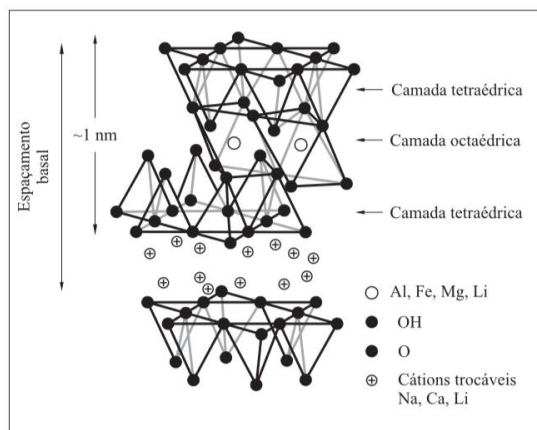




**ISEL**

INSTITUTO SUPERIOR DE  
ENGENHARIA DE LISBOA

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA



## **Estudo da utilização de aditivo de baixo custo a combustíveis diesel, a partir da valorização do glicerol**

Joana Filipa Paiva Martinho

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Professora Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Professora Doutora Elisabete Silva Geraldes

Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna

**Dezembro de 2018**



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, um especial agradecimento ao meu orientador de Mestrado, Prof. Jaime Filipe Puna, que demonstrou sempre total disponibilidade e dedicação, pela valiosa orientação e informações que me transmitiu e também, por todo o apoio, esforço, carinho e amizade que teve para comigo.

À minha orientadora, Prof. Maria Teresa Santos, por toda a disponibilidade, orientação, ensinamentos e amizade, também decisivos para a concretização deste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Helena Teixeira Avelino, por toda a colaboração prestada aquando da realização dos ensaios de viscosimetria capilar, no Lab. Tec. Química da ADEQ/ISEL.

À Prof.<sup>a</sup> Ana Paula Soares Pereira Dias, do LAETA/IDMEC, pertencente ao IST/UL, pelo traçado dos difratogramas de Raios X dos catalisadores estudados.

À Prof.<sup>a</sup> Ângela Martins Nunes e ao Prof. Nelson Guerreiro Nunes, ambos da ADEQ/ISEL, pelo traçado das isotérmicas de adsorção aplicadas aos catalisadores estudados neste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Isabel Nogueira, do Lab. Microscopia Eletrónica (MicroLab) do Instituto Superior Técnico da Univ. Lisboa (IST/UL), pela colheita das imagens microscópicas dos catalisadores estudados e, da aquisição dos espetros de difração de eletrões.

À Prof.<sup>a</sup> Maria Celeste Serra do CEEQ/ISEL e ADEQ/ISEL, pelo empréstimo de algum equipamento de laboratório, do Laboratório do Centro de Estudos em Eng.<sup>a</sup> Química do ISEL e, pela colaboração prestada.

Ao Instituto Politécnico de Lisboa, pelo financiamento concedido no âmbito do projeto de IDI&CA2016, denominado “*SolkAddFuel*”, no qual este trabalho está enquadrado.

O maior agradecimento é à minha mãe, por todos os sacrifícios que fez, por todo o apoio e por acreditar sempre em mim. Por ter sempre uma palavra de conforto e de ânimo nos momentos mais difíceis, sem ela claramente que esta fase era impossível.

Ao meu irmão, por todo o apoio e carinho, ensinamentos que de certa forma também ajudaram, por todas as palavras ditas e por estar sempre ao meu lado durante esta etapa.

Às minhas colegas de laboratório, à Ana Gonçalves e à Catarina Lino, por toda a companhia, apoio e ajuda, e boa disposição, também muito importantes nesta fase.

Um especial agradecimento ao meu namorado, Diogo, por ter sempre uma palavra de ânimo e encorajadora, por ouvir sempre os meus desabafos, inquietações e desânimos, por todo o amor e carinho que demonstrou, e especialmente, por ter acreditado sempre em mim.

Ao meu grande amigo Ricardo Ferreira, por me ter acompanhado ao longo dos anos de faculdade, por toda a ajuda que prestou, por todos os ensinamentos, por todo o conforto, carinho e especialmente amizade que demonstrou não só durante esta etapa, mas desde que entrei para a faculdade. E especialmente, por nunca me ter deixado desistir e ter estado sempre ao meu lado.

Às minhas amigas de infância, Inês e Patrícia, por todo o carinho e todo o apoio incondicional, motivação e incentivo, e por também, estarem presentes nesta etapa. E aos meus amigos que me acompanharam no meu percurso académico, à Daniela Silva, à Ana Lopes, à Ana Ferro, ao Bruno Gomes, à Carina Fialho, à Carina Pinto, ao Diogo Sousa, à Jéssica Cruz, ao Manuel Verganista e ao Ruben Cunha. Sem vocês este percurso não teria sido tão bom e enriquecedor e, teria sido muito mais complicado.

## Resumo

Com o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e visando a redução dos gases de efeito de estufa, como o CO<sub>2</sub> e os NO<sub>x</sub>, tornou-se absolutamente necessário procurar fontes energéticas mais ecológicas e renováveis, bem como, numa ótica de valorização de resíduos, reciclar óleos alimentares usados e gordura animal, na produção de biodiesel. Este biocombustível é produzido pela transesterificação desses óleos vegetais com um álcool, como o metanol e, pode ser usado após a mistura com diesel mineral.

O glicerol, subproduto do processo de transesterificação, é produzido em grande escala e com pouco valor de mercado, o que levou à procura de alternativas na utilização desse subproduto. Isso significa que novas aplicações para este poliálcool estão a ser desenvolvidas, como a sua cetalização, produzindo cetais como aditivos diesel de base biológica, como o Solketal.

O Solketal pode ser utilizado como um aditivo de combustível para reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> e melhorar as propriedades de fluxo a frio dos combustíveis de transporte de líquidos.

O objetivo deste trabalho experimental consistiu em estudar a reação catalítica de cetalização do glicerol com acetona, sob catálise heterogênea, utilizando catalisadores microporosos como o Zeólito Y e duas argilas naturais, as montmorilonites K10 e K30. Com esta reação, 2 enantiômeros são formados, sendo um deles o Solketal (98%). Várias condições operatórias, tais como temperatura, quantidade de catalisador, razão estequiométrica, presença e ausência de co-solvente e, diferentes tipologias de catalisadores sólidos foram testadas.

Além disso, todo o Solketal produzido foi quantificado por refratometria e viscosimetria, tendo sido posteriormente misturado com misturas biodiesel/diesel, para analisar o efeito das suas propriedades físicas, como a viscosidade. As amostras catalíticas foram caracterizadas por FTIR-ATR, SEM-EDS, por Difração de Raios X e, pelas isotérmicas de adsorção através do modelo de BET, para cálculo da área específica destes materiais.

**Palavras-chave:** Biodiesel; Glicerol; Solketal; Catálise Heterogênea; Montmorilonites.

## Abstract

With the depletion of fossil fuel reserves and aiming towards the reduction of greenhouse gases, such as CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>, more ecological and renewable sources have been sought, as well, in a perspective of valorising solid and liquid wastes, recycling waste frying oils and animal fat, in the production of biodiesel. This biofuel is produced by transesterification of those vegetable oils with an alcohol, like methanol, and can be used after blending with fossil-based diesel.

Glycerol, a by-product of the transesterification process, is produced on a large scale with little market value, which has led to the search for alternatives in using this by-product. This means that, new applications for this polyol are being developed, such as, its ketalization, producing glycerol ketals as bio-based diesel additives, like Solketal.

Solketal can be used as a fuel additive to reduce the NO<sub>x</sub> emissions and to improve the cold flow properties of liquid transportation fuels.

The aim of this experimental work was the study of the Solketal production by catalytic ketalization reaction of glycerol with acetone, under heterogeneous catalysis, using microporous materials, such as Zeolite Y and, two natural clays, montmorillonites K10 and K30. With this reaction, 2 enantiomers are formed, one of them being the Solketal (98%). Several operatory conditions, such as temperature, amount of catalyst, stoichiometric ratio, presence and absence of co-solvent and, different solid catalysts were tested.

Besides that, all the Solketal produced was quantified by refractometry and viscosimetry and, after that, it was mixed with biodiesel/diesel mixtures, to analyse the effect of its physical properties, such as, viscosity. The catalysts' samples were characterized by FTIR-ATR, SEM-EDS, XRD and BET, to quantify the correspondent specific areas of these materials.

**Keywords:** Biodiesel; Glycerol; Solketal; Heterogeneous Catalysis; Montmorillonites.

## Lista de Acrónimos e Abreviaturas

ABE - acetona-butanol-etanol

ATR – Reflexão total atenuada

*Batch* - Reator com funcionamento em descontínuo

BET - Brunauer, Emmett, Teller

BP – British Petroleum

CIS – Comunidade dos Estados Independentes

EDS – Espectroscopia de difração de eletrões

ETBE - Éter etil-terc-butílico

EUA – Estados Unidos da América

FAME - Ésteres metílicos de ácidos gordos

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho Médio

FTIR-ATR - Espectroscopia de Infravermelho médio com Transformada de Fourier e com reflexão total atenuada

IDI&CA – Inovação, Desenvolvimento e Criação Artística

ISEL – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

IST – Instituto Superior Técnico

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

IV – Infravermelho

JCPDS – Ficheiros padrão de Difração de Raios X do International Centre for Diffraction Data

MIR – Infravermelho Médio

MMK10 – Montmorilonite K10

MMK30 – Montmorilonite K30

MTBE - Éter metil ter-butílico

NP EN 14104:2003 – Norma Portuguesa para a determinação do índice de acidez para diversos tipos de óleos e derivados

p TSA - ácido p-toluenosulfónico monohidratado

REA - Relatório do Estado do Ambiente

RX – Raios X

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

SEM-EDS - Microscopia Eletrónica de Varrimento com Difração de Eletrões

TAAE – Éter amílico etílico

TAME – Éter metil terc-amílico

XRD – Difração de Raios X

## Lista de Símbolos

% (w/w) – Percentagem atômica de um componente em função do total de componentes

% (v/v) - Percentagem volumétrica de um componente em solução, em função do volume total

$\Delta E$  – Diferença de Energia

$\varepsilon$  – Absortividade molar característica de cada grupo funcional

$\lambda$  – Comprimento de Onda

$\rho$  – Massa volúmica

$\nu$  = viscosidade cinemática

A – Absorvância da banda de absorção

$a_m$  – área projetada média da molécula de adsorbato

C – Concentração

c – Velocidade da luz no vazio

$dV/dr$  – Gradiente de velocidade ( $v$  – velocidade de escoamento,  $r$  – raio do círculo)

$E_a$  – Energia de ativação

$h$  – Constante de Planck

$k$  – Constante de velocidade específica

$k_0$  – Fator de frequência

L – número de Avogadro

l – Percurso ótico

m - massa

$n_m$  – Capacidade da monocamada

P - Pressão

$P_0$  – Pressão de saturação do adsorbato gasoso

R – constante dos gases perfeitos

$R^2$  – coeficiente de correlação

$S_{BET}$  – Área específica de um composto pelo modelo de isotérmicas de adsorção de BET

T - temperatura

V – Volume

$V_m$  – Volume do gás adsorvido na monocamada

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Comparação entre as principais tecnologias de produção de biodiesel. ....	13
<b>Tabela 2</b> - Propriedades químicas e físicas do glicerol (adaptado de Perry et al., 2014). ....	17
<b>Tabela 3</b> - Composição do glicerol derivado das diferentes reações (adaptado de Tan et al., 2013). ....	18
<b>Tabela 4</b> - Propriedades físicas e químicas do Solketal. (adaptado de ficha de segurança 202-888-7). ....	24
<b>Tabela 5</b> - Diferentes tipologias de catalisadores em função dos seus centros ativos (adaptado de Puna, 2014). ....	30
<b>Tabela 6</b> - Vantagens e desvantagens gerais da catálise homogénea, aplicado, p. ex., à reação de transesterificação (adaptado de Puna, 2014). ....	31
<b>Tabela 7</b> - Vantagens e desvantagens gerais da catálise heterogénea, aplicado, p. ex., à reação de transesterificação (adaptado de Puna, 2014). ....	32
<b>Tabela 8</b> – Padrões referentes à curva de calibração e respetivos índices. ....	58
<b>Tabela 9</b> - Densidades do glicerol e do Solketal. ....	58
<b>Tabela 10</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos 6 primeiros ensaios estudados. ....	60
<b>Tabela 11</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios estudados anteriormente. ....	61
<b>Tabela 12</b> – Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios estudados. ....	62
<b>Tabela 13</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios estudados. ....	63
<b>Tabela 14</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 11 a 16 estudados. ....	64
<b>Tabela 15</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 11 a 16 estudados. ....	65
<b>Tabela 16</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 17 a 21 estudados. ....	66
<b>Tabela 17</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 22 a 26 estudados. ....	66
<b>Tabela 18</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 17 a 26 estudados. ....	68
<b>Tabela 19</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 27 a 30 estudados. ....	68
<b>Tabela 20</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 31 a 33 estudados. ....	69
<b>Tabela 21</b> – Resultados da etapa de purificação dos ensaios 27 ao 33 estudados. ....	70
<b>Tabela 22</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 34 ao 39 estudados. ..	71
<b>Tabela 23</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 34 ao 39 estudados. ....	72
<b>Tabela 24</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 40 e 41 estudados. ....	73
<b>Tabela 25</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 40 e 41 estudados. ....	73
<b>Tabela 26</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 42 a 45 estudados. ....	74
<b>Tabela 27</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 42 ao 45 estudados. ....	75
<b>Tabela 28</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 46 e 47 estudados. ....	76
<b>Tabela 29</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 48 ao 51 estudados. ..	77
<b>Tabela 30</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 52 ao 54 estudados. ..	77
<b>Tabela 31</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 46 ao 54 estudados. ....	79
<b>Tabela 32</b> – Ensaios 48, 49 e 50 aos quais foram realizados uma análise através do FTIR-ATR. ....	79
<b>Tabela 33</b> – Ensaios 52, 53 e 54 aos quais foram realizados uma análise através de FTIR-ATR. ....	81
<b>Tabela 34</b> - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 55 a 58 estudados. ....	83
<b>Tabela 35</b> - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 55 ao 58 estudados. ....	84
<b>Tabela 36</b> – Ensaios de estabilidade realizados, utilizando a montmorilonite K10. ....	86
<b>Tabela 37</b> - Ensaios de estabilidade repetidos realizados, utilizando a montmorilonite K30. ....	87
<b>Tabela 38</b> - Resultados experimentais cinéticos referentes à temperatura de 30 °C. ....	92
<b>Tabela 39</b> - Resultados experimentais referentes à temperatura de 40 °C. ....	93
<b>Tabela 40</b> - Resultados experimentais referentes à temperatura de 50 °C. ....	95
<b>Tabela 41</b> - Determinação das constantes de velocidade e coeficientes de correlação, através da linearização das leis cinéticas. ....	97
<b>Tabela 42</b> - Tabela síntese das percentagens atómicas dos diferentes elementos nas diferentes etapas que foram analisadas, relativamente ao Zeólito Y. ....	103
<b>Tabela 43</b> - Tabela síntese das percentagens atómicas dos diferentes elementos nas diferentes etapas que foram analisadas, relativamente à montmorilonite K10. ....	107

<b>Tabela 44</b> - Tabela síntese das percentagens atômicas dos diferentes elementos nas diferentes etapas que foram analisadas, relativamente à montmorilonite K30. ....	111
<b>Tabela 45</b> – Áreas específicas dos diferentes catalisadores nas diferentes etapas. ....	121
<b>Tabela 46</b> – Triplicado do tempo das amostras realizadas para a viscosimetria, a 40 °C. ....	122
<b>Tabela 47</b> - Triplicado do tempo das amostras realizadas para a viscosimetria, a 50 °C. ....	122
<b>Tabela 48</b> - Viscosidade cinemática das amostras. ....	123
<b>Tabela 49</b> - Tabela utilizada na análise dos espectros de FTIR (Costa, 2006). ....	VI

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> - Consumo mundial das principais fontes de energia primária até 2017, em milhões de toneladas (BP, 2017).....	3
<b>Figura 2</b> - Consumo mundial das principais fontes de energia primária por região até 2017, em milhões de toneladas (BP, 2017).....	4
<b>Figura 3</b> - Consumo regional das principais fontes de energia primária por região, por combustível, até 2017, em milhões de toneladas (BP, 2017).....	5
<b>Figura 4</b> - Reservas de petróleo mundiais existentes até 2017, expressas através do quociente R/P (BP, 2017).....	6
<b>Figura 5</b> - Distribuição das reservas mundiais de petróleo ao longo dos anos (BP, 2017).....	6
<b>Figura 6</b> - Produção e Consumo de Petróleo, por região, até 2017 (BP, 2017).....	7
<b>Figura 7</b> - Evolução do consumo e da produção mundial de energias renováveis, até 2017 (BP, 2017).....	7
<b>Figura 8</b> - Evolução do balanço energético: importações, produção doméstica e consumos de energia primária e de energia final, até 2016 (REA, 2017).....	8
<b>Figura 9</b> - Consumo de energia primária nacional por fonte energética, até 2016 (REA, 2017).....	9
<b>Figura 10</b> - Geração de biocombustíveis secundários (adaptado de Dermibas, 2011; Nigam & Singh, 2011).....	10
<b>Figura 11</b> - Crescimento da produção de biocombustíveis de 2007 a 2017 (BP, 2017).....	11
<b>Figura 12</b> - Reação de transesterificação de produção de biodiesel, utilizando o metanol como álcool.....	14
<b>Figura 13</b> - Estrutura molecular do glicerol (Rahmat et al., 2010).....	16
<b>Figura 14</b> - Hidrólise (A), Saponificação (B) e Transesterificação (C) dos triglicéridos (adaptado de Monteiro et al., 2018).....	18
<b>Figura 15</b> - Aplicações tradicionais do glicerol na indústria (adaptado de Cornejo et al., 2017).....	19
<b>Figura 16</b> -Várias aplicações possíveis do glicerol (adaptado de Mota et al., 2017).....	19
<b>Figura 17</b> - Reação entre o glicerol e cetonas.....	22
<b>Figura 18</b> - Reação entre o glicerol e aldeídos.....	22
<b>Figura 19</b> - Mecanismo reacional do glicerol com cetonas/aldeídos (adaptado de Trifoi et al., 2016 e de Ruiz et al., 2010).....	22
<b>Figura 20</b> - Reação de produção de Solketal, a partir da valorização da glicerina (Nanda et al., 2014a).....	23
<b>Figura 21</b> - Esquema da reação entre o glicerol e a acetona.....	25
<b>Figura 22</b> - Cetais cíclicos da reação do glicerol com a acetona, em que: a) 5-hidroxi-2,2-dimetil-1,3-dioxano e b) 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxano.....	26
<b>Figura 23</b> - Mecanismo da reação proposto por Li et al. (2012).....	26
<b>Figura 24</b> - Mecanismo da reação proposto por Nanda et al. (Nanda et al., 2016).....	27
<b>Figura 25</b> - Estrutura típica das montmorilonites.....	34
<b>Figura 26</b> - Espectro eletromagnético (Puna, 2014).....	37
<b>Figura 27</b> - Reflexão de Bragg.....	38
<b>Figura 28</b> - Esquema da difração de Raios X.....	39
<b>Figura 29</b> - Método de Bragg de DRX ou método dos póis.....	39
<b>Figura 30</b> - Esquema de um fluido escoando num tubo capilar.....	43
<b>Figura 31</b> - Esquema síntese do trabalho experimental.....	45
<b>Figura 32</b> - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.....	47
<b>Figura 33</b> - Zeólito Y fresco (à esq.), Zeólito Y calcinado (ao centro) e Zeólito Y após a reação (à dir.).....	49
<b>Figura 34</b> - MMK10 fresca (à esq.), MMK10 calcinada (ao centro) e MMK10 após a reação (à dir.).....	49
<b>Figura 35</b> - MMK30 fresca (à esq.), MMK30 calcinada (ao centro) e MMK30 após a reação (à dir.).....	50
<b>Figura 36</b> - Reação de cetalização do glicerol para produção de Solketal.....	50
<b>Figura 37</b> - Montagem reacional para a realização dos vários ensaios de produção de Solketal.....	51

<b>Figura 38</b> - Montagem da destilação simples realizada, para purificação do produto final. ....	52
<b>Figura 39</b> - Refratômetro utilizado na análise ao produto final, por refratometria.....	52
<b>Figura 40</b> – Equipamento de FTIR-ATR utilizado na obtenção dos espectros IV. ....	53
<b>Figura 41</b> - Microscópio SEM utilizado na caracterização das amostras. ....	54
<b>Figura 42</b> - Difratômetro de Raios X utilizado na caracterização das amostras catalíticas.....	55
<b>Figura 43</b> - Instalação utilizada para a caracterização por BET, destacando-se o ‘Dewer’ de azoto líquido (à esq.) e a bomba de vácuo da instalação (à dir.). ....	56
<b>Figura 44</b> - Montagem utilizada para a viscosimetria capilar. ....	57
<b>Figura 45</b> - Ilustração de um viscosímetro semelhante ao utilizado nesta análise.....	57
<b>Figura 46</b> - Gráfico da curva de calibração da mistura glicerol/Solketal. ....	59
<b>Figura 47</b> - Gráfico relativo aos ensaios estudados anteriormente.....	60
<b>Figura 48</b> - Gráfico relativo aos valores apresentados na tabela anterior. ....	62
<b>Figura 49</b> - Gráfico relativo aos valores apresentados na tabela anterior. ....	64
<b>Figura 50</b> – Gráfico comparativo entre os ensaios realizados sem e com etanol, para 3% de catalisador. ....	67
<b>Figura 51</b> - Gráfico comparativo entre os ensaios realizados sem e com etanol, para 5% de catalisador. ....	69
<b>Figura 52</b> - Gráfico comparativo entre os ensaios realizados sem e com etanol, para 7,5% de catalisador. ....	71
<b>Figura 53</b> - Gráfico comparativo entre as diferentes percentagens de MMK10 utilizadas, sem e com etanol. ....	72
<b>Figura 54</b> - Gráfico comparativo entre os dois tempos de reação estudados. ....	76
<b>Figura 55</b> - Gráfico comparativo entre as últimas condições estudadas. ....	78
<b>Figura 56</b> - Espectros IV dos ensaios anteriormente apresentados, do glicerol e do Solketal..	80
<b>Figura 57</b> – Espectros IV dos ensaios anteriormente apresentados, do glicerol e do Solketal.	82
<b>Figura 58</b> - Gráfico de comparação entre a atividade catalítica das duas montmorilonites. ....	84
<b>Figura 59</b> – Espectros IV dos ensaios anteriormente apresentados. ....	85
<b>Figura 60</b> - Gráfico dos ensaios de estabilidade realizados para a montmorilonite K10. ....	87
<b>Figura 61</b> - Gráfico dos ensaios de estabilidade realizados para a montmorilonite K30. ....	88
<b>Figura 62</b> - Espectros IV dos ensaios de estabilidade utilizando a montmorilonite K10, anteriormente apresentados. ....	89
<b>Figura 63</b> – Espectros IV dos ensaios de estabilidade, utilizando a montmorilonite K30, anteriormente apresentados. ....	90
<b>Figura 64</b> - Resultados experimentais da conversão em Solketal, em percentagem, relativamente ao tempo de reação, a 30 °C. ....	93
<b>Figura 65</b> – Resultados experimentais da conversão em Solketal em percentagem relativamente ao tempo da reação, a 40°C ....	94
<b>Figura 66</b> - Resultados experimentais da conversão em Solketal em percentagem relativamente ao tempo da reação, a 50 °C. ....	95
<b>Figura 67</b> - Resultados experimentais da conversão em Solketal em percentagem relativamente ao tempo da reação, nas 3 temperaturas estudadas. ....	96
<b>Figura 68</b> - Lei de Arrhenius obtida para esta reação.....	98
<b>Figura 69</b> – Linearização da equação de Arrhenius, anteriormente apresentada. ....	98
<b>Figura 70</b> - Espectro EDS do Zeólito Y, sem acidificação e calcinação. ....	100
<b>Figura 71</b> – Imagens SEM do zeólito HY, sem acidificação e calcinação, com diferentes ampliações. ....	100
<b>Figura 72</b> - Espectro EDS do zeólito HY, após acidificação e calcinação. ....	101
<b>Figura 73</b> - Imagens SEM do Zeólito Y, após acidificação e calcinação, com diferentes ampliações. ....	101
<b>Figura 74</b> - Espectro EDS do Zeólito Y, após a reação de cetalização do glicerol.....	102
<b>Figura 75</b> - Imagens SEM do Zeólito Y, após a reação de cetalização, com diferentes ampliações. ....	102
<b>Figura 76</b> - Espectro EDS da montmorilonite K10, sem acidificação e calcinação. ....	103
<b>Figura 77</b> - Imagens SEM da MMK10, sem acidificação e calcinação, com diferentes ampliações. ....	104
<b>Figura 78</b> - Espectro EDS da montmorilonite K10, após acidificação e calcinação. ....	104

<b>Figura 79</b> - Imagens SEM da MMK10, após acidificação e calcinação, com diferentes ampliações. ....	105
<b>Figura 80</b> - Espectro EDS da MMK10, após a reação de cetalização do glicerol. ....	106
<b>Figura 81</b> - Imagens SEM da MMK10, após a reação de cetalização, com diferentes ampliações. ....	106
<b>Figura 82</b> - Espectro EDS da montmorilonite K30, sem acidificação e calcinação. ....	108
<b>Figura 83</b> - Imagens SEM da MMK30, sem acidificação e calcinação, com diferentes ampliações. ....	108
<b>Figura 84</b> - Espectro EDS da montmorilonite K30, após acidificação e calcinação. ....	109
<b>Figura 85</b> - Imagens SEM da MMK30, após acidificação e calcinação, com diferentes ampliações. ....	109
<b>Figura 86</b> - Espectro EDS da montmorilonite K30, após a reação de cetalização do glicerol. ....	110
<b>Figura 87</b> - Imagens SEM da MMK10, após a reação de cetalização, com diferentes ampliações. ....	110
<b>Figura 88</b> – Espectros IV da montmorilonite K10 fresca, calcinada e após a reação de cetalização. ....	112
<b>Figura 89</b> – Espectros IV da montmorilonite K30 fresca, calcinada e após a reação de cetalização. ....	113
<b>Figura 90</b> - Difratoograma de XRD referente à montmorilonite K10 calcinada a 500 °C. ....	114
<b>Figura 91</b> - Difratoograma de XRD referente à montmorilonite K10 após a reação de cetalização do glicerol. ....	114
<b>Figura 92</b> - Difratoograma de XRD referente à montmorilonite K30 fresca, antes da calcinação. ....	116
<b>Figura 93</b> - Difratoograma de XRD referente à montmorilonite K30 calcinada a 500 °C. ....	116
<b>Figura 94</b> - Difratoograma de XRD referente à montmorilonite K30 após a reação de cetalização do glicerol. ....	117
<b>Figura 95</b> - Isotérmica de adsorção traçada para a montmorilonite K10 fresca e respetiva área específica. ....	119
<b>Figura 96</b> - Isotérmica de adsorção traçada para a montmorilonite K10 calcinada e respetiva área específica. ....	119
<b>Figura 97</b> - Isotérmica de adsorção traçada para a montmorilonite K30 fresca e respetiva área específica. ....	120
<b>Figura 98</b> - Isotérmica de adsorção traçada para a montmorilonite K30 calcinada e respetiva área específica. ....	120
<b>Figura 99</b> – Variação da viscosidade cinemática de acordo com a percentagem de Solketal adicionada à mistura biodiesel/diesel, a 40 °C. ....	123
<b>Figura 100</b> - Variação da viscosidade cinemática de acordo com a percentagem de Solketal adicionada à mistura biodiesel/diesel, a 50 °C. ....	124
<b>Figura 101</b> - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK10 sem qualquer acidificação nem calcinação. ....	II
<b>Figura 102</b> - Espectro EDS de outro do ponto da superfície de uma amostra da MMK10, após acidificação e calcinação. ....	II
<b>Figura 103</b> - Espectro EDS de outro do ponto da superfície de uma amostra da MMK10, após a reação de cetalização do glicerol. ....	III
<b>Figura 104</b> - Espectro EDS de outro do ponto da superfície de uma amostra da MMK10, após a reação de cetalização do glicerol. ....	III
<b>Figura 105</b> - Espectro EDS de outro do ponto da superfície de uma amostra da MMK10, após a reação de cetalização do glicerol. ....	III
<b>Figura 106</b> - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, sem qualquer acidificação nem calcinação. ....	IV
<b>Figura 107</b> - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, após acidificação e calcinação. ....	IV
<b>Figura 108</b> - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, após acidificação e calcinação. ....	IV
<b>Figura 109</b> - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, após a reação de cetalização do glicerol. ....	V

