



Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia



Departamento de Química

Preparação de dicloropropanol a partir do glicerol com catalisadores heterogéneos

Por

Carolina Baião Latas

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador

Prof. Doutor Joaquim Vital (FCT/UNL)

Lisboa
Dezembro de 2009

Agradecimentos

A realização desta tese de dissertação foi possível devido ao apoio, carinho e compreensão que tive por parte dos meus pais e da minha irmã.

Agradeço também todo o tempo, atenção e ajuda que o Professor Doutor Joaquim Vital dispensou durante estes meses de trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor José Eduardo Castanheiro por ter dispensado um pouco do seu catalisador para o meu trabalho e também pela ajuda que me deu no laboratório.

Por toda a preocupação e carinho demonstrado, quero agradecer à Professora Doutora Ana Maria Ramos e à Professora Doutora Isabel Maria Fonseca.

Não poderia deixar de agradecer à D. Joaquina Lopes, à D. Maria da Palma Afonso e à D. Maria José Carapinha que sempre estiveram disponíveis e dispostas a ajudar.

Agradeço a todos os que me acompanharam ao longo destes anos e continuam a estar comigo, por todo o apoio que me deram, amizade e paciência.

Resumo

O presente estudo tem como objectivo estudar catalisadores heterogéneos para a reacção de produção de dicloropropanol a partir do glicerol, utilizando como agente de cloração ácido clorídrico. Até agora, os estudos revelam que o ácido acético (como catalisador homogéneo) e heteropoliácidos (como catalisadores heterogéneos) são compostos que aceleram a velocidade da reacção. Porém, estes últimos compostos dissolvem-se facilmente em solventes polares, o que torna difícil a sua separação de reagentes e produtos.

Neste trabalho apresenta-se o estudo da acção catalítica dos heteropoliácidos tungstofosfórico, molibdofosfórico, tungstosilícico e molibdosilícico ocluidos em sílica ou suportados em carvão activado, previamente oxidado por tratamento com ácido nítrico. Estudou-se também o efeito catalítico do suporte de carvão activado. O teor em heteropoliácidos nos materiais catalíticos foi determinado por ICP. Os diferentes materiais foram ainda caracterizados texturalmente a partir das isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto a 77K. Os suportes de carvão activado foram ainda caracterizados por dessorção a temperatura programada.

Os materiais estudados apresentam, para esta reacção, actividades catalíticas muito baixas, quando comparados com o catalisador homogéneo, ácido acético. Por isso, na expectativa de existirem efeitos sinérgicos realizou-se também o estudo da catálise mista deste último, com os catalisadores preparados. Verificou-se contudo existirem fortes efeitos de inibição nestas condições reaccionais.

Abstract

The current work aims at studying heterogeneous catalysts for the production reaction of dichloropropanol from glycerol, using hydrochloric acid as a chlorination agent. So far, studies reveal that acetic acid (as a homogeneous catalyst) and heteropolyacids (as heterogeneous catalysts) are compounds that accelerate the speed of the reaction.

In this work the study of the catalytic action of the heteropolyacids tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid, tungstosilicic acid and molybdosilicic acid, occluded in silica or supported in activated carbon, previously oxidized by a treatment with nitric acid, is presented. The catalytic effect of the activated carbon support was also studied. The content of heteropolyacid in the catalytic materials was determined by ICP. The different materials were texturally characterized by using data from the nitrogen adsorption/desorption isothermals at 77K. The activated carbon supports were also characterized by temperature programmed desorption .

The studied materials show, for this reaction, extremely low catalytic activities, when compared to the homogeneous catalyst, acetic acid. Therefore, anticipating sinergetic effects the study of the mixed catalysis of the latest was done with the prepared catalysts. It was verified, however, that there were strong inhibition effects in these reaction conditions

Lista de símbolos e abreviaturas

Al_2O_3	Óxido de alumínio
a_m	Área ocupada por uma molécula de adsorvido
B.E.T.	Brunauer, Emmett e Teller
C3	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 3 horas
C3.HPA	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 3 horas impregnado com PW com extracção em soxhlet
C3.HPA(2)	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 3 horas impregnado com PW sem extracção em soxhlet
C6	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 6 horas
C6.HPA	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 6 horas impregnado com PW com extracção em soxhlet
C6.HPA(2)	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 6 horas impregnado com PW sem extracção em soxhlet
C9	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 9 horas
C9.HPA	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 9 horas impregnado com PW com extracção em soxhlet
C9.HPA(2)	Carvão activado oxidado com ácido nítrico por 9 horas impregnado com PW sem extracção em soxhlet
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
DCP	Dicloropropanol
E_1	Calor de dessorção
E_L	Calor de condensação
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
HAC	Ácido acético
HPA	Heteropoliácido
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
MCP	Cloropropanodiol
N_A	Número de Avogadro
n_m^a	Capacidade da monocamada
P/P_0	Pressão relativa

PW	Ácido tungstofosfórico
S_{BET}	Área específica do sólido
Si.PW	Ácido tungstofosfórico ocluído em sílica
Si.PMo	Ácido molibdofosfórico ocluído em sílica
Si.SiW	Ácido tungstosilícico ocluído em sílica
Si.SiMo	Ácido molibdosilícico ocluído em sílica
SiO_2	Sílica
TiO_2	Titânia
TOF	Turnover frequency
TPD	Temperature programmed desorption

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Catalisadores e catálise	1
1.2	Técnicas de caracterização dos catalisadores.....	4
1.2.1	Isotérmicas de adsorção.....	4
1.2.2	Determinação da acidez	6
1.2.3	Teor de heteropoliácidos nos materiais catalíticos	9
1.3	Descrição dos catalisadores utilizados.....	10
1.3.1	Carvão Activado	10
1.3.2	Heteropoliácidos	11
1.3.3	Heteropoliácidos suportados em carvão activado	12
1.3.4	Heteropoliácidos ocluídos em sílica.....	13
1.4	Reacção	14
2	Materiais e métodos	17
2.1	Reagentes.....	17
2.2	Preparação e caracterização dos catalisadores.....	18
2.2.1	Heteropoliácidos ocluídos em sílica.....	18
2.2.2	Carvão activado.....	18
2.2.3	Heteropoliácidos suportados em carvão activado	19
2.3	Reacção	21
2.3.1	Reacção com ácido acético.....	21
2.3.2	Reacção com catalisadores sólidos.....	21
2.3.3	Reacção de catálise mista.....	22
3	Resultados e discussão	24
3.1	Caracterização dos catalisadores	24
3.1.1	Caracterização textural.....	24

3.1.2	Curvas de TPD	25
3.1.3	ICP.....	31
3.2	Estudo da reacção	33
3.2.1	Catálise heterogénea.....	33
3.2.2	Catálise mista	37
4	Conclusão.....	42
5	Bibliografia	45
6	Anexos.....	XLVII
6.1	Anexo I.....	XLVII
6.2	Anexo II.....	L

Índice de Figuras

Figura 1.1	Tipos de catalisadores [1]	1
Figura 1.2	Representação esquemática de uma reacção catalítica heterogénea sob um catalisador poroso [5]	2
Figura 1.3	Classificação das isotérmicas de adsorção gasosa [6]	4
Figura 1.4	Espectro de TPD de carvão contendo na superfície grupos funcionais oxigenados [8].....	8
Figura 1.5	Representação esquemática do funcionamento de um sistema ICP-OES [10].....	9
Figura 1.6	Funcionalidades ácidas e básicas na superfície do carvão associadas ao oxigénio [13]	11
Figura 1.7	Estrutura de Keggin XM ₁₂ O ₄₀ [10].....	11
Figura 1.8	Mecanismo de produção de dicloropropanol a partir do glicerol [20]	15

Figura 1.9 Produção de epíclorohidrina [14].....	16
Figura 2.1 Montagem para a preparação dos carvões.....	19
Figura 2.2 Lavagem em soxhlet	20
Figura 2.3 Montagem utilizada para as reacções.....	22
Figura 2.4 Esquema da reacção de esterificação do glicerol	23
Figura 2.5 Programa de temperatura do cromatógrafo	23
Figura 3.1 Grupos funcionais na superfície do carvão e a sua decomposição por TPD [23].....	26
Figura 3.2 Perfil de TPD do CO ₂ da amostra C3 desconvolução das curvas... 27	27
Figura 3.3 Perfil de TPD do CO da amostra C3 e desconvolução das curvas . 28	28
Figura 3.4 Perfil de TPD do CO ₂ da amostra C6 e desconvolução das curvas 28	28
Figura 3.5 Perfil de TPD do CO da amostra C6 e desconvolução das curvas . 29	29
Figura 3.6 Perfil de TPD do CO ₂ da amostra C9 e desconvolução das curvas 29	29
Figura 3.7 Perfil de TPD do CO da amostra C9 e desconvolução das curvas . 30	30
Figura 3.8 Quantidade de grupos funcionais que contêm oxigénio nos carvões	30
Figura 3.9 Concentração de glicerol, dicloropropanol e cloropropanodiol ao longo do tempo.....	33
Figura 3.10 Comparação da actividade catalítica dos catalisadores sólidos com o ácido acético	34
Figura 3.11 Comparação entre os catalisadores heterogéneos e o ácido acético em termos de centros activos.....	36
Figura 3.12 Concentração de glicerol ao longo do tempo na catálise mista	37

Figura 3.13 Comparação de actividades em catálise homogénea (HCA) e mista (HCA.Cx ou HCA.Cx.HPA).....	38
Figura 3.14 Comparação dos catalisadores estudados nos efeitos sinérgico com o ácido acético em termos de centros activos	40
Figura 6.1 Isotérmica de adsorção da amostra C3.....	XLVII
Figura 6.2 Isotérmica de adsorção da amostra C6.....	XLVII
Figura 6.3 Isotérmica de adsorção da amostra C9.....	XLVIII
Figura 6.4 Isotérmica de adsorção da amostra C3.HPA(2).....	XLVIII
Figura 6.5 Isotérmica de adsorção da amostra C6.HPA(2).....	XLIX
Figura 6.6 Isotérmica de adsorção da amostra C9.HPA(2).....	XLIX
Figura 6.7 Concentração de glicerol em função do tempo com o catalisador C6	L
Figura 6.8 Concentração de glicerol em função do tempo com o catalisador C9	L
Figura 6.9 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C3.HPA(2).....	LI
Figura 6.10 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C9.HPA(2).....	LI
Figura 6.11 Concentração de glicerol ao longo do tempo para o catalisador C3.HPA	LI
Figura 6.12 Concentração de glicerol ao longo do tempo para o catalisador C6.HPA	LII
Figura 6.13 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C9.HPA	LII

Figura 6.14 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador Si.PW	LII
Figura 6.15 Concentração de glicerol ao longo do tempo para o ensaio em branco	LIII
Figura 6.16 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C3	LIII
Figura 6.17 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C6.HPA(2)	LIII

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Características dos reagentes utilizados	17
Tabela 2.2 Quantidade de catalisador usada para análise de ICP	21
Tabela 3.1 Valores obtidos pelas isotérmicas de adsorção	24
Tabela 3.2 Quantidade de grupos funcionais que contêm oxigénio nos carvões C3-C9	31
Tabela 3.3 Teor de HPA no carvão, onde o índice (2) corresponde aos catalisadores que não foram extraídos	32
Tabela 3.4 Número total de moles de centros activos nos catalisadores estudados	37
Tabela 3.5 Número de moles de centros activos nos ensaios de catálise mista em comparação com o ácido acético	40

1 Introdução

1.1 Catalisadores e catálise

A utilização de catalisadores nas reacções químicas tem como objectivo aumentar significativamente a velocidade da reacção, tornando assim mais rápida a obtenção do produto desejado. Os catalisadores são substâncias que não se alteram durante a reacção [1].

Os catalisadores diminuem a energia de activação necessária à reacção, facilitando a sua ocorrência [2].

Existem diferentes tipos de catalisadores, heterogéneos, homogéneos e biológicos, como ilustrado na figura 1.1 [1].

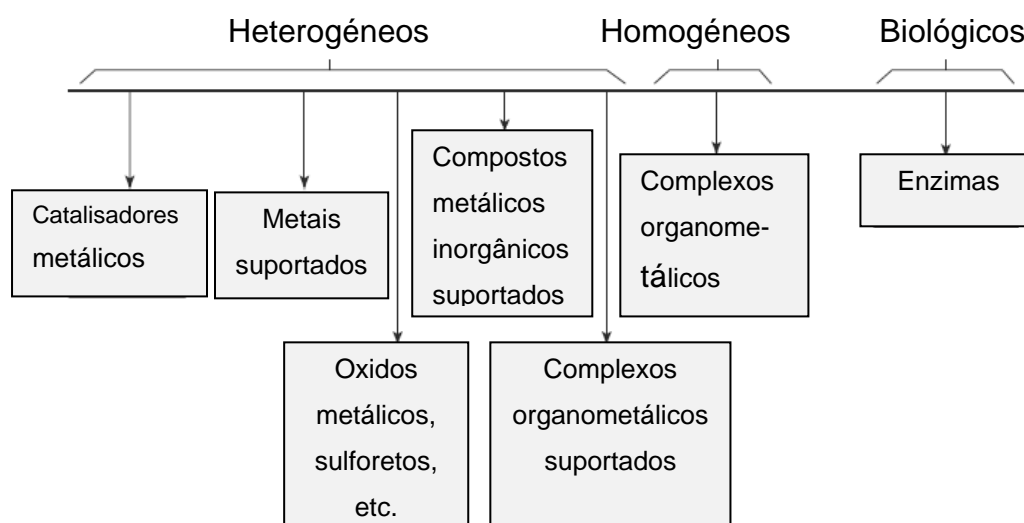


Figura 1.1 Tipos de catalisadores [1]

Os catalisadores heterogéneos têm a vantagem de poderem ser facilmente separados da mistura reaccional e reutilizados, evitando assim a contaminação do meio ambiente com, nomeadamente, metais pesados. Podem ser classificados em dois grandes grupos [3];

- ➔ Catalisadores mássicos: constituídos exclusivamente por substâncias activas

Introdução

→ Catalisadores suportados: em que as espécies activas estão dispersas sobre um material de suporte.

É fundamental fazer a caracterização físico-química dos catalisadores heterogéneos para que se torne possível explicar e prever algumas das principais propriedades: a actividade catalítica, a selectividade para o produto desejado e a estabilidade.

A catálise é, essencialmente, um fenómeno de superfície, sendo por isso importante o conhecimento da área específica do catalisador e também o tamanho médio dos poros e a sua distribuição de tamanhos [3].

No presente estudo foi utilizada a catálise heterogénea. A catálise heterogénea envolve uma interacção entre um sólido e as moléculas de reagente em fase líquida, ocorrendo essa interacção, na interface entra as duas fases. Portanto, para que a utilização do catalisador seja eficiente é necessário que área de superfície do catalisador por unidade de massa seja a maior possível [4].

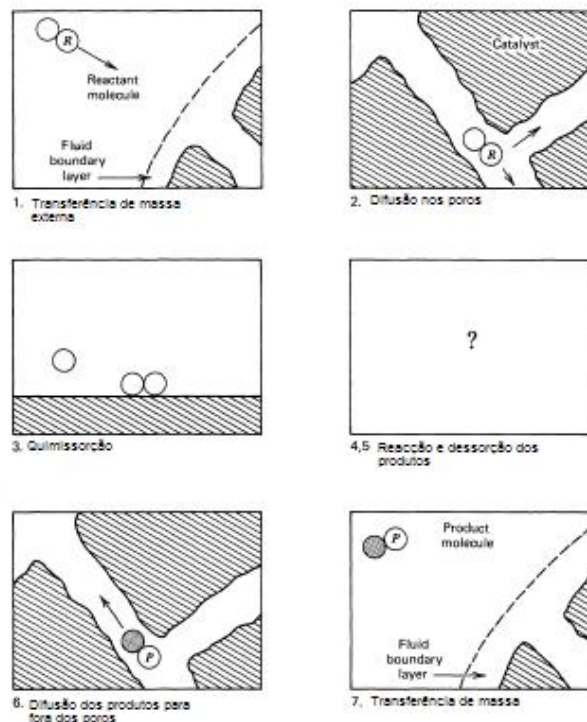


Figura 1.2 Representação esquemática de uma reacção catalítica heterogénea sob um catalisador poroso [5]

Na figura 1.2 pode-se observar uma representação esquemática dos passos que ocorrem num processo de catálise heterogénea com catalisadores porosos [5] :

- Difusão do(s) reagente(s) para as partículas de catalisador e no sistema poroso destas para o centro activo do catalisador
- Adsorção do(s) reagente(s)
- Reacção química no centro activo do catalisador
- Dessorção do(s) produto (s)
- Difusão do(s) produto(s) para fora do sistema poroso das partículas de catalisador

1.2 Técnicas de caracterização dos catalisadores

1.2.1 Isotérmicas de adsorção

Para a determinação experimental de isotérmicas de adsorção é necessário desgaseificar o sólido por aquecimento com evacuação. Podem-se utilizar métodos estáticos ou métodos dinâmicos [3].

Nos métodos estáticos admitem-se quantidades sucessivas da substância a adsorver num volume previamente evacuado, onde se encontra a amostra do catalisador, e determina-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor da pressão [3].

