

Acetalização do glicerol com ácido propiônico em Fe/Co-Al-MCM-41

Glycerol acetalization with propionic acid in Fe/Co-Al-MCM-41

RESUMO

Fabio Ribeiro Tentor
Fabiotentor94@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

Diego Boreli Dias
Diego_lp18@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

Mateus Rosolen Gomes
Mateus.rosolen.gomes@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

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

Neste trabalho investigou-se a reação de acetalização do glicerol com ácido propiônico utilizando catalisadores de ferro e cobalto em Al-MCM-41. Os resultados obtidos mostram a formação de glicerol monopropionato como produto principal de reação com rendimento de até 64%, nas condições investigadas. O catalisador misto entre os óxidos de ferro e de cobalto mostraram ser mais ativos na conversão do glicerol atingindo até 79% de conversão de glicerol.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol. Acetalização. Catálise.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

This work investigated an acetylation reaction of glycerol with propionant acid using iron and cobalt catalysts in Al-MCM-41. Research results show that glycerol monopropionate formation as the main reaction product yields up to 64% under the investigated conditions. The mixed catalyst between iron and cobalt oxides are most active in glycerol conversion up to 79% glycerol conversion.

KEYWORDS: Glycerol. Acetalization. Catalysis.

INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis tem sido responsável pelos danos ambientais dentre os quais o aquecimento global se apresenta como um dos mais conhecidos, ocasionando a alteração do clima em todo o planeta e como consequências alterando também todo o dinamismo da fauna e flora do planeta. A sociedade moderna busca encontrar alternativas tecnológicas para minimizar os efeitos do aquecimento global por meio de matérias-primas renováveis para a produção de combustíveis alternativos aos hidrocarbonetos derivados do petróleo, como por exemplo, o uso de biodiesel. A produção de biocombustível em larga escala possui subprodutos de menor valor agregado, como o glicerol. O uso da glicerina tem se tornado um problema, pois a cada 9 kg de biodiesel produzido forma-se também 1 kg de glicerina bruta produzida industrialmente (Zheng et al., 2008).

O glicerol, também conhecido como glicerina, tem uma ampla aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos, fumo e como aditivos automotivos. A glicerina atualmente apresenta transformações químicas limitadas. Segundo Mota e seus colaboradores (2009), a glicerina tem sido utilizada principalmente na produção de explosivos como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas.

Após a criação de uma legislação que obriga o petrodiesel a ter uma percentagem de 3% de biodiesel (B3), em 2008, a produção de glicerina aumentou significativamente na ordem de 100 mil toneladas por ano. Segundo a ABIQUIM (2005) o consumo nacional de glicerina não ultrapassa 30 mil toneladas ano. Como a nova mistura de 10% de biodiesel ao petrodiesel, no Brasil, a oferta de glicerina aumenta ainda mais. Com o excedente na produção de glicerol é necessário agregar valor econômico a sua produção.

As reações de eterificação do glicerol com os ácidos propiônicos, também denominada de acetalização, formam éteres do glicerol que aumentam as propriedades de queima da gasolina, podem melhorar a viscosidade da mistura, atuar como agentes anti-congelantes e anti-oxidantes, portanto podem ser considerados importantes aditivos aos combustíveis automotores. Os acetais do glicerol também auxiliam em melhorias para misturas com biodiesel (Garcia et al., 2008).

Pesquisas realizadas indicam que catalizadores ácidos favorecem as reações de eterificação do glicerol e a catálise heterogênea tem sido utilizada para diminuir as etapas de separação possibilitando a reutilização/regeneração dos catalizadores (Gu et al., 2008). A peneira molecular MCM-41, (*Mobil Composition Mater*), pertence à classe de materiais mesoporosos, com tamanho de poros situados entre 20 a 100 Å, e tem ganhado destaque na indústria química como material para catálise heterogênea, tendo como características importantes os poros uniformes, grande área específica e alta capacidade de adsorção. Estas propriedades mostram uma variedade de aplicações, principalmente quando se procura por estabilidade térmica e mecânica em catalisadores industriais (Beck et al., 1992; Cai et al., 1999).

A incorporação de metais de transição como o Sn, Zn, Co e Ir, além de, átomos trivalentes como Al, Fe e Ga 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 e Oprescu et al., 2013). A capacidade ácida das peneiras moleculares do tipo MCM-41 oferece ótimas condições para incorporar outros metais utilizando várias técnicas de inserção como impregnação, troca iônica, precipitação, deposição a vapor, tornando a estrutura bastante versátil; isso ocorre devido às características cristalinas da MCM-41 (Mota et al., 2009).