<b>Figura 110</b> - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, após a reação de cetalização do glicerol. ....	V
<b>Figura 111</b> - Espectro IV do Glicerol. ....	VII
<b>Figura 112</b> - Espectro IV do Solketal. ....	VII
<b>Figura 113</b> – Espectro IV da montmorilonite K10 utilizada nos ensaios de estabilidade. ....	VIII
<b>Figura 114</b> - Espectro IV da montmorilonite K30 utilizada nos ensaios de estabilidade. ....	VIII

# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>i</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>iii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iv</b>
<b>Lista de Acrónimos e Abreviaturas</b> .....	<b>v</b>
<b>Lista de Símbolos</b> .....	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>vii</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. Objetivos</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Introdução</b> .....	<b>2</b>
2.1. Enquadramento Energético .....	3
2.2. Biomassa .....	9
2.3. Biocombustíveis .....	10
2.4. Biodiesel .....	12
2.4.1. Tecnologias de produção do biodiesel .....	12
2.4.2. Produção do Biodiesel .....	13
2.5. Glicerol .....	16
2.5.1. Produções alternativas do glicerol .....	17
2.5.2. Valorização do glicerol .....	18
2.5.3. Transformação do glicerol em aditivos oxigenados para combustíveis .....	20
2.5.4. Formação de acetais e cetais, através do glicerol .....	21
2.6. Solketal .....	22
2.6.1. Reação e mecanismo de produção do Solketal .....	25
2.6.2. Estudo das várias condições da reação de produção do Solketal .....	27
2.7. Características da catálise heterogénea e homogénea .....	29
<b>3. Descrição das técnicas de caracterização das amostras sólidas</b> .....	<b>35</b>
3.1. Microscopia eletrónica de varrimento com difração de elétrons .....	35
3.2. Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier com reflexão total atenuada .....	36
3.3. Difração de Raio X .....	37
3.4. Utilização de isotérmicas de adsorção de BET .....	40
<b>4. Descrição das técnicas de caracterização das amostras líquidas</b> .....	<b>42</b>
4.1. Refratometria .....	42
4.2. Viscosimetria .....	43
<b>5. Metodologia Experimental</b> .....	<b>44</b>
5.1. Tratamento dos óleos alimentares de fritura utilizados .....	45
5.2. Reação de transesterificação para a produção de biodiesel e glicerol .....	47
5.3. Tratamento do biodiesel obtido .....	47
5.4. Tratamento do glicerol obtido .....	48
5.5. Preparação dos catalisadores utilizados para a reação de produção de Solketal .....	48

5.6.	Ensaio de produção de Solketal .....	50
5.7.	Separação e purificação do produto principal .....	51
5.8.	Análise ao produto final por refratometria .....	52
5.9.	Análise por Espectroscopia de Infravermelho Médio aos ensaios realizados .....	53
5.10.	Caraterização dos catalisadores utilizados .....	53
5.10.1.	Microscopia eletrónica de varrimento com difração de elétrões .....	53
5.10.2.	Espectroscopia de infravermelho médio com reflexão total atenuada .....	54
5.10.3.	Difração de Raio X .....	54
5.10.4.	Obtenção de isotérmicas de adsorção .....	55
5.11.	Análise das propriedades físicas do Solketal na mistura biodiesel/diesel .....	56
<b>6.</b>	<b>Resultados Experimentais e Discussão .....</b>	<b>58</b>
6.1.	Preparação de uma curva de calibração da mistura glicerol/Solketal para refratometria 58	
6.2.	Ensaio da reação de cetalização do glicerol, catalisados por Zeólito Y .....	59
6.2.1.	Com 1% de catalisador, sem e com etanol .....	59
6.2.2.	Com 3 e 5% de catalisador, sem e com etanol .....	62
6.3.	Ensaio da reação de cetalização do glicerol, catalisados por Montmorilonite K10 ..	63
6.3.1.	Com 1% de catalisador, sem e com etanol .....	63
6.3.2.	Com 3% de catalisador, sem e com etanol .....	65
6.3.3.	Com 5% de catalisador, com e sem etanol .....	68
6.3.4.	Com 7,5% de catalisador, com e sem etanol .....	70
6.3.5.	Com 10% de catalisador, com e sem etanol .....	73
6.3.6.	Com 5% de catalisador, com e sem etanol, alterando o rácio de acetona .....	74
6.3.7.	Com 5% de catalisador, com e sem etanol, durante 4 horas .....	75
6.3.8.	Com 5% de catalisador, aumentando a quantidade de etanol .....	76
6.3.9.	Com 5% de catalisador, 4 horas, aumentando a quantidade de etanol .....	77
6.3.10.	Análises por Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier 79	
6.4.	Ensaio da reação de cetalização do glicerol, catalisados por Montmorilonite K30 ..	83
6.4.1.	Análises por Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier 84	
6.5.	Ensaio de Estabilidade .....	86
6.5.1.	Ensaio de estabilidade utilizando a Montmorilonite K10 .....	86
6.5.2.	Ensaio de estabilidade utilizando a Montmorilonite K30 .....	87
6.5.3.	Análises por Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier 88	
6.6.	Ensaio Cinéticos .....	92
6.6.1.	Estudo cinético a 30 °C .....	92
6.6.2.	Estudo cinético a 40 °C .....	93
6.6.3.	Estudo cinético a 50 °C .....	95
6.6.4.	Lei Cinética e Energia de Ativação .....	97

6.7.	Caraterização dos catalisadores utilizados .....	99
6.7.1.	Microscopia Eletrónica de Varrimento com Difração de Elétrões .....	99
6.7.2.	Espectroscopia de Infravermelho médio com Transformada de Fourier .....	111
6.7.3.	Difração de Raios X.....	113
6.7.4.	Isotérmicas de adsorção BET .....	118
6.8.	Análise das propriedades físicas do Solketal na mistura combustível biodiesel/diesel 122	
6.8.1.	Viscosimetria .....	122
<b>7.</b>	<b>Conclusões e Perspetivas Futuras.....</b>	<b>125</b>
<b>8.</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>129</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>.....</b>	<b>I</b>

## 1. Objetivos

O presente trabalho de Investigação e Desenvolvimento tem como objetivo principal estudar a atividade de novos catalisadores sólidos para a produção de Solketal, através da reação química de cetalização do glicerol. Este cetal pode ser usado, por exemplo, como aditivo nos combustíveis a diesel, incluindo o próprio biodiesel, de forma a reduzir o ponto de cristalização do mesmo, melhorar as suas propriedades lubrificantes, aumentar o poder antidetonante e reduzir a sua viscosidade, parâmetros fundamentais na utilização eficiente destes combustíveis nos motores a diesel de combustão interna.

Desta forma, para a produção deste aditivo, estudar-se-á, a reação de cetalização do glicerol, obtido como produto secundário na reação de transesterificação de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel. Assim, vai-se ter em linha de conta as diferentes condições reacionais, desde o rácio estequiométrico, passando pela temperatura, tipologia de catalisador e quantidade do mesmo, presença e ausência de co solvente.

Um outro objetivo consiste no estudo desta síntese através da utilização de catalisadores sólidos acidificados, nomeadamente, a partir de argilas naturais, numa ótica de valorização de materiais naturais, reduzindo o custo de produção do aditivo. Neste domínio, irão ser utilizadas duas montmorilonites, a saber: K10 e K30. Neste âmbito, será estudada a atividade e estabilidade catalíticas destes materiais, otimizando as condições operatórias mais favoráveis que conduzam à maximização do rendimento em Solketal.

Outro objetivo será realizar um estudo cinético preliminar, que vise, para esta reação de cetalização do glicerol, nestas condições, identificar a lei cinética que mais se ajusta aos resultados experimentais a serem obtidos, bem como, quantificar a energia de ativação aparente deste processo reacional.

O estudo de algumas propriedades físicas deste aditivo quando misturado com a mistura biodiesel/diesel, nomeadamente a viscosidade e a pureza do produto obtido, são outro objetivo deste trabalho final de mestrado.

Por fim, será efetuada a caracterização dos catalisadores utilizados, morfologicamente por SEM-EDS, FTIR-ATR, estruturalmente através de Difração de Raios X e, texturalmente, pela obtenção de isotérmicas de adsorção de BET

## 2. Introdução

Atualmente, o aquecimento global e a poluição ambiental juntamente com o aumento do consumo global de energia, resultante de um aumento populacional e industrial, têm conduzido a uma crescente preocupação da sociedade em geral e, por consequência, a uma necessidade maior na procura de meios para minimizar estes impactos, nomeadamente, de natureza ambiental (Al-Hamamre *et al.*, 2017; Gonçalves *et al.*, 2016).

Com o progressivo esgotamento dos combustíveis não renováveis predominantes, baseados em combustíveis fósseis, diversas pesquisas e trabalhos de I&D sobre energias renováveis têm vindo a aumentar consideravelmente, tornando-se estas energias promissoras para reduzir o uso de energia fóssil (Gonçalves *et al.*, 2016; Issariyakul & Dalai, 2014).

Atualmente, os mercados mundiais de energia dependem fortemente destes combustíveis fósseis, nomeadamente do carvão, do petróleo e do gás natural, como fontes de energia, muito utilizados igualmente como matéria prima para variadas indústrias químicas, produzindo derivados energéticos como combustíveis para motores de combustão e, derivados não energéticos para a indústria da química fina, produtos farmacêuticos, detergentes, fibras sintéticas, plásticos, pesticidas, lubrificantes, solventes, ceras, entre outros (Naik *et al.*, 2010). Contudo, estes recursos não são inesgotáveis nem sustentáveis do ponto de vista ecológico, económico e ambiental, sendo necessários milhões de anos para formar novos combustíveis fósseis na terra, os quais têm vindo a provocar sérios problemas ambientais à escala global relacionados com as alterações climáticas, a poluição ambiental em áreas urbanas, devido ao aumento das emissões dos gases de efeito de estufa para a atmosfera e, também ao nível da poluição da água, causada por derrames de petróleo (Al-Hamamre *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2010).

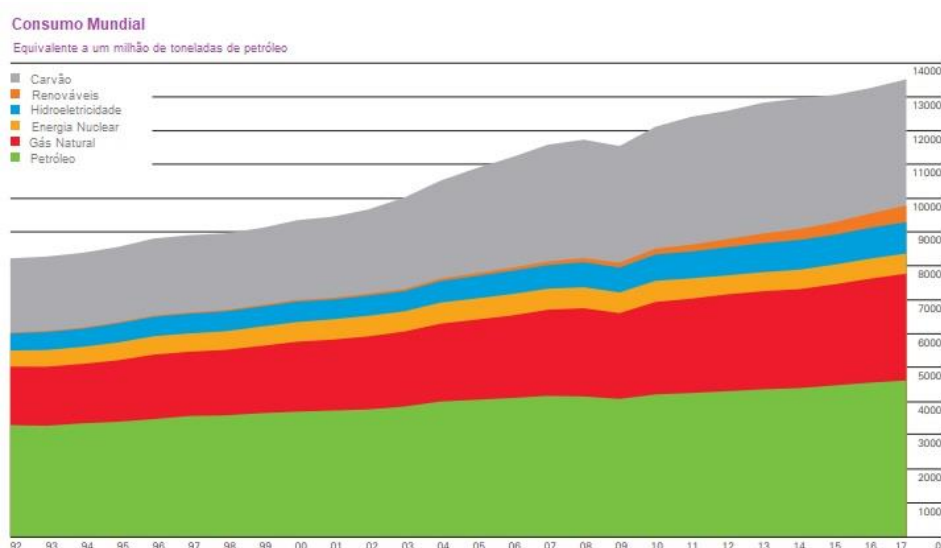
No planeta Terra existem inúmeras formas de energia disponíveis. A energia primária, correspondente aos recursos naturais existentes, nomeadamente o petróleo (33%), o gás natural (19%), carvão (24%), como recursos energéticos não-renováveis e, a água, o vento, o sol, a biomassa, etc., como recursos energéticos renováveis (Gonçalves, 2017; Stöcker, 2008). Por outro lado, a energia secundária correspondente aos produtos derivados do petróleo, como o gasóleo, a gasolina, o querosene, o gás de petróleo liquefeito, entre outros.

A energia final, a qual se considera como sendo o calor e a eletricidade distribuídos e ainda os combustíveis líquidos e gasosos e por fim, a energia útil, como o calor, a luz, o movimento, entre outros (Gonçalves, 2017).

Tal como referido anteriormente, estas fontes de energia classificam-se, também, como energias não renováveis e energias renováveis (Puna, 2014). Assim, as energias não renováveis definem-se como energias com recursos teoricamente limitados, sendo este limite dependente dos recursos existentes no planeta, como por exemplo os combustíveis fósseis. Já, as energias renováveis são energias cuja utilização e uso é renovável, podendo ser mantido e aproveitado ao longo do tempo sem possibilidade de esgotamento das fontes, como a energia eólica, solar, hídrica e biomassa (Gonçalves, 2017). Entre as diferentes energias renováveis, é de destacar os biocombustíveis, nomeadamente o biodiesel que apresenta uma superioridade proeminente sobre o diesel fóssil a nível das questões de saúde e ambientais (Gonçalves *et al.*, 2016).

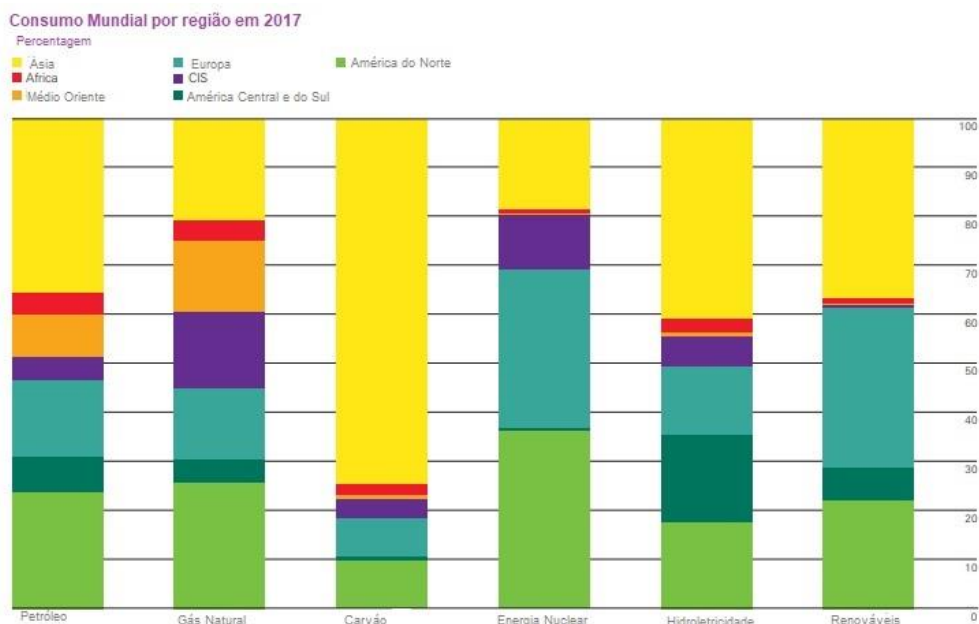
## 2.1. Enquadramento Energético

O consumo mundial das principais fontes de energia, como o carvão, o gás natural, o petróleo, a energia nuclear, a hidroeletricidade e as energias renováveis encontra-se demonstrado na figura 1, onde é possível concluir que, como dito anteriormente, o consumo mundial do petróleo tem vindo a aumentar, sendo este o combustível dominante. O consumo mundial de energia primária cresceu 2,2% em 2017, acima dos 1,2% em 2016 e dos mais elevados ocorridos desde 2013. Mesmo assim, o crescimento registado situou-se abaixo da média registada na Ásia, no Médio Oriente e na América do Sul e Central, mas acima da média nas outras regiões do globo (BP, 2017).



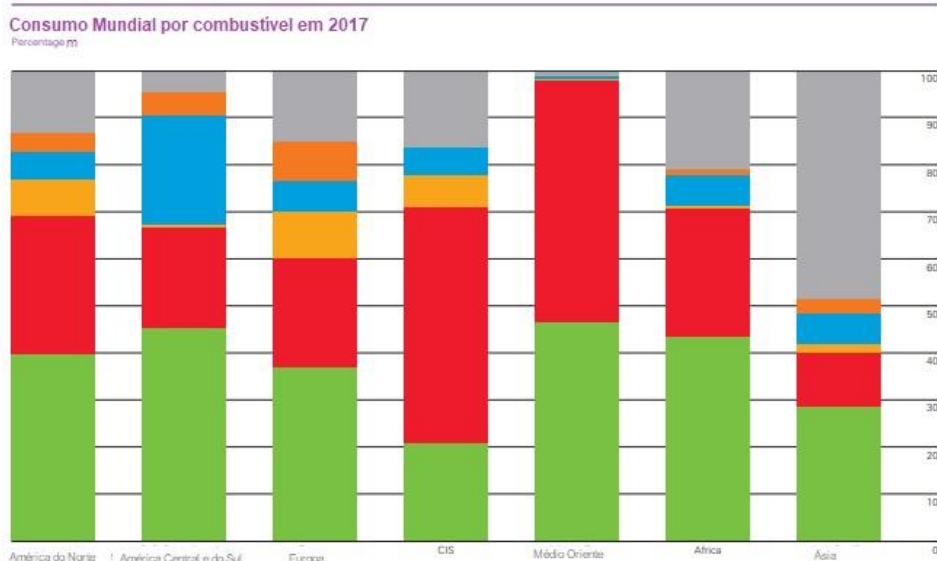
**Figura 1** - Consumo mundial das principais fontes de energia primária até 2017, em milhões de toneladas (adaptado de BP, 2017).

O consumo mundial das principais fontes de energia por região encontra-se ilustrado na figura 2, onde se pode concluir que a Ásia é a consumidora principal de carvão, petróleo, energias renováveis e de hidroeletricidade. A América do Norte tem sido a líder no consumo de energia nuclear e para o gás natural. A Ásia domina o consumo global de carvão, com 3/4 deste mesmo consumo, cerca de 74,5%, tendo crescido desde 1965 e alcançado cerca de 50,0% do mercado em 2001 (BP, 2017).



**Figura 2** - Consumo mundial das principais fontes de energia primária por região até 2017, em milhões de toneladas (adaptado de BP, 2017).

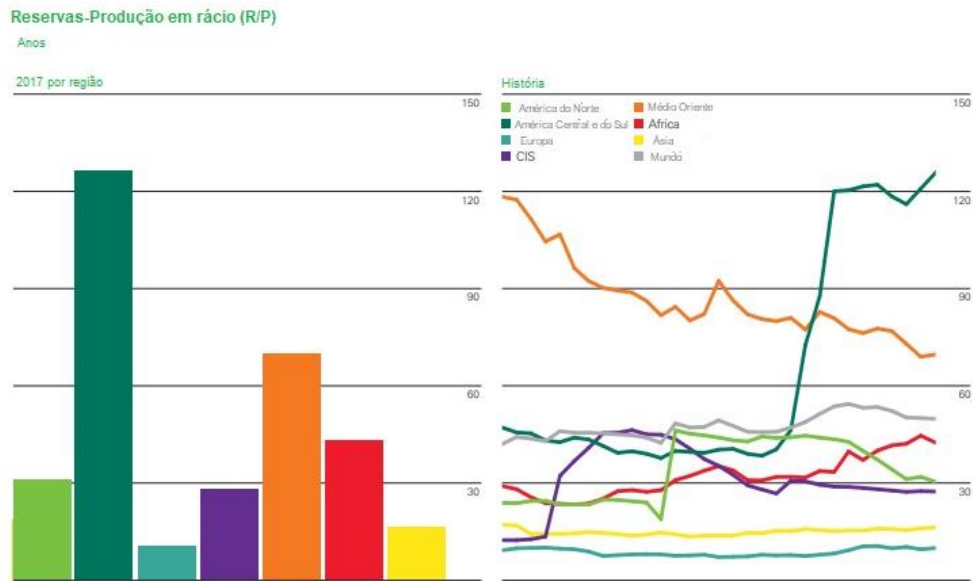
O consumo mundial das principais fontes de energia por combustível encontra-se ilustrado na figura 3, onde se pode concluir que o petróleo é o combustível dominante na África, Europa e na América do Norte, Central e do Sul, enquanto que o gás natural é o dominante no Médio Oriente e na CIS (Comunidade dos Estados Independentes), correspondendo a mais de metade do consumo das duas regiões. O carvão é o combustível dominante na Ásia. Em 2017, a participação do carvão na energia primária caiu para o menor nível na América do Norte, na Europa, em África e na CIS (BP, 2017).



**Figura 3** - Consumo regional das principais fontes de energia primária por região, por combustível, até 2017, em milhões de toneladas (adaptado de BP, 2017).

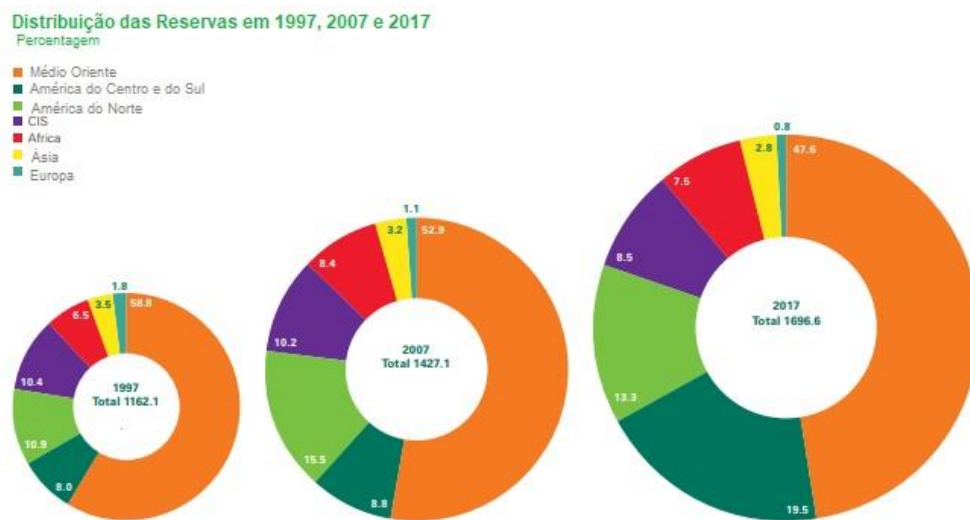
Cerca de dois terços da energia consumida no mundo têm origem no petróleo e no gás natural, durante os últimos 80 anos, porém, com o esgotamento das reservas, alternativas viáveis têm vindo a ser procuradas. Desta forma, os preços relativos do petróleo e do gás natural têm vindo a aumentar, visto que a procura ao longo dos anos tem, também, aumentado, apesar do gás natural ter reduzido a sua dependência em relação ao crude, no entanto, a dependência e importação dos países da União Europeia por estes combustíveis fósseis não diminuiu (Puna, 2014).

Na figura 4 visualiza-se a distribuição das diversas reservas petrolíferas pelo mundo, expressas em volume em barris de petróleo disponíveis, em função do consumo mundial, traduzindo o número de anos que, com o atual consumo, essas reservas conseguem disponibilizar petróleo (BP, 2017).



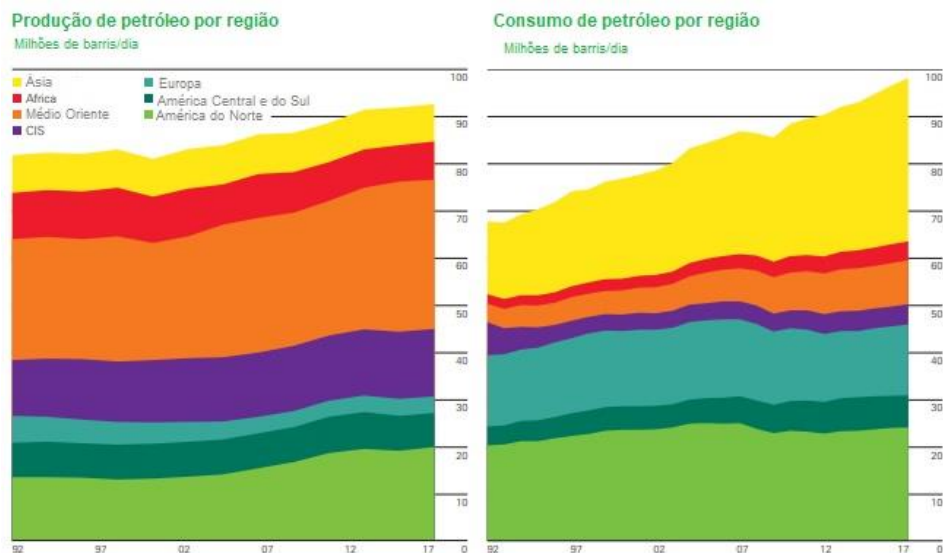
**Figura 4** - Reservas de petróleo mundiais existentes até 2017, expressas através do quociente R/P (adaptado de BP, 2017).

A distribuição das reservas mundiais de petróleo encontra-se demonstrada na figura 5, desde 1997 a 2017 (BP, 2017).



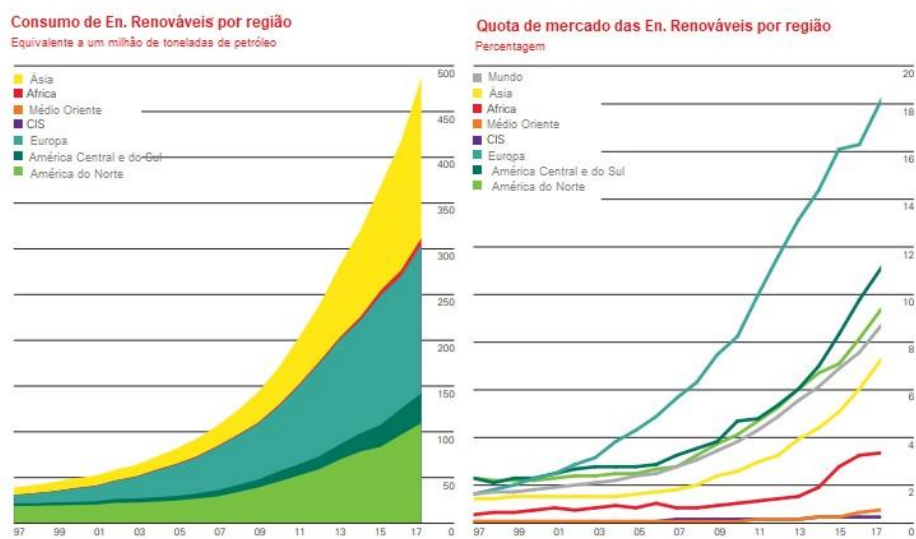
**Figura 5** - Distribuição das reservas mundiais de petróleo ao longo dos anos (adaptado de BP, 2017).

A produção mundial de petróleo aumentou apenas 0,6 milhões de barris por dia, em 2017, abaixo da média pelo segundo ano consecutivo. A produção caiu no Médio Oriente, na América do Sul e Central, mas foi superada pelo crescimento da América do Norte e África. A China e os Estados Unidos da América foram os maiores contribuintes para o crescimento do consumo global de petróleo. Tais factos são confirmados pela figura 6 (BP, 2017).



**Figura 6** - Produção e Consumo de Petróleo, por região, até 2017 (adaptado de BP, 2017).

É possível verificar que, existe ainda, uma forte dependência do petróleo, tanto a nível internacional como a nível nacional, tornando-se cada vez mais importante a procura de alternativas energéticas para a diminuição desta dependência, mas também para a diminuição da poluição ambiental, nomeadamente na redução das emissões de gases de efeito de estufa para a atmosfera, provocada pela utilização excessiva das fontes de energia derivadas dos combustíveis fósseis. Desta forma, crê-se que o aumento da utilização de energias renováveis, como por exemplo, a energia hídrica, eólica, da biomassa, entre outras, possa ser a solução para os demais problemas apresentados. A figura 7 mostra a evolução do consumo e da produção mundial das energias renováveis, até 2017 (BP, 2017).