As isotérmicas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos característicos, como mostrado na figura seguinte:

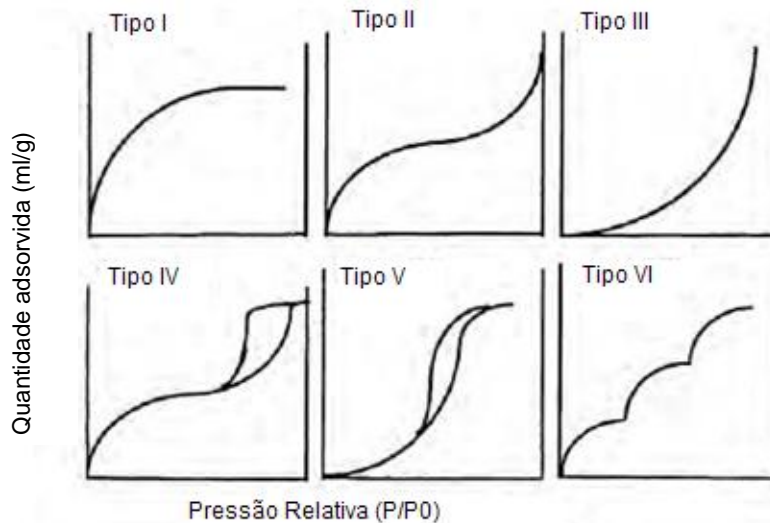


Figura 1.3 Classificação das isotérmicas de adsorção gasosa [6]

As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a pressões relativamente baixas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos e com áreas geométricas desprezáveis. A altura do patamar é proporcional ao volume de microporos, pois este representa o enchimento completo dos microporos.

As isotérmicas dos tipos II e III são características da adsorção em multicamadas, podem ocorrer tanto em sólidos não porosos como em sólidos macroporosos ou em materiais com mesoporos cuja geometria só permite a ocorrência de condensação à pressão de saturação.

As isotérmicas dos tipos IV e V apresentam um patamar bem definido a pressões relativamente altas, o que indica a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido.

A isotérmica do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida [3].

Método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)

Este modelo foi desenvolvido com o intuito de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores, ou seja, as isotérmicas do tipo II. Nesta isotérmica admite-se um equilíbrio dinâmico de adsorção e de dessorção e inclui-se a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas [3].

A equação de B.E.T. linearizada é a seguinte:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a \times \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a \times c} + \frac{c-1}{n_m^a \times c} \times \frac{p}{p_0} \text{ (equação 1)}$$

Onde,

$c \approx e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$, em que E_1 é o calor de adsorção na primeira camada e E_L o calor de condensação.

$n_m^a \rightarrow$ capacidade da monocamada (mol/g)

$p/p_0 \rightarrow$ pressão relativa

Esta equação é válida na gama de pressões relativas $0,05 < p/p_0 < 0,30$

Tendo em conta que as isotérmicas do tipo IV estão associadas ao fenómeno de condensação capilar, esta equação também pode ser utilizada, desde que respeite a gama de validade [3].

Através deste método é possível determinar a área específica do catalisador, utilizando a seguinte equação:

$$S_{BET} = n_m^a \times N_A \times a_m \text{ (Equação 2)}$$

Sendo,

$N_A \rightarrow$ número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$a_m \rightarrow$ área ocupada por uma molécula de adsorvido

As áreas de B.E.T. podem servir apenas para comparar diferentes amostras do mesmo material, enquanto que uma caracterização textural mais rigorosa exige uma análise da isotérmica por métodos baseados na isotérmica padrão [3].

1.2.2 Determinação da acidez

Tendo em conta que se está a estudar uma catálise ácida, faz todo o sentido caracterizar os centros ácidos do catalisador, pois, desta forma torna-se possível interpretar de forma detalhada a sua actividade e selectividade.

Foram desenvolvidos métodos químicos e físicos para a determinação das características dos centros ácidos dos catalisadores, estes incluem a utilização de técnicas directas, como a adsorção de bases sobre os centros ácidos, ou indirectas, como a utilização de reacções modelo [3].

Para a caracterização da acidez de um catalisador há algumas características importantes que devem ser avaliadas, tais como a natureza, a força e o número (densidade) de centros ácidos [3].

Na catálise ácida por sólidos a interacção dominante ocorre directamente entre as espécies reagentes e os centros ácidos à superfície do catalisador. Por tal

facto, torna-se necessário caracterizar a distribuição de espécies ácidas presentes no catalisador [3].

Quanto à natureza, os centros ácidos podem ser classificados em dois tipos, centros ácidos de Brønsted, que são ácidos de acordo com a definição de Brønsted, ou seja, são capazes de ceder protões a espécies básicas, e centros ácidos de Lewis, que são ácidos de acordo com a definição de Lewis, ou seja, são capazes de aceitar pares electrónicos de espécies básicas de Lewis [3].

Quanto à força dos centros ácidos, quer de Brønsted quer de Lewis, esta pode ser medida pela capacidade de retenção da base adequada a temperaturas elevadas. A força ácida e a actividade dos centros ácidos vão ser directamente proporcionais à temperatura até à qual estes conseguem reter a base [3].

A densidade de centros ácidos, isto é, o número de centros ácidos por unidade de massa de catalisador é uma característica importante, uma vez que será através dela que se vai determinar a quantidade de catalisador a utilizar [3].

Para a caracterização da acidez do catalisador os principais métodos são:

- Método de titulação;
- Espectroscopia de infravermelhos;
- Adsorção de bases seguida por espectroscopia de infravermelhos;
- Termodesorção de bases;
- Reacções químicas modelo.

Dessorção a temperatura programada

Na caracterização dos catalisadores utilizados neste estudo utilizou-se o método de dessorção a temperatura programada (TPD).

A utilização da técnica de TPD no carvão activado para identificar os grupos funcionais oxigenados, não se realiza da forma “tradicional”. Neste caso os grupos da superfície do carvão decompõem-se, quando submetidos a aquecimento num gás inerte, libertando CO e CO₂ a diferentes temperaturas, dependendo da sua estabilidade. As quantidades de CO e CO₂ dessorvidas podem ser monitorizadas por várias técnicas, entre as quais se destacam a

espectrometria de massa e a cromatografia gasosa, associada à detecção por condutividade térmica [7].

Na figura 1.4 está representado um espectro de TPD de um carvão contendo na sua superfície grupos funcionais oxigenados, observando-se a libertação de CO e CO₂ a temperaturas diferentes.

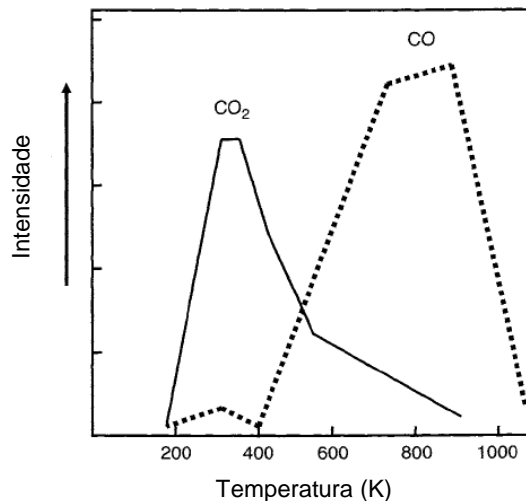


Figura 1.4 Espectro de TPD de carvão contendo na superfície grupos funcionais oxigenados [8]

Tendo em conta que existem diversos grupos funcionais contendo oxigénio na superfície do carvão é necessário identificar cada um deles. Alguns grupos estão associados à libertação de CO, enquanto que outros se decompõem em CO₂, tornando assim possível a sua identificação, que é possível através da desconvolução das curvas de TPD [8].

Um método que se pode utilizar para fazer a desconvolução da curva de TPD passa por recorrer a vários ensaios de TPD em que a única diferença é a temperatura a que se inicia a dessorção que é sucessivamente incrementada. A diferença entre dois ensaios de termodessorção consecutivos corresponde à dessorção de complexos oxigenados com uma gama muito estreita de estabilidade [3].

Sendo que, o processo descrito anteriormente é muito moroso, foram propostas outras técnicas baseadas num único ensaio, nomeadamente através de um método numérico que permite a obtenção de várias subcurvas e,

simultaneamente, obter para cada uma das subcurvas valores indicativos da quantidade e estabilidade dos correspondentes grupos funcionais [3].

Na secção 3.1.2 será descrita com mais pormenor a identificação e quantificação de cada grupo funcional oxigenado presente na superfície do carvão activado, através da técnica acima descrita.

1.2.3 Teor de heteropoliácidos nos materiais catalíticos

O método de espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivo (ICP-OES) baseia-se na medição da emissão óptica dos átomos livres ou iões excitados numa fonte de plasma acoplado indutivo [9].

O plasma é uma forma de matéria que contém uma percentagem significativa de electrões e iões para além de espécies neutras e radicais. O plasma é condutor eléctrico e é afectado por um campo magnético. [10]

As amostras são introduzidas no aparelho normalmente como uma corrente líquida que é posteriormente nebulizada e o aerosol é transportado para o plasma. No plasma de árgon os elementos da amostra vão ser atomizados, ionizados e excitados, sendo então medida a radiação emitida para diferentes comprimentos de onda, num espectrómetro. Na figura seguinte representa-se esquematicamente o funcionamento de um sistema ICP-OES [10].

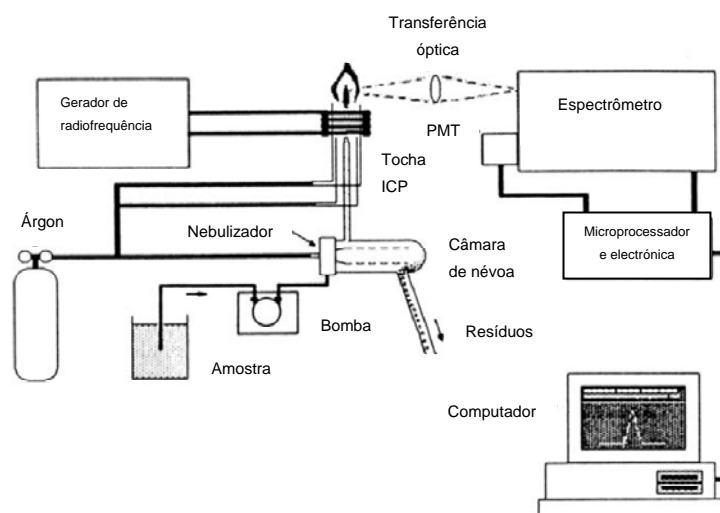


Figura 1.5 Representação esquemática do funcionamento de um sistema ICP-OES [10]

A utilização deste método na caracterização dos catalisadores, permite-nos obter o teor de metal no material catalítico.

1.3 Descrição dos catalisadores utilizados

1.3.1 Carvão Activado

O carbono existe numa multiplicidade de formas estruturais, mais do que qualquer outro elemento da tabela periódica. Estas formas exibem uma enorme variedade de propriedades, tanto físicas e químicas como mecânicas [8]. As propriedades apresentadas resultam directamente das propriedades das ligações dos átomos de carbono, que apresentam 4 electrões de valência.

O sucesso e a utilização contínua de carvão activado é uma consequência directa da singularidade e da versatilidade deste tipo de material.

Carvão activado é um sólido maioritariamente amorfo, que tem uma grande área de superfície interna e volume de poros. Estas características tornam-no num excelente adsorvente. A área de superfície do carvão activado é normalmente determinada pela aplicação do modelo de adsorção física de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) utilizando azoto como adsorvido. A capacidade de adsorção depende da área de superfície interna e da distribuição do tamanho dos poros e respectiva forma, mas também é influenciada pelas funções químicas presentes na sua superfície [12].

Os grupos funcionais formam-se durante a activação, pela interacção de radicais livres na superfície do carvão com átomos tais como oxigénio e azoto [12].

As funcionalidades associadas ao oxigénio presentes na superfície dos carvões (ver figura 1.6) são consideradas ácidas ou básicas. Os grupos ácidos formam-se quando se expõe a superfície do carvão ao oxigénio através de reacções com agentes oxidantes, em solução ou em fase gasosa e tanto pode ser feita à temperatura ambiente como a altas temperaturas [13]. Os grupos básicos formam-se quando uma superfície oxidada é reduzida através de aquecimento numa atmosfera inerte a temperaturas elevadas [13].

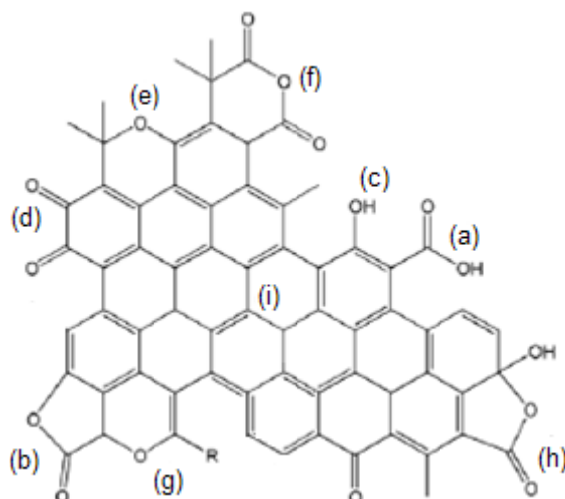


Figura 1.6 Funcionalidades ácidas e básicas na superfície do carvão associadas ao oxigénio: (a) grupo carboxílico livre, (b) lactona, (c) hidroxilo, (d) quinona, (e) éter, (f) anidrido carboxílico, (g) cromeno (h) lactol, (i) densidade do electrão π nos planos basais do carbono [13]

1.3.2 Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos (HPA's) constituem uma classe especial de polioxometalatos, onde normalmente um anião central (fosfato, silicato ou borato) se encontra no centro de um poliedro, cujas arestas são compostas por metais de transição [14].

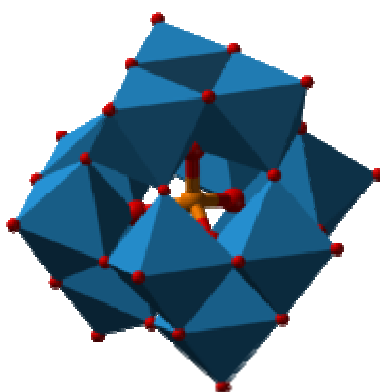


Figura 1.7 Estrutura de Keggin XM12O40 [10]

Os HPA's e os seus sais, são conhecidos por serem catalisadores activos para diversas reacções aceleradas por catalisadores ácidos. Estes compostos apresentam como desvantagem o facto de terem elevada solubilidade em

solventes polares, limitando assim a sua utilização em reacções em fase líquida [15]. É aconselhável utilizar um suporte neste tipo de catalisadores, pois estes têm uma área superficial muito pequena. Assim, além de aumentar a área superficial, a utilização de um suporte também aumenta a sua estabilidade e diminui a densidade do catalisador [16].

Os suportes mais utilizados para estes compostos são SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , carvão activado, resinas de permuta iónica e sais com elevada área de superfície.

1.3.3 Heteropoliácidos suportados em carvão activado

As propriedades físicas e químicas da superfície do carvão e a facilidade que existe em manipulá-las tornam o carvão activado indicado para servir de suporte na preparação de catalisadores, sejam estes ácidos ou básicos [13].

As principais vantagens do carvão activado como suporte face a outros compostos são [13]:

- A superfície do carvão é resistente a meios ácidos e básicos;
- A estrutura é estável a temperaturas elevadas;
- A estrutura dos poros pode ser ajustada de modo a obter a distribuição de tamanho de poros necessária para determinada aplicação;
- Carvões porosos podem ser preparados com uma grande variedade de formas macroscópicas (granulado, em pó, pellets, etc.);
- As propriedades químicas da superfície podem ser modificadas para controlar a polaridade e a hidrofobicidade;
- A fase activa do catalisador gasto pode ser facilmente recuperada, queimando o suporte de carvão;
- Estes suportes são, normalmente mais baratos que os outros suportes utilizados.

A utilização de carvão activado como suporte para heteropoliácidos reduz a força ácida destes materiais, mas aumenta a sua estabilidade [17].

1.3.4 Heteropoliácidos ocluidos em sílica

Devido às características do HPA's referidas anteriormente, estudaram-se dois tipos de imobilização destes compostos, uma delas foi a utilização de carvão activado como suporte e a outra foi a oclusão dos heteropoliácidos em sílica.

Este último tipo de imobilização é feito através do método sol-gel, de modo a imobilizar o heteropoliácido na matriz de sílica [18].

O processo sol-gel tem tido um grande desenvolvimento nos últimos anos na preparação de catalisadores mássicos e suportes. É uma técnica versátil que permite um controlo da textura, composição, homogeneidade e propriedades estruturais dos sólidos [3].

A preparação de materiais catalíticos utilizando este método, é um processo fácil de controlar, o que permite obter materiais num só passo e a baixas temperaturas, com pureza elevada, composição homogénea a nível molecular, diversas texturas (área superficial e volume poroso) e com diferentes formas físicas [3].

Neste caso utiliza-se um precursor com um elevado teor em sílica, para tornar possível aprisionar o maior numero de moléculas de heteropoliácido, incluindo as de menor tamanho, na matriz que se forma [18].

Após a formação do gel é necessário remover o solvente que fica aprisionado na sua estrutura, pois a presença do solvente faz com que o gel não seja estático e possa sofrer muitas transformações [3].

1.4 Reacção

A produção de bio-diesel como combustível verde tem vindo a aumentar ao longo dos tempos. O processo geralmente utilizado consiste na transesterificação de triglicéridos com álcoois leves, formando-se glicerol como sub-produto. Assim, a disponibilidade deste último composto, nos mercados internacionais, tem vindo a aumentar, sendo cada vez mais justificados os estudos com vista ao seu aproveitamento.

Uma possível utilização do glicerol é como matéria prima para a produção de dicloropropanol (DCP) num único passo reaccional. Vários processos foram desenvolvidos para este fim, sendo os mais utilizados os que utilizam ácidos carboxílicos como catalisador (por exemplo, ácido acético) [19 e aí citados]. Embora se atinja uma elevada conversão, o facto de ser um catalisador homogéneo apresenta diversos problemas, a nível de custos e de separação. A utilização de catalisadores heterogéneos, que têm como principal vantagem o facto de poderem ser re-utilizados, está a ser cada vez mais estudada.