O presente trabalho visa preparar catalisadores de Fe e Co pelo método de impregnação incipiente com uma peneira molecular Al-MCM-41 e utilizá-la como catalisadores heterogêneos em reações de acetalização do glicerol com ácido propiônico com o intuito de valorizar este importante produto da cadeia produtiva do biodiesel e transformá-lo em novos insumos químicos, agregando valor e dando uma melhor destinação do glicerol como insumo químico valioso.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Foram utilizados os reagentes químicos Glicerol Bidestilado (99%, Synth), Ácido Propiônico PA (Vetec), Metanol PA (Dinâmica), Monoetilenoglicol PA (Vetec), agitadores magnéticos com aquecimento, barra magnética (peixinho), frascos de vidro hermeticamente fechados, bomba de vácuo, kitasato, funil de buchner e suporte. Todos os reagentes possuem padrão analítico de pureza. Vidrarias, frascos de vidro e instrumentação laboratorial foram utilizados.

CATALISADORES

Foram utilizados catalisadores de ferro e cobalto em peneiras moleculares Al-MCM-41. Estes materiais foram utilizados na reação de acetalização do glicerol com ácido propiônico. Seis catalisadores diferentes foram utilizados nas reações químicas: Fe-10, Co-10 e FeCo-10 com uma relação Al/Si 1/10 no material suporte, e concentrações de 10% de metal, Fe-50, Co-50 e FeCo-50 contendo as mesmas concentrações mássicas de ferro e cobalto que os anteriores, no entanto utilizando uma relação Al/Si 1/50 no material suporte.

CONDIÇÕES REACIONAIS

As reações de acetalização do glicerol com ácido propiônico foi realizada em frascos de vidro hermeticamente fechados de 100 mL cada, sem o uso de outros solventes orgânicos. Para manter o aquecimento térmico utilizaram-se placas de aquecimento dotadas com sistema de agitação magnética. Fixou-se a massa de catalisador em 50 mg por reação e a concentração dos reagentes (G/AP em 1:5; 25 e 125 mmol cada reagente) e temperatura em 110 °C. Variou-se o tempo de reação em 2 e 4 horas. Após o término das reações, filtrou-se uma alíquota do material em papel de filtro, coletando em frascos de 2 mL, guardando-os em um freezer

para posteriormente realizar-se, a leitura dentro de um período de 24 horas. Os ensaios foram feitos em duplicata para melhor acerto dos dados.

INSTRUMENTAÇÃO

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

CÁLCULOS

Cálculos. Os cálculos de conversão do glicerol, a seletividade aos produtos desejados e o rendimento final de reação são definidos pelas Equações 1 a 3 (MISSEN et al., 1999).

$$\text{Conversão (\%)} = 100 * \frac{(\text{mols reagente inicial} - \text{mols reagente final})}{\text{mols reagente inicial}} \quad (1)$$

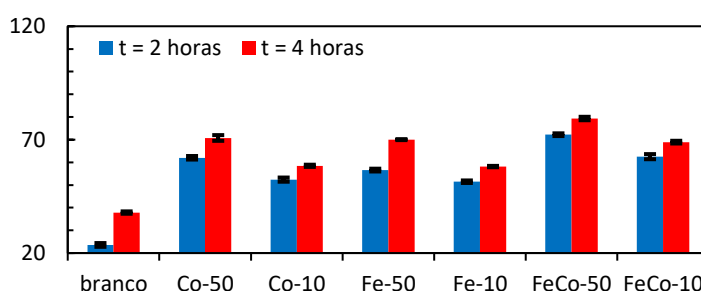
$$\text{Seletividade (\%)} = 100 * \frac{\text{mols produto desejado}}{\sum \text{mols todos os produtos}} \quad (2)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Conversão (\%)} * \text{Seletividade (\%)}}{100} \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os valores de conversão do glicerol nas reações de acetilização utilizando os catalisadores de ferro e cobalto.

Figura 1 – Conversão do glicerol (%) variando o tempo de reação.