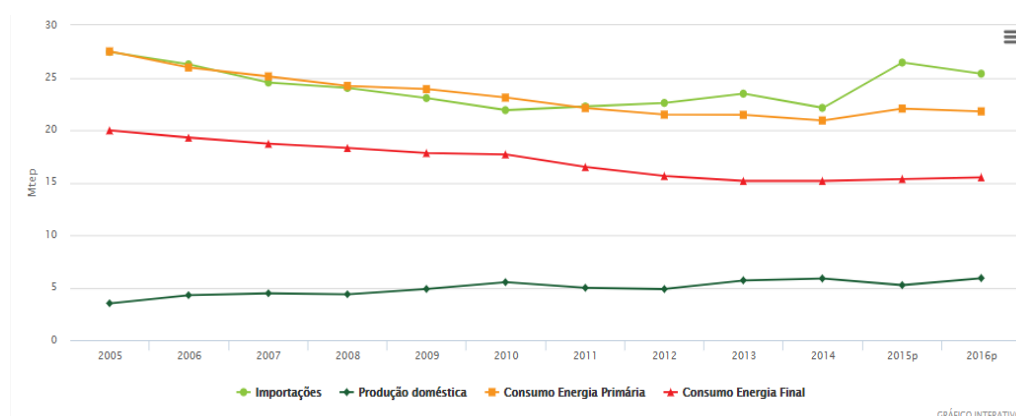


**Figura 7** - Evolução do consumo e da produção mundial de energias renováveis, até 2017 (adaptado de BP, 2017).

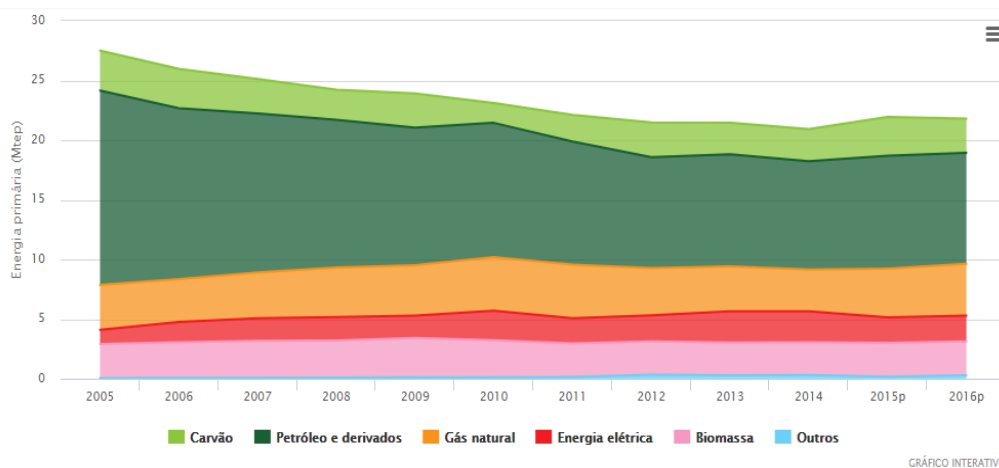
Assim, a energia renovável no “mix” energético, excluindo a energia hídrica, tem aumentado paulatinamente, cerca de 17,0%, ligeiramente acima da média registada nos últimos 10 anos (16,2%), sendo o maior incremento já registado, correspondente a 69 milhões de toneladas de óleo equivalente. A energia eólica proporcionou mais de metade do crescimento das energias renováveis, enquanto que, a energia solar contribuiu com mais de um terço, apesar de representar apenas 21,0% do total. A participação das energias renováveis na utilização total de energia aumentou de 7,4% para 8,4% globalmente e de 16,5% para 18,3% na Europa, que constituiu um novo recorde (BP, 2017).

Em Portugal, apesar dos últimos esforços realizados na exploração do grande potencial associado às energias renováveis, ainda existe uma elevada dependência do exterior respeitante à produção de energia. Os transportes e a indústria são os setores de atividade com maior peso no consumo final de energia, sendo por isso os maiores contribuintes para as pressões ambientais como as alterações climáticas, as quais estão na base do aquecimento global (REA, 2017).

Em 2016, a análise do balanço energético nacional continuou a evidenciar o peso das importações de energia, cerca de 25,39 mtep, apesar da diminuição de cerca de 4,0% face ao ano de 2015. Porém, a produção doméstica apresentou um aumento de 12,7% face ao ano anterior. Ainda se verificou que, em 2016, o consumo de energia final cresceu cerca de 10,0%, relativamente a 2015, devido sobretudo à subida do consumo dos produtos de petróleo e à eletricidade. Já o consumo de energia primária diminuiu cerca de 1,2% em 2016, face ao ano anterior, devido essencialmente à redução do consumo de carvão, em cerca de 13,0%. Tais informações podem ser confirmadas nos gráficos apresentados nas figuras 8 e 9.



**Figura 8** - Evolução do balanço energético: importações, produção doméstica e consumos de energia primária e de energia final, até 2016 (REA, 2017).



**Figura 9** - Consumo de energia primária nacional por fonte energética, até 2016 (REA, 2017).

Estipulando uma análise ao consumo de energia primária por fonte energética, resulta que, muito embora se mantenha a tendência de diminuição do seu peso relativo, o petróleo e seus derivados permanecem a fonte de energia mais utilizada, representando cerca de 42,7% do consumo de energia primária em 2016. A segunda fonte de energia mais utilizada em Portugal é o gás natural, com cerca de 19,9% seguido do carvão com 13,1%, da biomassa com 12,9% e, da energia elétrica com 10,0% (REA, 2017).

## 2.2. Biomassa

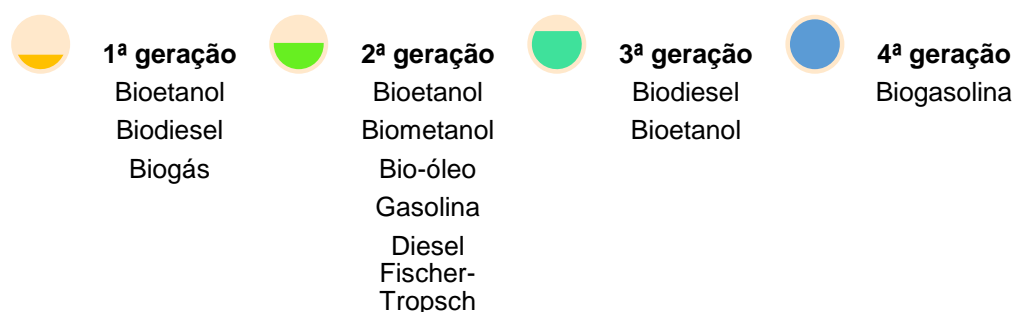
Biomassa define-se como a matéria orgânica de origem vegetal ou de origem animal, que pode ser utilizada como fonte de energia primária, sendo uma das mais antigas fontes de energia utilizada pelo Homem e também, a única renovável, produzida de forma sustentável, que pode substituir os recursos fósseis na produção de produtos químicos e combustíveis líquidos, que são referidos como biocombustíveis de segunda geração.

Esta energia tem origem na fotossíntese, onde os produtores fixam o CO<sub>2</sub> da atmosfera, utilizando desta forma a energia da radiação solar, transformando-o na matéria que compõe as plantas. Assim, durante este processo, o Sol fornece, sob a forma de radiação, a energia necessária para que as plantas, árvores, vegetação, etc., transformem a água, o dióxido de carbono e os minerais em oxigénio e açúcares. Existem diversos tipos de biomassa sólida que são usados para fornecer energia, como os resíduos florestais, os resíduos agrícolas e das indústrias agroalimentares bem como os seus efluentes, a excreção animal, a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, as lamas de efluentes urbanos e, por fim, as culturas energéticas incluindo as culturas de curta rotação (Puna, 2014).

### 2.3. Biocombustíveis

Biocombustíveis são substâncias combustíveis produzidas a partir de fontes de biomassa líquida ou sólida, cujo poder calorífico é derivado de matéria orgânica de origem renovável. Essa fonte de energia é caracterizada por uma elevada heterogeneidade, tanto na sua natureza e origem quanto na sua aplicação e uso final (Cornejo *et al.*, 2017). Devido à sua renovabilidade, biodegradabilidade, sustentabilidade, disponibilidade, capacidade em reduzir as emissões de gases de efeito de estufa, os biocombustíveis oferecem inúmeros benefícios relacionados com a segurança energética, a economia e o meio ambiente, sendo alvo de grande atenção em diferentes países em todo o mundo (Jesus, 2017).

Assim, os biocombustíveis podem ser classificados em biocombustíveis primários e biocombustíveis secundários. Os primeiros são obtidos através da biomassa não processada, como por exemplo a lenha, estilha, resíduos florestais e animais, para a produção de calor, cozimento de alimentos ou produção de eletricidade. Os biocombustíveis secundários são utilizados no setor dos transportes e em processos industriais, dividindo-se em quatro gerações, como na figura 10 se representa.



**Figura 10** - Geração de biocombustíveis secundários (adaptado de Dermibas, 2011; Nigam & Singh, 2011).

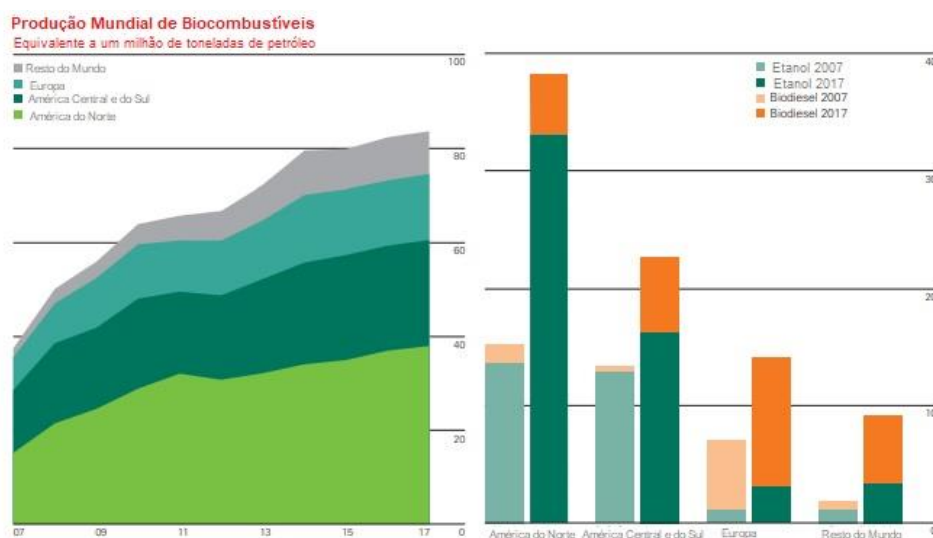
Os biocombustíveis de 1ª geração são produzidos através de óleos vegetais, como girassol, palma, colza e soja, gerando o bioetanol, o biodiesel e o biogás. Esta geração de biocombustíveis compete, em certa medida, diretamente com a indústria alimentar, devido às suas fontes de matéria prima, podendo levar a um aumento dos preços dos óleos alimentares (Naik *et al.*, 2010; Nigam & Singh, 2011; Stöcker, 2008).

Os biocombustíveis de 2ª geração são produzidos através de matérias primas de materiais lignocelulósicos, como palha de cereais, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos florestais, resíduos sólidos urbanos, entre outros. Desta geração de biocombustíveis resulta o bioetanol, o biometanol, o bio-óleo, a gasolina e o diesel Fischer-Tropsch (Dermibas, 2009; Nanda, 2015; Sims *et al.*, 2010).

Os biocombustíveis de 3ª geração baseiam-se em melhorias na produção da biomassa, nomeadamente através de microalgas, que se definem por matérias primas de baixo input e alto rendimento de modo a produzir combustíveis de fonte renovável, como o biodiesel, o bioetanol, o biogás e até, o biohidrogénio.

Finalmente, os biocombustíveis de 4ª geração que são produzidos através de organismos geneticamente modificados, utilizando a tecnologia mais avançada, convertendo óleo vegetal e biodiesel em biogasolina (Nigam & Singh, 2011). O bioetanol e o biodiesel são os combustíveis líquidos de origem biológica mais utilizados na projeção do aumento da produção mundial de biocombustíveis.

O mercado do biocombustível recentemente tem vindo a expandir-se à medida que é utilizado em escalas cada vez maiores no setor dos transportes, especialmente nos veículos rodoviários, na aviação, no transporte marítimo, bem como na produção de eletricidade e calor (Trifoi *et al.*, 2016). Na figura 11 encontra-se apresentado o crescimento da produção mundial de biocombustíveis, em 2007 e 2017.



**Figura 11** - Crescimento da produção de biocombustíveis de 2007 a 2017 (adaptado de BP, 2017).

A produção mundial de biocombustíveis aumentou 3,5% em 2017, bem abaixo da média de 10 anos de 11,4%, mas a mais rápida em 3 anos. Os EUA forneceram o maior incremento, cerca de 950 mil toneladas de óleo equivalente. A produção global de etanol cresceu a uma taxa semelhante de 3,3% e contribuiu com mais de 60,0% para o crescimento total de biocombustíveis. A produção de biodiesel cresceu cerca de 4,0% (BP, 2017).

## 2.4. Biodiesel

O uso de biodiesel como combustível renovável tem sido uma alternativa aos combustíveis baseados no petróleo, sendo uma estratégia de transição importante na procura de fontes renováveis tornando-se por isso, a energia renovável mais promissora do século (Issariyakul & Dalai, 2014, Monteiro *et al.*, 2018). O uso de biodiesel representa, também, uma mudança em direção à energia sustentável, dado que é renovável, biodegradável, ecológico e, a sua utilização acarreta emissões de motores mais limpas, isto é, uma menor emissão de gases de escape e ainda apresenta melhores propriedades de lubrificação (Issariyakul *et al.*, 2007; Issariyakul & Dalai, 2014).

A União Europeia definiu legalmente o limite mínimo de mistura (“*blending*”) de biodiesel com diesel mineral, em 10% de incorporação energética, no setor dos transportes, até ao final de 2020, o que dá origem a cerca de 17,4 milhões de toneladas de produção de biodiesel por ano. Em 2013, a produção global de biodiesel atingiu mais de 110 mil milhões de litros, tendo vindo a crescer nos últimos anos, tanto que, de 2015 para 2016, aumentou cerca de 7,5% (Ilgen *et al.*, 2017; Monteiro *et al.*, 2018; Trifoi *et al.*, 2016).

Os principais países produtores em 2016 foram os EUA, o Brasil, a Alemanha, a Indonésia e a Argentina, enquanto que, a produção a nível dos países europeus corresponde a cerca de 34,7% da produção mundial de biodiesel. Desta forma, é espectável que a União Europeia continue o produtor e consumidor principal de biodiesel, e que, países como a Argentina, os Estados Unidos, o Brasil, a Tailândia e a Indonésia continuem na liderança do mercado do biodiesel (Monteiro *et al.*, 2018).

Apesar do biodiesel representar uma alternativa renovável, conveniente e ecológica em relação ao combustível fóssil, a viabilidade económica da sua produção tem necessidade de ser melhorada, atuando em três elementos da cadeia de processo: as matérias primas, a produção e, a valorização dos subprodutos (Trifoi *et al.*, 2016).

### 2.4.1. Tecnologias de produção do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido através de diversas fontes renováveis, incluindo várias tipologias de oleaginosas, como, por exemplo, a canola, a palma, o girassol, o tremçoço, a soja e o amendoim (Cremonez *et al.*, 2015), a gordura animal (Stattman *et al.*, 2013), óleo de fritura usado (Avami, 2012; Zhang *et al.*, 2014), e ainda, algas fotossintéticas (Martins *et al.*, 2010; Monteiro *et al.*, 2018; Nautiyal *et al.*, 2014; Torres *et al.*, 2013). As várias tecnologias possíveis para a produção de biodiesel e as vantagens e desvantagens associadas, estão descritas na tabela 1.

**Tabela 1** - Comparação entre as principais tecnologias de produção de biodiesel.

<b>Tecnologia</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Diluição direta</b>	Processo Simples	Elevada viscosidade; Má volatilidade e estabilidade.
<b>Micro emulsão</b>	Processo simples	Elevada viscosidade; Má volatilidade e estabilidade
<b>Pirólise</b>	Processo simples; Não poluente.	Processo a temperatura elevada; Alto custo; Baixa pureza.
<b>Transesterificação</b>	Propriedades próximas do diesel; elevadas conversões; Baixo custo; adequado para a escala industrial.	Com catálise alcalina, tem de se usar matérias-primas com baixo índice de acidez e baixo teor em água; Com catálise ácida, usam-se pressões e temperaturas mais altas, ou então, tempos de reação significativamente maiores; Produção de efluentes líquidos, devido às operações de neutralização do catalisador; Dificuldade na separação dos produtos obtidos

Algumas desvantagens apresentadas na tabela 1, relativamente ao processo reacional de transesterificação, podem ser colmatadas pela substituição de catalisadores homogêneos (fase líquida) por catalisadores heterogêneos (fase sólida), dado que, quando o catalisador sólido é devidamente escolhido, este solubiliza-se o menos possível com os produtos reacionais, evitando lixiviação de partículas sólidas (Puna, 2014).

#### **2.4.2. Produção do Biodiesel**

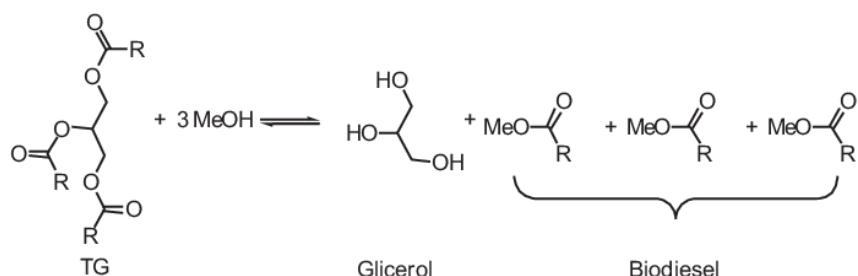
Como referido no subcapítulo anterior, um dos grandes problemas da produção do biodiesel acaba por ser o custo da matéria-prima, dado que o biodiesel ao ser obtido a partir de óleo vegetal puro torna o seu processo de produção mais caro quando comparado com o diesel. Assim, o óleo de fritura usado torna-se uma alternativa promissora em relação ao óleo vegetal, tornando-se um processo mais económico e eficiente (Monteiro *et al.*, 2018).

Apesar do seu bom desempenho no motor a diesel, os óleos vegetais criam problemas no motor quando usados como combustíveis, sendo a sua principal desvantagem a sua alta viscosidade, que causa a formação de coque, levando a problemas operacionais, como depósitos no motor (Issariyakul & Dalai, 2014). Como

apresentado na tabela 1, várias soluções foram propostas de modo a reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, desde transesterificação, pirólise, diluição com um combustível baseado em petróleo, e ainda, emulsificação, sendo a transesterificação a mais largamente utilizada (Schwab *et al.*, 1987).

O biodiesel é formado por ésteres alquílicos de ácidos gordos, *FAME*, derivados tanto da transesterificação de triglicéridos como da esterificação de ácidos gordos livres com álcoois de baixo peso molecular, como o metanol, na presença de catalisadores ácidos ou básicos (Nanda *et al.*, 2016). Ou seja, como os triglicéridos são ésteres alquílicos de ácidos gordos, a reação que transforma estes em biodiesel (ésteres metílicos) e glicerol, é conhecida por transesterificação, dado que ocorre a transformação de um éster noutra, enquanto que, os ácidos gordos livres, que são ácidos carboxílicos, a reação de produção de biodiesel a partir destes com o mesmo álcool (metanol) é designada de esterificação, produzindo igualmente água (Martins *et al.*, 2006).

Na reação de transesterificação (figura 12), uma mole de triglicéridos reage com 3 moles de álcool, produzindo 3 moles de biodiesel e uma mole de glicerol, sobre um catalisador básico, sendo uma reação afetada por diversos fatores como o tempo, a temperatura, a razão molar álcool: óleo utilizada e, a tipologia de catalisador (Issariyakul & Dalai, 2014; Meher *et al.*, 2006).



**Figura 12** - Reação de transesterificação de produção de biodiesel, utilizando o metanol como álcool.

As etapas de pré-tratamento dos óleos alimentares usados são necessárias para garantir uma qualidade óleo equivalente ao óleo refinado, antes da reação de transesterificação, dado que estes contêm quantidades elevadas de ácidos gordos livres e água devido à sua exposição prolongada ao calor e à humidade, encontrando-se bastante contaminados por alimentos (Issariyakul & Dalai, 2014; Martins *et al.* 2006).

Devido à natureza reversível da reação, álcool em excesso é normalmente utilizado, de modo a desviar o equilíbrio da reação para os produtos (Freedman *et al.*, 1984).

A maioria dos processos comerciais utiliza catalisadores homogêneos, devido ao alto rendimento da reação, ao curto tempo e ainda à baixa temperatura empregue na mesma (Issariyakul & Dalai, 2014). Mais recentemente, vários catalisadores sólidos têm vindo a ser objetos de investigação, dado que o uso destes simplifica a etapa de purificação do catalisador (Issariyakul *et al.*, 2007; Jacobson *et al.*, 2008; Srilatha *et al.*, 2010).

A produção de biodiesel acarreta também a produção do seu produto secundário, o glicerol, gerando aproximadamente, 10% de glicerol em massa. O aumento da indústria do biodiesel levou à produção global de uma grande quantidade de glicerol, sendo previsível que em 2020 a produção deste composto atinja os 41,9 mil milhões de litros por ano (Nanda *et al.*, 2014b; Nanda *et al.*, 2016).

Normalmente, os grandes produtores de biodiesel, tratam este composto para aplicações industriais, contudo, os pequenos produtores acabam eles próprios por internalizar os custos referentes à remoção do glicerol, do processo produtivo, já que, a refinação desta corrente acarreta custos bastantes elevados (Nanda *et al.*, 2016). Existem diversos métodos para a purificação do glicerol bruto, como destilação, a mais utilizada, filtração, tratamento químico, adsorção com carvão ativado, troca iónica com resinas, extração, entre outros, ou então, utilizando-se uma combinação entre vários destes processos (Cornejo *et al.*, 2017).

Desta forma, o aumento progressivo da produção de biodiesel apresenta duas questões bastante importantes, a saber: por um lado, o melhoramento das características de performance do biodiesel, dado que o mesmo aumenta a emissão de óxidos de azoto durante a combustão, quando comparado com o combustível derivado do petróleo e, por outro lado, como principal problema, a inevitável produção de baixo valor de glicerol (Rahmat *et al.*, 2010; Samoilov *et al.*, 2016).

Desta forma, surgiu a necessidade do desenvolvimento de produtos de valor comercial acrescentado obtidos através da valorização do glicerol, de modo a tornar sustentável a indústria do biodiesel, onde o glicerol pode ser utilizado para diversas aplicações de valor agregado (Nanda *et al.*, 2016).

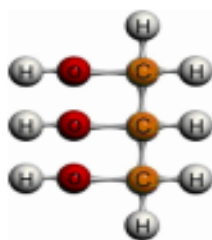
Através de diversos estudos já realizados, foi possível compreender que o glicerol pode ser utilizado para a produção de aditivos para combustíveis em motores de combustão interna, colmatando desta forma os problemas que o biodiesel normalmente apresenta aquando da sua utilização nesses mesmos motores, acabando por fazer uma melhoria da performance do biocombustível (Samoilov *et al.*, 2016).

## 2.5. Glicerol

O glicerol, um éster alquílico, é atualmente utilizado na designação de glicerina resultante do processo de produção de biodiesel, que contém cerca de 70 a 80% de glicerol, juntamente com água, catalisador, ácidos gordos, sais inorgânicos dissolvidos e metanol (Nanda *et al.*, 2016). As principais diferenças entre o glicerol e a glicerina residem no cheiro, na cor e nas impurezas que contém (Quispe *et al.*, 2013). O glicerol é um composto orgânico pertencente ao grupo dos álcoois, com nome IUPAC de propano-1,2,3 – triol. É conhecido comercialmente como glicerina ou álcool glicílico, com pureza acima dos 98% (Rahmat *et al.*, 2010).

Foi descoberto pela primeira vez pelo químico sueco K.W. Scheele em 1779, que obteve uma substância com gosto doce, resultante da reação aquecida de azeite com óxido de chumbo. Em 1811, Michel Eugene Chevrel, um químico francês, chamou a substância com gosto doce de glicerina. O seu trabalho de produção de ácidos gordos foi patenteado sendo, em certa medida, o primeiro método industrial de obtenção de glicerina. Essa descoberta tem oferecido um avanço surpreendente em relação à purificação e aplicação da glicerina em vários produtos. Nos dias de hoje, o glicerol tem sido amplamente utilizado em alimentos e bebidas, matérias-primas para produtos químicos, para pesquisa e uso em laboratório, e ainda, em aplicações farmacêuticas (Gatgens *et al.*, 2007).

A versatilidade do glicerol está ligada diretamente com as suas propriedades químicas e físicas e à presença dos seus três grupos hidroxilos, responsáveis pela sua solubilidade em água e em álcoois e, insolubilidade em hidrocarbonetos (Nanda *et al.*, 2016). É um composto incolor, inodoro, viscoso e com um sabor doce. A sua estrutura molecular encontra-se representada na figura 13 (Rahmat *et al.*, 2010).



**Figura 13** - Estrutura molecular do glicerol (Rahmat *et al.*, 2010).

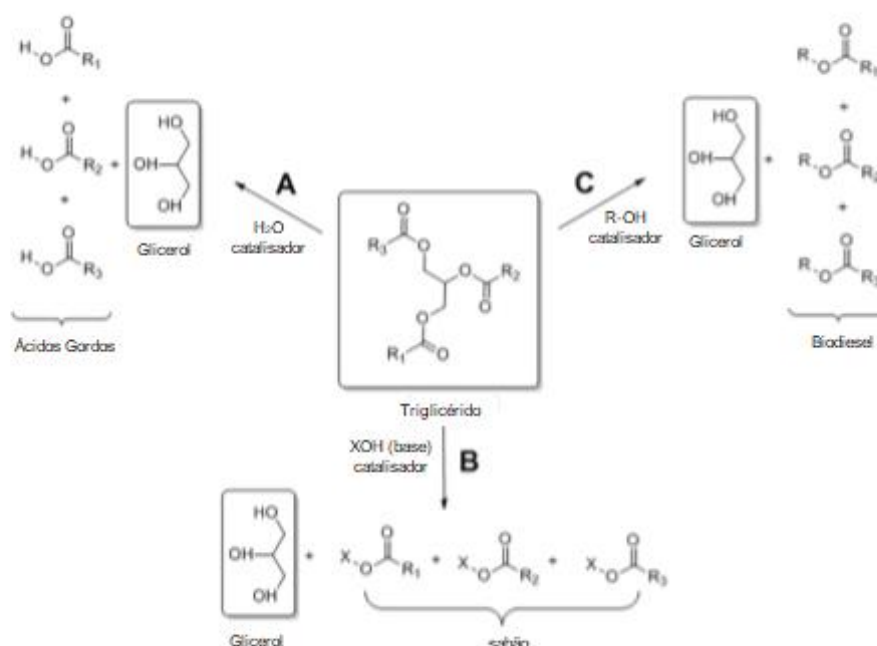
Além disso, as inter e intramoleculares pontes de hidrogénio, devido à presença dos grupos referidos, levam a um ponto de ebulição do glicerol bastante elevado, cerca de 290°C à pressão atmosférica e, a uma viscosidade elevada, cerca de 1,412 Pa/s, à temperatura ambiente (Nanda *et al.*, 2016). As diversas propriedades do mesmo encontram-se sintetizadas na tabela 2.

**Tabela 2** - Propriedades químicas e físicas do glicerol (adaptado de Perry *et al.*, 2014).

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
<b>Fórmula Química</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
<b>Peso Molecular</b>	92,09 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Forma e Cor</b>	Líquido e Incolor
<b>Densidade (20°C)</b>	1,260
<b>Ponto de fusão</b>	17,9 °C
<b>Ponto de Ebulição</b>	290 °C
<b>Solubilidades</b>	
<b>Água</b>	Infinitamente
<b>Álcool</b>	Infinitamente
<b>Éter</b>	Insolúvel
<b>Viscosidade</b>	
<b>100%</b>	25 cP
<b>50%</b>	10 cP
<b>Difusividade</b>	(DL X 10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> /s)
<b>Etanol</b>	0,56
<b>Água</b>	0,94

### **2.5.1. Produções alternativas do glicerol**

Para além de ser produzido através de uma reação de transesterificação dos óleos vegetais, o glicerol também pode ser obtido através de uma hidrólise ou de uma saponificação e, apesar destes dois últimos processos não serem utilizados industrialmente, é nestes em que é possível obter-se o glicerol com maiores rendimentos e graus de pureza. Na figura 14 apresentam-se as 3 vias de síntese do glicerol. (Monteiro *et al.*, 2018)



**Figura 14** - Hidrólise (A), Saponificação (B) e Transesterificação (C) dos triglicéridos (adaptado de Monteiro *et al.*, 2018).