O mecanismo proposto por Zheng-Hong Luo et al. na preparação de dicloropropanol utilizando como catalisador ácido acético apresenta o cloropropanodiol como produto intermediário. Na figura 1.8 está ilustrado esse mecanismo [20].

Introdução

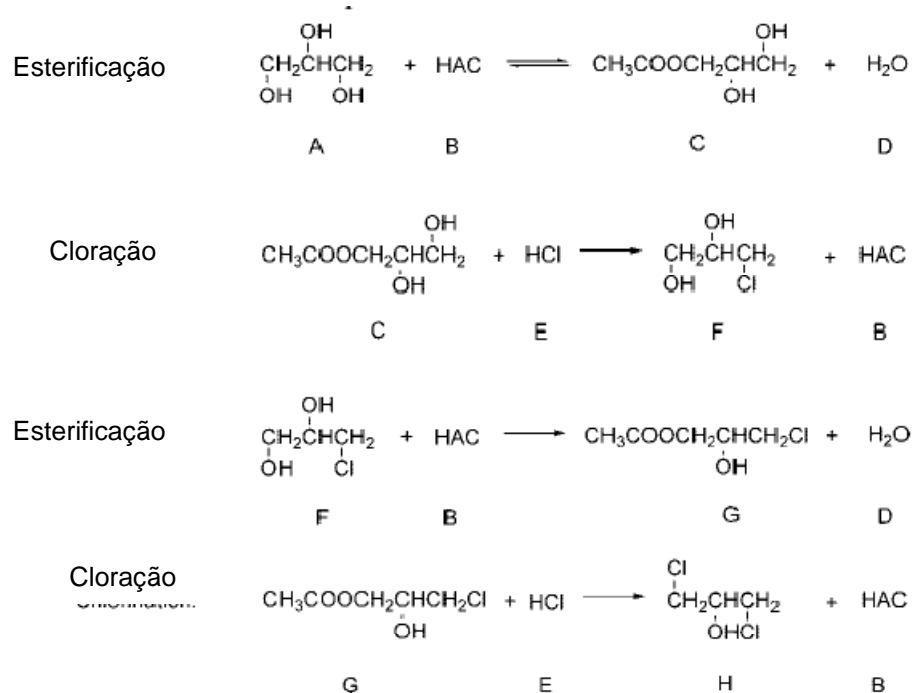


Figura 1.8 Mecanismo de produção de dicloropropanol a partir do glicerol [20]: A-glicerol, B-ácido acético, C-glicerol-1-acetato, D-água, E-ácido clorídrico, F- 3-cloro-1,2-propanodiol, G- 3-cloropropanodiol-1-acetato, H- 1,3-dicloropropanol

A propriedade ácida do catalisador utilizado na produção de DCP a partir do glicerol tem um papel muito importante. Supõe-se por isso que os centros ácidos do HPA favoreçam esta reacção [19].

Os estudos da halogenação do glicerol focam-se essencialmente na formação de 1,3-dicloropropanol, que é um intermediário na síntese da epiclorohidrina, por hidrocloração directa. Escolhe-se o 1,3-dicloropropanol porque a epiclorohidrina obtida pela sua hidrocloração é muito importante comercialmente [21].

Introdução

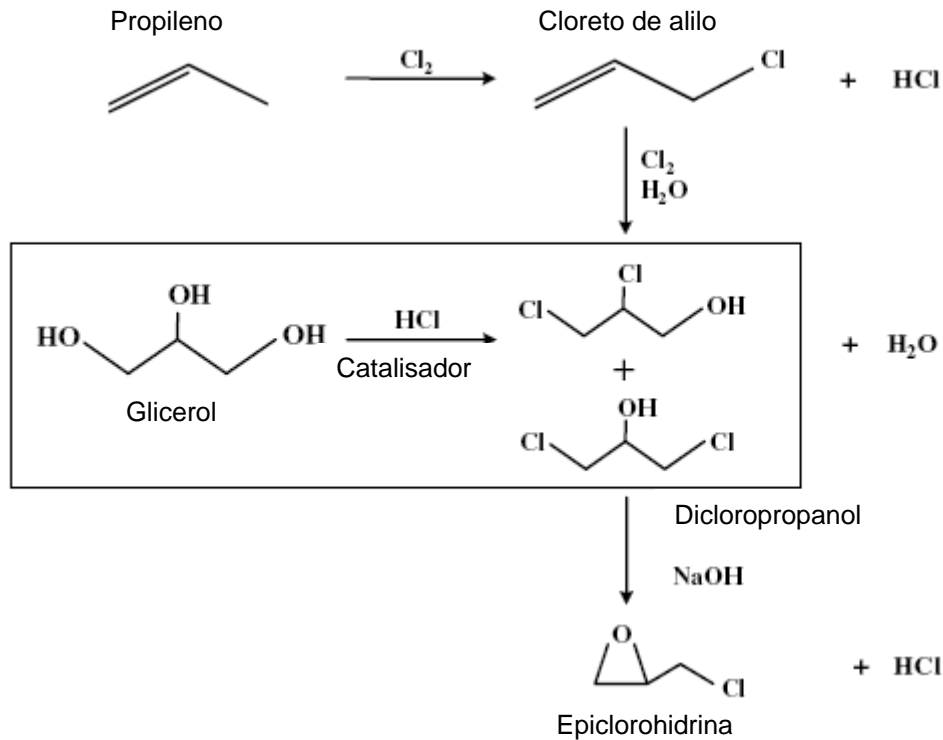


Figura 1.9 Produção de epiclorohidrina [14]

Como está ilustrado na figura 1.9, a produção de dicloropropanol directamente do glicerol dá-se num passo único e irreversível. É necessária a presença de um agente de cloração, o ácido clorídrico e de um catalisador, no presente estudo ir-se-ão estudar diversos tipos de catalisadores de modo a concluir quais os mais activos.

2 Materiais e métodos

2.1 Reagentes

Tabela 2.1 Características dos reagentes utilizados

Reagente	CAS	Pureza	Fabricante
1-butanol	71-36-3	99,5%	General purpose reagent
Tetraetilortossilicato	78-10-4	> 98%	MERCK
Tungstosilícico	12027-38-2	P.A.	Fluka
Tungstofosfórico	12067-99-1	P.A.	Fluka
Molibdofosfórico	51429-74-4	P.A.	Fluka
Molibdosilícico	11089-20-6	-	Aldrich
Metanol	67-56-1	>99,8%	Fluka
Glicerol	56-81-5	-	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	7647-01	37%	Riedel-de Haën
Carbonato de sódio	497-19-8	-	Comercial
Anidrido acético	108-24-7	98,5%	MERCK
Undecano	1120-21-4	>99%	Aldrich
Ácido nítrico concentrado	7697-37-2	65% peso	Fluka
Etanol	64-17-5	96% (w/w)	AGA
Carvão ativado GAC 1240	7440-44-0	100%	Norit
Ácido acético	64-19-7	99,8%	Riedel-de Haën

2.2 Preparação e caracterização dos catalisadores

2.2.1 Heteropoliácidos ocluidos em sílica

Para preparar estes catalisadores efectuaram-se os seguintes passos:

Juntou-se num frasco de polietileno 36mL de água, 18mL de 1-butanol, 45mL de tetraetilortosilicato e 5×10^{-4} mol de heteropoliácido. Prepararam-se quatro catalisadores diferentes, os heteropoliácidos utilizados foram o tungstofosfórico, silicotúngstico, fosfomolibdico e silicomolibdico. A mistura é agitada a 80°C durante 3h com um motor de agitação, formando assim uma massa viscosa. Após a agitação desidrata-se a mistura na estufa de vácuo, à temperatura de 80°C e durante 1,5h.

Utilizando o soxhlet faz-se uma extracção contínua com metanol durante 72h, sendo depois o catalisador seco numa estufa a 100°C durante 12h.

Para homogeneizar o tamanho das pellets do catalisador efectuou-se uma moagem no moinho de bolas.

2.2.2 Carvão activado

O procedimento efectuado na preparação deste catalisador consiste em pesar 10g de carvão (GAC 1240), colocar num balão de fundo redondo com capacidade de 250mL e juntar-lhe 120mL de ácido nítrico concentrado. Este balão é colocado num banho de óleo e é-lhe acoplado um condensador de refluxo. A reacção dá-se a 90°C, preparando-se diferentes amostras a tempos de reacção de 3h, 6h e 9h, respectivamente. Após este tratamento faz-se a lavagem em soxhlet com água até atingir pH neutro.



Figura 2.1 Montagem para a preparação dos carvões

2.2.3 Heteropoliácidos suportados em carvão activado

Na preparação destes catalisadores utiliza-se uma solução de 1:1 de água e etanol a 96% com 652mg de heteropoliácido (fosfotugsténio), juntam-se 4mL desta solução por grama de carvão activado (preparado com descrito no procedimento anterior). Agita-se esta mistura durante 72h num agitador orbital. Após a agitação faz-se lavagem em soxhlet com etanol a 96% durante 24h. Seca-se na estufa a 100° C durante 12h.

Prepararam-se mais três catalisadores deste tipo, mas não se efectuou a extracção em soxhlet com etanol, são os que correspondem aos Cx.HPA(2).



Figura 2.2 Lavagem em soxhlet

Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização textural determinaram-se as isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K, num equipamento ASAP 2010 V1.01B Micromeritics. As amostras foram desgaseificadas a 423 K, durante cerca de 24h, previamente às medições de adsorção.

As análises de TPD foram conduzidas num instrumento Micromeritics TPD/TPR 2900, sendo a libertação de CO (m/z 28) e de CO₂ (m/z 44) monitorizada por espectrometria de massa, sendo usado um instrumento Fisons MD800. Antes da análise, as amostras (cerca de 50 mg) foram colocadas num microreactor de quartzo, tubular de leito fixo, em forma de U e secas a 383 K sob fluxo de hélio, durante a noite. O ensaio foi realizado também sob fluxo de hélio (25 mL/min, 0,1 MPa), aumentando-se a temperatura desde 385 K até 1273 K, à velocidade de 10 K/min.

A determinação do teor de heteropoliácido (ácido tungstofosfórico) nos catalisadores suportados em carvão activado, foi efectuada através do doseamento de tungsténio, realizado por ICP num equipamento ULTIMA da Jobin-Yvon. Para tal, as amostras (tabela 2.2) foram calcinadas a 950 °C, durante 3 h. As cinzas resultantes foram dissolvidas em 2,5 mL de HNO₃ a 65%, transferindo-se as soluções para balões volumétricos de 25 mL e

perfazendo-se os volumes com água destilada. Estas últimas soluções foram então analisadas por ICP.

Tabela 2.2 Quantidade de catalisador usada para análise de ICP

Catalisador	Quantidade (g)
C3.HPA	0,3431
C3.HPA(2)	0,3920
C6.HPA	0,3283
C6.HPA(2)	0,3850
C9.HPA	0,2033
C9.HPA(2)	0,3862

2.3 Reacção

Para a preparação do dicloropropanol estudaram-se dois tipos de reacções, a reacção de catálise heterogénea (secção 2.3.2) e a reacção de catálise mista heterogénea / homogénea (secção 2.3.3). Realizou-se também a reacção só com ácido acético (catálise homogénea – secção 2.3.1) como termo de comparação com as restantes.

2.3.1 Reacção com ácido acético

O procedimento desta reacção consiste em juntar, num balão de fundo redondo de 100mL, 8,6mL de glicerol, 2,3mL de ácido acético e 39,2mL de ácido clorídrico. A reacção dá-se a 120°C e com agitação a 500rpm. Tiram-se amostras de cerca de 200 µL periodicamente que serão tratadas e analisadas por cromatografia gasosa (GC).

2.3.2 Reacção com catalisadores sólidos

Para realizar esta reacção colocou-se 2g de catalisador num balão de fundo redondo de 50mL, a este foram adicionados 1mL de glicerol, 6,9mL de ácido clorídrico a 37% w/v e 2,1 mL de água. A reacção ocorre a 100°C com agitação a 500rpm. Tiram-se amostras de cerca de 200 µL periodicamente que serão tratadas e analisadas por GC.

2.3.3 Reacção de catálise mista

Esta reacção ocorre nas mesmas condições da anterior (100°C e 500rpm). Num balão de fundo redondo de 50mL colocam-se 2g de carvão, 1,7mL de glicerol, 7,8mL de ácido clorídrico a 37% w/v e 0,45mL de ácido acético. Tiram-se amostras de cerca de 200 µL periodicamente que são tratadas e posteriormente analisadas por GC.



Figura 2.3 Montagem utilizada para as reacções

Tratamento das amostras

O tratamento das amostras retiradas processa-se da mesma maneira para todas as reacções. À amostra retirada da mistura reaccional vão ser adicionados 700µL de solução de carbonato de sódio de 20% w/v, esta solução tem como função neutralizar o ácido clorídrico. Faz-se a centrifugação das amostras durante 4 min a 4000 rpm, este passo não se realiza para as amostras da reacção descrita em 2.3.1. Desta mistura retiram-se 100µL para um micro-reactor (Vial) aos quais se vão adicionar 800µL duma solução de anidrido acético com undecano (38,4mL de anidrido acético+0,8mL de undecano), a qual tem como objectivo, não só de adicionar um padrão

(undecano), do qual se conhece o número de moles mas também (função do anidrido acético) de esterificar o glicerol e o dicloropropanol de forma a facilitar a análise no por cromatografia gasosa e, simultaneamente, eliminar a água presente na amostra.

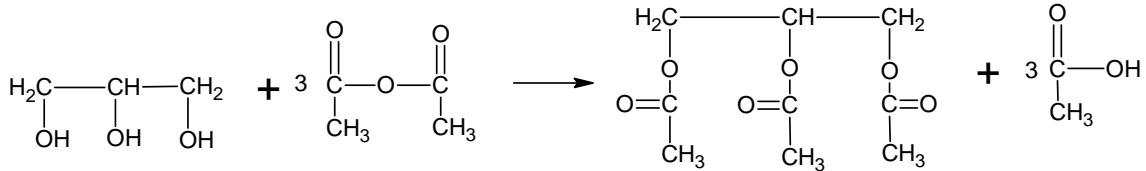


Figura 2.4 Esquema da reacção de esterificação do glicerol

Condições da análise por cromatografia gasosa

As análises cromatográficas foram conduzidas num instrumento KONIK HRGC 3000 C, equipado com detector de ionização de chama (FID).

A coluna utilizada foi uma RTX-MS (WCOT - polidimetilsiloxano covalentemente ligado ao suporte de sílica) com comprimento de 30m, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25µm de espessura de filme.

A temperatura do injector foi de 200°C e a do detector de 330°C.

O programa de temperaturas do forno é o apresentado na figura seguinte:

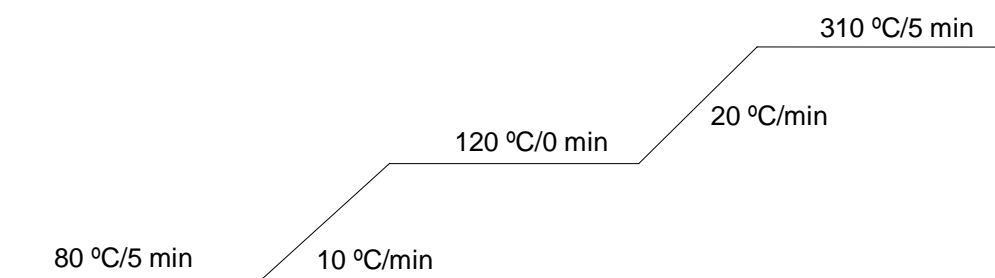


Figura 2.5 Programa de temperatura do cromatógrafo

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

Como referido anteriormente a caracterização dos catalisadores foi feita através da determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, TPD e ICP.

3.1.1 Caracterização textural

A caracterização textural de alguns dos catalisadores preparados tem como objectivo concluir qual o efeito do tempo de tratamento dos carvões com ácido nítrico, tanto na área de B.E.T. como no volume de micro, meso e macroporos. Para além disso, também é uma ferramenta importante para observar a influência que a impregnação com HPA tem na superfície do catalisador.

Os valores obtidos foram os seguintes:

Tabela 3.1 Valores obtidos pelas isotérmicas de adsorção

	$S_{B.E.T.}$ m ² /g	S_{ext} (%)	S_{mic} (%)	V_p cm ³ /g	$V_{microporos}$ (%)	$V_{meso\ e\ macroporos}$ (%)
C3	990	46	54	0,57	47	53
C6	976	46	54	0,56	46	54
C9	949	59	41	0,56	35	65
C3.HPA(2)	973	46	54	0,55	47	53
C6.HPA(2)	995	46	54	0,58	46	54
C9.HPA(2)	864	60	40	0,53	34	66

Com o aumento do tempo de tratamento com ácido nítrico parece haver uma ligeira diminuição quer da área B.E.T. quer do volume total de poros, provavelmente em consequência de dissolução parcial do carvão e da coalescência de poros de menor diâmetro para se formarem poros de maiores dimensões.

Com a excepção do suporte C3, em que não se observa alteração significativa, a impregnação com heteropoliácido conduz a uma ligeira diminuição da área B.E.T, mais pronunciada no caso do suporte C9. Neste último caso, observa-se também uma ligeira diminuição do volume de microporos. De qualquer forma, a adsorção do HPA parece afectar de igual modo o volume de microporos e o volume externo.

3.1.2 Curvas de TPD

Os perfis de TPD dos suportes de carvão activado podem, como foi salientado na introdução, fornecer informação relevante sobre os grupos funcionais oxigenados presentes na superfície daqueles materiais. Neste caso particular, a simples medição das quantidades de CO e CO₂ libertadas aquando do aquecimento das amostras de carvão, as quais podem ser facilmente calculadas por integração numérica dos respectivos perfis de TPD, podem dar uma ideia do número de funções oxigenadas presentes na superfície do material e, portanto, da maior ou menor hidrofília do mesmo.

