification reaction with benzaldehyde were carried out using Zn-Al-MCM-41 molecular sieves as reaction catalysts for the production of cyclic acetals varying temperature and reagent concentration parameters. The reaction yield reached values between 55-62% with Zn2050 catalyst at temperatures between 110 to 120 ° C. **CONCLUSIONS:** The Zn2050 catalyst was slightly more efficient in the formation of acetals. The selectivity to the cyclic acetals remained constant from 90 minutes of reaction with values of up to 75%, indicating favor in the formation of the cyclic acetals to complete 240 minutes of reaction.

KEYWORDS: Glycerol; Benzaldehyde; Kinetics; Al-MCM-41; Zinc.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR-AP, ao DEQ/UEM, à FACENS.

REFERÊNCIAS

BECK, J.S., VARTULLI, J.C., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C.T., SCHMITT, K.D., CHU, C.T.W., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W. a new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114 (27), p. 10834-10843, 1992. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00053a020?journalCode=jacsat&quickLinkVolume=114&quickLinkPage=10834&selectedTab=citation&volume=114>>.

Acesso em: 24 ago. 2017.

CORMA, A., FORNES, V., NAVARRO, M. T., PEREZPARIENTE, J. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 569-574, 1994. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951784712437>>.

Acessado em 24 ago. 2017.

DEUSTCH, J.; MARTIN, A; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, p. 428-435, 2007. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951706003939>>.

Acessado em 24 ago. 2017.

HERAVI, M.M., HOSSEINI, M., OSKOOIE, H.A., BAGHERNEJAD, B., Fe/Al-MCM-41: An efficient and reusable catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives. **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 55 (2), p. 235-239, 2011. Disponível em:

<http://journal.kcsnet.or.kr/main/j_search/j_abstract_view.htm?code=K110213&cpage=1&qpage=j_search&spage=j_search&journal=K&vol=&no=&page=&year1=&year2=&view=10&qpage=j_search&abstract=>. Acessado em 24 ago. 2017.

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, nº 3, p. 639-648, 2009. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422009000300008&lng=pt&nrm=iso>. Acessado em 24 ago. 2017.

WEGENHART, B. J.; LIU, S.; THOM, M.; STANLEY, D.; ABU-OMAR, M. M. Solvent-free methods for making acetals derived from glycerol and furfural and their use as a biodiesel fuel component. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 2524-2530, 2012. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs300562e?journalCode=accacs&quickLinkVolume=2&quickLinkPage=2524&selectedTab=citation&volume=2>>. Acessado em 24 ago. 2017.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

KIYAN, A. M.; BEREZUK, M. E. Título do trabalho: ESTUDOS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM PENEIRAS MOLECULARES Zn-Al-MCM-41. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

ARINA MIKI KIYAN

Rua Denhei Kanashiro, 85, Jardim Paraíso, Apucarana, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