Na tabela 3 apresentam-se as diferentes composições do glicerol derivado das reações enunciadas anteriormente.

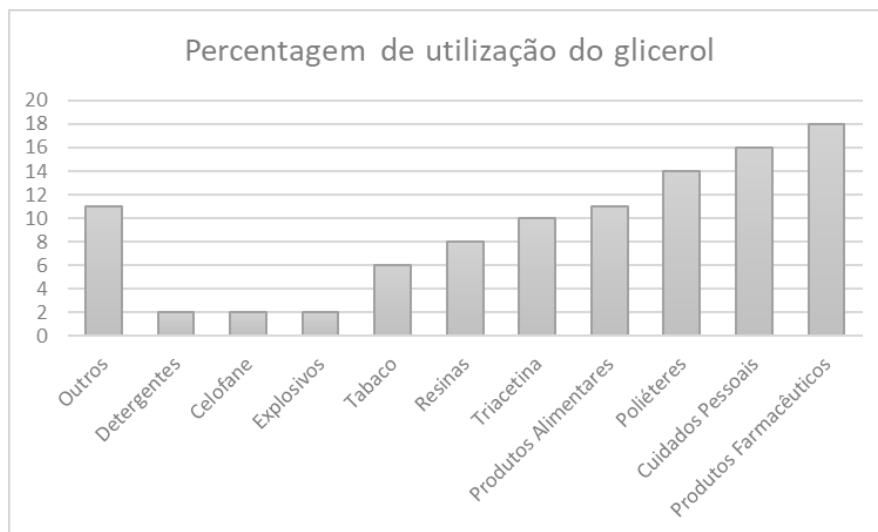
**Tabela 3** - Composição do glicerol derivado das diferentes reações (adaptado de Tan *et al.*, 2013).

Componente	Transesterificação (%)	Saponificação (%)	Hidrólise (%)
Glicerol	75	83-84	88-90
Cinza	10	8,5-9,5	0,7-1,0
Água	10	6-7	8-9
Matéria Orgânica	5	3-4	0,7-1,0
1,3 - propanodiol	1	0,1	0,2

## 2.5.2. Valorização do glicerol

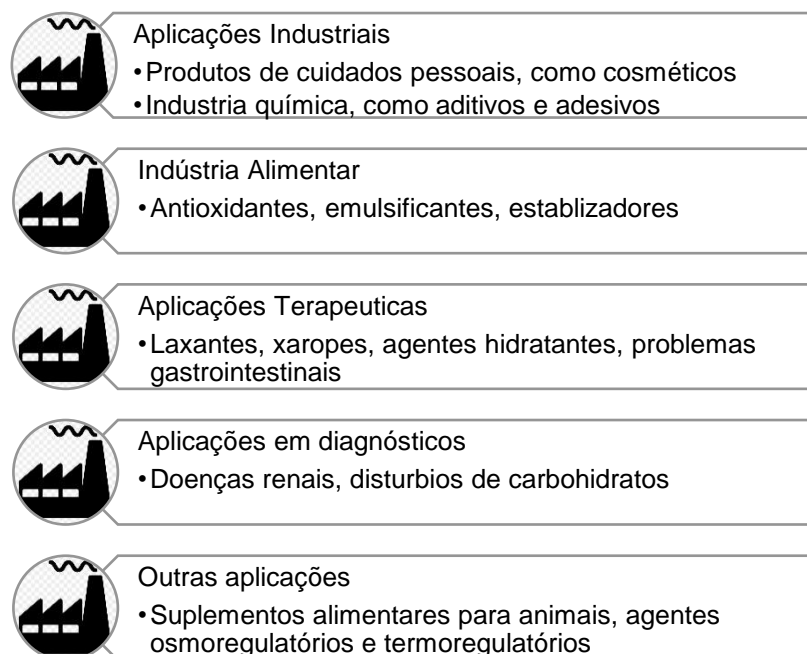
Anteriormente, o mercado do glicerol apenas estava diretamente ligado à indústria farmacêutica, à alimentar, cosmética e de polímeros, no entanto, com o crescimento da indústria do biodiesel, este produto apresentou maior oferta, alterando a dinâmica do seu mercado. Como foi dito anteriormente, o glicerol é um composto bastante versátil, que apresenta uma ampla gama de aplicações industriais e aliada à maior disponibilidade de biodiesel e dependendo do seu grau de pureza, o mercado mundial do glicerol foi impulsionado, incentivando a busca por novas aplicações, uma vez que

os usos tradicionais do glicerol como ilustrado na figura 15, não são capazes de absorver o crescimento da produção (Cornejo *et al.*, 2017; Monteiro *et al.*, 2018).



**Figura 15** - Aplicações tradicionais do glicerol na indústria (adaptado de Cornejo *et al.*, 2017).

Assim, procurou-se a utilização do glicerol em outras áreas, como as descritas na figura 16.



**Figura 16** -Várias aplicações possíveis do glicerol (adaptado de Mota *et al.*, 2017).

O glicerol pode ser então utilizado em inúmeras reações químicas, transformando-se em precursores sintéticos ou materiais com maior valor no mercado, possibilitando a sua interseção em diversas áreas.

A conversão catalítica e biológica do glicerol oferece uma produção de produtos químicos com bastante valor no mercado, como propanodióis, acroleína, ácido glicérico e tartónico, syngas, para além dos éteres, ésteres e cetais (Cassel *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2005; Hirai *et al.*; 2005; Kenar, 2007; Len *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2013).

### **2.5.3. Transformação do glicerol em aditivos oxigenados para combustíveis**

De entre as aplicações referidas, a transformação do glicerol, através da sua condensação com aldeídos e cetonas, em acetais e cetais, respetivamente, ou seja, em aditivos para combustíveis tem sido a que atrai maior interesse e a mais promissora, dado que, é economicamente benéfica para a produção de glicerol e consequentemente, para o processo de produção de biodiesel (Rahmat *et al.*, 2010; Nanda *et al.*, 2014b).

O glicerol não é diretamente utilizado como aditivo para combustível, devido à presença dos grupos hidroxilos na sua estrutura molecular, tornando-o praticamente insolúvel em hidrocarbonetos, e consequentemente, tornando-se incompatível adicioná-lo diretamente ao combustível. Assim, a modificação destes polióis leva a um aumento na hidrofobicidade, permitindo o uso destes derivados para aditivos de combustível (Maksimov *et al.*, 2011). Outros problemas relativos ao uso direto de glicerol como aditivo, devem-se ao facto de este possuir um baixo poder calorífico, uma elevada viscosidade e um elevado ponto de ebulição, resultando, em problemas sérios a nível dos motores de combustão interna (Nanda *et al.*, 2014a; Nanda *et al.*, 2016).

Um aditivo para combustíveis, nomeadamente para gasolina (Wang *et al.*, 2004) ou gasóleo (Ribeiro *et al.*, 2007), é uma substância química que auxilia a limpeza, por exemplo, do carburador, válvula de admissão e injetor de combustível, minimiza igualmente a combustão incompleta, assim como, a coagulação do combustível e ainda, protege as peças do motor contra a corrosão, o que leva a um melhor desempenho e aceleração do mesmo, melhorando a economia do próprio combustível. Por fim, reduz ainda as emissões de gases de efeito de estufa para a atmosfera. Assim, a adição de determinados aditivos aos combustíveis, pode reduzir significativamente as emissões de partículas, as de CO<sub>2</sub> e as de NO<sub>x</sub>, reduzindo deste modo, a quantidade de ar utilizada em excesso, na combustão (Rahmat *et al.*, 2010).

Alguns compostos oxigenados são usados como aditivos para melhorar certas propriedades do combustível, desde diesel, biodiesel e gasolina. Estes aditivos têm a

capacidade de reduzir a densidade e a viscosidade de alguns combustíveis, aumentando o rácio de octano-cetano e alterando o comportamento da combustão, através da introdução de oxigénio, reduzindo a produção de monóxido de carbono. Os compostos usualmente mais utilizados são álcoois, como etanol e metanol, ou éteres alquílicos como éter metil terc-butílico (MTBE), éter etil-terc-butílico (ETBE), éter metil terc-amílico (TAME) e +éter amílico etílico (TAEE) (Cornejo *et al.*, 2017).

Alguns aditivos, que têm como matéria prima o glicerol, têm sido identificados como substitutos valiosos de aditivos de combustível que dependem de fontes não renováveis, com preço inconstante e crescente preocupação ambiental da matéria prima de petróleo (Rahmat *et al.*, 2010).

Estes compostos derivados do glicerol, ao serem utilizados como aditivos, têm mostrado um comportamento bastante positivo, com grande potencial para misturas diesel/biodiesel, dado que, para além das vantagens já enunciadas, estes atuam de modo a melhorar a operação do caudal de combustível a temperaturas mais baixas, baixando o ponto de congelamento do diesel, pois como se sabe, temperaturas mais baixas induzem a uma solidificação precoce do biodiesel/diesel, bloqueando os tubos de combustível e filtros, causando problemas durante o arranque do motor (Cornejo *et al.*, 2017).

Estas questões são de grande importância devido à crescente exigência de novos aditivos, especificamente para biodiesel, biodegradáveis, não-tóxicos e renováveis. Além disso, estes derivados podem também ser usados como propulsores de octano para a gasolina, como alternativa aos ésteres MTBE e ETBE (Rahmat *et al.*, 2010).

Assim, com o crescimento exponencial das indústrias do biodiesel pelo mundo e, conseqüentemente, com a produção de uma grande quantidade do glicerol como produto secundário, procurou-se a necessidade da valorização do mesmo com proveito da sustentabilidade da indústria do biodiesel, através da sua modificação em acetais e cetais, que têm sido identificados como potenciais aditivos valiosos para diesel, gasolina, biodiesel e mistura biodiesel/diesel (Nanda *et al.*, 2016; Rahmat *et al.*, 2010).

#### **2.5.4. Formação de acetais e cetais, através do glicerol**

Uma reação de acetalização e cetalização, resulta da interação entre álcoois, neste caso o glicerol, e um composto carbonílico, um aldeído ou uma cetona, gerando vários produtos conhecidos como acetais e cetais, respetivamente, e ainda, água, como

produto secundário, na presença de um catalisador ácido (Cornejo *et al.*, 2017). Estas reações encontram-se apresentadas nas figuras 17 e 18.

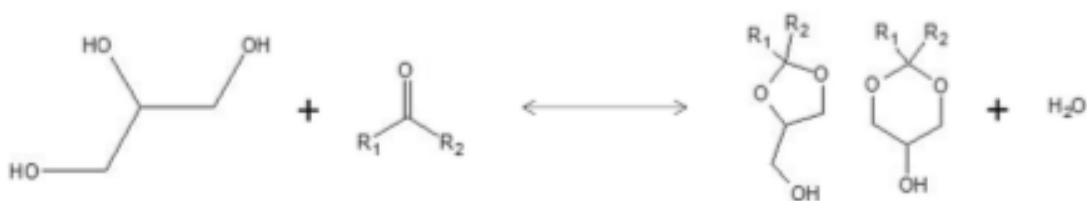


Figura 17 - Reação entre o glicerol e cetonas.

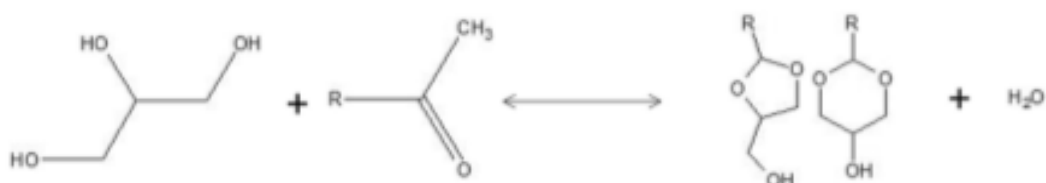


Figura 18 - Reação entre o glicerol e aldeídos.

Um mecanismo proposto para a formação de acetais e cetais, através das reações anteriormente apresentadas, é identificado na figura 19.

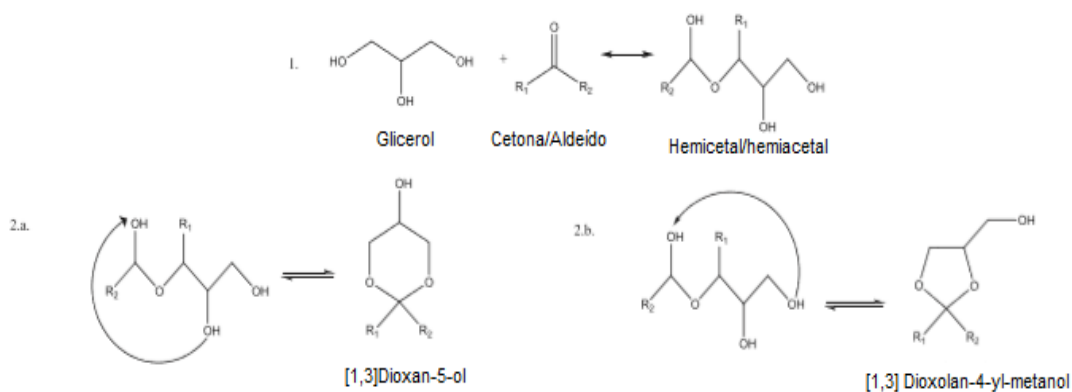
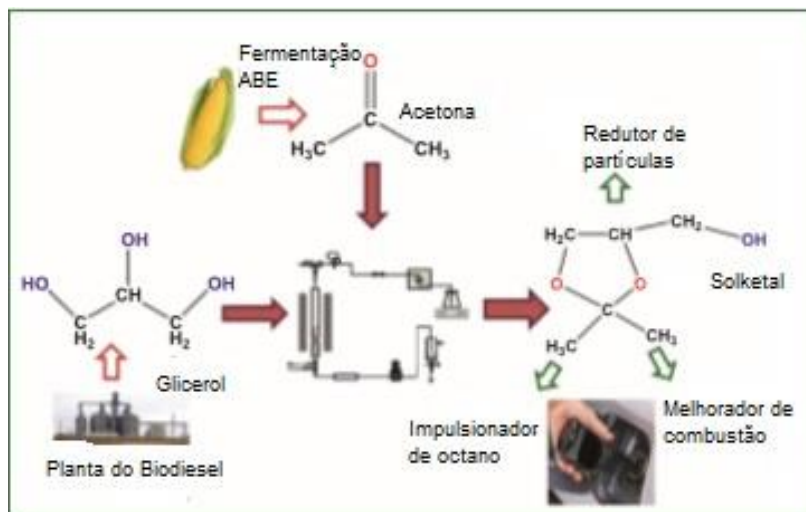


Figura 19 - Mecanismo reacional do glicerol com cetonas/aldeídos (adaptado de Trifoi *et al.*, 2016 e de Ruiz *et al.*, 2010).

## 2.6. Solketal

O Solketal tem sido alvo de vários estudos nos recentes anos, sendo um aditivo promissor para combustíveis e lubrificantes, devido à sua qualidade e performance nos motores, aumentando o número de octano do combustível, reduzindo a formação de goma, reduzindo a viscosidade e ainda, melhorando o ponto de chama quando usado

como aditivo de combustível (Nanda *et al.*, 2014; Nanda *et al.*, 2016). Na figura 20 apresenta-se a reação de produção de Solketal a partir da valorização da glicerina.



**Figura 20** - Reação de produção de Solketal, a partir da valorização da glicerina (adaptado de Nanda *et al.*, 2014a).

Este cetal reduz ainda as emissões de óxidos de azotos, monóxido de carbono nas misturas de combustível diesel/biodiesel e ainda, melhora a operação do caudal de combustível a temperaturas mais baixas, funcionando como um agente anticongelante (Mota *et al.*, 2010; Nanda *et al.*, 2016; Shirani *et al.*, 2014).

Através de um estudo realizado por Lapuerta *et al.* foi comprovado que a adição de Solketal ao biodiesel (cerca de 10% ao biocombustível) mostrou melhores propriedades de fluxo de combustível a frio, assim como uma menor viscosidade e um ponto de inflamação ("flash-point") menor, quando comparados com o biodiesel não aditivado. Mota *et al.* realizaram outro estudo, onde foram preparadas várias misturas de Solketal-gasolina, com 1%, 3% e 5% deste cetal, tendo sido determinadas várias propriedades físicas da mistura combustível resultante. Com este estudo foi possível concluir que, a formação de goma diminui e o número de octano da gasolina aumentou (Alptekin & Canakci, 2017; Lapuerta *et al.*, 2015; Mota *et al.*, 2010).

Uma comparação entre o Solketal e o etanol como aditivos oxigenados potenciais para o biodiesel é apresentada num trabalho por Alptekin, tendo sido estudadas as emissões de escape, injeção e características de combustão (Alptekin & Canakci, 2017).

O etanol e o metanol são dois dos mais importantes combustíveis oxigenados para motores a gasolina, sendo as suas vantagens o alto teor de oxigénio, contendo 35% e 50% (em massa), respetivamente, e ainda, o número de octano. O Solketal, também

um combustível oxigenado, contém cerca de 37% de oxigénio em massa, tem uma massa molecular maior quando comparado com os outros dois combustíveis oxigenados, tendo também, um ponto de inflamação maior e, igualmente, uma maior viscosidade (Alptekin & Canakci, 2017).

Os resultados deste estudo revelaram que a principal vantagem da adição de Solketal ao biodiesel é o facto de tornar o ponto de inflamação, temperatura à qual a combustão ocorre, mais elevado, quando comparado com o etanol. Revelaram ainda que, a adição de Solketal à gasolina resulta em emissões menores de CO e hidrocarbonetos, no entanto resultou em emissões maiores de CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> quando comparada à gasolina pura (Alptekin & Canakci, 2017).

Para além disso, o Solketal também tem vindo a ser utilizado como um plastificante na indústria de polímeros e como agente solubilizante para a indústria farmacêutica (Maksimov *et al.*, 2011).

As diversas propriedades químicas e físicas do Solketal, apresentam-se na tabela 4.

**Tabela 4** - Propriedades físicas e químicas do Solketal. (adaptado de ficha de segurança 202-888-7).

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
<b>Fórmula Química</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
<b>Peso Molecular</b>	132.16
<b>Forma e Cor</b>	Líquido e Incolor
<b>Ponto de Chama</b>	80°C
<b>Ponto de fusão</b>	-26,4°C
<b>Ponto de Ebulição</b>	188-189°C
<b>Índice de Refração</b>	1,434
<b>Solubilidades</b>	
<b>Água</b>	Solúvel
<b>Densidade</b>	(g/cm <sup>3</sup> )
<b>(água) 20 °C</b>	1,06
<b>Vapor</b>	4,06

O Solketal foi primeiro produzido por Fischer em 1895, através da reação entre acetona e o glicerol, catalisada com cloreto de hidrogénio (Fischer, 1895). 25 anos mais tarde, Fischer e Pfahler, para a mesma reação, utilizaram como catalisador cloreto de hidrogénio e sódio anidro, num processo similar (Fischer & Pfahler, 1920).

Em 1945, Renoll e Newmann publicaram o seu trabalho sobre a síntese de Solketal num balão com 3 tubuladuras, com refluxo e com agitação mecânica, escolhendo um éter de petróleo como meio de reação e ácido p-toluenosulfônico monohidratado (pTSA) como catalisador, atingindo rendimentos em Solketal de 87 a 90% (Newmann & Renoll, 1945). Após a reação, os produtos foram separados por destilação a pressão reduzida. Uma das desvantagens deste processo centra-se no tempo de reação bastante longo, cerca de 21 a 36h (Nanda *et al.*, 2016).

Estes primeiros estudos sobre a produção de Solketal permaneceram sem mais avanços até ao final do século XX, até o glicerol ser produzido em maior quantidade (Nanda *et al.*, 2016).

De 1981 a 1982 foi apresentada uma patente espanhola com o objetivo de ser utilizada a grande quantidade de glicerol que era produzida. Desta forma, os investigadores estudaram a reação do glicerol com a acetona, numa proporção de 1:1, num reator “batch” com o uso de um catalisador ácido (Bruchmann *et al.*, 1999). No processo, a água, como produto secundário, foi removida sob pressão reduzida. O rendimento de Solketal nunca excedeu os 80%. Para além disso, como o processo ocorre sob pressão reduzida, é necessário existir um reator projetado especialmente para estas condições.

Na literatura, está explícito um processo bastante similar, onde os autores, aqueceram o glicerol com excesso de acetona, sob p-TSA, apresentando um rendimento de 56% em Solketal (Mushrush & Hardy, 1998).

### 2.6.1. Reação e mecanismo de produção do Solketal

A reação de cetalização entre o glicerol e a acetona, a última proveniente de processos petroquímicos (Maksimov *et al.*, 2011), ou então produzida através de um processo de fermentação de acetona-butanol-etanol (processo ABE), isto é, de uma alimentação não proveniente do petróleo (Ilgen *et al.*, 2017), produz o Solketal e a água, sobre um catalisador ácido, como demonstrado na figura 21 (Nanda *et al.*, 2016).

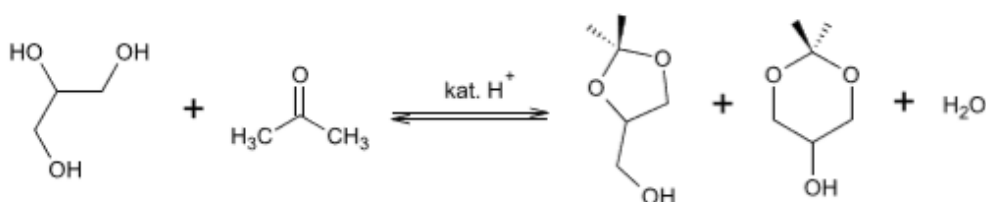
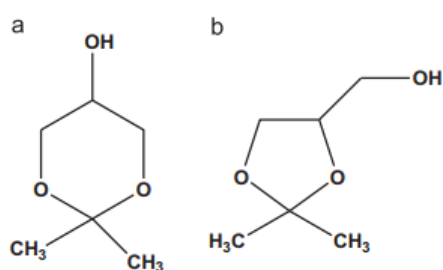


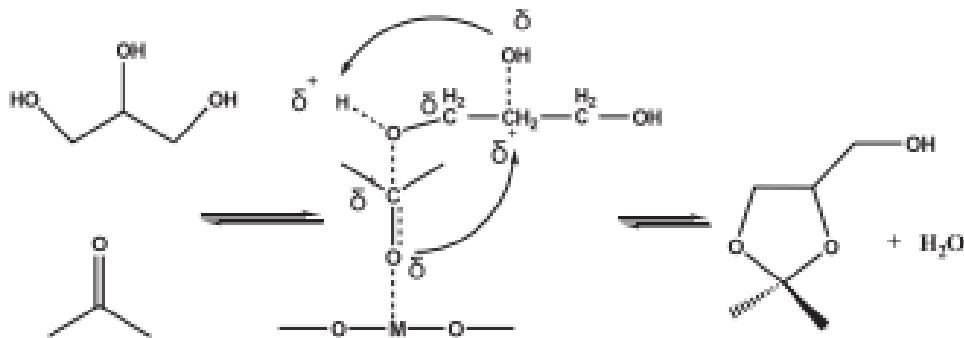
Figura 21 - Esquema da reação entre o glicerol e a acetona.

Um parâmetro importante a ser referido é o mecanismo da reação através de catalisadores ácidos. A reação de condensação do glicerol com a acetona leva à formação de anéis de cinco e seis membros, designados por cetais. O anel de 6 membros é menos favorável porque um dos grupos metilo no produto final encontra-se na posição axial da conformação da cadeira. Assim, a mistura resultante tem uma razão de 9:1 para o anel de 5 membros, o 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxano, isto é, o Solketal, relativamente ao anel de 6 membros, o 5-hidroxi-2,2-dimetil-1,3-dioxano. Desta forma, o anel de cinco membros é predominantemente formado por um mecanismo que envolve um ião carbénio como intermediário. Os anéis de cinco e seis membros encontram-se ilustrados na figura 22 (Nanda *et al.*, 2016).



**Figura 22** - Cetais cíclicos da reação do glicerol com a acetona, em que: a) 5-hidroxi-2,2-dimetil-1,3-dioxano e b) 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxano.

O mecanismo apresentado na figura 23 foi proposto por Li *et al.* (2012) onde, os sítios metálicos do ácido de Lewis desempenham um papel semelhante às reações de oxidação e redução, coordenando e ativando o grupo carbonilo da acetona. Seguidamente, o átomo de carbono do grupo carbonilo é atacado pelo grupo -OH do glicerol, acompanhado pela formação de uma ligação simples entre o átomo de oxigénio do carbonilo e o átomo de carbono do referido grupo -OH, seguida de uma desidratação para depois formar o anel de cinco membros (Li *et al.*, 2012).



**Figura 23** - Mecanismo da reação proposto por Li *et al.* (2012).

Outro mecanismo é proposto por Nanda *et al.*, (2014 a) e b)) em que, a cetalização decorreu via mecanismo catalítico ácido, envolvendo 3 passos. O primeiro passo envolve a reação entre a acetona e do glicerol sobre a superfície do catalisador, formando o hemiacetal. O segundo passo é a remoção da água levando à formação de um carbocatião no átomo de carbono do grupo carbonilo. Finalmente, a última etapa deste mecanismo envolve a remoção do próton de modo a formar o Solketal (Nanda *et al.*, 2014b; Nanda *et al.*, 2016). Este mecanismo encontra-se apresentado na figura 24.

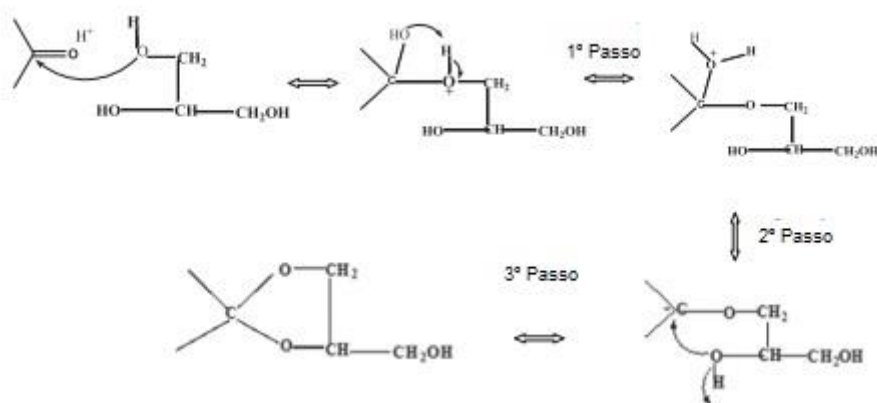


Figura 24 - Mecanismo da reação proposto por Nanda *et al.* (adaptado de Nanda *et al.*, 2016).

### 2.6.2. Estudo das várias condições da reação de produção do Solketal

Uma reação deste tipo tem uma constante de equilíbrio bastante baixa, logo, para serem obtidos rendimentos elevados de Solketal é necessário desviar o equilíbrio de acordo com a formação dos produtos reacionais (Nanda *et al.*, 2016). Tal pode ser alcançado quer seja por uma quantidade excessiva de acetona na alimentação, quer removendo continuamente a água gerada durante a reação, ou ainda, quer oscilando a temperatura e a pressão às quais a reação é submetida (Nanda *et al.*, 2014a).

Para além disso, o rendimento de Solketal é bastante afetado pela formação do produto secundário da reação, a água, que cria uma barreira termodinâmica para rendimentos elevados do mesmo (Nanda *et al.*, 2016). Assim, vários procedimentos têm vindo a ser estudados de modo a ultrapassar esta dificuldade.

Remover a água produzida durante a reação é uma maneira eficaz de remover as barreiras termodinâmicas, tendo sido estudados diferentes processos, como por exemplo, o uso de peneiros moleculares (He *et al.*, 1992). Outros dos estudos bastante abordados nas últimas duas décadas focam-se na remoção da água por um reator de membrana de pervaporação, que pode remover a mesma assim que esta é formada,

alterando o equilíbrio da reação para a formação dos produtos. Um reator de membranas inerte tem sido o mais utilizado para esta técnica, no qual, a membrana apenas separa a água, não apresentando qualquer papel na atividade catalítica, sendo que o catalisador se encontra, normalmente, suspenso ou dissolvido no meio reacional (Qing *et al.*, 2017; Rossa *et al.*, 2016).