Por outro lado, os perfis de TPD podem ser desconvoluídos nas contribuições individuais dos diferentes grupos funcionais, sendo, no caso presente, essa desconvolução efectuada através do ajuste aos pontos experimentais, de funções gaussianas, à semelhança do descrito por outros autores [22 e referências aí citadas].

Assim, o perfil de TPD de CO pode ser decomposto em cinco bandas. A primeira encontra-se numa gama de temperaturas entre 730K e 780K e corresponde aos anidridos carboxílicos. A temperaturas compreendidas entre 900K e 925K a banda está associada aos fenóis e as três bandas seguintes, ou seja, a partir de 1040K correspondem às quinonas, hemiquinonas e éteres [22 e referências aí citadas].

Relativamente ao perfil de TPD do CO₂ as bandas de desconvolução que se encontram num intervalo de temperatura entre 460K e 620K correspondem aos ácidos carboxílicos livres. No intervalo entre 660K e 760K encontram-se as bandas correspondentes aos anidridos carboxílicos, as quais aparecem geralmente à mesma temperatura e com a mesma área que as bandas

Resultados e discussão

correspondentes, presentes no perfil de TPD do CO. No presente caso, tratando-se de amostras fortemente oxidadas (reação com ácido nítrico), observa-se uma discrepância de aproximadamente 80K, que pode ser explicada pela readsorção do CO nos locais deixados vagos pela decomposição dos grupos carboxílicos [22 e referências aí citadas].

A banda das lactonas surge a temperaturas próximas de 859K.

Na seguinte figura apresentam-se as temperaturas de referência às quais se verifica a decomposição dos grupos funcionais que se encontram no carvão activado e quais os gases produzidos (CO ou/ e CO₂).

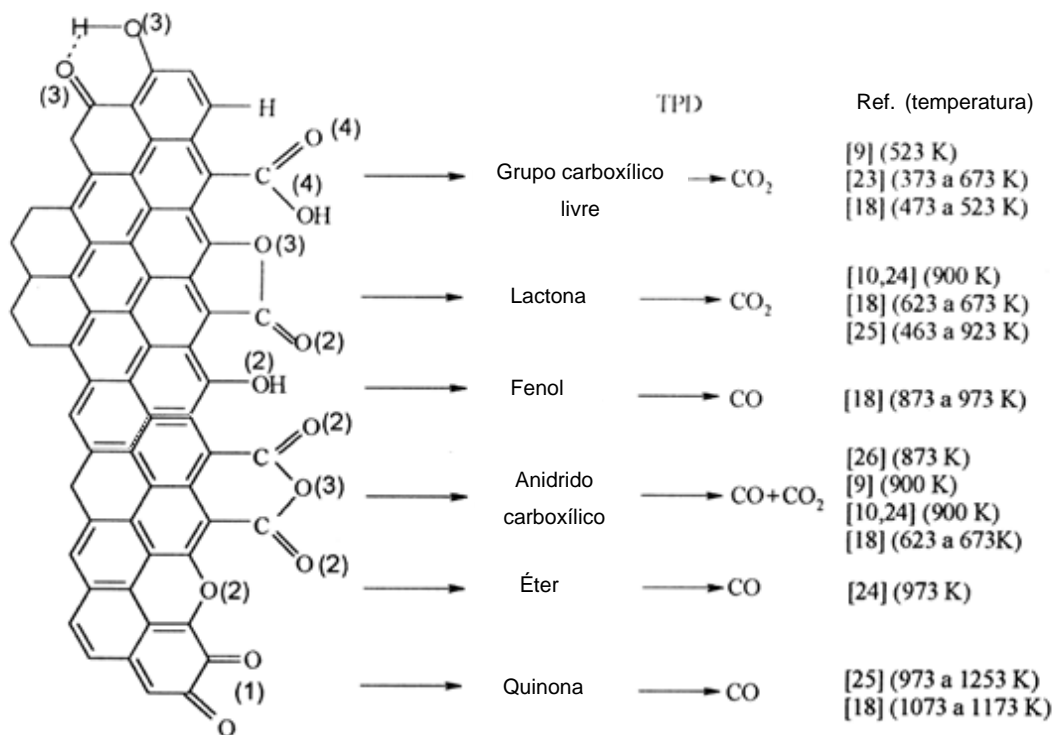


Figura 3.1 Grupos funcionais na superfície do carvão e a sua decomposição por TPD [23]

Tendo em conta que os suportes C3 – C9 e os correspondentes catalisadores suportados C3.HPA – C9.HPA vão ser utilizados num meio reaccional fortemente ácido, é previsível que, nessas condições, todos os grupos carboxílicos (carboxílicos livres, anidridos e lactonas) estarão na forma de ácidos carboxílicos livres, pois tanto os anidridos como as lactonas estarão hidrolisados. Assim, a forma mais correcta de avaliar a acidez dos suportes C3, C6 e C9, parece ser a simples integração dos correspondentes perfis de TPD de CO_2 . Mostram-se a seguir os resultados das desconvoluções dos perfis de CO_2 e CO .

As figuras 3.2 - 3.7 mostram os perfis de TPD e respectivas desconvoluções dos suportes C3, C6 e C9 e permitem-nos estudar a quantidade e “qualidade” de grupos funcionais oxigenados que estes contêm. O tratamento efectuado nos carvões foi o mesmo, oxidação com ácido nítrico, o que variou foi o tempo de reacção que foi de 3h, 6h e 9h, respectivamente.