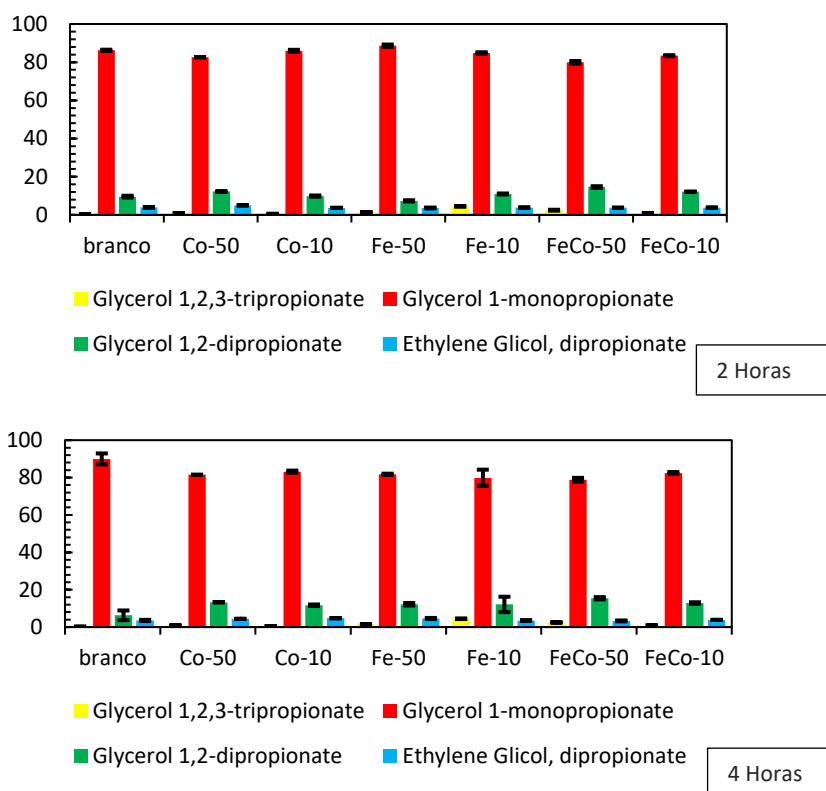


Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o uso de todos os catalisadores foi efetivo na conversão do glicerol com ácido propiônico com valores que variaram de 52 a 79%. Reações sem uso de catalisadores alcançaram até 37%. O aumento do tempo de reação para 4 horas foi responsável por impulsionar entre 6 a 14 pontos percentuais a conversão se comparada com os dados de 2 horas de reação. Ressalta-se que os catalisadores mistos contendo ferro e cobalto apresentaram os maiores valores de conversão o que indica que a interação entre os óxidos de ferro e de cobalto é benéfico para uma maior conversão do glicerol.

A Figura 2 apresenta a seletividade da reação para os tempos estudados. Pode-se verificar que o produto majoritário é o glicerol monopropionato e, à medida que os valores de conversão aumentam, aumentam a formação de glicerol dipropionato.

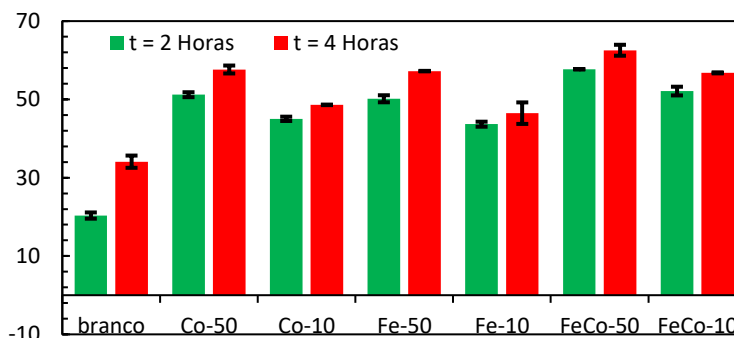
Figura 2 – Seletividade da reação de acetalização do glicerol com ácido propiônico em 2 e 4 horas de reação.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 3 apresenta o rendimento de reação para o glicerol monopropionato como produto principal de reação. Observa-se que o catalisador FeCo-50 atingiu 64% de produção.

Figura 3 – Seletividade da reação de acetalização do glicerol com ácido propiônico em 2 e 4 horas de reação.



Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÃO

Foram realizadas reações de acetalação do glicerol com ácido propiônico utilizando catalisadores de ferro e cobalto em Al-MCM-41. Nas condições reacionais investigadas destacam-se os catalisadores mistos entre ferro e cobalto que demonstraram ser mais ativos que os demais e alcançaram até 79% de conversão de glicerol. O glicerol monopropionato foi o principal produto de reação e o rendimento final de reação na produção deste composto alcançou 64%.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR, Fundação Araucária, à FACENS, ao COMCAP-UEM.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. Anuário 2005.

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, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114 (27), p. 10834-10843, 1992.

CAI, Q., LIN, W. Y., XIAO, F. S., PNG, W. Q., CHEN, X. H., ZOU, B. S., The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration, *Microp. Mesop. Mater.*, v. 32, p. 1-15, 1999.

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

GARCÍA, E.; LACA, M.; PÉREZ, E.; GARRIDO, A.; PEINADO, J. New class of acetal derived from glycerol as a biodiesel fuel component, *Ener. Fuels*, v. 22, p. 4274–4280, 2008.

GU, Y.; AZZOURI, a.; POUILLOUX, Y.; JÉRÔME, F.; BARRAULT, J. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals, *Green Chem.*, v.10, p. 164-167, 2008.

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, *J. Kor. Chem. Soc.*, v. 55 (2), p. 235-239, 2011.

MISSEN, R. W.; MINS, C. A.; SAVILLE, B. A. Introduction to chemical reaction engineering and kinetics. Nova York: John Wiley & Sons, 1999.

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, *Quim.Nova*, v. 32, nº 3, p. 639-648, 2009.

OPRESCU, E.-E.; STEPAN, E.; DRAGOMIR, R. E.; RADU, A.; ROSCA, P. Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel, *Fuel Process. Technol.*, v. 110, p. 214– 217, 2013.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock, *Chem. Rev.*, v. 108, p. 5253-5277, 2008.