Porém, nenhum dos processos estudados é económico a nível industrial (Nanda *et al.*, 2016). De modo a contornar este problema, foi então usado acetona em excesso, que pode ser seguidamente destilada e reutilizada no mesmo ou em outros processos.

Outro dos problemas identificados foca-se no fato de que, o glicerol é muito pouco miscível em acetona, a condições normais, sendo também muito viscoso a baixas temperaturas. De modo a derrubar esta questão, as temperaturas das reações devem ser elevadas e/ou, à mistura reacional terá que se adicionar um co-solvente de modo a aumentar a miscibilidade entre os dois.

A maior parte dos estudos sobre esta reação focaram-se na síntese do Solketal em reatores “*batch*”, usando catalisadores heterogéneos, como Zeólitos, Amberlysts, Montmorilonites, entre outros (Nanda *et al.*, 2014a).

A desvantagem associada ao uso de catalisadores heterogéneos prende-se com o fato de que, estes podem desativar-se, devido à perda de centros ácidos ativos durante a reação, e não como era espectável devido a incrustações, não deixando de ser possível que também ocorra o entupimento do reator, causado por partículas finas de catalisadores desintegrados (Nanda *et al.*, 2016). A desativação dos centros ativos é atribuída a uma forte adsorção de produtos na superfície do catalisador, sendo que, esta adsorção pode diminuir quando se utiliza um solvente polar que ajuda na dessorção dos compostos polares, como é o caso do etanol (Ruiz *et al.*, 2010).

Mesmo assim, são preferidos os catalisadores heterogéneos em deferimento dos catalisadores homogéneos visto que, os últimos, apesar de apresentarem maiores rendimentos de Solketal (Maksimov *et al.*, 2011), arrastam vários inconvenientes como a dificuldade na recuperação do catalisador, a separação dos produtos reacionais, a corrosão nos equipamentos utilizados e, as preocupações ambientais e económicas sobre o descarte dos efluentes, que implicam um aumento considerável dos custos de produção (Nanda *et al.*, 2014a; Nanda *et al.*, 2016).

A reação de produção de Solketal ocorre através de um mecanismo catalisado por um catalisador ácido, pelo que, catalisadores com maior acidez, ou seja, com um maior

número de centros ácidos por unidade de massa, conduzem a uma maior conversão do glicerol no cetil (Nanda *et al.*, 2016).

Através de diversos estudos realizados por Vicente *et al.* (2010), estes provaram que, um catalisador com uma acidez maior tem provavelmente um melhor desempenho na reação do glicerol com a acetona. Outra das conclusões obtidas foi o fato de que, a área de superfície e o volume do poro/tamanho do poro de um catalisador têm uma influência insignificante na atividade catalítica desta reação (Vicente *et al.*, 2010).

Desta forma, é possível concluir que a acidez do catalisador é um parâmetro crucial que influencia o desempenho catalítico nesta reação (Nanda *et al.*, 2016).

De modo a compreender melhor as diferenças entre a catálise homogénea e a catálise heterogénea é apresentado um subcapítulo (2.7.) com as características de cada tipologia de catálise.

## **2.7. Características da catálise heterogénea e homogénea**

Os catalisadores são utilizados, nomeadamente a nível industrial, para aumentar a velocidade de uma determinada reação química, sem alterar a sua termodinâmica, reunindo um conjunto de propriedades que os caracterizam como, uma atividade catalítica relevante para o processo em causa, uma significativa e elevada seletividade, uma elevada resistência mecânica e térmica, uma boa estabilidade química, e claro, que possua um custo adequado (Haber, 1991; Ramôa Ribeiro *et al.*, 2007).

Em função dos seus centros ativos, os catalisadores podem ser agrupados em vários grupos, tal como se pode verificar pela tabela 5, em que se encontram-se variados exemplos de catalisadores e reações onde são utilizados (Ramôa Ribeiro *et al.*, 2007).

O que confere a um determinado catalisador a capacidade de poder catalisar uma determinada reação é a existência de centros ativos à sua superfície e, na sua estrutura porosa, ou seja, pontos na superfície do catalisador que reagem com as moléculas ou iões intermediários dos reagentes, originando os correspondentes produtos reacionais.

Sabe-se que existem vários tipos de catálise que podem ser utilizadas em variados processos industriais, nomeadamente, a catálise homogénea e a catálise heterogénea, e ainda, por catálise enzimática. As tabelas 6 e 7 sintetizam as características principais das catálises heterogénea e homogénea, bem como as suas vantagens e desvantagens (Puna, 2014).

**Tabela 5** - Diferentes tipologias de catalisadores em função dos seus centros ativos (adaptado de Puna, 2014).

<b>Tipologias de catalisadores</b>	<b>Reações</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Catalisadores Metálicos</b>	Hidrogenação, Desidrogenação, Oxidação, Ciclização	Ni, Co, Fe, Pd, Rh, Ru, Pt, Ir, Cu, Ag
<b>Catalisadores Ácidos</b>	Isomerização, Eterificação, Oligomerização, Alquilação, “Cracking”, Esterificação, Hidratação	Alumina modificada, Zeólitos, Óxidos de natureza ácida
<b>Óxidos metálicos</b>	Oxidação, Hidrogenação, Desidrogenação, Ciclização	ZnO, CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , BiO <sub>3</sub>
<b>Catalisadores com iões suportados de elementos metálicos</b>	Polimerização	Ni <sup>2+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup> , Zr <sup>3+</sup>
<b>Catalisadores com sulfuretos</b>	Hidrogenação	Ni <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>

**Tabela 6** - Vantagens e desvantagens gerais da catálise homogênea, aplicado, p. ex., à reação de transesterificação (adaptado de Puna, 2014).

Catálise	Vantagens	Desvantagens
<b>Homogênea</b>	Condições operatórias modestas (pressão atmosférica e baixas temperaturas).	Formação de sabões e de emulsões, com catalisadores alcalinos, para matérias-primas com maior acidez e/ou humidade.
	Com catalisadores alcalinos, obtêm-se elevados rendimentos em tempos de reação muito curtos.	Produção de efluentes líquidos e maior complexidade na purificação do biodiesel obtido (principalmente, com catalisadores ácidos).
	A velocidade da reação de transesterificação é 4000 vezes maior com catalisador alcalino, do que com catalisador ácido.	Catalisadores ácidos necessitam de condições reacionais mais adversas (maior pressão e temperatura e maior rácio metanol/óleo).
	Como catalisadores alcalinos, os metóxidos são mais eficazes que os hidróxidos.	Processo limitado a reatores em descontínuo.
	Catalisadores ácidos podem ser usados, em simultâneo, para as reações de esterificação e transesterificação	Catalisadores alcalinos são sensíveis à presença de AGL e de água, originando reações paralelas (ex.: saponificação)
	Catalisadores ácidos são preferíveis para transesterificar matérias-primas com significativa acidez.	Custos de produção mais elevados, devido à necessidade de várias etapas de lavagem do biodiesel.
	Com catalisadores ácidos, não há formação de sabões no processo de transesterificação de óleos vegetais com acidez, ao contrário do que acontece com os catalisadores alcalinos.	Catalisadores ácidos são mais corrosivos e a velocidade da reação de transesterificação é mais lenta, originando maiores tempos de reação.
	Catalisadores alcalinos são menos corrosivos	Recuperação do catalisador não é viável/possível
	-	Maiores consumos de água e de energia no processo global

**Tabela 7** - Vantagens e desvantagens gerais da catálise heterogénea, aplicado, p. ex., à reação de transesterificação (adaptado de Puna, 2014).

<b>Catálise</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Heterogénea</b>	Produzem uma reduzida quantidade de efluentes líquidos no processo, comparativamente à cat. homogénea.	Conversões elevadas para alguns catalisadores alcalinos, mas, para outros e para os catalisadores ácidos, as conversões são mais modestas.
	Fácil separação dos produtos reacionais e maior estabilidade catalítica	Velocidades de reação, mais lentas que, na catálise homogénea.
	Maior utilização temporal do catalisador no processo, mais fácil regeneração e menos vulneráveis a contaminações.	Necessidade de pré-tratamento das matérias-primas com significativa acidez e humidade, para cat. alcalinos.
	Catalisadores ácidos podem ser usados nas reações de esterificação e transesterificação e insensíveis ao teor de humidade.	Maiores teores de rácio metanol/água, temperatura, pressão e de maior massa catalítica utilizada na reação, principalmente, para os cat. ácidos.
	Maior qualidade do biodiesel e glicerol obtidos, com menos custos processuais nas etapas de purificação.	Limitações à transferência de massa, da fase líquida para a superfície catalítica sólida.
	Podem ser usados em reatores contínuos de leito fixo. Custo do catalisador potencialmente mais barato.	Em geral, os catalisadores ácidos heterogéneos são de maior custo que os alcalinos.
	Não corrosivos e, podem ser reutilizados várias vezes, sendo ambientalmente sustentáveis.	Em geral, são menos seletivos que os catalisadores homogéneos
	Insignificante lixiviação com o catalisador adequado e maior grau de pureza com o glicerol obtido.	Em geral, possuem uma cinética mais complexa, relativamente à catálise homogénea.

É importante destacar que os processos de catálise homogénea se referem a processos onde o catalisador se apresenta no mesmo estado físico dos reagentes e produtos da reação, enquanto que, processos de catálise heterogénea referem-se a processos onde o catalisador apresenta um estado físico diferente dos restantes intervenientes reacionais, mais concretamente, quando o catalisador se apresenta no estado sólido.

Quando se aborda o tema dos catalisadores também é importante referir a sua desativação. Isto é, um catalisador pode, ao longo do tempo, sofrer várias alterações na sua estrutura e na sua composição, no decorrer do processo catalítico, sem perder a sua atividade, no entanto, na maioria dos casos o catalisador ao sofrer essas alterações normalmente desativa-se ao fim de algum tempo. A atividade do catalisador pode, normalmente, ser restabelecida através de novo tratamento térmico de ativação (calcinação).

A desativação de um catalisador corresponde, basicamente, à diminuição e/ou alteração da sua atividade e da sua seletividade. As várias situações que podem promover a desativação dos catalisadores encontram-se enumeradas a seguir,

- Envenenamento, através de destruição química da atividade catalítica e dos centros ativos (ex.: bases em catalisadores ácidos, enxofre em catalisadores metálicos, entre outros.);
- Modificações estruturais, texturais e/ou de composição química (ex.: redução da cristalinidade);
- Redução da área específica, através, por exemplo, de fenómenos de sinterização;
- Deposição de coque ou de compostos que bloqueiam os poros e a superfície catalítica, bloqueando os centros ativos do catalisador (Puna, 2014).

Os catalisadores utilizados no presente trabalho foram catalisadores heterogéneos, nomeadamente, a Montmorilonite K10, a Montmorilonite K30 e o Zeólito Y.

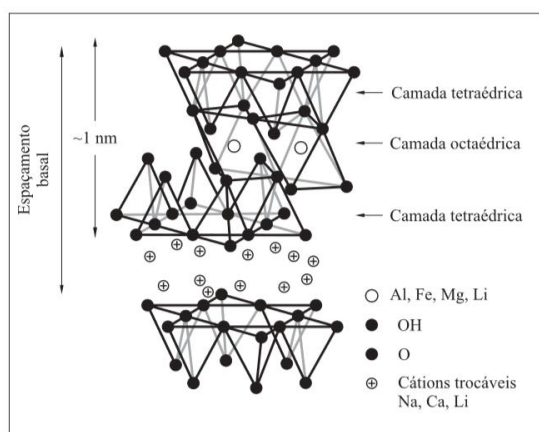
Os zeólitos são minerais microporosos, aluminossilicatos, com uma estrutura porosa que acomoda uma grande variedade de catiões como,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  que, em contacto com uma solução aquosa facilmente são trocados por outros catiões.

No presente trabalho experimental, acidificou-se o catalisador de zeólito Y, através de um processo de permuta iónica para que ocorra a troca dos catiões metálicos,

alterando desta forma, a natureza ácida do zeólito e por sua vez, melhorando a sua performance na reação. Este processo de permuta iônica está detalhado no capítulo 5.

Por sua vez, as montmorilonites são materiais naturais de aluminossilicatos estratificados, atualmente, muito utilizadas em catálise heterogênea. Estas, pertencem ao grupo das esmectites, que são argilas disponíveis abundantemente no planeta Terra, nomeadamente, em ambientes alcalinos ricos em magnésio, ferro, alumínio e sílica (Early *et al.*, 1953). Como demonstrado na figura 25, as montmorilonites são compostas por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina que se mantêm unidas por átomos de oxigénio comuns a ambas as folhas (Alexandre *et al.*, 2000; Bourbigot *et al.*, 2002; Zheng *et al.*, 2003).

A fórmula química destas argilas é dada por  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 25** - Estrutura típica das montmorilonites.

A montmorilonite K10 e a montmorilonite K30, são montmorilonites modificadas, com capacidade de troca iônica, conhecidas por serem um mineral lamelar com características únicas, como uma rede em expansão, grande área de superfície e grande volume de poros, o que as torna adequadas para uma ampla gama de reações catalíticas. Tal e qual, como nos zeólitos, os catiões presentes são facilmente trocados, permitindo desta forma, a alteração da natureza ácida da argila por um procedimento simples de permuta iônica.

### **3. Descrição das técnicas de caracterização das amostras sólidas**

#### **3.1. Microscopia eletrônica de varrimento com difração de elétrons**

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) permite a observação e a caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica ( $\mu\text{m}$ ), tratando-se, portanto, de uma técnica de caracterização morfológica de catalisadores, sendo obtidas imagens tridimensionais da superfície destes materiais analisados. O microscópio eletrônico de varrimento é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a examinação e análise da morfologia da microestrutura.

Nesta técnica são emitidos raios X característicos, como resultado de bombardeamento por elétrons, onde a análise da radiação X característica emitida das amostras pode conter informação quantitativa e qualitativa, permitindo, a obtenção da composição química da amostra em causa, por difração de elétrons (EDS), nomeadamente através da análise quantitativa.

Para esta técnica é utilizado um grande microscópio com alto poder de resolução de modo a que a análise seja feita à escala de nanómetros, em qualquer superfície de um sólido, nomeadamente, de catalisadores (Puna, 2014).

A utilização de um microscópio de varrimento eletrônico permite identificar fases e compostos adsorvidos à superfície de um catalisador. Nomeadamente, é comparado o mesmo catalisador, antes e após a sua ativação e calcinação, e ainda, antes e após a reação onde o mesmo é utilizado, identificando-se, desta forma, as alterações morfológicas que aconteceram à superfície durante estes processos (Puna, 2014).

A utilização da difração de elétrons como ferramenta complementar, permitirá quantificar, por exemplo, quocientes atômicos entre os átomos adsorvidos à superfície do catalisador e o metal caracterizador do suporte catalítico. Assim, analisando vários pontos da superfície catalítica e quantificando estes mesmos pontos, chega-se à conclusão, por exemplo, se a etapa de acidificação e calcinação de um determinado catalisador foi realizada uniformemente, de modo homogêneo, ou não. Para tal, basta comparar os vários valores de quocientes atômicos calculados, pelos vários pontos da superfície catalítica (Puna, 2014).

### 3.2. Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier com reflexão total atenuada

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que se baseia nas vibrações de átomos de uma molécula, sendo uma das técnicas mais aplicadas de espectroscopia. A sua aplicação é simples e rápida, permitindo a identificação dos vários componentes de uma amostra, nomeadamente, a identificação dos diversos grupos funcionais presentes e, a sua quantidade relativa. Uma vez que a intensidade das bandas do espectro pode ser proporcional à concentração do respetivo grupo funcional, através da lei de Lambert-Beer (equação 1).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

Onde,

A - absorvância da banda;

$\epsilon$  - absortividade molar, característica de cada grupo funcional;

l - Percurso ótico;

c – Concentração do grupo funcional no composto a ser analisado.

A região do infravermelho do espectro eletromagnético está compreendida entre os 14000 e os 50  $\text{cm}^{-1}$ , subdividindo-se em três áreas, estando o infravermelho médio (MIR) situado entre os 4000 e os 400  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região é possível fazer a correspondência entre as bandas de absorção e a vibração de determinados grupos funcionais. Assim, a localização exata destas bandas de absorção depende da influência da restante molécula.

A utilização da geometria de reflexão total atenuada (ATR) pode simplificar e tornar mais expeditas as medições de MIR. O ATR tem um percurso ótico bem definido, que depende do número de inter reflexões quando a luz passa através do cristal, o que melhora a reprodutibilidade da análise espectral. Assim, o uso deste dispositivo permite utilizar esta técnica como análise da superfície catalítica.

Esta técnica baseia-se no fenómeno de absorção infravermelha por vibrações moleculares. Ao fazer passar radiação infravermelha através de uma amostra líquida ou sólida, é determinada uma fração dessa radiação incidente que é absorvida e, outra parte da radiação é transmitida. O espectro resultante representa a absorção e a transmissão molecular, permitindo a identificação dos compostos, com o conhecimento prévio dos espectros FTIR característicos de compostos que possam estar presentes na amostra.



superiores a 50000 volts, observa-se a emissão intensa de radiação X monocromática, com comprimentos de onda bem definidos e caraterísticos do alvo metálico. Assim, esta emissão ocorre quando os elétrões que bombardeiam o alvo têm energia suficiente para expulsar os elétrões dos átomos do metal, correspondentes aos níveis de energia mais baixos, (1s, 2s, ...) (Puna, 2014).

Estes estados quânticos que ficaram “desocupados” de elétrões, são logo ocupados por outros elétrões de níveis de energia superiores e, a essas transições eletrônicas estão associadas libertações de energia ( $\Delta E$ ) sob a forma de radiações RX, de acordo com a equação 2.

$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Onde,

$h$  – constante de Max Planck =  $6,62 \times 10^{-34}$  J.s,

$c$  – velocidade da luz no vazio =  $3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>,

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação RX.

Assim, quando um cristal é colocado num feixe de RX, todos os seus átomos emitem onda esféricas, que se expandem e sobrepõem-se umas às outras.

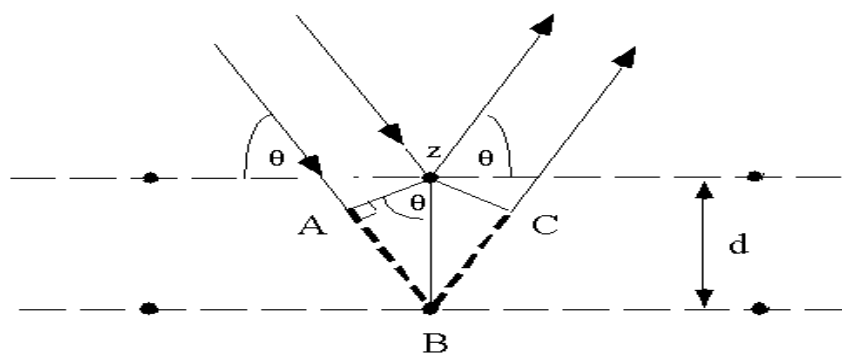
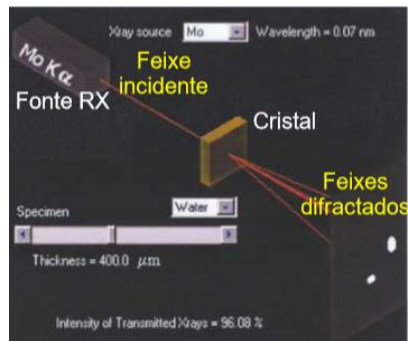


Figura 27 - Reflexão de Bragg.

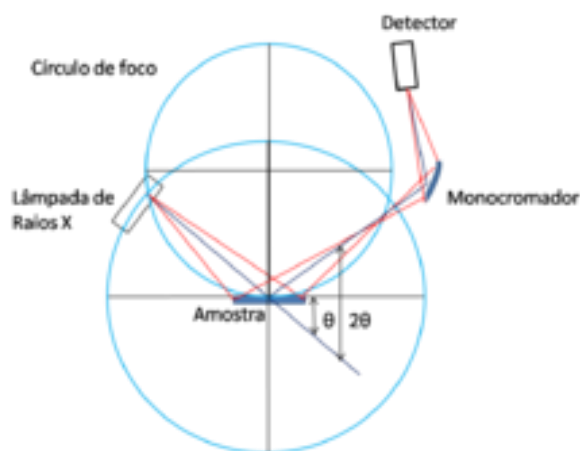
Nos locais em que as cristas das ondas coincidem, a amplitude de onda dispersa total é máxima. Nos locais em que coincidem as cristas e os vales das diferentes ondas, existe anulação mútua das referidas ondas, não ocorrendo sobreposição nem expansão máxima da onda resultante (Ramôa Ribeiro *et al.*, 2007).



**Figura 28** - Esquema da difração de Raios X.

Considerem-se várias radiações incidentes que permitam formar um plano de onda, em que aquelas incidem sobre uma família de planos cristalinos, sendo  $\theta$  o ângulo de incidência dessas mesmas radiações sobre os planos do cristal. Se o ângulo dos raios difratados for igual ao ângulo de incidência, os cristais refletem as radiações RX (figura 28) que estão num mesmo plano. Se o feixe difratado for considerado como resultante da simples reflexão sobre um plano cristalino, pode-se concluir que todas as ondas eletromagnéticas individuais provenientes dos átomos desse mesmo plano estão em fase (Perego, 1998).

Para que se possa garantir a ocorrência de radiações RX refletidas, é necessário que o sólido seja submetido a uma rotação no feixe, de maneira a que toda a sua estrutura cristalina seja submetida às radiações RX (método do cristal único) ou então, por utilização de um agregado policristalino, como se emprega regularmente pelo método de Bragg (figura 29), também designado pelo método dos pó (Ramôa Ribeiro *et al.*, 2007, Puna, 2014).



**Figura 29** - Método de Bragg de DRX ou método dos pó.

De facto, quando os raios X incidem numa substância de estrutura completamente aleatória, são dispersos em todas as direções. Se existirem, porém, planos cristalinos mais ou menos ordenados, haverá direções preferenciais nas quais se dá interferência construtiva dos raios X. Desta forma, a amostra submetida a esta análise, com a forma de um cilindro fino obtido por aglomeração de um cristal reduzido a pó, é colocada no eixo de uma câmara circular de raio R em cuja parede se dispõe uma tira de película fotográfica. Seguidamente, esta etapa é submetida a rotação em torno de um eixo vertical e, os feixes difratados, que correspondem aos ângulos de Bragg ( $\Theta$ ), saem da amostra fazendo ângulos de  $2\Theta$  com o feixe incidente de raios X. Depois, é importante atribuir ou corresponder a cada feixe difratado, os índices de Miller e de reflexão no plano cristalográfico, da radiação RX.

Assim, um padrão de feixes de difração transmite diversas informações sobre a estrutura de uma matriz sólida cristalina, isto é, a posição angular das radiações incidentes de RX estão relacionadas com a dimensão e a forma de cada célula estrutural da rede cristalina enquanto que as intensidades dessas radiações refletem a simetria dessa rede cristalina e a densidade eletrônica existente derivada das posições e do tipo de átomos existentes (Puna, 2014).

### **3.4. Utilização de isotérmicas de adsorção de BET**

Os catalisadores porosos possuem poros com diferentes diâmetros, sendo que, a determinação da área específica de um catalisador, através do traçado de isotérmicas de adsorção e desorção é de extrema importância, tratando-se de uma técnica de caracterização textural de catalisadores.

Assim, *S. Brauner, P. H. Emmet, E. Teller* desenvolveram um modelo com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores. Neste modelo é admitido um equilíbrio dinâmico de adsorção e desorção e a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas. De modo a ser calculada a área específica de um catalisador por este método, é necessário obter a capacidade da monocamada através da isotérmica de adsorção física determinada experimentalmente (Puna, 2014).

A área específica de um catalisador traduz-se na sua área por unidade de massa e constitui o somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos de catalisador. As áreas específicas internas são mais importantes que as primeiras dado que são geradas pelos tratamentos térmicos sofridos pelos catalisadores durante a sua ativação, nomeadamente, a calcinação. A utilização de temperaturas de reação muito elevadas e

a própria utilização em processos reacionais são fatores que podem contribuir para a diminuição da área específica do catalisador e, conseqüentemente, do número de centros ativos e da sua atividade catalítica.

Desta forma, a determinação da área específica de um sólido é feita normalmente através da adsorção de moléculas de um determinado composto (adsorbato), com dimensões inferiores às dos poros do catalisador. O adsorbato mais comum é o azoto líquido, à sua temperatura de ebulição, cerca de -196 °C (77 K). A adsorção é, na realidade, assumida que ocorre por multicamadas nas zonas de poros já recobertas, antes de ocorrer a formação de uma monocamada correspondente ao recobrimento total dos poros (adaptado de Ramôa Ribeiro *et al.*, 2007).

O modelo BET relaciona o volume de gás adsorvido (V) em função da pressão (P), à qual está submetido, que vai aumentando até a um valor máximo  $P_0$  (pressão de saturação do adsorbato à temperatura de ensaio), no qual ocorre a formação da monocamada, que cobre toda a estrutura porosa do sólido. Isto porque, é assumido que a adsorção ocorre por multicamadas nas zonas de poros já recobertas, antes de ocorrer a formação de uma monocamada correspondente ao recobrimento total dos poros. (Ramôa Ribeiro *et al.*, 2007). A relação entre o volume do gás adsorvido (V) em função da pressão (P) pode ser linearizada pela equação BET, através da equação 3.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (3)$$

Onde,

$V_m$  – volume de gás adsorvido na monocamada;

C – constante do processo que depende dos calores de adsorção e de liquefação do gás.

Através da linearização da equação anterior, obtêm-se os parâmetros C e  $V_m$ , sendo a partir desde valor  $V_m$  que se calcula a capacidade da monocamada ( $n_m$ ), pela equação dos gases perfeitos, à temperatura do ensaio e à correspondente pressão de saturação do adsorbato. A sua área específica ( $S_{BET}$ ) é, então, calculada pela equação 4 (Ramôa Ribeiro *et al.*, 2017).

$$S_{B.E.T.} = n_m \times a_m \times L \quad (4)$$

Onde,

$a_m$  – área projetada média da molécula de adsorbato (para o  $N_2$ ,  $a_m = 16,2 \text{ nm}^2$ );

L – n.º de Avogadro =  $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## 4. Descrição das técnicas de caracterização das amostras líquidas

As amostras líquidas obtidas foram analisadas por refratometria, por viscosimetria e por espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier com reflexão total atenuada.

### 4.1. Refratometria

A refratometria é um método analítico que mede os índices de refração de uma determinada substância através da quantidade de luz que é refratada quando atravessa a mesma, avaliando a sua composição ou pureza. Assim, a refração define-se, como a mudança na direção de uma onda ao atravessar a fronteira entre dois meios com diferentes índices de refração, pelo que a mesma altera a velocidade de propagação e o comprimento de onda. (Lens, 2005)

É uma técnica realizada através de um refratômetro, um instrumento ótico. Existem vários tipos deste equipamento, sendo neste trabalho experimental utilizado o refratômetro de Abbe. No subcapítulo 5.8. encontra-se uma imagem do refratômetro utilizado.

Então, o índice de refração é uma relação entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz num determinado meio, sendo fortemente influenciado pela temperatura, onde usualmente as medições são feitas a cerca de 20 °C, considerada a temperatura ambiente. Em meios com índices de refração mais baixos (próximos a 1) a luz tem velocidade maior (próxima da velocidade da luz no vácuo). Esta relação pode ser descrita pela equação 5.

$$n = \frac{c}{v} \quad (5)$$

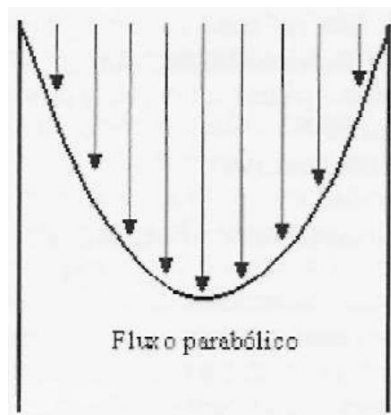
Esta técnica segue a lei de Snell que estabelece que, para um dado par de meios, a relação dos senos do ângulo de incidência,  $\Theta_1$ , e o ângulo de refração,  $\Theta_2$ , é igual à razão das velocidades de fase ( $v_1/v_2$ ) nos dois meios, ou equivalente, aos índices de refração ( $n_2/n_1$ ) dos dois meios, equação 6, (Lens, 2005).

$$\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (6)$$

## 4.2. Viscosimetria

A viscosimetria define-se como a medida da viscosidade de um líquido. Em geral, ou o fluido permanece estacionário e um objeto move-se através dele, ou então, o objeto é estacionário e o fluido passa por ele. Desta forma, o 'arrasto' causado pelo movimento relativo do fluido numa superfície, é uma medida de viscosidade. Para tal, é utilizado um viscosímetro, que mede a viscosidade de um fluido.