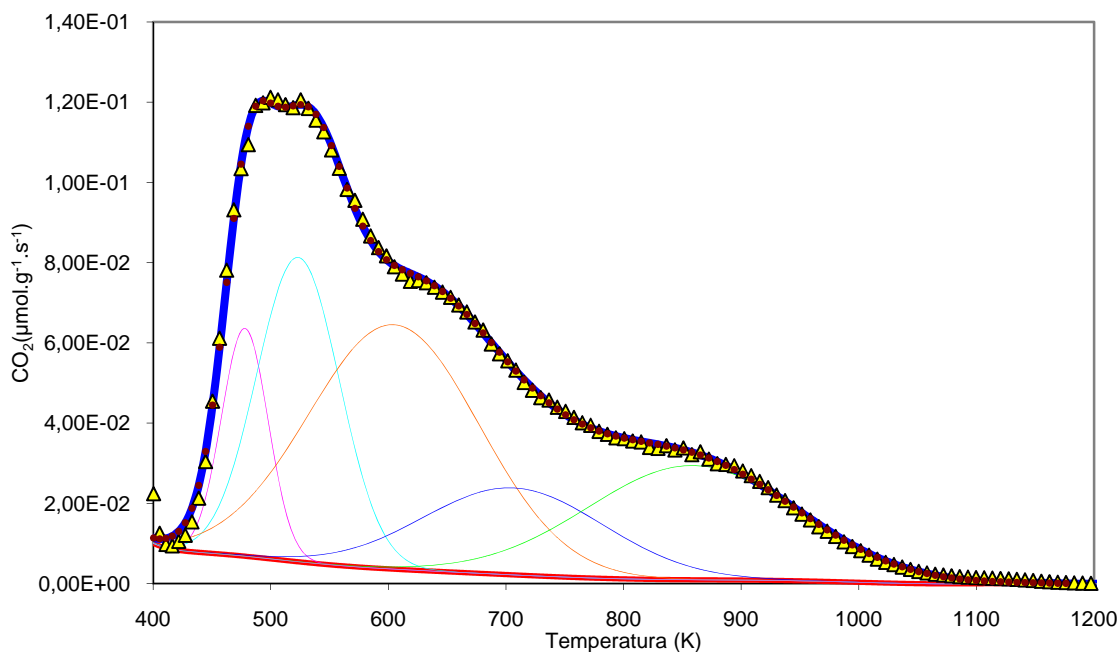


Figura 3.2 Perfil de TPD do CO_2 da amostra C3 desconvolução das curvas

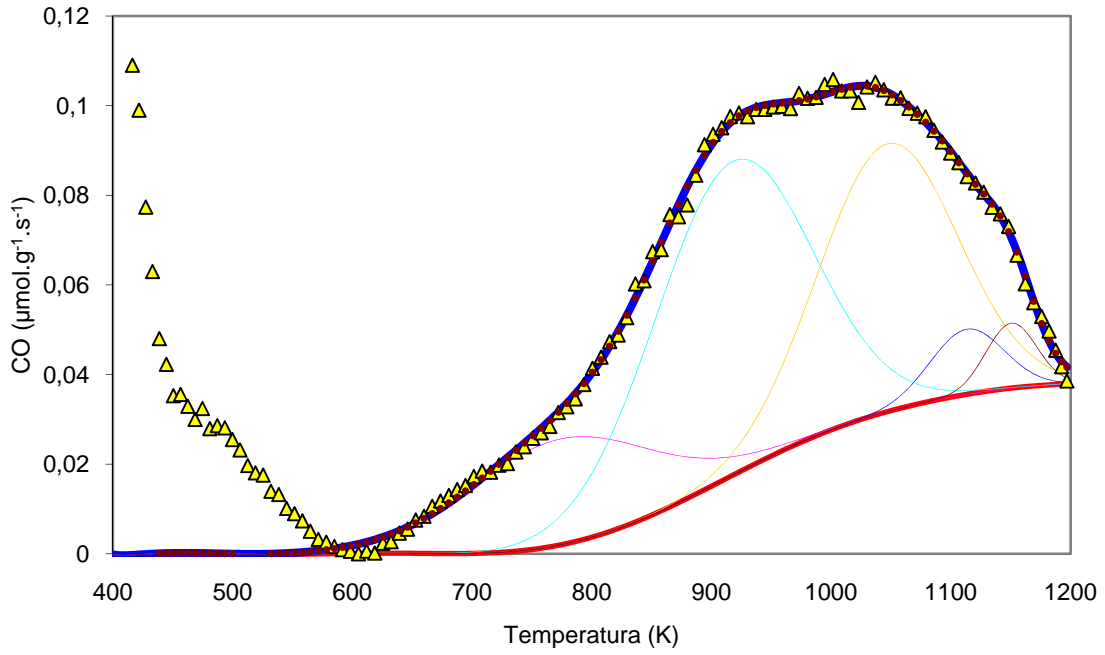


Figura 3.3 Perfil de TPD do CO da amostra C3 e desconvolução das curvas

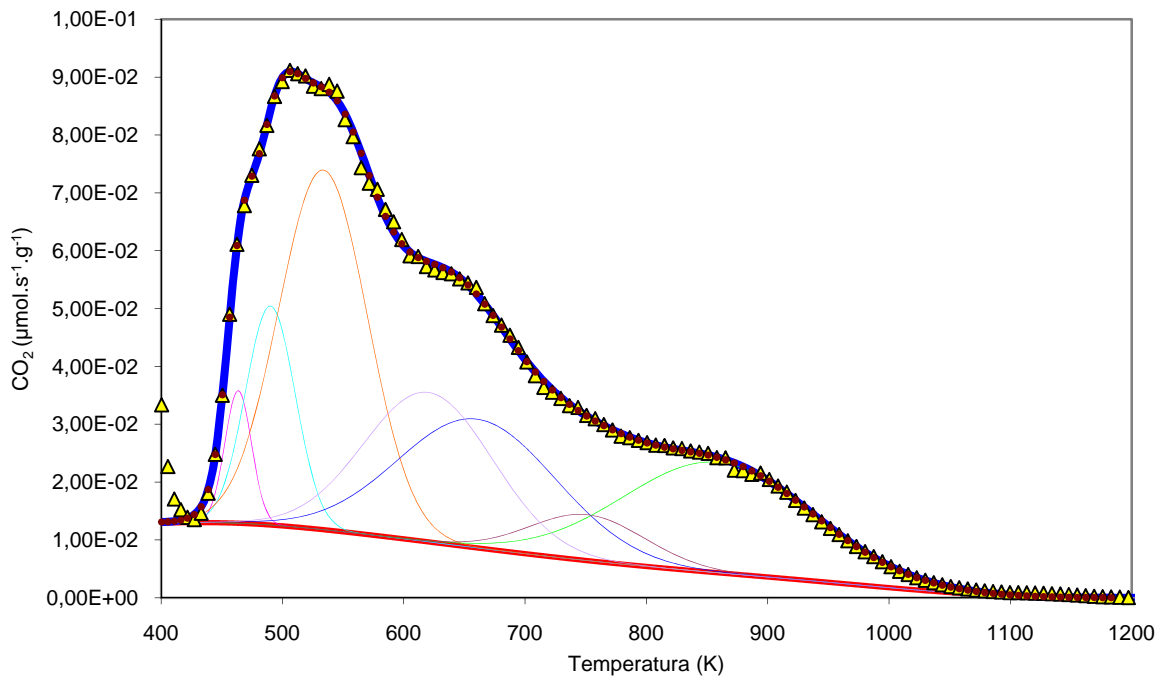


Figura 3.4 Perfil de TPD do CO₂ da amostra C6 e desconvolução das curvas

Resultados e discussão

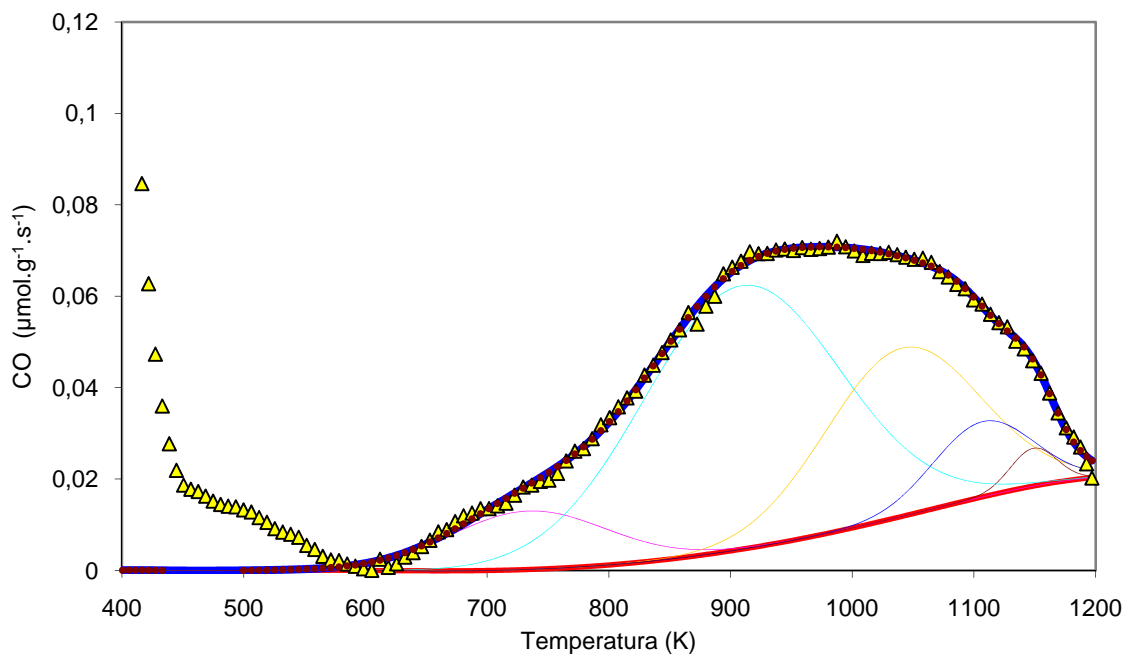


Figura 3.5 Perfil de TPD do CO da amostra C6 e desconvolução das curvas

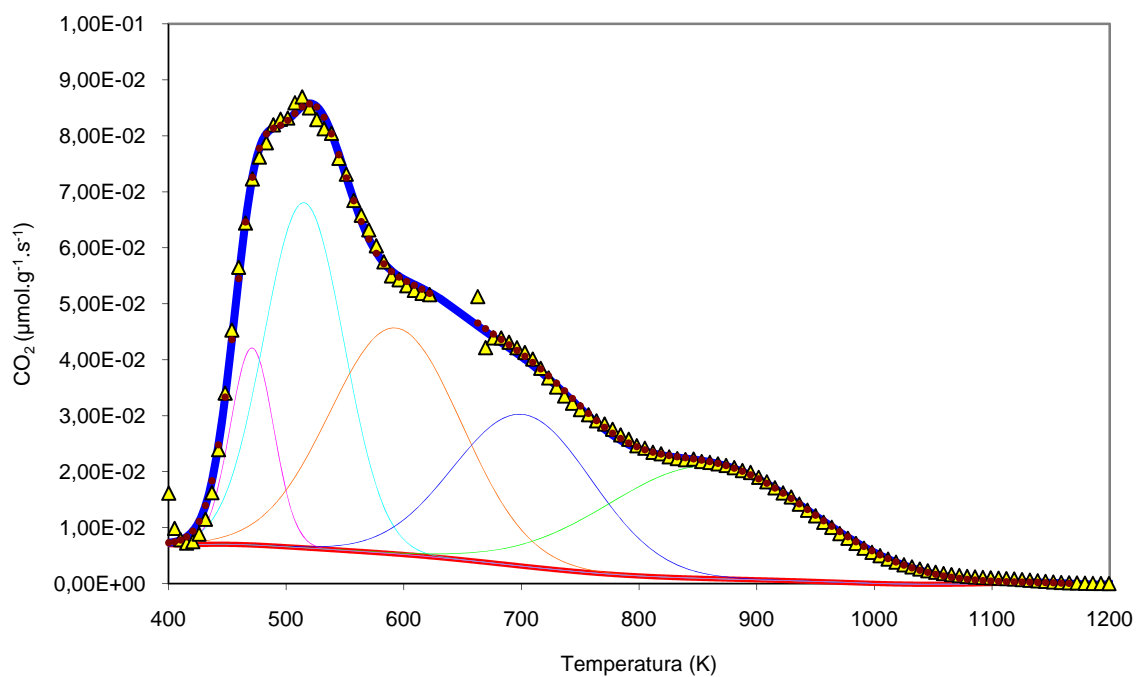


Figura 3.6 Perfil de TPD do CO₂ da amostra C9 e desconvolução das curvas

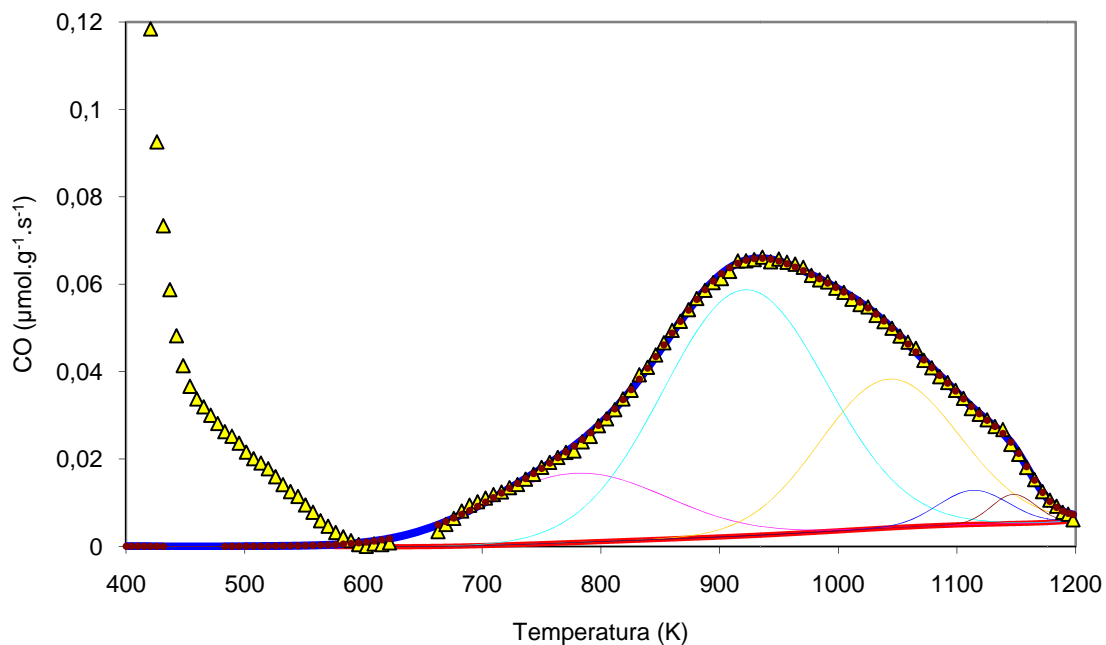


Figura 3.7 Perfil de TPD do CO da amostra C9 e desconvolução das curvas

Tendo efectuado a desconvolução das curvas de TPD é então possível determinar a quantidade de cada tipo de grupo oxigenado presente em cada amostra.

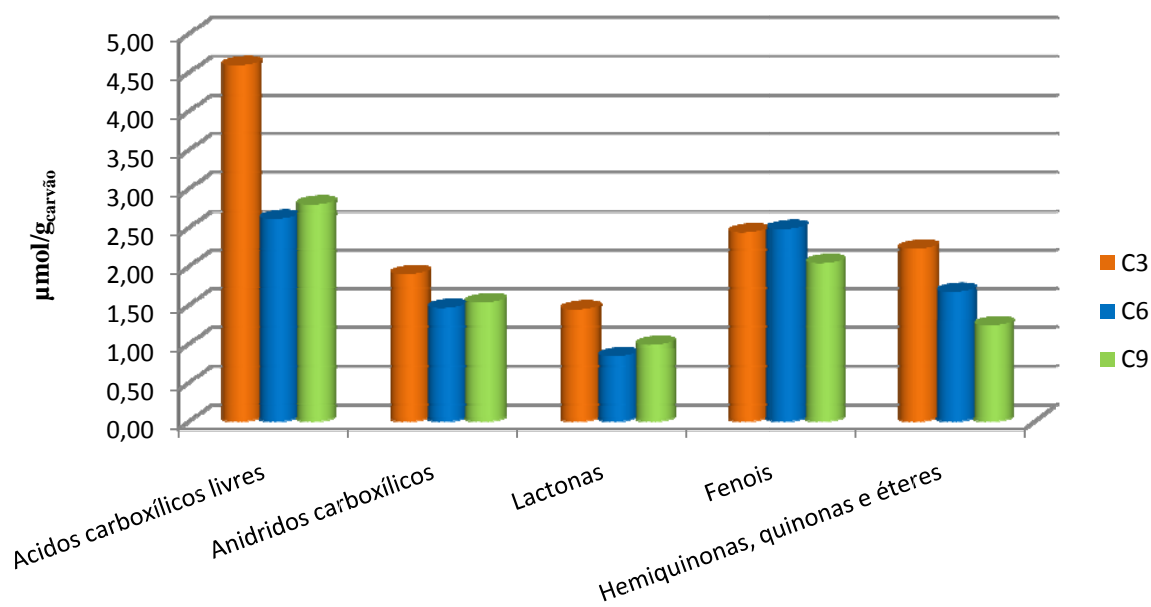


Figura 3.8 Quantidade de grupos funcionais que contêm oxigénio nos carvões

A figura 3.8 e a tabela 3.2 mostram a distribuição dos grupos funcionais, nos materiais estudados, obtida por integração das bandas de desconvolução. Na

tabela 3.2 são apresentadas também as quantidades totais de grupos ácidos e de grupos oxigenados.

Tabela 3.2 Quantidade de grupos funcionais que contêm oxigênio nos carvões C3-C9

Grupos funcionais	Quantidade ($\mu\text{mol/g}$)		
	C3	C6	C9
Ácidos carboxílicos livres	4,60	2,61	2,80
Anidridos carboxílicos	1,90	1,46	1,53
Lactonas	1,44	0,84	0,99
Total de grupos ácidos	7,94	4,92	5,32
Fenóis	2,44	2,48	2,04
Hemiquinonas, quinonas e éteres	2,23	1,67	1,24
Total de grupos funcionais	12,60	9,07	8,60

Observa-se que para qualquer uma das amostras estudadas, a sua superfície é ocupada maioritariamente pelos grupos carboxílicos e, de entre estes, pelos ácidos carboxílicos livres vindo em menor quantidade as lactonas.

Dos três catalisadores em análise, constata-se que o C3 é aquele que possui mais grupos ácidos na sua superfície, enquanto que as amostras C6 e C9 apresentam uma quantidade semelhante. O aumento do tempo de reacção com ácido nítrico parece não ter favorecido a formação dum maior número de grupos ácidos.

3.1.3 ICP

Através da análise de ICP pretende-se adquirir resultados que permitam comparar os catalisadores relativamente à quantidade de HPA, neste caso PW, no carvão.

Com os valores obtidos fizeram-se os cálculos necessários e determinou-se o teor de ácido tungstofosfórico por grama de carvão, esses valores estão apresentados na tabela 3.3.

Resultados e discussão

Tabela 3.3 Teor de HPA no carvão, onde o índice (2) corresponde aos catalisadores que não foram extraídos

Catalisador	n _{HPA} /g _{carvão}	g _{HPA} /g _{carvão}
C3.HPA	$2,12 \times 10^{-7}$	$6,10 \times 10^{-4}$
C3.HPA(2)	$4,44 \times 10^{-7}$	$1,28 \times 10^{-3}$
C6.HPA	$3,69 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-3}$
C6.HPA(2)	$2,15 \times 10^{-6}$	$6,18 \times 10^{-3}$
C9.HPA	$6,66 \times 10^{-7}$	$1,92 \times 10^{-3}$
C9.HPA(2)	$1,38 \times 10^{-6}$	$3,99 \times 10^{-3}$

Era de esperar que os carvões que não foram extraídos depois da impregnação com o ácido tungstofosfórico apresentassem maior teor em HPA do que os que foram extraídos. Este facto pode ser justificado pela presença de HPA na superfície dos carvões que não foram extraídos, enquanto que nos carvões que foram extraídos apenas existe HPA no seu interior, logo será uma quantidade menor.

Relativamente aos C3.HPA, C6.HPA e C9.HPA seria de esperar que o C9.HPA fosse o que apresentasse maior teor de HPA, isto porque, como referido anteriormente, o aumento do tempo de tratamento com ácido nítrico aumenta o volume de meso e macroporos do carvão, logo a quantidade de HPA existente no seu interior será maior. Como se pode constatar na tabela 3.3 a análise de ICP realizada confirma os valores esperados.

O catalisador Si.PW foi fornecido pelo professor José Eduardo Castanheiro. Para este catalisador não foi necessário fazer os ensaios de ICP nem de FTIR, pois tinha sido previamente estudado e os valores para tais análises estão presentes no artigo *Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacid immobilized on sílica* [24]. Portanto, sabe-se que este catalisador contém um teor de heteropoliácido de 0,025 g_{HPA}/g_{sílica} e que as estruturas de Keggin se mantêm.

3.2 Estudo da reacção

No presente trabalho realizou-se a reacção de preparação de dicloropropanol a partir do glicerol, comparando-se os diferentes tipos de catalisadores heterogéneos referidos anteriormente, com o ácido acético. No caso em que se utiliza este último como catalisador, observa-se a formação do intermediário cloropropanodiol (figura 3.9). Porém, embora as baixas quantidades usadas dos catalisadores heterogéneos permitam apenas muito baixas conversões de glicerol, neste último caso não se observa a formação do intermediário.

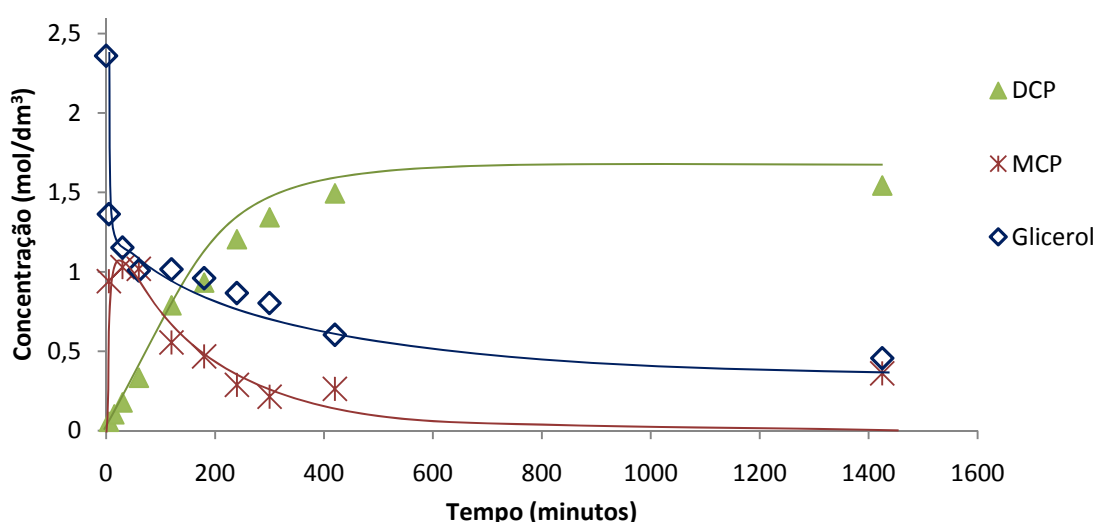


Figura 3.9 Concentração de glicerol, dicloropropanol e cloropropanodiol ao longo do tempo

Em todos os casos em que se utiliza o ácido acético como catalisador (catálise homogénea e catálise mista), as reacções parecem tender para uma composição de equilíbrio, provavelmente devido à formação do triacetato de glicerol.

3.2.1 Catálise heterogénea

Na figura 3.10 apresentam-se as actividades catalíticas dos catalisadores preparados em comparação com o ácido acético. As actividades catalíticas foram tomadas como as velocidades máximas, calculadas a partir da inclinação máxima da tangente à curva cinética do glicerol e referidas à massa de catalisador. Nos casos dos ensaios com os catalisadores C3 e C6.HPA(2), não ocorreu reacção, sendo portanto a actividade catalítica nula. No caso dos

Resultados e discussão

catalisadores ocluidos em sílica, o Si.PMo, Si.SiW e Si.SiMo apresentam uma dispersão de pontos que não permite realizar os cálculos. Realizou-se também um ensaio em branco, isto é, sem a utilização de qualquer tipo de catalisador, não se observando, neste caso, actividade catalítica mensurável. As figuras correspondentes a estes ensaios são apresentadas em anexo (anexo II).

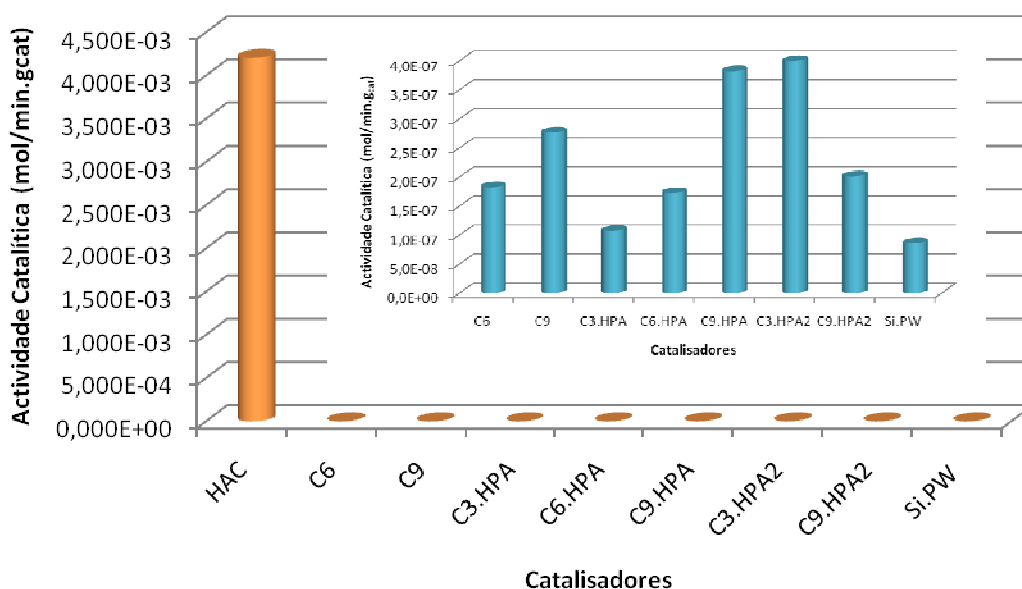


Figura 3.10 Comparação da actividade catalítica dos catalisadores sólidos com o ácido acético

Observa-se, pela figura, que o catalisador que apresenta maior actividade catalítica para as condições utilizadas, é o C₃.HPA₍₂₎ e o que apresenta actividade catalítica mais baixa é o Si.PW.

Para a análise destes resultados há que ter em conta tanto o teor de PW na sílica e no carvão, assim como os dados obtidos pela desconvolução das curvas de TPD dos carvões oxidados com ácido nítrico.

Ao realizar o tratamento com ácido nítrico há um aumento da meso/macroporosidade com o aumento do tempo de tratamento. Quanto aos catalisadores C₃.HPA e C₆.HPA observa-se, na tabela 3.1, que estes são semelhantes em termos de porosidade. Ao adicionar o HPA nos suportes, este vai ficar impregnado numa coroa esférica na superfície do carvão, bloqueando assim o acesso aos centros presentes no interior do carvão. Quanto ao C₉.HPA, este apresenta um sistema mais mesoporoso, provavelmente ficando o HPA impregnado mais no interior do carvão, assim a actividade registada

neste catalisador corresponde à acção tanto do HPA no interior do carvão, como aos grupos carboxílicos presentes na superfície do mesmo. Sendo por isso o C9.HPA que regista maior valor de actividade catalítica.

Como referido anteriormente, ao impregnar o HPA no suporte C3 este vai ficar localizado mais à superfície, enquanto no C9 vai ficar mais no interior, isto devido ao sistema poroso dos suportes. No caso do C3.HPA(2) e C9.HPA(2) não se realiza a extracção do HPA em “excesso”, portanto pode bloquear o acesso aos centros activos do carvão. Como no C3.HPA(2) existe HPA mais na superfície, regista-se maior actividade, sendo que o efeito do HPA não extraído é menos significativo neste caso. No caso do C9.HPA(2) o bloqueio exercido pelo HPA não extraído influencia de forma mais significativa o acesso aos centros activos do catalisador.

A diferença observada pelos carvões C6 e C9 pode ser justificada pela quantidade de grupos ácidos presentes no carvão, como se verifica na tabela 3.1 o total de grupos funcionais ácidos (ácidos carboxílicos livres, anidridos carboxílicos e lactonas) é superior no C9. Seria de esperar, que o C3 sendo o carvão com mais grupos carboxílicos e maior área de B.E.T., apresentasse um valor de actividade catalítica superior ao C6 e C9, mas neste caso verificou-se a não ocorrência de reacção. Tal facto pode ser explicado pela elevada hidrofília (maior número de grupos funcionais oxigenados) que este apresenta, ficando, provavelmente a sua superfície coberta por moléculas de água, o que impede o acesso do glicerol aos grupos carboxílicos.

A actividade catalítica do ácido fosfotungstico ocluido em sílica é a menor de todos os catalisadores utilizados, embora o teor de HPA neste suporte seja mais elevado neste catalisador, o facto do suporte não conter grupos funcionais activos faz com que a sua actividade seja menor do que apresentam os carvões.

Comparativamente com a catálise homogénea verifica-se que os catalisadores sólidos aumentam selectividade de 100% para o produto desejado, não havendo formação de intermediário. Além disso o facto de não existir ácido acético presente na reacção não permite que haja formação de acetato de

Resultados e discussão

glicerol, sendo de esperar que a conversão do reagente não esteja limitada pelo equilíbrio.

Uma comparação que pareceu interessante nos estudos dos catalisadores sólidos relativamente ao catalisador homogéneo foi o TOF máximo (*turnover frequency*), esta análise permite fazer a comparação em termos de quantidade de reagente transformada em produto por centro activo do catalisador. Sendo portanto uma comparação mais justa, pois vai comparar os catalisadores em termos de centro activos e não em termos de massa, ou seja, não tem em conta o efeito da massa do suporte.

Na figura seguinte apresentam-se os resultados obtidos.

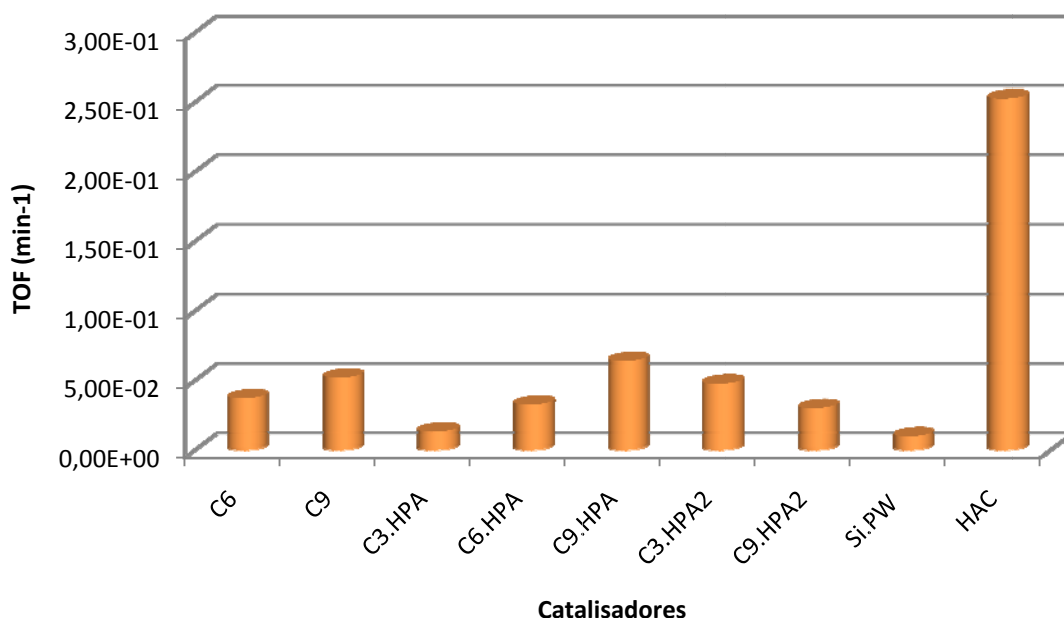


Figura 3.11 Comparação entre os catalisadores heterogéneos e o ácido acético em termos de centros activos

Observa-se na figura que a tendência verificada para a actividade catalítica se mantém nesta análise, embora a ordem de grandeza da do ácido acético seja muito mais próxima da dos catalisadores sólidos ao contrário do que se observa com a actividade referida à massa de catalisador, como mostrado na figura 3.10.

Resultados e discussão

Na tabela 3.4 apresenta-se a comparação entre o número de moles de centros activos.

Tabela 3.4 Número total de moles de centros activos nos catalisadores estudados

Catalisador	Nº total de moles de centros activos	Nº de moles de centros activos por grama de catalisador
Si.PW	$6,19 \times 10^{-6}$	$8,68 \times 10^{-6}$
C6	$9,83 \times 10^{-6}$	$4,92 \times 10^{-6}$
C9	$1,06 \times 10^{-5}$	$5,32 \times 10^{-6}$
C3.HPA	$1,63 \times 10^{-5}$	$8,15 \times 10^{-6}$
C6.HPA	$1,06 \times 10^{-5}$	$5,29 \times 10^{-6}$
C9.HPA	$1,20 \times 10^{-5}$	$5,98 \times 10^{-6}$
C3.HPA(2)	$1,68 \times 10^{-5}$	$8,38 \times 10^{-6}$
C9.HPA(2)	$1,34 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-6}$
HAC	$3,95 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$

3.2.2 Catálise mista

Os resultados que se apresentam de seguida são referentes à utilização de ácido acético e dos catalisadores sólidos em simultâneo.

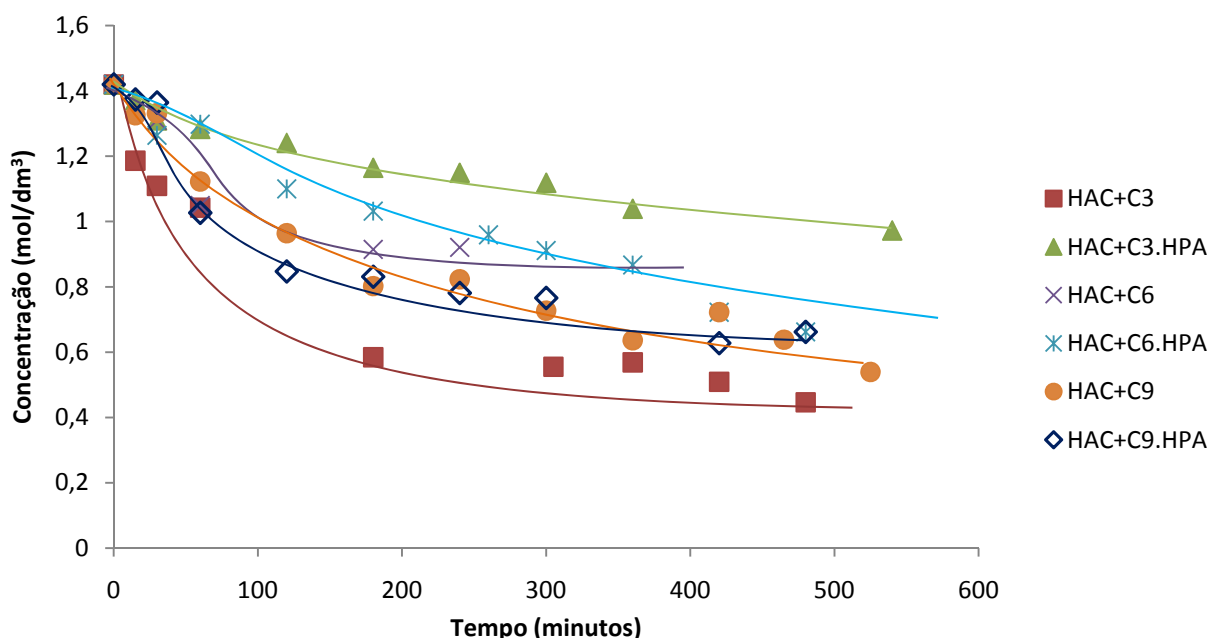


Figura 3.12 Concentração de glicerol ao longo do tempo na catálise mista

Tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios anteriores, constata-se que a utilização de catalisadores heterogéneos aumenta a selectividade para o

Resultados e discussão

produto (DCP), não se verificando a existência do produto intermediário (MCP) em nenhum dos ensaios efectuados.

Também se pode observar que em todos os ensaios, incluindo o homogéneo, o consumo de reagente, e conseqüentemente a obtenção de produto, começam a estabilizar antes do consumo total de reagente. O carvão, tanto com HPA como sem HPA, vai provavelmente adsorver/absorver HAC, ficando menos quantidade deste disponível para a reacção, em fase homogénea. O que se verifica é que os catalisadores que adsorvem menos quantidade de HAC atingem o equilíbrio mais cedo. Supõe-se que o HAC em contacto com o HPA presente na coroa esférica do C3 e do C6 poderá catalisar a reacção de esterificação do glicerol em vez da formação de DCP. O facto do C3 ser o mais activo é justificável por ser o mais hidrofílico, logo a quantidade de HAC no seu interior e que vai catalisar a reacção é maior.

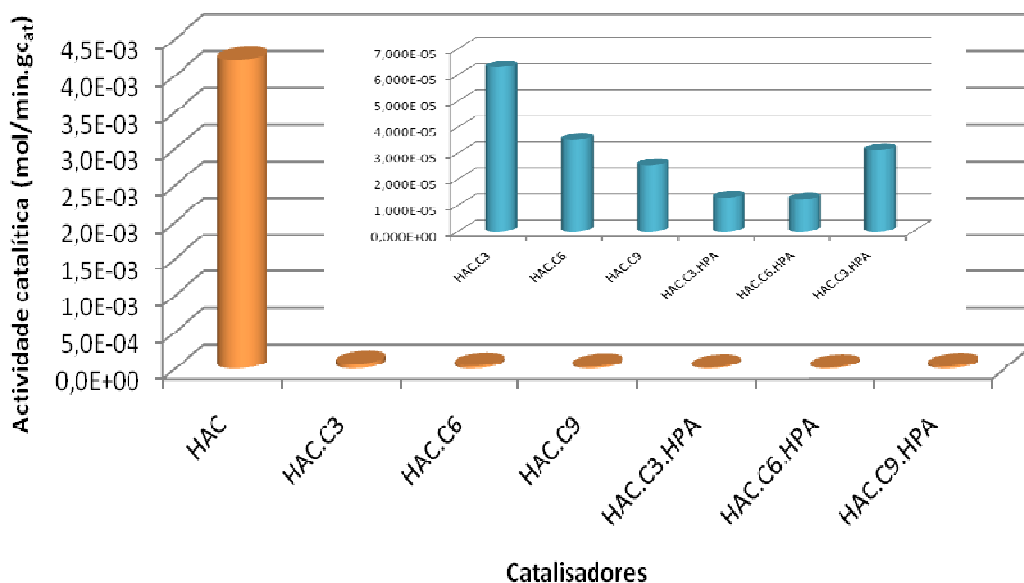


Figura 3.13 Comparação de actividades em catálise homogénea (HCA) e mista (HCA.Cx ou HCA.Cx.HPA).

A utilização de catalisadores sólidos diminui muito significativamente a actividade catalítica comparativamente ao uso exclusivo de ácido acético, não os tornando portanto uma alternativa viável.

Fazendo uma análise à figura 3.13, observa-se que o catalisador que melhor promove a reacção (para além do ácido acético) é o carvão activado oxidado

com ácido nítrico durante 3 horas (C3). A elevada hidrofília deste catalisador pode levar a uma maior absorção do HAC no sistema poroso, o que contribui para uma maior concentração nesse sistema. Provavelmente, o C3 vai também adsorver moléculas de água, as quais ficam adsorvidas nas paredes dos poros, deixando o HAC livre para reagir com o glicerol e, justificando assim a maior actividade do C3 no sistema misto quando comparada com a actividade na catálise heterogénea (foi nula).

Embora o C3 e o C6 sejam semelhantes em termos de porosidade, o C3 é mais hidrofílico, tendo portanto uma maior quantidade tanto de HAC como de água no seu interior. No caso do C6, sendo menos hidrofílico muitas das moléculas de HAC presentes no seu sistema poroso ficam adsorvidas nos grupos funcionais da superfície, impedindo tanto a catálise da reacção por parte do HAC, como por parte dos grupos carboxílicos do carvão os quais estariam bloqueados por pontes de hidrogénio com o HAC. O mesmo acontece com o C9, conduzindo assim a uma ordem de valores de actividade catalítica inversa à observada na catálise heterogénea (figura 3.10).

As actividades catalíticas registadas para o C3.HPA, C6.HPA e C9.HPA seguem a ordem inversa às anteriores. Neste caso o que vai influenciar os valores da actividade catalítica é, maioritariamente, o facto de ter sido impregnado PW no suporte. Como referido na secção 3.2.1, devido ao sistema poroso dos carvões, é expectável que no C3 e no C6 se forme uma coroa esférica de HPA na superfície do carvão, enquanto que no C9 o HPA ficará preso no interior do carvão. Esta diferença vai influenciar tanto a adsorção de HAC, como o acesso do glicerol aos centros activos. No caso do C9.HPA os grupos carboxílicos presentes no carvão também têm papel de catalisador, enquanto que nos outros dois casos, a molécula de PW vai impedir o acesso aos mesmos.

Para estes ensaios também se calculou o TOF, cujos resultados se apresentam de seguida.

Resultados e discussão

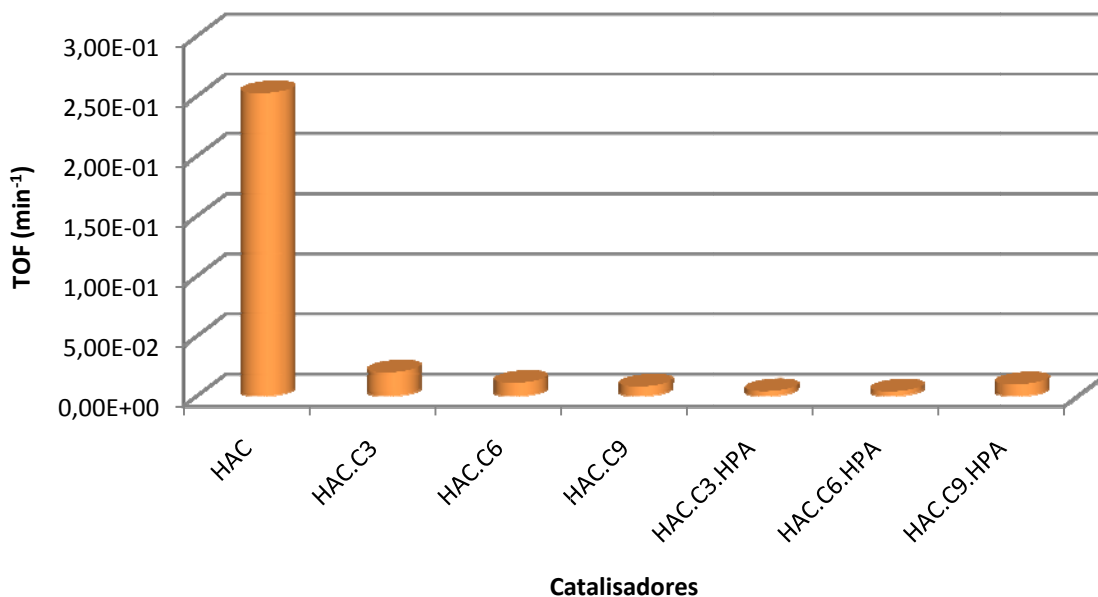


Figura 3.14 Comparação dos catalisadores estudados nos efeitos sinérgico com o ácido acético em termos de centros activos

Analisando os resultados das figuras 3.13 e 3.14 nota-se que a tendência se mantém, ou seja, os valores de TOF do ácido acético são superiores a qualquer um dos outros ensaios, tal como a sua actividade expressa em termos de massa.

Apresentam-se na tabela seguinte o número de moles de centros activos em cada ensaio realizado no estudo da catálise mista.

Tabela 3.5 Número de moles de centros activos nos ensaios de catálise mista em comparação com o ácido acético

Catalisador	Nº total de moles de centros activos	Nº de moles de centros activos por grama de catalisador
HAC+C3	$7,92 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$
HAC+C6	$7,91 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$
HAC+C9	$7,91 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$
HAC+C3.HPA	$7,92 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$
HAC+C6.HPA	$7,91 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$
HAC+C9.HPA	$7,91 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$
HAC	$3,95 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$

Na tabela 3.5 verifica-se que o ácido acético é o que apresenta maior número total de moles de centros activos, relativamente aos outros resultados apresentados. Os valores da catálise mista serem todos iguais, deve-se ao facto de o número de moles de ácido acético presente ser bastante superior ao número de moles de centros ácidos nos catalisadores sólidos, logo, seria de esperar que a influência destes últimos fosse mínima.

A utilização de catalisadores sólidos em conjunto com ácido acético não acelera a velocidade da reacção desejada, apenas aumenta a selectividade para o produto final (dicloropropanol). Este tipo de catálise não favorece de forma alguma a reacção desejada, pelo contrário, existe um efeito de inibição bastante elevado, que poderá ser estudado em trabalhos futuros.

4 Conclusão

Na realização deste trabalho foram estudados diversos catalisadores, entre os quais heteropoliácidos ocluidos em sílica, carvão activado oxidado com ácido nítrico e impregnado com ácido tungstofosfórico com e sem extracção em soxhlet. Os ensaios estudados tinham como objectivo encontrar o catalisador ideal para a reacção de preparação directa de dicloropropanol a partir do glicerol.

Os catalisadores heterogéneos, embora menos activos que o catalisador homogéneo, têm como vantagem a inexistência de produto intermediário e portanto, a selectividade é de 100% para o DCP. Além disso, não existe formação de acetato de glicerol. Nestas condições podemos esperar que a conversão do reagente não esteja limitada pelo equilíbrio.

A caracterização dos catalisadores é bastante importante de forma a ser possível perceber quais as características que mais influenciam a velocidade da reacção em estudo.

O tratamento com ácido nítrico a tempos diferentes vai influenciar tanto a área B.E.T. e o volume de meso e macroporos, assim como a quantidade de grupos funcionais oxigenados. O que se verificou neste trabalho é que com o aumento do tempo de tratamento, aumenta-se o volume meso e macroporoso, diminui-se a área de B.E.T. e diminui também a quantidade total de grupos oxigenados, tornando assim o carvão menos hidrofílico.

O aumento do volume de meso e macroporos torna-se um factor bastante relevante aquando da impregnação de moléculas de PW, a diminuição da hidrofília é uma característica importante na catálise heterogénea, mas essencialmente na catálise mista.

A impregnação de PW no C3 faz aumentar a sua actividade, tornando o facto de ser o mais hidrofílico menos relevante, no C6 causa uma ligeira diminuição da actividade, pois o HPA vai bloquear o sistema poroso deste. Quanto ao C9, a impregnação com HPA leva a um aumento da actividade, tornando-o o

Conclusão

melhor catalisador heterogéneo em termo de TOF máximo. Neste caso a catálise da reacção ocorre pela acção do HPA e dos grupos carboxílicos do carvão.