Na figura 30 encontra-se um esquema de um fluido escoando através de um tubo capilar, onde, o mesmo se encontra dividido arbitrariamente em camadas concêntricas, sendo fácil concluir que, estas mesmas camadas que constituem o fluido, se movem com velocidades diferentes.



**Figura 30** - Esquema de um fluido escoando num tubo capilar.

A velocidade no interior do tubo é bem maior do que aquela que está junto às suas paredes, devido ao atrito existente entre o fluido e as referidas paredes. Na direção perpendicular, existe um determinado gradiente de velocidade,  $dV/dr$ , onde ( $v$ ) é a velocidade de escoamento e ( $r$ ), o raio do círculo correspondente.

Durante o escoamento, as moléculas estão expostas a diferentes velocidades, colidindo entre si e desta forma, gerando uma troca de momento entre as camadas do fluxo. Este fenómeno causa uma fricção interna, dificultando o seu escoamento, sendo que, esta resistência ao movimento de fluxo, causada pela fricção interna, é denominada de viscosidade (Elisabete, 2001).

## 5. Metodologia Experimental

Este capítulo tem como objetivo apresentar não só todo o trabalho laboratorial desenvolvido ao longo deste trabalho, mas também, todas as metodologias experimentais realizadas em laboratório, inclusive, as várias técnicas de caracterização de catalisadores.

Numa fase inicial, trataram-se vários óleos alimentares de fritura utilizados com o objetivo de produzir o biodiesel e o glicerol. Esta etapa foi seguida do tratamento do glicerol para uma posterior utilização para a produção do aditivo oxigenado Solketal, por cetalização.

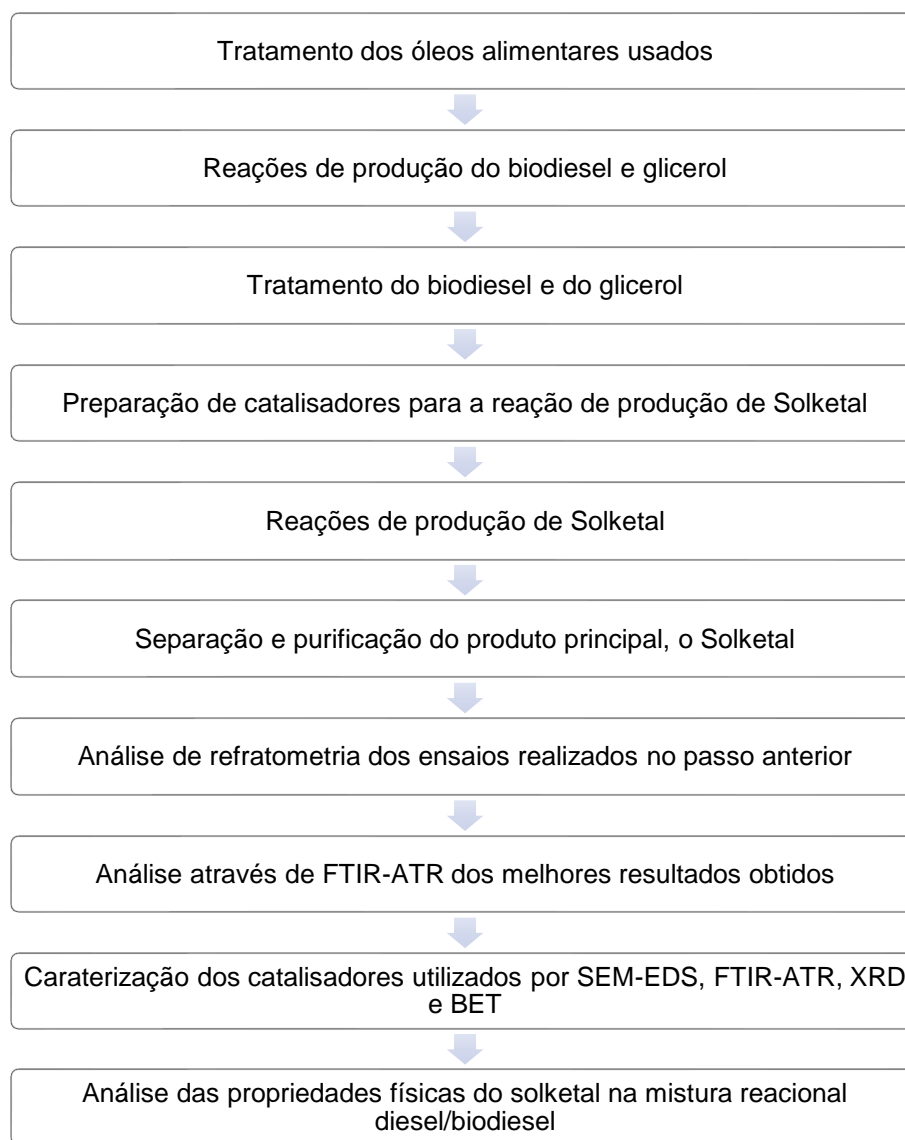
Seguiram-se as reações de produção de Solketal, tendo sido preparados previamente os vários catalisadores a serem testados, desde o zeólito HY às montmorilonites K10 e K30.

Com o objetivo de encontrar as melhores condições operatórias para a produção de Solketal, foram testados vários parâmetros reacionais. Todos os ensaios de produção do aditivo Solketal foram analisados por refratometria, onde se pretendeu caracterizar o produto obtido através da quantificação do rendimento da reação e, por conseguinte, do seu grau de pureza. Para além da refratometria, ainda foi utilizada a espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR-ATR) para uma análise dos melhores resultados obtidos.

Caraterizaram-se os catalisadores utilizados através de várias técnicas como, a microscopia eletrónica de varrimento com difração de elétrões (SEM-EDS), espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), por difração de raio X (XRD) e ainda, pelo traçado das isotérmicas de adsorção em azoto líquido, recorrendo ao modelo BET

Este aditivo foi ainda incorporado com uma mistura combustível biodiesel/diesel adquirida numa bomba de abastecimento, de modo a testar a influência do cetal produzido nesta mesma mistura, nomeadamente a influência na viscosidade da mesma.

O trabalho experimental realizado encontra-se resumido na figura 31, sendo as metodologias de trabalho descritas detalhadamente nos subcapítulos que se seguem.



**Figura 31** - Esquema síntese do trabalho experimental.

### 5.1. Tratamento dos óleos alimentares de fritura utilizados

Os óleos alimentares de fritura utilizados para a posterior produção de biodiesel e glicerol, sofreram vários processos de tratamento e purificação de forma a se encontrarem idênticas às dos óleos refinados para a reação de transesterificação. Estes óleos contêm quantidades significativas de ácidos gordos livres e água, devido à sua longa exposição ao calor e à humidade, apresentando também, bastantes contaminações de alimentos (partículas sólidas). Assim, os vários passos de tratamento e purificação dos óleos de fritura usados são os seguintes:

- **1º passo** – Filtração a vácuo dos óleos alimentares usados, de modo a retirar as partículas sólidas existentes no óleo;

- **2º passo** – Com o objetivo de retirar toda a humidade presente no óleo alimentar usado, mantém-se o mesmo em aquecimento e agitação magnética durante 2 horas a cerca de 110°C;
- **3º passo** – Determinação do índice de acidez do óleo alimentar utilizado (equação 7), através de uma titulação com hidróxido de potássio, dissolvendo-se previamente o óleo numa quantidade mínima de acetona.

$$\text{índice (mg KOH/g)} = \frac{56,1 \times v \times C}{m} \quad (7)$$

Onde,

v – Volume de solução de KOH utilizada na titulação;

C – Concentração de solução KOH utilizada (0,1 M);

m – Massa de porção de óleo utilizado na titulação.

- **4º passo** – Através dos valores apresentados na Norma Portuguesa NP EN 14104:2003, os óleos alimentares usados encontravam-se demasiado ácidos para serem utilizados na reação de transesterificação, pelo que, seguiu-se a etapa de neutralização dos mesmos com uma solução aquosa de NaOH a 8% em massa, com 20% de excesso. Após a neutralização, determinou-se novamente o índice de acidez do óleo alimentar, estando este já conforme com a referida norma. Isto é, com um índice de acidez inferior a 0,5 mg KOH/g óleo.
- **5º passo** – Seguiu-se a operação unitária de centrifugação, de modo a que todos os sabões formados durante a reação de neutralização, sejam retirados da fase líquida. O óleo foi centrifugado durante 5 minutos a 4000 rotações por minuto, numa centrifugadora.
- **6º passo** – De seguida, efetuaram-se duas lavagens consecutivas em ampola de decantação. Fez-se uma primeira lavagem com uma solução aquosa de ácido cítrico com pH igual a 5, tendo-se utilizado cerca de 20 mL desta solução ácida para cada 100 g de óleo. Todo o óleo alimentar usado foi dividido em diversas ampolas de decantação. Seguidamente, faz-se uma segunda lavagem com 20 mL de água destilada.
- **7º passo** – Por fim, toda a humidade residual foi retirada através de uma etapa de secagem, sendo realizado um aquecimento do óleo durante 2 horas a 110°C. Após esta última etapa de pré-tratamento, o óleo alimentar ficou translúcido e pronto para ser utilizado na reação de transesterificação.

## 5.2. Reação de transesterificação para a produção de biodiesel e glicerol

Usualmente, a reação de transesterificação dos óleos alimentares (figura 32) é realizada na presença de metanol, com uma estequiometria de 3:1 de metanol: triglicéridos.

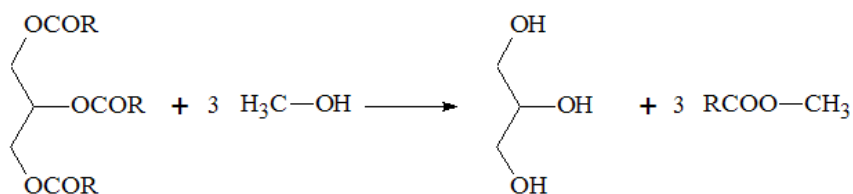


Figura 32 - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Foram realizadas várias reações de produção de biodiesel e glicerol. Para que o equilíbrio seja favorecido no sentido dos produtos reacionais, a reação processou-se com uma razão estequiométrica de 6:1 de metanol: triglicéridos, que equivale a uma percentagem de excesso do álcool igual a 100%, na presença de NaOH como catalisador alcalino homogêneo, durante 2 horas e a 60°C.

Para tal, pesaram-se 0,6 g de NaOH e dissolveram-se em 6 g metanol, aquecendo-se até aos 60°C. Seguidamente, adicionaram-se cerca de 15,9 g de metanol à mistura catalítica e, posteriormente, adicionaram-se cerca de 100 g de óleo, correspondendo à estequiometria apresentada. Deixou-se ocorrer a reação durante 2 horas, a 60°C.

Posteriormente, separou-se o glicerol (fase inferior) dos ésteres metílicos (biodiesel – fase superior), numa ampola de decantação, armazenando-se o primeiro para posterior tratamento, tendo-se procedido ao tratamento da fase orgânica.

## 5.3. Tratamento do biodiesel obtido

O biodiesel formado na etapa anterior foi tratado através das seguintes etapas:

- **1ª etapa** – Primeiramente lavou-se o biodiesel com 15 mL de água destilada, de modo a remover todas as impurezas solúveis em água;
- **2ª etapa** – Seguidamente, lavou-se o produto com 10 mL de solução de ácido nítrico a 1,5 % (w/w) de modo a retirar todos os sabões formados na etapa anterior, bem como, resíduos de catalisador presente nesta fase orgânica;
- **3ª etapa** – Finalmente lavou-se com 20 mL de água destilada para remover o ácido nítrico residual utilizado na etapa de lavagem anterior.

#### 5.4. Tratamento do glicerol obtido

Após o tratamento do biodiesel procedeu-se ao tratamento do produto secundário da reação, o glicerol, compreendendo as seguintes etapas:

- **1ª etapa** – Em 1º lugar, recuperou-se o excesso de metanol da transesterificação, dado que com a separação do biodiesel do glicerol, através da ampola de decantação, a maior parte do metanol fica presente nesta fase, a fase mais densa. O metanol foi recuperado através de uma destilação usando um rotavapor. Dado que o glicerol é um composto bastante viscoso, adicionou-se um pouco de água destilada de modo a diminuir a sua viscosidade.
- **2ª etapa**- Segue-se uma neutralização através de uma titulação com uma solução de  $\text{HNO}_3$  0,1 M de 250 mL. Foi determinada a concentração de NaOH presente, visando separar o sabão e outras impurezas e neutralizar o excesso de NaOH utilizado como catalisador no processo de transesterificação.
- **3ª etapa** – Realizou-se 3 lavagens seguidas com água destilada, de modo a retirar o possível excesso de  $\text{HNO}_3$ .
- **4ª etapa** – Finalmente, seguiu-se a etapa de secagem, para que a água residual seja retirada. Esta etapa é muito importante, dado que a reação de produção de Solketal acarreta a formação de água, promovendo a ocorrência da reação inversa, pelo que, quanto menor for a quantidade de água presente no meio reacional, maior será o rendimento do referido processo.

#### 5.5. Preparação dos catalisadores utilizados para a reação de produção de Solketal

Os catalisadores utilizados foram preparados através da sua acidificação e calcinação. A acidificação foi realizada através de uma solução de nitrato de amónio 2M (1 kg, Empulra,  $M = 80,04$ ), de modo a que ocorra uma permuta iónica entre os catiões metálicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) pelo ião amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), de natureza ácida, uma vez que, por exemplo, o Zeólito Y (Sigma-Aldrich) se encontrava na forma sódica ( $\text{NaY}$ ). Assim sendo, preparou-se uma suspensão com uma razão volume solução  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ /massa de zeólito, igual a 50, colocando-se posteriormente a mesma, num banho de óleo com agitação a  $80^\circ\text{C}$ , durante 6 horas. Em cada preparação de catalisador, pesou-se cerca de 80,05 g de nitrato de amónio, tendo sido dissolvidas em 500 mL de água destilada, sendo a massa de zeólito pesada de 10 g, de modo a corresponder à razão anteriormente mencionada.

Após as 6 horas no banho de óleo, filtrou-se a suspensão obtida, sob vácuo, tendo o sólido recuperado sido posteriormente seco, numa estufa a  $90^\circ\text{C}$ , durante a noite. No

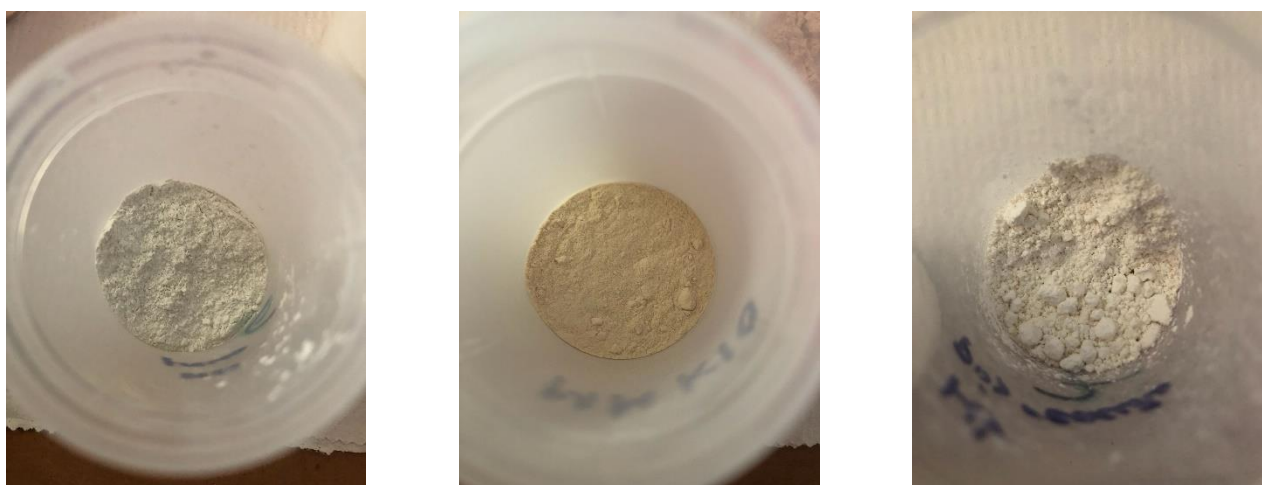
dia seguinte, o sólido foi colocado numa mufla (Hereaus Instruments) a calcinar a 500°C, durante 8 horas. No final deste processo, recuperou-se cerca de 9 g de catalisador.

Para as duas montmorilonites usadas, tanto a K10 (Sigma-Aldrich) como a K30 (Sigma-Aldrich), foi utilizado o mesmo processo de ativação catalítica.

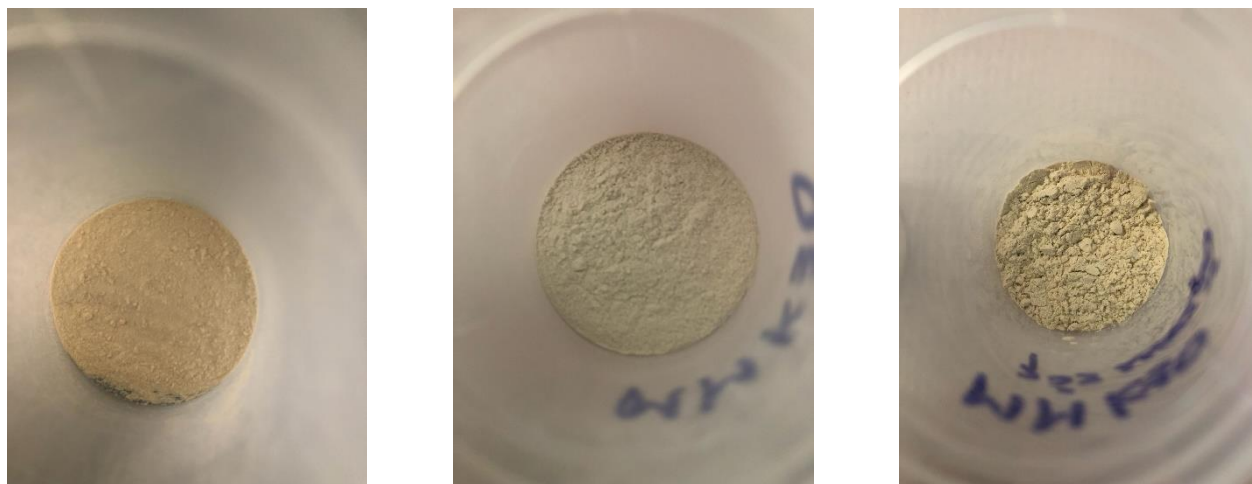
Nas figuras 33, 34 e 35 observam-se imagens do aspeto dos 3 catalisadores empregues, fresco, isto é, retirados diretamente das respetivas embalagens, após tratamento de ativação e, após reação de cetalização do glicerol, respetivamente.



**Figura 33-** Zeólito Y fresco (à esq.), Zeólito Y calcinado (ao centro) e Zeólito Y após a reação (à dir.).



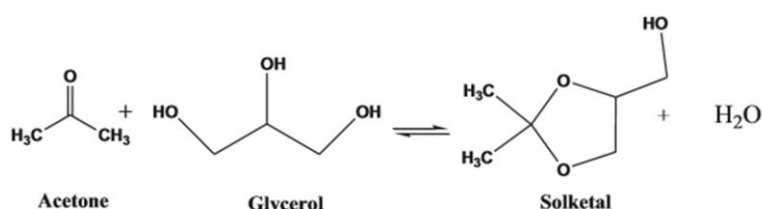
**Figura 34-** MMK10 fresca (à esq.), MMK10 calcinada (ao centro) e MMK10 após a reação (à dir.).



**Figura 35-** MMK30 fresca (à esq.), MMK30 calcinada (ao centro) e MMK30 após a reação (à dir.).

## 5.6. Ensaio de produção de Solketal

Realizaram-se vários ensaios de produção do aditivo Solketal, variando-se as diferentes condições reacionais, desde a temperatura, a razão estequiométrica, o tempo de reação, o tipo de catalisador utilizado, e ainda, a percentagem de catalisador empregue, relativamente ao glicerol, o reagente limitante. Foi ainda estudada a influência de utilização de co-solvente no meio reacional, tendo sido usado o etanol fornecido por Carlo Erba. A reação de produção de Solketal (cetalização do glicerol) encontra-se ilustrada na figura 36.



**Figura 36** - Reação de cetalização do glicerol para produção de Solketal.

Estes ensaios laboratoriais foram realizados num balão de 250 mL de 3 tubuladuras, funcionando como um reator “batch”, com agitação mecânica, com um condensador de modo a que a acetona (Carlo Erba), tenha menos tendência a evaporar, dado que as temperaturas de trabalho se encontram próximas da temperatura de ebulição da acetona. Foi ainda colocado no reator, um termómetro para monitorização e controlo da temperatura reacional. Este foi mergulhado num banho de água, que se

encontrava às temperaturas estudadas. Na figura 37, observa-se uma imagem com todos os materiais e equipamentos descritos.



**Figura 37** - Montagem reacional para a realização dos vários ensaios de produção de Solketal.

Da reação entre a acetona e o glicerol resultam o esperado aditivo Solketal e água, estando ainda presente no meio reacional catalisador e, nos casos considerados, etanol.

### **5.7. Separação e purificação do produto principal**

O catalisador foi separado através de uma filtração a vácuo, tendo sido colocado na estufa até ao dia seguinte e, posteriormente, foi armazenado para que sejam feitas as diversas caracterizações anteriormente mencionadas.

Seguidamente, realizaram-se diversas operações de destilação, de modo a purificar o produto final. Com o objetivo de separar a água, acetona e etanol (mais voláteis) do Solketal e do glicerol não convertido (menos voláteis), foi realizada uma destilação simples convencional, ilustrada na figura 38, a cerca de 140°C, para que todos estes componentes mais voláteis sejam retirados separando-se eficientemente das restantes substâncias, sendo que o ponto de ebulição do glicerol é aproximadamente igual a 290°C e, do Solketal, cerca de 189°C.

Nesta mesma figura, observa-se a presença de um *Erlenmeyer* para a recolha da água e da acetona destiladas, um condensador onde se faz passar água a 20°C e um balão de fundo plano onde é colocada a mistura reacional a destilar, numa placa de agitação com controle PID de temperatura.



**Figura 38** - Montagem da destilação simples realizada, para purificação do produto final.

### **5.8. Análise ao produto final por refratometria**

Após a destilação, a mistura reacional, agora sem acetona, sem água e sem etanol, é analisada por refratometria, através de um refratômetro D'Abbé, com controle termostaticado de temperatura, a 20 °C, apresentado na figura 39.



**Figura 39** - Refratômetro utilizado na análise ao produto final, por refratometria.

Através desta análise foi possível quantificar o rendimento das amostras reacionais já purificadas, em todos os ensaios realizados, rendimento esse que se traduz no teor de Solketal (%) nessas mesmas amostras. Mediu-se o índice de refração e, converteu-se o mesmo em concentração mássica (% w/w), através de uma curva de calibração previamente realizada com diversos padrões de concentrações conhecidas de Solketal em glicerol.

## 5.9. Análise por Espectroscopia de Infravermelho Médio aos ensaios realizados

As amostras reacionais que obtiveram os melhores resultados em rendimento de Solketal, foi realizada uma análise por espectroscopia de infravermelho médio com reflexão total atenuada. No acessório FTIR-ATR das amostras líquidas, colocou-se uma pequena quantidade de cada ensaio efetuado, tendo-se programado o software do espectrofotômetro para obtenção dos correspondentes espectros de IV, de modo a identificar os diversos grupos funcionais presentes e, a sua quantidade relativa. Obtiveram-se ainda os espectros de IV do glicerol e do Solketal puros, para posterior comparação com os espectros das amostras reacionais.

O equipamento utilizado na análise das amostras encontra-se ilustrado na figura 40 (Interspec 200-X). Todos os espectros de IV produzidos, foram obtidos no modo de absorvância, entre 700 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

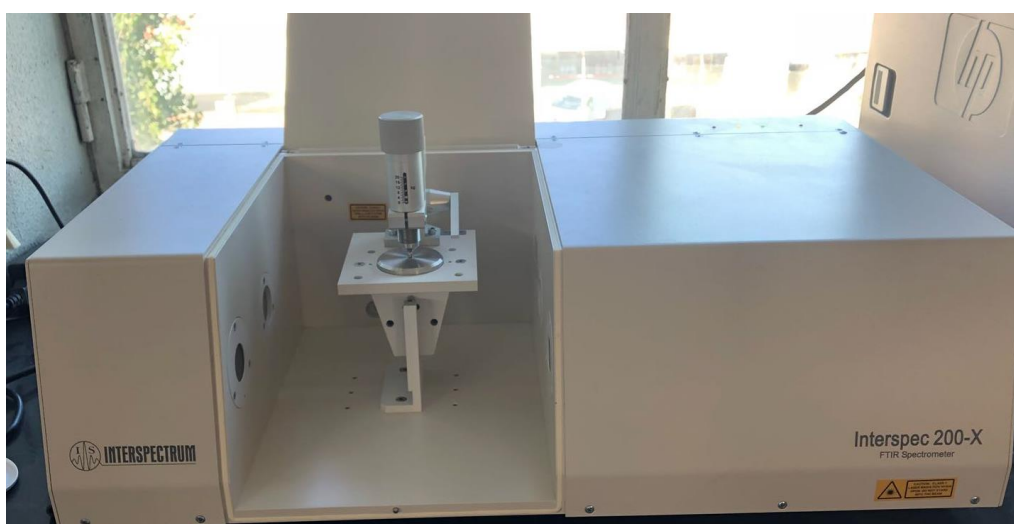


Figura 40 – Equipamento de FTIR-ATR utilizado na obtenção dos espectros IV.

## 5.10. Caracterização dos catalisadores utilizados

Os catalisadores utilizados na reação de cetalização do glicerol foram caracterizados por várias técnicas enunciadas a seguir.

### 5.10.1. Microscopia eletrônica de varrimento com difração de elétrons

De modo a caracterizar morfologicamente os catalisadores utilizados, recorreu-se à microscopia eletrônica de varrimento com difração de elétrons (SEM-EDS) que permitiu observar e caracterizar materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). Assim, através desta técnica, foram obtidas

várias imagens tridimensionais da superfície do catalisador em diferentes pontos com diferentes ampliações e ainda os espectros EDS dos mesmos, quantificando desta forma os quocientes atômicos entre os átomos adsorvidos na superfície do catalisador, através de uma análise da radiação X, resultado do bombardeamento por elétrons.

Foram analisados os catalisadores frescos, isto é, sem qualquer tipo de tratamento, após tratamento de ativação e, finalmente, após a reação de cetalização estudada. A caracterização destas amostras de catalisador foi efetuada num microscópio eletrónico de varrimento (HITACHI S2400) equipado com um detetor de energia dispersiva (RONTEC, filamento W, E = 25 kV). A figura 41 permite visualizar o microscópio de varrimento utilizado (Puna, 2014).



**Figura 41** - Microscópio SEM utilizado na caraterização das amostras.

### **5.10.2. Espectroscopia de infravermelho médio com reflexão total atenuada**

Os catalisadores utilizados foram também caraterizados por espectroscopia de infravermelho médio com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), com o mesmo equipamento utilizado para análise das amostras líquidas. No entanto, não foi utilizado o acessório correspondente para as amostras líquidas, mas sim, o acessório para as amostras sólidas.

Através desta técnica foram obtidos os espectros IV correspondentes aos catalisadores frescos, isto é, antes de qualquer tratamento, após o tratamento de ativação e, após contato com as espécies reacionais.

### **5.10.3. Difração de Raio X**

Os catalisadores estudados foram caraterizados, também, por um difratómetro de Raios X (Bruker D8 Advance) com geometria Bragg-Brentano e com recurso a um ânodo metálico de cobre como fonte emissora das radiações RX  $K\alpha$  a 40 kV e 30 mA (2°/min). A amplitude angular ( $2\theta$ ) utilizada nos difratogramas obtidos utilizada, foi na

generalidade, compreendida entre 5 a 70°. Na figura 42 é possível visualizar este equipamento (Puna, 2014).