Comparando os catalisadores em função da extracção em soxhlet ser ou não realizada, o que se observa é um aumento do teor de PW no carvão, mas apenas este factor não é determinante nos valores de actividade catalítica.

Nos casos em que não se realizou extracção do PW dos carvões, verifica-se que a possibilidade dos centros activos estarem mais bloqueados não é só pela impregnação do PW nos poros, mas também pela existência deste na superfície do carvão.

Quanto aos HPA's ocluidos em sílica, apenas o Si.PW apresentou actividade catalítica. Este tem um teor de PW superior a qualquer um dos carvões impregnados com PW, mas a sua actividade catalítica não é superior a nenhum deles. Pode-se então concluir que os grupos funcionais presentes na superfície do carvão são importantes para catalisar a reacção em estudo.

Relativamente ao estudo da catálise mista, observa-se um factor interessante, que é o facto de a reacção começar a estabilizar muito antes da concentração de reagente ser próxima de zero. Supõe-se que o ácido acético, além de catalisador esteja a servir de reagente para a esterificação do glicerol, podendo dar origem a acetato de glicerol.

Conclui-se, através da análise dos resultados obtidos na catálise mista, que os catalisadores sólidos não favorecem a reacção de produção de dicloropropanol, pois tanto a nível de actividade catalítica como de TOF os valores são sempre bastante inferiores aos do ácido acético.

Após tudo o referido, penso que será necessário focar as atenções num número menor de variáveis, pois neste caso existem demasiados factores com os quais se tem de jogar para preparar o catalisador ideal.

Quanto à comparação dos catalisadores utilizados com os artigos que apresentam outros tipos de catálise heterogénea (utilização de HPA), verifica-se que neste estudo os resultados foram piores, mas há que ter em conta a

Conclusão

aplicabilidade na indústria, o que não se verifica nos artigos existente, nem a nível prático nem a nível económico, dada a enorme quantidade de catalisador utilizada.

Com este trabalho é-nos possível reforçar a ideia já formada em relação ao catalisador ideal para esta reacção, o ácido acético. O ácido acético continua-se a mostrar o melhor catalisador de todos os estudados, mas será interessante, como trabalho futuro, conseguir preparar catalisadores sólidos (por exemplo os carvões) que contenham uma maior quantidade de grupos funcionais que, na presença de uma solução aquosa de ácido forte, originem grupos carboxílicos livres.

Outro estudo interessante será verificar se a razão de se atingir o estado de equilíbrio, nos ensaios referentes à catálise mista, é a esterificação do glicerol. No caso de ser essa a razão, seria interessante estudar alguns destes catalisadores nessa reacção.

Neste trabalho não se atingiu o objectivo por completo, mas deram-se passos importantes para a selecção do catalisador ideal na produção de dicloropropanol a partir do glicerol.

5 Bibliografia

- [1] Notheisz, Ferenc; Smith, Gerard V., *Heterogenous catalysis in organic chemistry*, Elsevier, 2000.
- [2] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, John Willey & Sons, 1999.
- [3] Figueiredo, José Luís; Ribeiro, Fernando Ramôa; *Catálise Heterógenea*, Fundação Calouste Glubenkian, 2007.
- [4] Hill, Charles G., *An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*, The University of Wisconsin, 1937.
- [5] Nascimento, Marco António; *Theoretical aspects of heterogenous catalysis*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [6] Badosz, Teresa J.; *Activated carbon surfaces in enviromental remediation*; Elsevier Ltd., 2006.
- [7] Radovic, Ljubisa R.; *Chemistry and physic of carbon*; Volume 30, CRC Press, 2008
- [8] Marsh, Harry; Rodríguez-Reinos, Francisco; *Activated carbon*, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [9] Pungor, Ernő; *A practical guide to instrumental analysis*; CRC Press, 1995.
- [10] Robison, James W.; Frame, Eileen M. Skelly; Frame II, George M.; *Undergraduate instrumental analysis*; Marcel Dekker, 2005.
- [11] Smith, Brian C.; *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*; CRC Press, 1996.
- [12] Kirk-Othmer; *Encyclopedia of chemical technology*, John Willey & Sons, 2004.
- [13] Serp, Philippe; Figueiredo, José Luís; *Carbon material for catalysis*, Wiley, 2009.

- [14] José, Nadia Mamede; Prado, Luís António Sanchez de Almeida; *Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e algumas aplicações*, Quim. Nova 28 (2005) 281-288.
- [15] Obali, Zeynep; Dogu, Timur; *Activated carbon–tungstophosphoric acid catalysts for the synthesis of tert-amyl ethyl ether (TAE)*, Chem. Eng. J. 138 (2008) 548-555.
- [16] Tang, Wlater Z., *Physicochemical treatment of hazardous waste*, CRC Press, 2004.
- [17] Kozhevnikov, Ivan V.; *Catalysis by polyoxometalates*, Wiley, 2002.
- [18] Sheldon, Roger Arthur; Bekkum, Herman van; *Fine chemical through heterogeneous catalysis*; Wiley-VCH, 2001.
- [19] Lee, Sang Hee; Park, Dong Ryul; Kim, Heesoo; Lee, Joohyung; Jung, Ji Chul; Woo, Sung Yul; Song, Won Seob; Kwon, Myong Suk; Song, In Kyu; *Direct preparation of dichloropropanol (DCP) from glycerol using heteropolyacid (HPA) catalysts: A catalyst screen study*, Catal. Commun. 9 (2008) 1920-1923.
- [20] Luo, Zheng-Hong; YOU, Xiao-Zi; Li, Hua-Rong; *Direct preparation kinetics of 1,3-Dichloro-2-propanol from glycerol using acetic acid catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res 48 (2009) 446-452.
- [21] Pagliaro, Mario; Rossi, Michele; *The future of glycerol: New uses of a versatile raw material*; RSC Publishing, 2008.
- [22] Valente, A.; Palma, C.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; *Oxidation of pinane over phthalocyanine complexes supported on activated carbon: Effect of the support surface treatment*, Carbon 41 (2003) 2793-2803.
- [23] Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M.; *Modification of the surface chemistry of activated carbons*; Carbon 37 (1999) 1379-1389.
- [24] Caetano, C.S.; Fonseca, I.M., Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E.; *Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica*; Catal. Commun. 9 (2008) 1996-1999.

6 Anexos

6.1 Anexo I

Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para os catalisadores Cx e Cx.HPA(2).

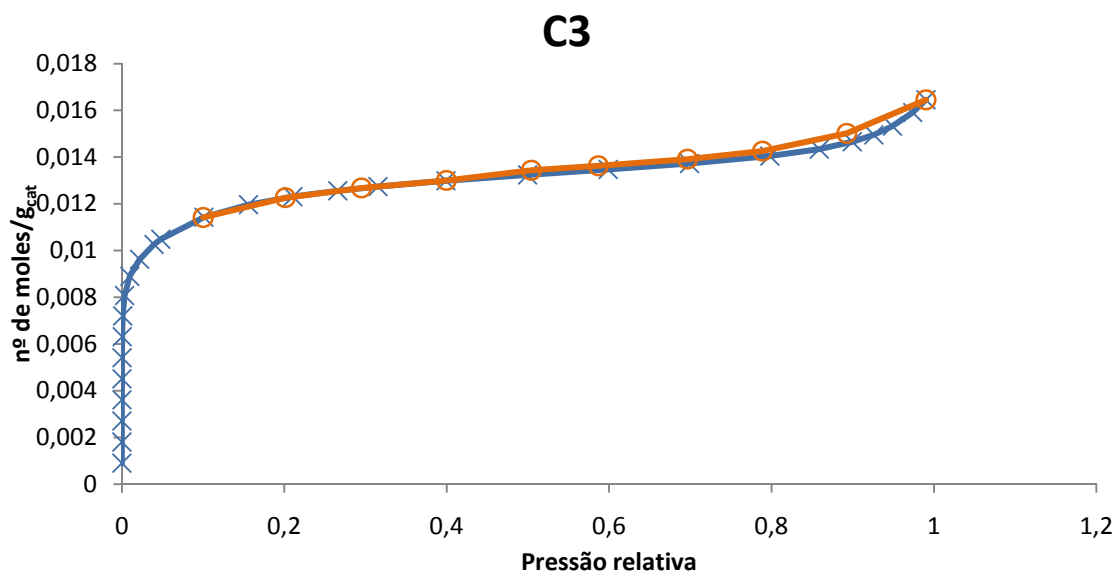


Figura 6.1 Isotérmica de adsorção da amostra C3

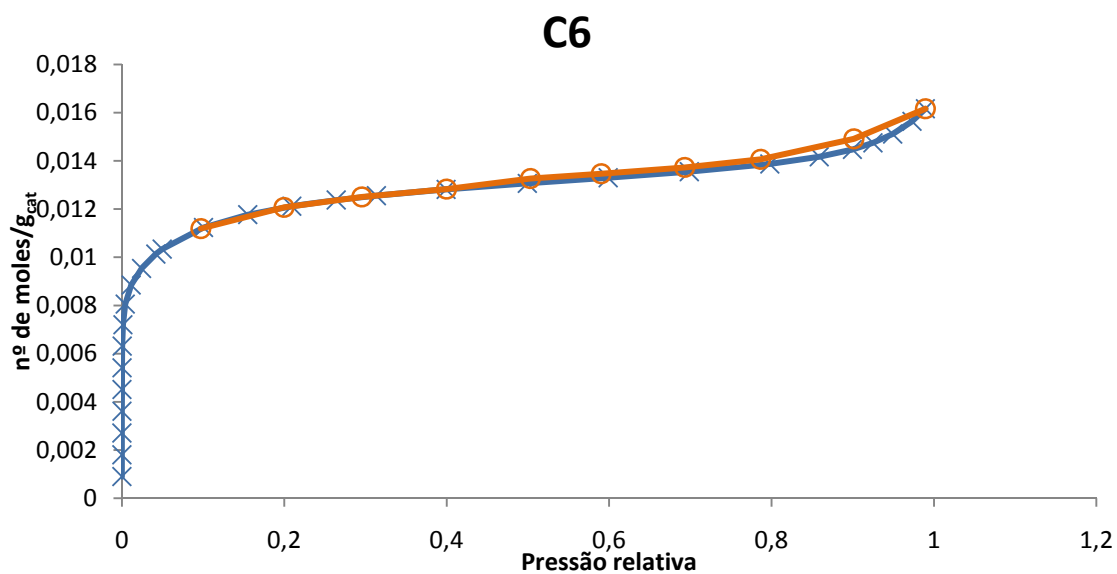


Figura 6.2 Isotérmica de adsorção da amostra C6

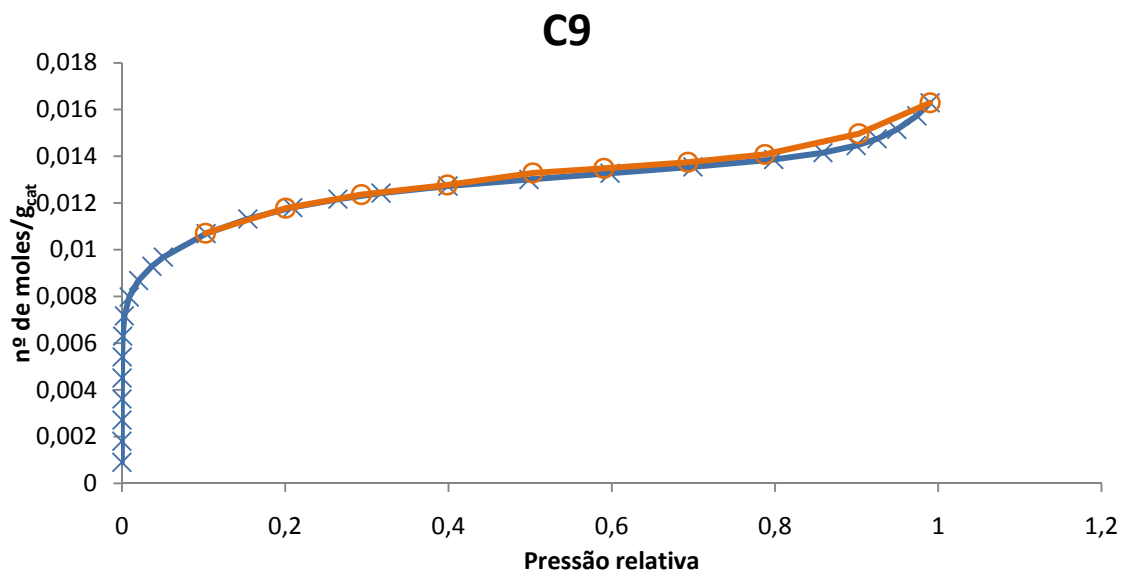


Figura 6.3 Isotérmica de adsorção da amostra C9

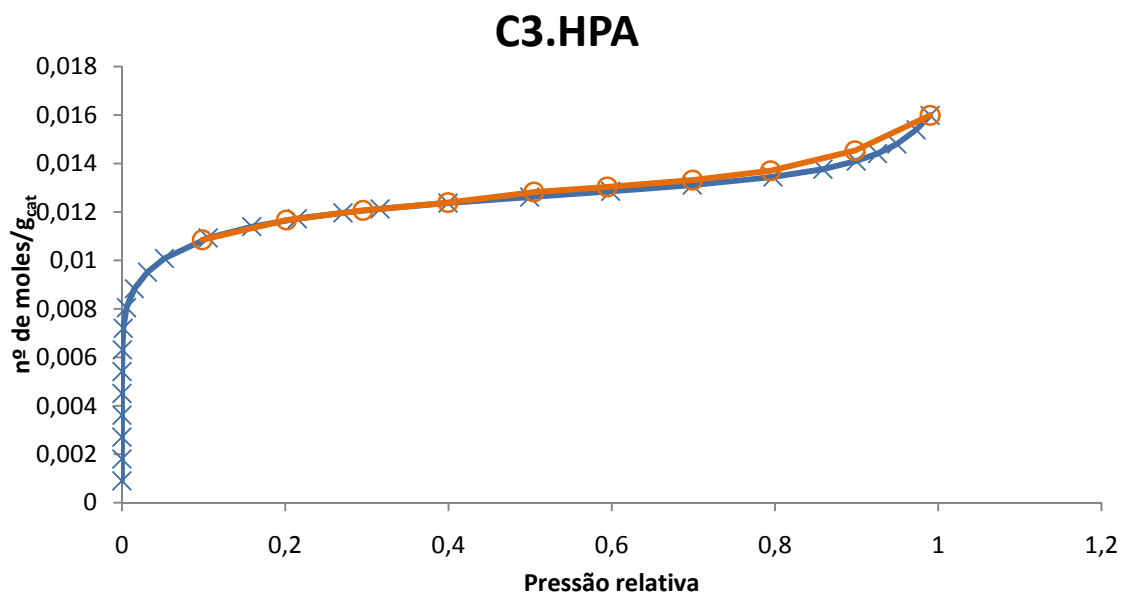


Figura 6.4 Isotérmica de adsorção da amostra C3.HPA(2)

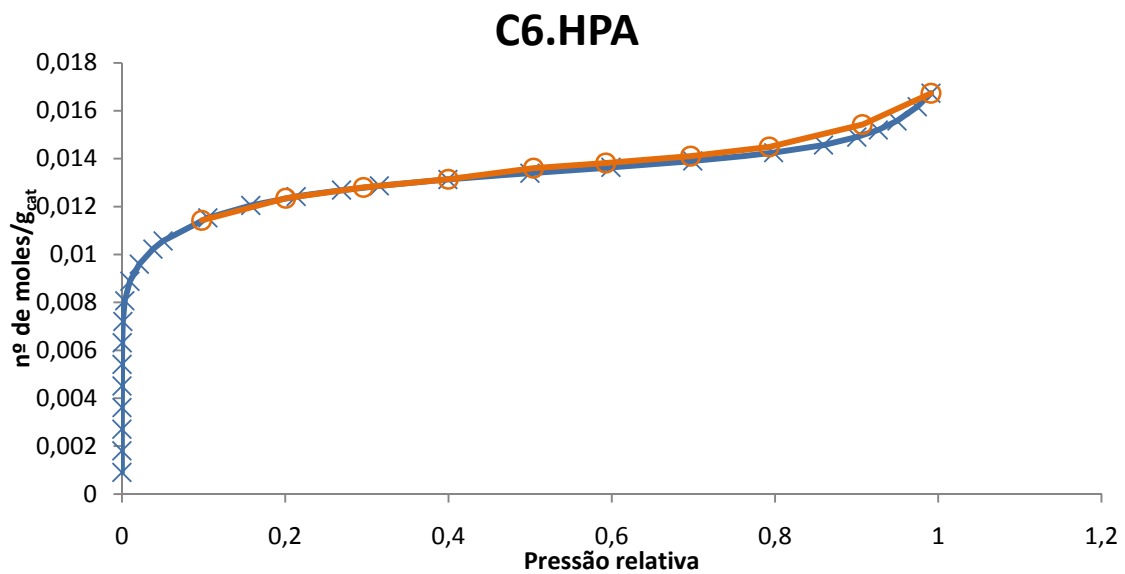


Figura 6.5 Isotérmica de adsorção da amostra C6.HPA(2)

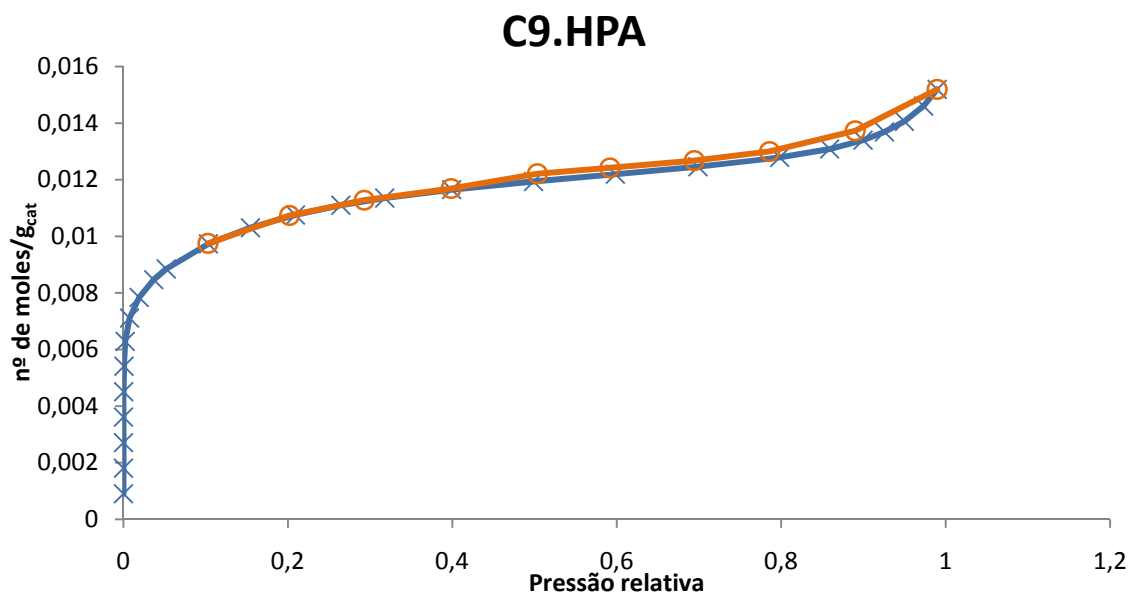


Figura 6.6 Isotérmica de adsorção da amostra C9.HPA(2)

6.2 Anexo II

Gráficos utilizados no cálculo da actividade catalítica na catálise heterogénea.