**Figura 42** - Difrátometro de Raios X utilizado na caracterização das amostras catalíticas.

#### **5.10.4. Obtenção de isotérmicas de adsorção**

De modo a determinar a área específica de cada catalisador utilizado, recorreu-se ao traçado de isotérmicas de adsorção pelo modelo BET, uma técnica de caracterização textural de sólidos. Foram analisados os catalisadores antes e após o tratamento de ativação já referido.

Os ensaios de adsorção foram realizados numa instalação volumétrica manual feita por medida, constituída por duas bombas de vácuo combinadas: uma bomba rotatória (RV5) e uma bomba difusora (Diffstak MK2), ambas da Edwards. A instalação é constituída por uma linha de vácuo em vidro feita por medida com torneiras lubrificadas de estanquidade ao vácuo (Springham) e dois sensores de pressão (Barocel 600AB) e Penning (AIM-S-NW25), ambos da Edwards.

Antes da realização dos ensaios de adsorção, a amostra (cerca de 50 mg) foi colocada na célula de adsorção e desgaseificada sob vácuo à temperatura de 300 °C, durante 2 h, num forno tubular feito por medida com controlador de temperatura (Eurotherm 2416). Após arrefecimento, a célula onde se encontra a amostra foi imersa num banho de N<sub>2</sub> líquido (-196 °C) e, em seguida, foram efetuadas admissões de N<sub>2</sub> gasoso com incrementos de pressão sucessivos, até alcançar uma pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) superior a 0,95.

Para a determinação da área superficial específica dos materiais, foi aplicado o modelo BET na sua forma linearizada, sendo usado os valores de quantidade adsorvida

e respetiva pressão relativa até um máximo de  $P/P_0$  de 0,4, de acordo com a validade deste modelo de adsorção.

Na figura 43 apresenta-se o equipamento utilizado na caracterização dos catalisadores por esta técnica, sendo importante realçar, a bomba de vácuo e o cilindro azul onde se encontra o azoto líquido armazenado, designado por 'Dewer', o qual fornece o azoto a toda a instalação propriamente dita.



**Figura 43** - Instalação utilizada para a caracterização por BET, destacando-se o 'Dewer' de azoto líquido (à esq.) e a bomba de vácuo da instalação (à dir.).

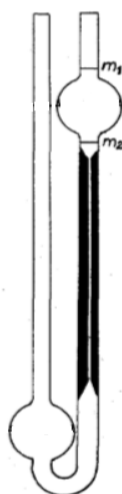
### **5.11. Análise das propriedades físicas do Solketal na mistura biodiesel/diesel**

A análise das propriedades físicas do Solketal na mistura biodiesel/diesel foi realizada através de ensaios de viscosimetria capilar, à temperatura de 40 °C e de 50 °C, para averiguar a viscosidade resultante desta mistura à medida que foi sendo adicionado o aditivo. A montagem para que esta análise fosse realizada, encontra-se ilustrada na figura 44.



**Figura 44** - Montagem utilizada para a viscosimetria capilar.

Para tal, foi utilizado um viscosímetro capilar apropriado, semelhante ao ilustrado na figura 45.



**Figura 45** - Ilustração de um viscosímetro semelhante ao utilizado nesta análise.

Nesse viscosímetro capilar foi colocada uma pequena quantidade de amostra, aproximadamente 10 mL, deixou-se estabilizar a temperatura dessa amostra durante 2 horas e, após esse tempo, foi realizado o ensaio de viscosimetria propriamente dito. Foi contabilizado o tempo que o produto demorou a escoar entre as duas marcas  $m_1$  e  $m_2$ , tendo esse tempo sido posteriormente convertido para concentração, através de uma curva de calibração construída previamente com diversos padrões de concentração conhecida.

## 6. Resultados Experimentais e Discussão

Este capítulo é destinado à apresentação dos diversos resultados experimentais ao longo do trabalho final de mestrado e também, a uma interpretação e discussão desses mesmos resultados.

### 6.1. Preparação de uma curva de calibração da mistura glicerol/Solketal para refratometria

De modo a que os ensaios de produção de Solketal possam ser quantificados a nível do seu rendimento, por refratometria, foi realizada previamente uma curva de calibração da mistura glicerol/Solketal. Para tal, foram preparados vários padrões com concentrações (v/v) conhecidas, tanto de um composto como do outro. Seguidamente, foram convertidas essas mesmas concentrações em volume, para concentrações em massa, através da massa volúmica dos referidos compostos, de modo a que seja determinado o valor da concentração mássica de Solketal nos diversos ensaios reacionais efetuados. Depois de preparados esses padrões, foi realizada uma análise de refratometria a cada um deles, de modo a encontrar os correspondentes valores de índice de refração. Na tabela 8 encontram-se descritos os padrões preparados, bem como, os seus índices de refração.

**Tabela 8** – Padrões referentes à curva de calibração e respetivos índices.

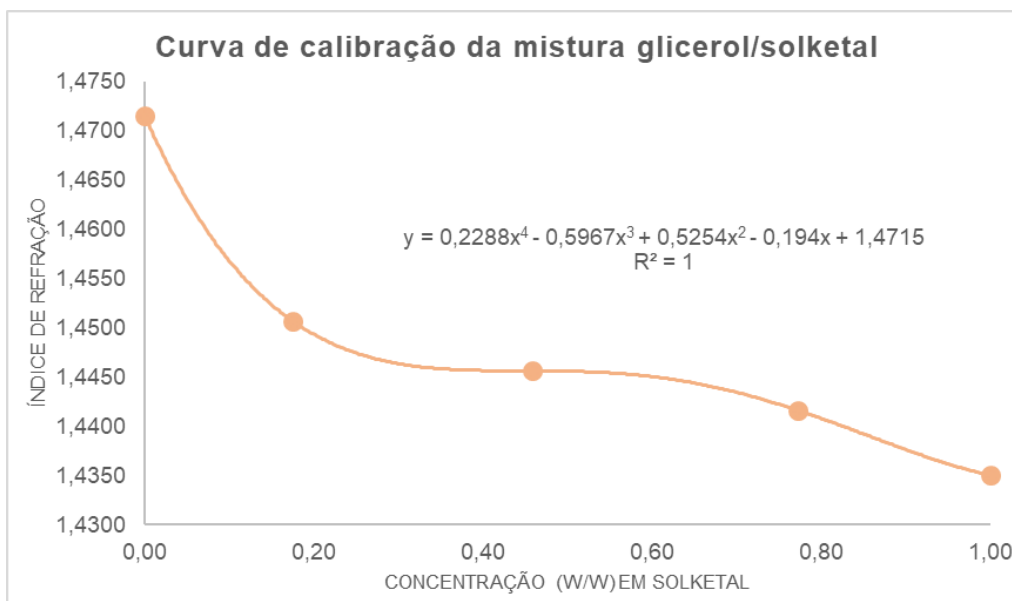
	<b>Padrões</b>	<b>% (v/v)</b>	<b>% (w/w)</b>	<b>Índice de refração</b>
<b>1</b>	100% Solketal	1,00	1,00	1,4350
<b>2</b>	80% Solketal, 20% glicerol	0,80	0,77	1,4416
<b>3</b>	50% Solketal, 50% glicerol	0,50	0,46	1,4456
<b>4</b>	20% Solketal, 80% glicerol	0,20	0,17	1,4507
<b>5</b>	100% glicerol	0,00	0,00	1,4715

As concentrações em volume dos padrões foram convertidas para concentrações em massa, através das respetivas massas volúmicas, a 20 °C (tabela 9).

**Tabela 9** - Densidades do glicerol e do Solketal.

<b>Composto</b>	<b><math>\rho</math> (20 °C)</b>
<b>Glicerol</b>	1,06 <sup>(Perry et al., 1997)</sup>
<b>Solketal</b>	1,26

Deste modo, a curva de calibração obtida apresenta-se na figura 46.



**Figura 46** - Gráfico da curva de calibração da mistura glicerol/Solketal.

Foi feita uma aproximação à curva de calibração obtida, sendo a equação da reta dada por:

$$y = 0,2288x^4 - 0,5967x^3 + 0,5254x^2 - 0,194x + 1,4715$$

Onde, y corresponde aos índices de refração e, x corresponde à concentração (w/w) em relação ao cetil. Pela figura 46, verifica-se que, o coeficiente de correlação é igual a 1,00, o que demonstra que, a linha de tendência obtida, sendo esta um polinómio de 4º grau, se ajusta perfeitamente à calibração efetuada.

Foi através da utilização desta curva de calibração que, todos os resultados de rendimento em Solketal (%) apresentados nos subcapítulos que se seguem, foram obtidos.

## **6.2. Ensaios da reação de cetalização do glicerol, catalisados por Zeólito Y**

### **6.2.1. Com 1% de catalisador, sem e com etanol**

Na realização dos ensaios que se seguem, foi utilizada uma razão estequiométrica entre a acetona e o glicerol de 6:1, tendo sido igualmente empregue uma percentagem mássica de catalisador Zeólito Y de 1% em relação ao reagente limitante, isto é, o glicerol, tendo-se variado também a temperatura de trabalho desses ensaios a 40, 50 e 60 °C. Foram, também, realizados ensaios utilizando o etanol como co-solvente, numa razão estequiométrica entre acetona: glicerol: etanol de 6:1:1 (cerca de 14 mL de etanol) para a mesma percentagem de catalisador e para as mesmas temperaturas.

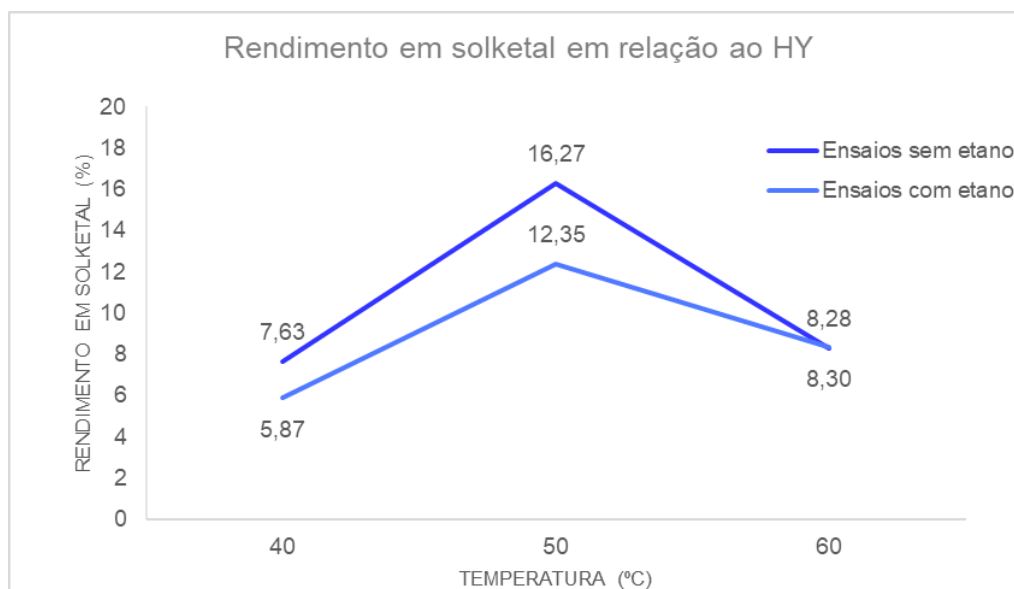
O tempo de reação manteve-se a 2 horas para todos os ensaios efetuados. O objetivo destes ensaios consistiu no estudo do efeito da temperatura de trabalho, bem como, no efeito do uso de etanol, como co-solvente.

Foram medidos cerca de 100 mL de acetona, 17 mL de glicerol (e/ou 14 mL de etanol) e, foi pesado cerca de 0,23 g de catalisador. Todos os compostos foram colocados no balão reacional de 3 tubuladuras, deixou-se a reação ocorrer durante as 2 horas. Na tabela 10 encontram-se os resultados obtidos referentes aos índices de refração dos ensaios estudados e os respectivos rendimentos em massa.

**Tabela 10** - Índices de refração e respectivos rendimentos dos 6 primeiros ensaios estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
1º ensaio	40	Sem etanol	1,0	1,4595	7,63
2º ensaio	50			1,4514	16,27
3º ensaio	60			1,4587	8,28
4º ensaio	40	Com etanol		1,4618	5,87
5º ensaio	50			1,4545	12,35
6º ensaio	60			1,4587	8,30

Para uma melhor compreensão dos dados apresentados, tem-se em conta o seguinte gráfico da figura 47.



**Figura 47** - Gráfico relativo aos ensaios estudados anteriormente.

Através de uma análise do gráfico apresentado na figura 47 é possível concluir que, com apenas 1% de Zeólito Y na mistura reacionais são obtidos rendimentos em Solketal

bastante pequenos, não ultrapassando os 20%. O aumento da temperatura dos 40 aos 50°C pouco incrementa o rendimento, chegando mesmo a diminuir quando a temperatura de trabalho é de 60 °C.

Sabendo que o ponto de ebulição da acetona é cerca de 56 °C, é natural que ocorra uma diminuição do rendimento de Solketal a essas temperaturas, dado que, mesmo com a refrigeração, pode ocorrer alguma evaporação da mesma, desviando o equilíbrio da reação no sentido inverso, e por consequência, diminuindo o rendimento em Solketal. Por outro lado, a utilização do etanol como co-solvente, nestas condições, também, não aumenta a conversão do glicerol.

É apresentada, também, a seguinte tabela, tabela 11, com os seguintes resultados referentes ao rendimento da etapa de purificação. É através destes resultados que a eficiência desta etapa é avaliada.

**Tabela 11** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios estudados anteriormente.

Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
1º ensaio	100,43	53,94	12,42	53,71	12,37	33,92
2º ensaio		58,56	11,00	58,31	10,95	30,74
3º ensaio		57,98	12,03	57,73	11,98	30,29
4º ensaio	111,01	77,84	18,30	70,12	16,49	,13,40
5º ensaio		80,40	24,27	72,43	21,26	5,71
6º ensaio		79,65	20,12	72,43	25,26	10,13

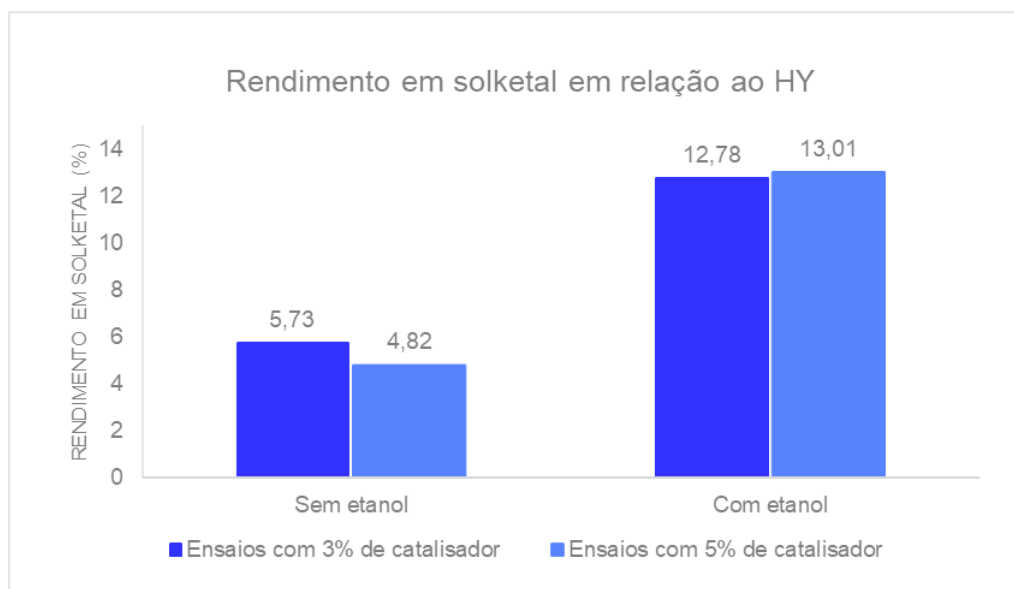
Ocorreram algumas perdas na etapa de purificação após a reação, isto é, da destilação realizada para separar a acetona, água e etanol da mistura glicerol/Solketal, o que seria de esperar. A massa de alimentação apresentada na tabela é referente à massa de reagentes no balão reacional, isto é, massa do conjunto acetona – glicerol - catalisador, para os primeiros 3 ensaios, adicionando-se a massa de etanol para o 4º, 5º e 6º ensaio.

### 6.2.2. Com 3 e 5% de catalisador, sem e com etanol

Com o objetivo de aumentar os rendimentos em Solketal dos ensaios anteriormente apresentados, aumentou-se a quantidade de catalisador utilizada face ao glicerol. Foi então adicionado cerca de 0,64 g (3%) ou 1,06 g (5%) de Zeólito Y à mistura reacional, de acordo com as quantidades de reagentes, já mencionadas. A influência do etanol como co-solvente continuou a ser estudada nestes ensaios. A temperatura utilizada foi de 50°C, dado que, nos ensaios anteriores, demonstrou ser a melhor temperatura. Através do gráfico da figura 48 compreende-se melhor os resultados obtidos na tabela 12.

**Tabela 12** – Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
7º ensaio	50	Sem etanol	3,0	1,4620	5,73
8º ensaio			5,0	1,4633	4,82
9º ensaio		Com etanol	3,0	1,4541	12,78
10º ensaio			5,0	1,4539	13,01



**Figura 48** - Gráfico relativo aos valores apresentados na tabela anterior.

O aumento da percentagem de catalisador utilizado, existindo ou não etanol no meio reacional, não aumentou significativamente o rendimento em Solketal, tendo sido

obtidos rendimentos na ordem de grandeza dos determinados anteriormente com apenas 1% em massa de catalisador.

Na tabela 13 estão apresentados os resultados referentes à etapa de separação do conjunto acetona + água do glicerol e Solketal, ou seja, a etapa de purificação, destilação simples, anteriormente mencionada.

**Tabela 13** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios estudados.

<b>Ensaio</b>	<b>Massa de Alimentação (g)</b>	<b>Massa do destilado (g)</b>	<b>Massa do resíduo (g)</b>	<b>Percentagem de destilado face à alimentação (%)</b>	<b>Percentagem de resíduo face à alimentação (%)</b>	<b>Perdas (%)</b>
<b>7º ensaio</b>	100,84	56,76	10,88	56,29	10,79	32,92
<b>8º ensaio</b>	101,26	63,05	9,49	62,27	9,37	28,36
<b>9º ensaio</b>	111,42	78,79	16,89	70,71	15,16	14,13
<b>10º ensaio</b>	111,84	76,6	18,64	68,49	16,67	14,84

Em todos os ensaios onde foi utilizado o Zeólito Y, os rendimentos obtidos não excedem os 20% e, como tal, foi possível concluir que, o Zeólito Y não é o mais apropriado para a produção de Solketal, como referido anteriormente. Desta forma, procedeu-se para o estudo da montmorilonite K10, sendo os resultados apresentados no seguinte subcapítulo (subcapítulo 6.3.).

### **6.3. Ensaios da reação de cetalização do glicerol, catalisados por Montmorilonite K10**

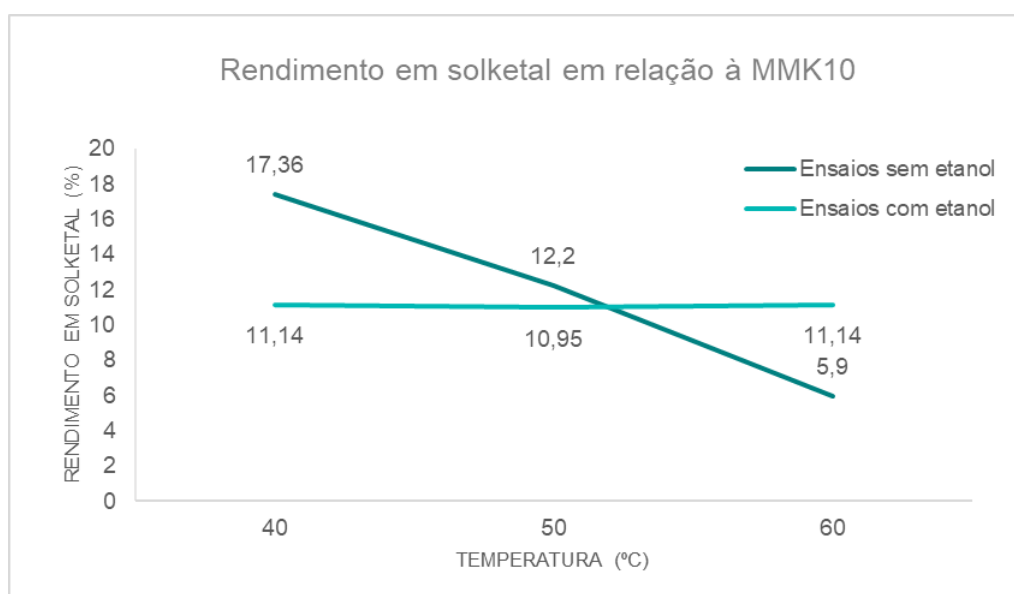
#### **6.3.1. Com 1% de catalisador, sem e com etanol**

À semelhança do que foi realizado nos ensaios catalisados pelo Zeólito Y, também se estudou o aumento da percentagem de catalisador face ao glicerol, o aumento da temperatura, e ainda, a influência do uso de etanol como co-solvente da reação. Assim, foram realizados ensaios com 1% (0,23 g) de montmorilonite, a 40, 50 e 60 °C como diversas temperaturas da reação, bem como, ensaios com e sem etanol. Na tabela 14, são apresentados alguns desses ensaios.

**Tabela 14** - Índices de refração e respectivos rendimentos dos ensaios 11 a 16 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
11º ensaio	40	Sem etanol	1,0	1,4507	17,36
12º ensaio	50			1,4546	12,20
13º ensaio	60			1,4618	5,90
14º ensaio	40	Com etanol		1,4556	11,14
15º ensaio	50			1,4558	10,95
16º ensaio	60			1,4556	11,14

O gráfico da figura 49 apresenta os resultados indicados na tabela 14.



**Figura 49** - Gráfico relativo aos valores apresentados na tabela anterior.

Os ensaios anteriormente apresentados não apresentam rendimentos superiores a 20%, concluindo-se rapidamente que, com apenas 1% de catalisador em relação ao reagente limitante adicionado à mistura reacional, não é suficiente para que se atinjam rendimentos elevadas de Solketal.

Relativamente aos ensaios sem etanol, o aumento da temperatura não trouxe qualquer vantagem ao rendimento da reação, diminuindo à medida que a mesma aumenta, devido ao já explicado anteriormente, isto é, a reação encontrar-se cada vez mais próxima da temperatura de ebulição da acetona, fomentando o equilíbrio da reação no sentido de formação dos reagentes.

Quanto à presença de etanol, ainda não é possível encontrar conclusões importantes, sendo que se decidiu continuar a estudar a influência deste parâmetro, nos ensaios subsequentes.

Na tabela 15, estão apresentados os resultados destes ensaios, da etapa de purificação realizada após a reação de produção do Solketal.

**Tabela 15** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 11 a 16 estudados.

Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
11º ensaio	100,43	61,41	16,69	61,15	16,62	22,23
12º ensaio		63,78	21,81	63,51	21,72	14,78
13º ensaio		63,34	20,14	63,07	20,05	16,88
14º ensaio	111,01	77,00	21,75	69,36	19,59	11,05
15º ensaio		79,57	18,85	71,68	16,98	11,34
16º ensaio		75,97	20,36	68,44	18,34	13,22

De modo a ser contornado o problema dos baixos rendimentos, foram realizados ensaios onde se decidiu aumentar a percentagem de catalisador face ao reagente limitante, com o fim de se fazer aumentar os mesmos.

### 6.3.2. Com 3% de catalisador, sem e com etanol

Neste subcapítulo estão apresentados ensaios onde se aumentou a percentagem de catalisador em relação ao glicerol, de modo a testar a possibilidade do aumento do rendimento da reação. Desta forma, realizaram-se ensaios com 3% em massa de catalisador.

Ao contrário dos ensaios anteriormente apresentados, estes foram apenas realizados a 40 °C; dado que, para este catalisador se demonstrou ser a temperatura que acarreta melhores rendimentos. As razões molares utilizadas continuaram a ser as mesmas, isto é, de 6:1 de acetona: glicerol, continuando-se a estudar os efeitos nos rendimentos da presença do co-solvente de etanol na mistura reacional (utilizando o mesmo rácio anteriormente estudado, isto é, de 1:1 de glicerol: etanol).

A tabela 16 apresenta, os seguintes ensaios, com os respetivos índices de refração e rendimentos.

**Tabela 16** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 17 a 21 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
17º ensaio	40	Sem etanol	3,0	1,4435	69,60
18º ensaio				1,4655	3,39
19º ensaio				1,4690	1,34
20º ensaio				1,4620	5,73
21º ensaio				1,4630	5,03

Os rendimentos obtidos nestes ensaios foram bastante baixos, apresentando apenas o 17º ensaio uma conversão de glicerol mais elevada, no entanto, como se verifica na tabela, a reprodutibilidade deste valor não é alcançada, o que, apesar de se ter atingido um rendimento elevado num ensaio, é possível concluir que esta percentagem de catalisador, na ausência de co-solvente, ainda não é suficiente para esta reação.

Na etapa seguinte, adicionou-se etanol, com a mesma razão estequiométrica do glicerol, com a finalidade de ver a possibilidade do aumento desses mesmos rendimentos, face a estes resultados. Na tabela 17 estão apresentados esses ensaios.

**Tabela 17** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 22 a 26 estudados.

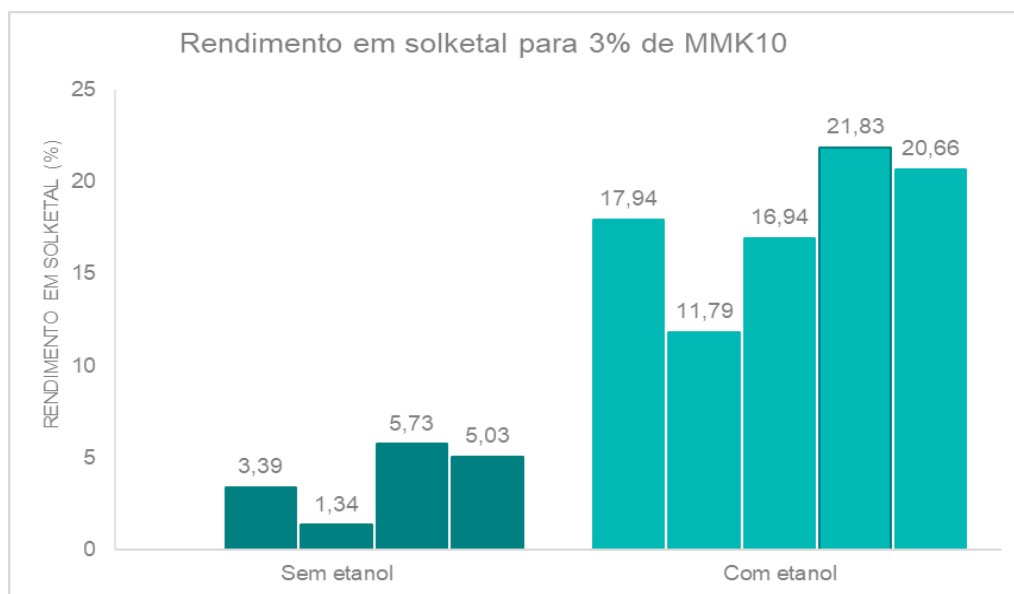
Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
22º ensaio	40	Com etanol	3,0	1,4504	17,94
23º ensaio				1,4550	11,79
24º ensaio				1,4510	16,94
25º ensaio				1,4485	21,83
26º ensaio				1,4490	20,66

Com a adição do etanol à mistura reacional, notou-se que o rendimento da reação, face aos ensaios anteriores, aumentou ligeiramente, pelo que, nos ensaios seguintes procedeu-se à continuação do estudo, tanto do aumento da percentagem de catalisador como da presença de etanol no meio reacional.

O aumento dos rendimentos de Solketal deveu-se ao facto do etanol aumentar a miscibilidade entre o glicerol e a acetona, tornando a reação mais fácil de ocorrer,

fazendo diminuir as limitações difusionais à transferência de massa existentes entre os reagentes.