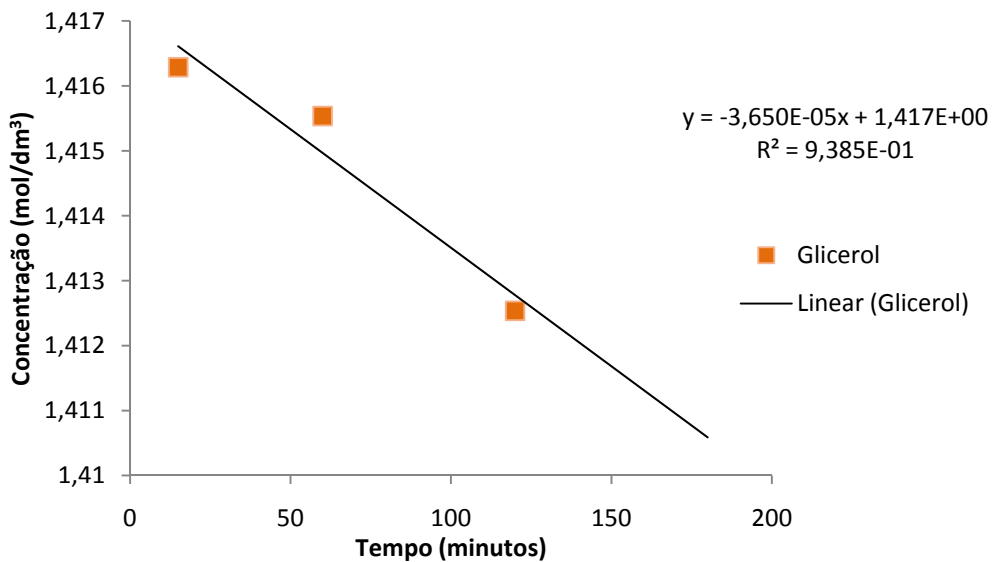


Figura 6.7 Concentração de glicerol em função do tempo com o catalisador C6

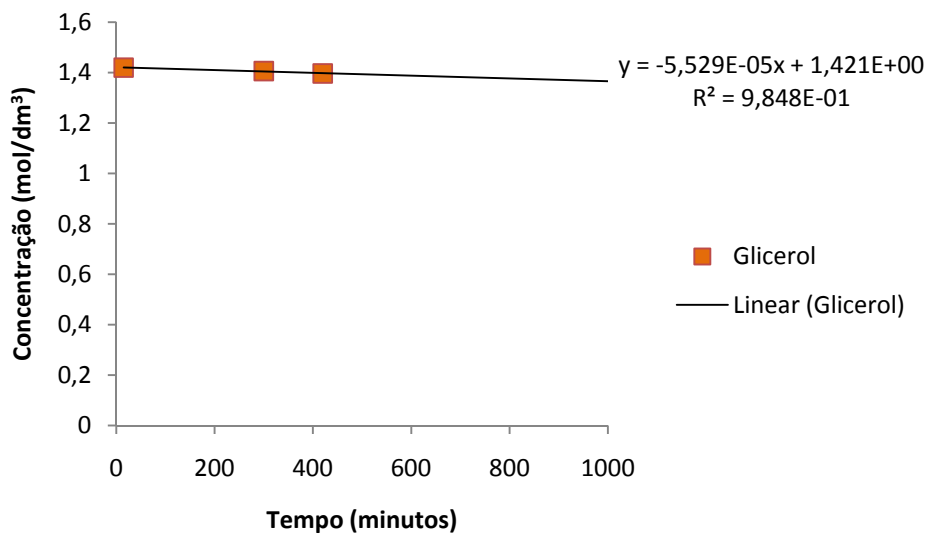


Figura 6.8 Concentração de glicerol em função do tempo com o catalisador C9

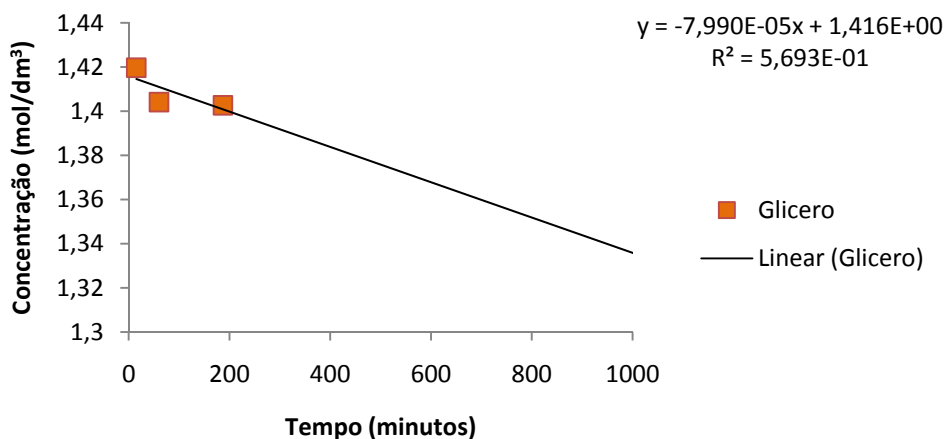


Figura 6.9 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C3.HPA(2)

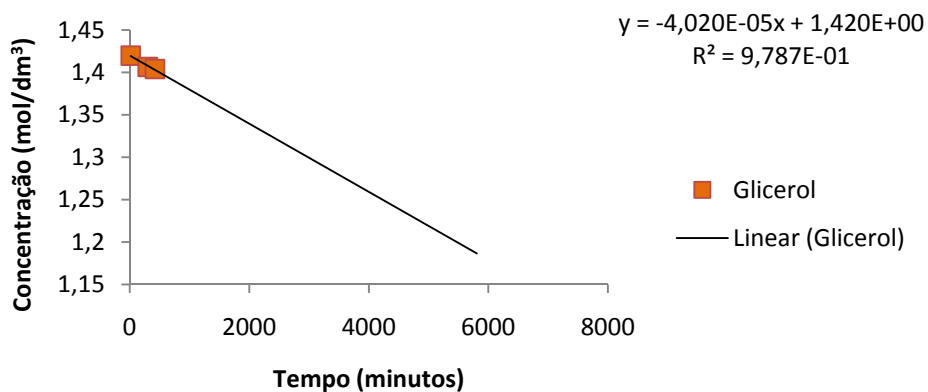


Figura 6.10 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C9.HPA(2)

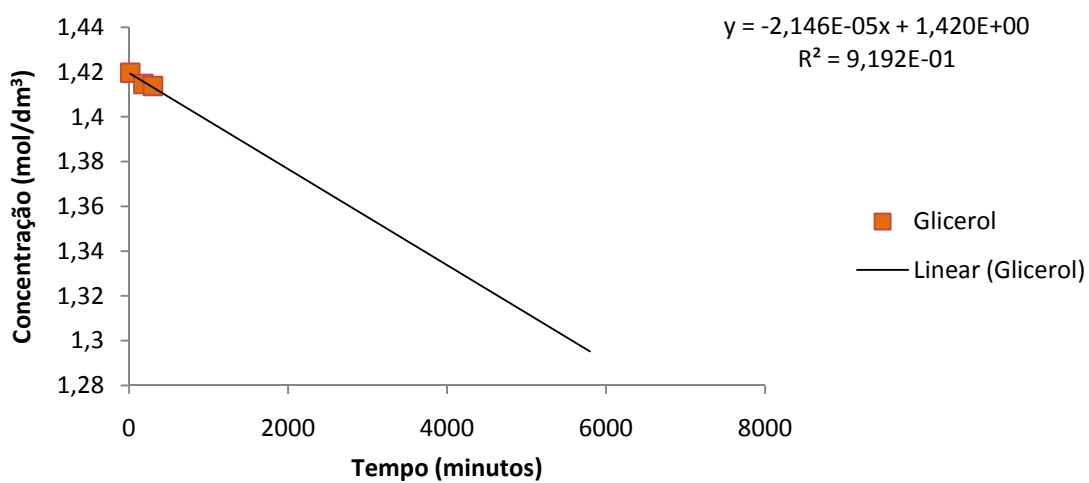


Figura 6.11 Concentração de glicerol ao longo do tempo para o catalisador C3.HPA

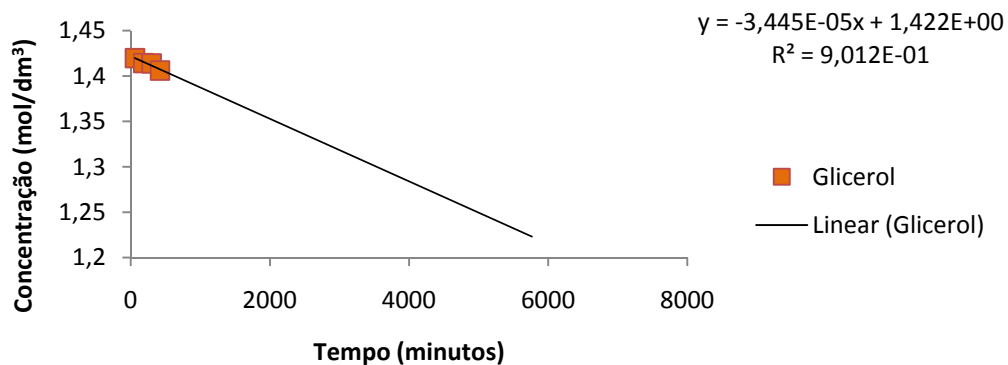


Figura 6.12 Concentração de glicerol ao longo do tempo para o catalisador C6.HPA

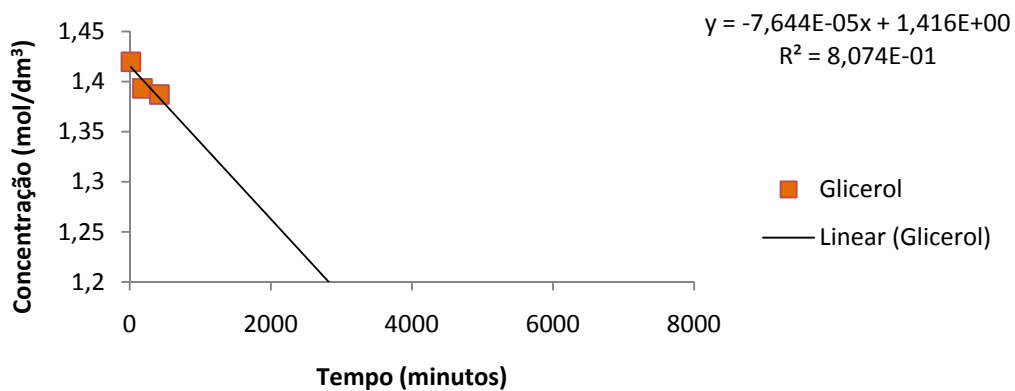


Figura 6.13 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C9.HPA

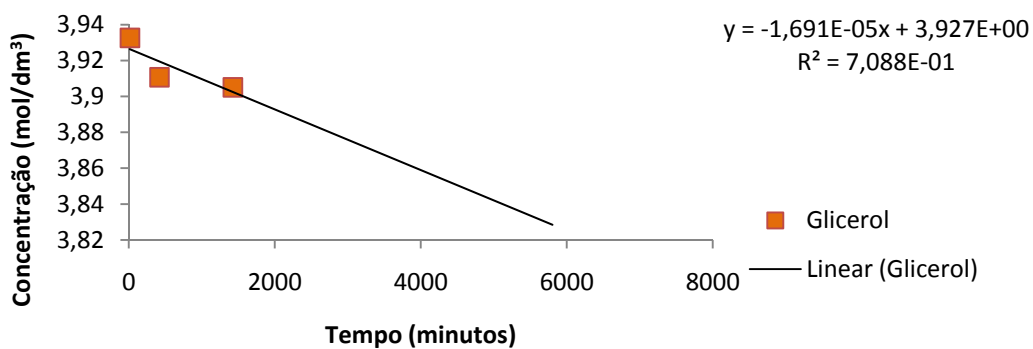


Figura 6.14 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador Si.PW

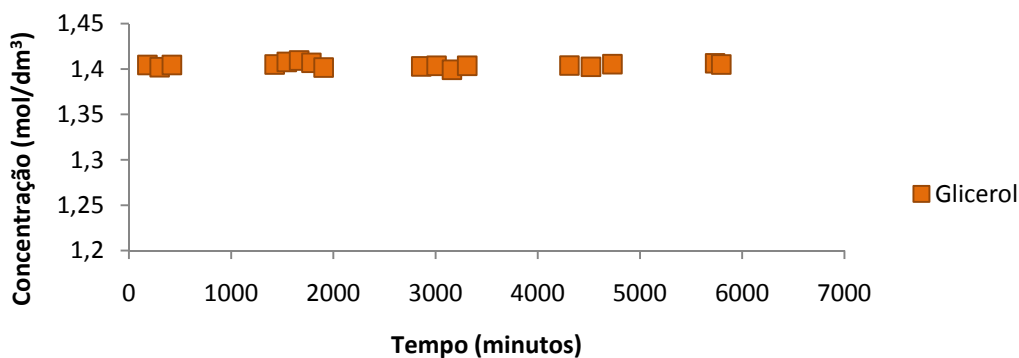


Figura 6.15 Concentração de glicerol ao longo do tempo para o ensaio em branco

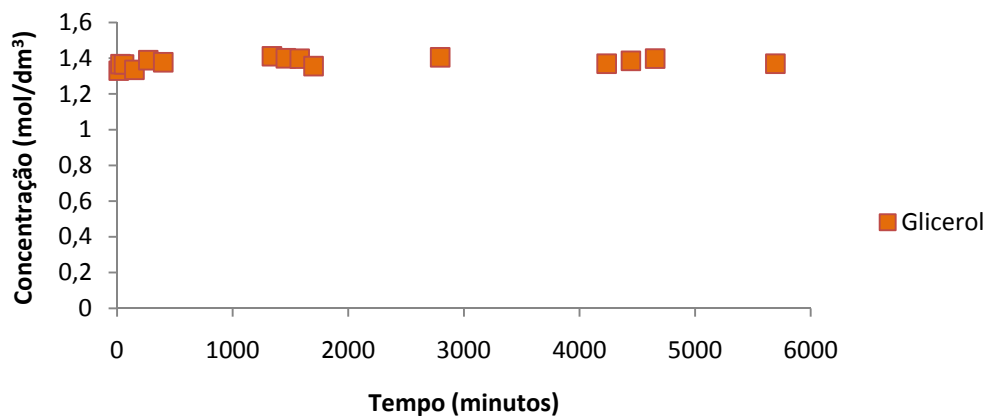


Figura 6.16 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C3

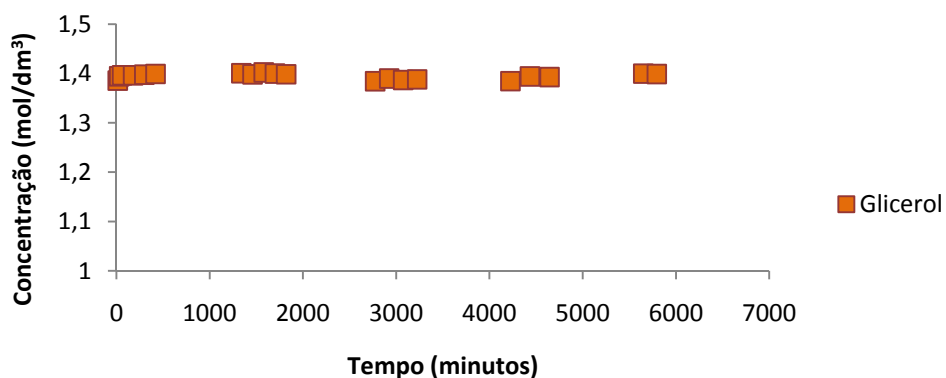


Figura 6.17 Concentração de glicerol ao longo do tempo com o catalisador C6.HPA(2)