Na figura 50 encontra-se um gráfico síntese de todos os ensaios realizados com 3% de catalisador, sem e com etanol, para melhor compreensão do que foi concluído até ao presente momento.



**Figura 50** – Gráfico comparativo entre os ensaios realizados sem e com etanol, para 3% de catalisador.

Como feito até agora em diversos pontos deste capítulo, é apresentado na tabela 18 os resultados obtidos a nível do rendimento da etapa de purificação dos ensaios 17 a 26 anteriormente indicados, podendo assim, ter-se uma ideia das massas de produto recuperadas após a destilação.

**Tabela 18** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 17 a 26 estudados.

Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
17º ensaio	100,84	59,38	23,9	58,89	23,70	17,41
18º ensaio		67,85	16,11	67,28	15,98	16,74
19º ensaio		53,95	18,38	53,50	18,23	28,27
20º ensaio		63,69	16,93	63,16	16,79	20,05
21º ensaio		60,54	10,63	60,04	10,54	29,42
22º ensaio	111,42	75,86	25,23	68,08	22,64	9,27
23º ensaio		75,93	19,27	68,15	17,29	14,56
24º ensaio		75,36	21,13	67,64	18,96	13,40
25º ensaio		76,19	18,44	68,38	16,55	15,07
26º ensaio		74,5	16,54	66,86	14,84	18,29

### 6.3.3. Com 5% de catalisador, com e sem etanol

Seguidamente, é apresentado o estudo da adição de 5% em massa de catalisador à mistura reacional, com a ausência e presença do co-solvente etanol, nas mesmas condições experimentais até agora estudadas, isto é, com as mesmas temperaturas e razões estequiométricas.

Através dos resultados apresentados na tabela 19 é possível concluir que, o aumento da quantidade de catalisador adicionada à mistura reacional permitiu com que as conversões do glicerol em Solketal sofressem um aumento.

**Tabela 19** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 27 a 30 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
27º ensaio	40	Sem etanol	5,0	1,4520	15,45
28º ensaio				1,4490	20,66
29º ensaio				1,4460	32,64
30º ensaio				1,4460	32,64

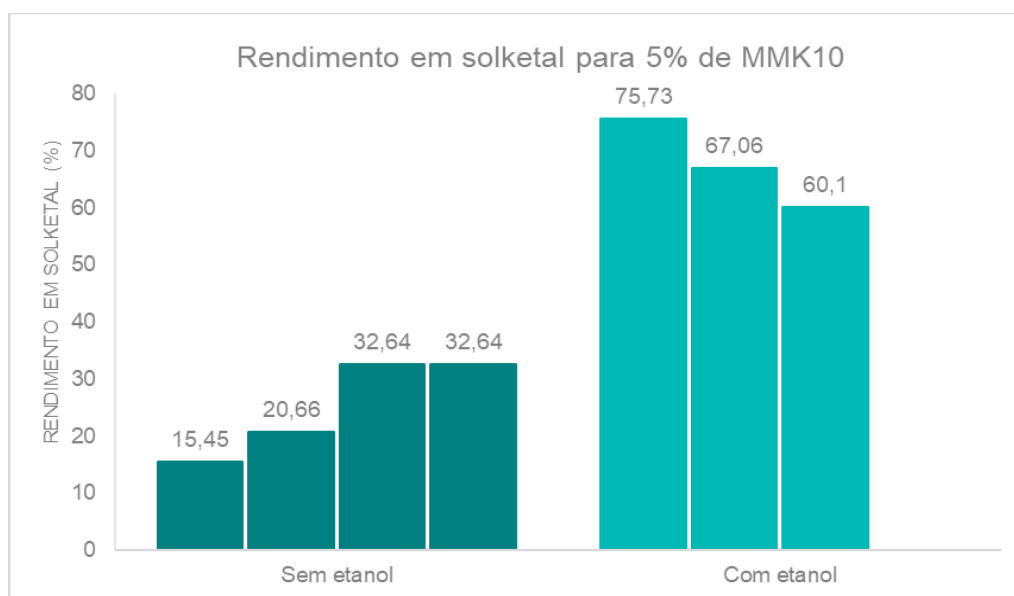
De seguida, estudou-se a adição do co-solvente etanol, nas mesmas quantidades estequiométricas de modo a perceber se os rendimentos obtidos anteriormente aumentavam ainda mais. Os resultados desses ensaios estão apresentados na tabela 20.

**Tabela 20** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 31 a 33 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
31º ensaio	40	Com etanol	5,0	1,4420	75,73
32º ensaio				1,4420	67,06
33º ensaio				1,4450	60,10

Com a adição do etanol à mistura reacional, usando 5% em massa de catalisador em relação ao reagente limitante, o rendimento da reação aumentou significativamente, o que leva a crer que, a utilização de 5% de catalisador em relação ao glicerol, com uma razão estequiométrica de 6:1:1 em acetona: glicerol: etanol já esteja mais próxima das condições ideais, que maximizam o rendimento em Solketal, dado que, a média destes ensaios, em rendimentos, está próxima dos 70% (figura 51).

Assim, e como anteriormente concluído, a presença de etanol na mistura reacional faz diminuir as limitações difusionais à transferência de massa entre os reagentes, diminuindo a imiscibilidade entre eles e aumentando desta forma, a conversão de glicerol em Solketal.



**Figura 51** - Gráfico comparativo entre os ensaios realizados sem e com etanol, para 5% de catalisador.

A figura 51 demonstra uma comparação entre os ensaios realizados sem e com etanol, com 5% de catalisador, de modo, a compreender melhor as conclusões acima retiradas.

Na tabela 21 encontram-se os rendimentos da etapa de purificação dos ensaios 27 ao 33.

**Tabela 21** – Resultados da etapa de purificação dos ensaios 27 ao 33 estudados.

Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
27º ensaio	101,26	62,43	22,15	61,65	21,87	16,47
28º ensaio		70,97	20,71	70,09	20,45	9,46
29º ensaio		66,80	20,24	65,97	19,99	14,04
30º ensaio		60,44	21,03	59,69	20,77	19,54
31º ensaio	111,84	72,01	23,56	64,39	21,07	14,55
32º ensaio		73,67	20,45	65,87	18,29	15,84
33º ensaio		64,89	20,22	58,02	18,08	23,90

As perdas resultantes desta etapa não são muito significativas dado que, em média se encontram próximas de 20%. Dos valores acima apresentados é de notar, como também foi possível notar nos ensaios anteriores, que a percentagem de resíduo face à alimentação, em relação à percentagem de destilado face à alimentação, é menor, isto devido às quantidades estequiométricas utilizadas, dado que, são utilizadas cerca de 100 mL de acetona para cerca de 17 mL de glicerol, logo, a quantidade de destilado é espectável ser muito maior que a quantidade de resíduo.

De modo a perceber se um aumento da percentagem em catalisador aumenta ainda mais o rendimento da reação de produção de Solketal em estudo, realizou-se alguns ensaios com uma percentagem em 7,5% de catalisador em relação ao glicerol.

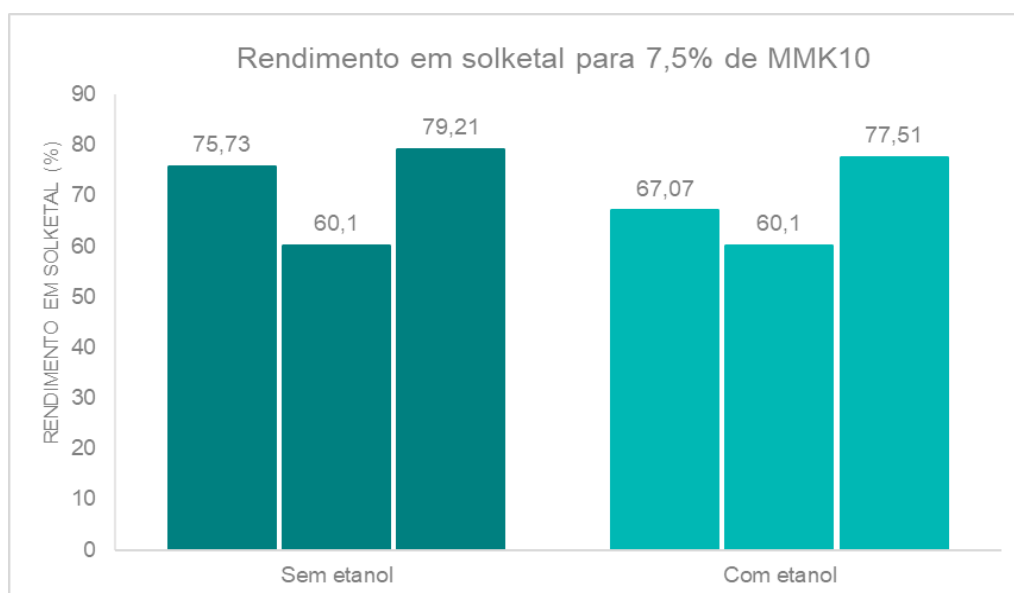
#### **6.3.4. Com 7,5% de catalisador, com e sem etanol**

Seguidamente, na tabela 22, são apresentados os ensaios onde foi misturado 7,5% de catalisador MMK10 à mistura reacional, na ausência e presença de etanol.

**Tabela 22** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 34 ao 39 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
34º ensaio	40	Sem etanol	7,5	1,4420	75,73
35º ensaio				1,4450	60,10
36º ensaio				1,4410	79,21
37º ensaio		Com etanol		1,4440	67,07
38º ensaio				1,4450	60,10
39º ensaio				1,4420	77,51

Na figura 52, encontra-se um gráfico síntese de todos os ensaios realizados com 7,5% de catalisador, sem e com etanol.



**Figura 52** - Gráfico comparativo entre os ensaios realizados sem e com etanol, para 7,5% de catalisador.

Relativamente aos ensaios que contém na mistura reacional, etanol, o aumento da quantidade de catalisador utilizada não trouxe uma vantagem significativa face à utilização de 5% de catalisador em relação ao glicerol, já que, o rendimento de Solketal não sofreu um aumento significativo, sendo em média, alcançados os mesmos rendimentos nas duas percentagens.

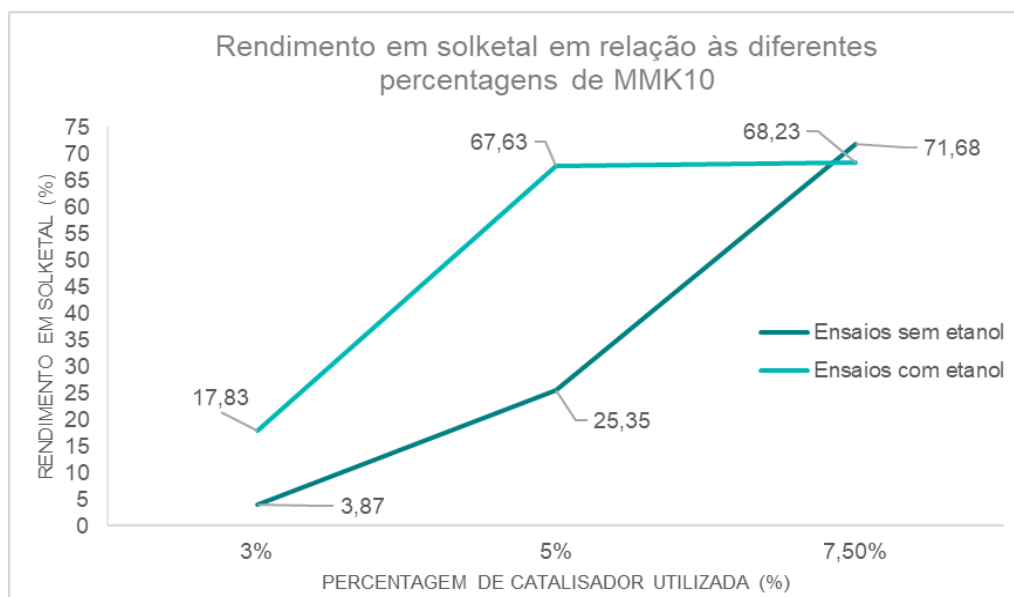
Contudo, nos ensaios aos quais não são adicionados o co-solvente, nota-se um aumento bastante significativo na conversão de glicerol comparativamente aos ensaios utilizando 5% de catalisador sem etanol, sendo possível concluir que, a adição de mais 2,5% à mistura reacional compensa a ausência de etanol na mistura.

Na tabela 23, encontram-se os valores obtidos da etapa de purificação dos ensaios 34 ao 39 realizados.

**Tabela 23** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 34 ao 39 estudados.

Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
34º ensaio	101,79	66,39	10,01	65,22	9,83	24,94
35º ensaio		61,79	20,22	60,70	19,86	19,43
36º ensaio		57,27	18,1	56,26	17,78	25,96
37º ensaio	112,37	79,19	22,30	70,47	19,85	9,68
38º ensaio		72,03	22,62	64,10	20,13	15,77
39º ensaio		88,62	14,73	78,86	13,11	8,03

Na figura 53, encontra-se um gráfico de comparação entre as 3 percentagens diferentes de catalisador utilizada, de modo a serem intuitivas todas as conclusões obtidas anteriormente.



**Figura 53** - Gráfico comparativo entre as diferentes percentagens de MMK10 utilizadas, sem e com etanol.

No gráfico apresentado na figura anterior, figura 53, encontra-se uma média dos ensaios até agora realizados. É possível verificar que, uma das melhores condições operatórias até agora encontradas centram-se na utilização de 5% de MMK10, na

presença do co-solvente etanol e, com uma razão estequiométrica de 6:1:1 para acetona:glicerol:etanol.

Porém, a utilização de 7,5% de catalisador face ao reagente limitante, sem co-solvente com uma razão estequiométrica de 6:1 para acetona: glicerol também apresenta um resultado muito próximo das condições anteriores, sendo um resultado que também suscita interesse.

No subcapítulo seguinte, estuda-se a adição de 10% de catalisador em relação ao glicerol de modo a descortinar se a crescente adição de catalisador traz vantagens, ou não, ao rendimento da reação em estudo.

### 6.3.5. Com 10% de catalisador, com e sem etanol

Realizaram-se, deste modo, dois ensaios com 10% de catalisador em relação ao glicerol, com e sem etanol, nas mesmas razões estequiométricas que os ensaios anteriores, isto é, 6:1 para acetona: glicerol, adicionando-se, ou não, a mesma quantidade estequiométrica que o glicerol, de etanol. A tabela 24 apresenta esses ensaios.

**Tabela 24** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 40 e 41 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% Catalisador	Índice de refração	(w/w)
40º ensaio	40	Com etanol	10,0	1,4565	10,27
41º ensaio		Sem etanol		1,4410	79,21

A adição de 10% de catalisador em relação ao reagente limitante, à mistura reacional na presença de etanol, não traz vantagem ao rendimento da reação em estudo, fazendo mesmo diminuir o mesmo. No entanto, na ausência de etanol, a adição de 10% de catalisador acarreta um rendimento maior, sendo que acaba por compensar a ausência do co-solvente na mistura reacional, tal e qual, como foi concluído, quando foi adicionado 7,5% de catalisador.

**Tabela 25** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 40 e 41 estudados.

Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
40º ensaio	112,90	83,55	14,82	74,00	13,13	12,87
41º ensaio	102,32	54,38	21,84	53,15	21,34	25,51

Para posteriores estudos da reação de catalização do glicerol e com vista a otimizar as condições reacionais da mesma, escolheu-se continuar a apostar no uso de apenas de 5% de catalisador face ao reagente limitante. Em média, os rendimentos obtidos nas 3 percentagens são iguais, no entanto, quanto menor for a percentagem de catalisador utilizada, menor o desperdício de catalisador. Mesmo que se esteja a falar de catálise heterogénea onde os catalisadores são facilmente reutilizáveis, decidiu-se apostar no uso de co-solvente etanol com os 5% de catalisador face ao reagente limitante, por ser facilmente recuperado.

Nos subcapítulos seguintes continuou-se a estudar a reação com apenas 5% de catalisador, contudo, alterou-se outras condições operatórias como o rácio de acetona e de etanol, e ainda, o tempo da reação, de modo a continuar a compreender o comportamento desta reação, para serem alcançadas as condições ótimas de operação.

### 6.3.6. Com 5% de catalisador, com e sem etanol, alterando o rácio de acetona

Nos ensaios que se seguem alterou-se a quantidade de acetona a adicionar na mistura reacional, de modo a estudar a sua influência no rendimento em Solketal. Realizaram-se ensaios com razões estequiométricas de 3:1 para acetona: glicerol, adicionando-se cerca de metade da acetona até agora utilizada (51 mL de acetona) e ensaios com razões estequiométricas de 9:1 adicionando-se mais 1/3 de acetona até agora utilizada (152 mL). Nos ensaios onde foi utilizado o etanol, o mesmo foi misturado com a mesma razão estequiométrica que os anteriores até agora estudados e, à mistura reacional, adicionou-se 5% de catalisador em relação ao reagente limitante, pelo que, os rendimentos obtidos encontram-se na tabela 26.

**Tabela 26** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 42 a 45 estudados.

Ensaio	T (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Acetona*	Índice de refração	% (w/w)
42º ensaio	40	Com etanol	5,0	9:1	1,4425	73,85
43º ensaio				3:1	1,4450	60,10
44º ensaio		Sem etanol		9:1	1,4390	85,58
45º ensaio				3:1	1,4410	5,03

\*Rácio estequiométrico entre acetona: glicerol.

A utilização de um rácio estequiométrico de acetona: glicerol de 3:1, quer na ausência quer na presença de co-solvente, não trouxe vantagens significativas ao estudo da reação.

No entanto, o aumento para um rácio estequiométrico de 9:1 de acetona: glicerol, tanto na ausência como na presença de etanol já trouxe algumas vantagens ao processo. Foram atingidos rendimentos elevados, inclusive, superiores aos até agora obtidos (ensaio 44), porém, apesar de ter suscitado interesse no estudo desta reação, não se torna viável, do ponto de vista processual, a utilização de um excesso muito significativo de acetona, dado que se está a adicionar bastante quantidade desta para uma quantidade pequena de glicerol (152 mL de acetona para 17 mL de glicerol).

Desta forma, nos subcapítulos seguintes retomou-se o estudo com as razões estequiométricas de 6:1 para acetona: glicerol.

**Tabela 27** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 42 ao 45 estudados.

Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
42º ensaio	152,92	111,76	23,32	73,08	15,25	11,67
43º ensaio	142,34	98,5	23,42	69,20	16,45	14,35
44º ensaio	73,13	28,53	18,28	39,01	25,00	35,99
45º ensaio	62,55	22,27	17,4	35,60	27,82	36,58

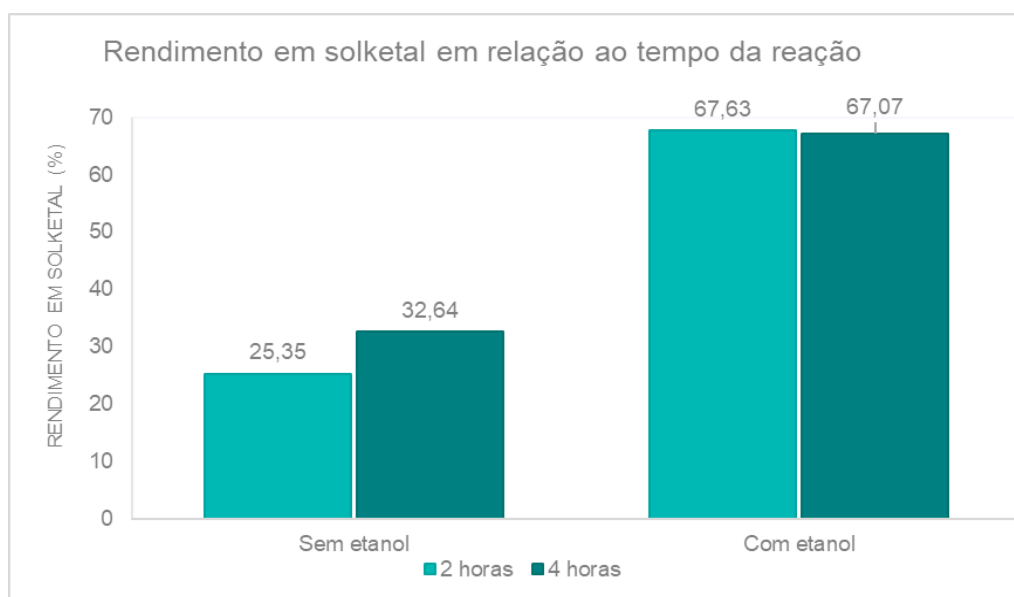
### 6.3.7. Com 5% de catalisador, com e sem etanol, durante 4 horas

Nesta etapa do trabalho laboratorial, também surgiu o interesse em prolongar o tempo da reação para 4 horas, tendo em conta a possibilidade de ainda ocorrer reação para além das 2 horas, averiguando se tal aumento temporal se traduzia num aumento do rendimento no cetil. Assim, realizaram-se ensaios a 4 horas utilizando-se 5% em massa de catalisador, 17 mL de glicerol e 100 mL de acetona. Para além disso, ainda se estudou, tal e qual como em todos os ensaios realizados até agora, a influência do co-solvente. Os resultados desses ensaios e as respetivas condições encontram-se sistematizados na tabela 28.

**Tabela 28** - Índices de refração e respectivos rendimentos dos ensaios 46 e 47 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
46º ensaio	40	Sem etanol	5,0	1,4460	32,64
47º ensaio		Com etanol		1,4440	67,07

Na figura 54, encontra-se um gráfico de comparação entre os ensaios apresentados na tabela anterior e, uma média dos ensaios previamente realizados, com as mesmas condições operatórias, só que realizados a 2 horas.



**Figura 54** - Gráfico comparativo entre os dois tempos de reação estudados.

Relativamente aos ensaios realizados sem etanol, nota-se que ocorre um ligeiro aumento do rendimento do Solketal das 2 para as 4 horas de reação, no entanto, quando a mistura reacional já contém co-solvente, esse aumento não se faz notar, mantendo-se o mesmo rendimento tanto para as 2 horas como para as 4 horas. Deste modo, é possível concluir que, a presença de etanol na mistura reacional, para além de acarretar rendimentos maiores, também, diminui as limitações difusionais à transferência de massa entre os reagentes, aumentando a miscibilidade entre eles, para que sejam atingidos rendimentos elevados às duas horas de reação, sem a necessidade de se estender o tempo da mesma para as 4 horas.

### 6.3.8. Com 5% de catalisador, aumentando a quantidade de etanol

Surgiu, também, o interesse em aumentar a quantidade estequiométrica de etanol utilizada, dado que, aumentou de certa forma a conversão quando utilizados os 5% de

catalisador. Assim sendo, a linha de trabalho que se seguiu a partir destes ensaios, centrou-se na realização de ensaios com 2 horas e com uma quantidade estequiométrica de 6:1:2 em acetona: glicerol: etanol, adicionando-se desta forma, 27 mL de etanol, aos 100 mL de acetona, 17 mL de glicerol e 1,06 g (5%) de catalisador.

**Tabela 29** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 48 ao 51 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
48º ensaio	40	Com etanol	5,0	1,4355	97,57
49º ensaio				1,4400	82,45
50º ensaio				1,4370	92,00
51º ensaio				1,4410	79,21

O aumento da quantidade de etanol, aumentou consideravelmente os rendimentos de Solketal, chegando-se a atingir rendimentos muito perto dos 100%, como no ensaio 48. Desta forma, prevê-se que estas sejam as condições ótimas de produção de Solketal, sendo estudadas no subcapítulo seguinte.

### **6.3.9. Com 5% de catalisador, 4 horas, aumentando a quantidade de etanol**

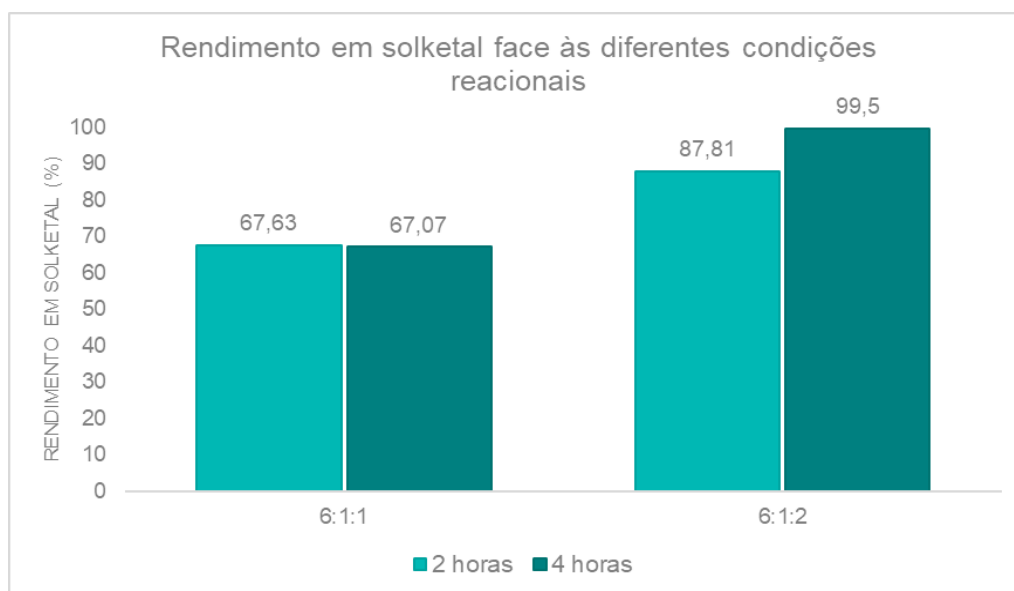
Para além destes ensaios, e de modo a completar o estudo anterior da extensão do tempo da reação, foram realizados ensaios de 4 horas com as mesmas condições dos anteriores, isto é, com 6:1:2 em acetona: glicerol: etanol e 5% de catalisador em relação ao reagente limitante.

**Tabela 30** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 52 ao 54 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
52º ensaio	40	Com etanol	5,0	1,4350	99,50
53º ensaio				1,4350	99,50
54º ensaio				1,4350	99,50

Até agora provou-se que o prolongamento da reação não acarretou um aumento significativo do rendimento da reação, na presença de etanol. Contudo, com uma razão estequiométrica de 6:1:2, apesar de ocorrer um aumento ligeiro do rendimento da reação relativamente aos ensaios anteriormente apresentados (6:1:1), o mesmo aumentou para cerca de 99,5%. Desta forma, conclui-se que após as 2 horas da reação mesmo que não ocorra muito mais conversão de reagentes em produtos, ocorre o

suficiente para que o rendimento atinja valores de 99,5%, o que é bastante benéfico do ponto de vista processual e de pureza do aditivo produzido. Na figura 55 encontra-se um gráfico que suporta esta conclusão, para uma melhor compreensão. Esta mesma conclusão será suportada no capítulo 6.5., onde se dissertará sobre a cinética da reação.



**Figura 55** - Gráfico comparativo entre as últimas condições estudadas.

Com o aumento do tempo da reação e com a razão estequiométrica de etanol igual à do glicerol, isto é, de 1:1, é possível verificar, no gráfico da figura 55, que o rendimento se mantém nos 70%, podendo comprovar, que não ocorre conversão de reagentes em produtos significativa para lá das 2 horas de reação. Contudo, quando o mesmo é comparado com uma razão estequiométrica de 1:2 para glicerol: etanol, o rendimento aumenta cerca de 10%.

Assim, é possível concluir que os melhores rendimentos atingidos para o catalisador montmorilonite K10, ocorrem quando é utilizada uma razão estequiométrica de 6:1:2 para acetona: glicerol: etanol, com 5% de catalisador em relação ao reagente limitante, o glicerol, com 4 horas de reação, a 40 °C.

**Tabela 31** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 46 ao 54 estudados.

Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
46º ensaio	101,26	61,11	21,18	60,35	20,92	18,73
47º ensaio	111,84	71,58	21,22	64,00	18,97	17,02
48º ensaio	121,78	83,88	23,47	68,88	19,27	11,85
49º ensaio		78,37	17,02	64,35	13,98	21,67
50º ensaio		77,99	23,49	64,04	19,29	16,67
51º ensaio		24,31	16,86	19,96	13,84	66,19
52º ensaio		84,10	20,09	69,06	16,50	14,44
53º ensaio		78,88	19,52	64,77	16,03	19,20
54º ensaio		81,56	17,89	66,97	14,69	18,34

### 6.3.10. Análises por Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier

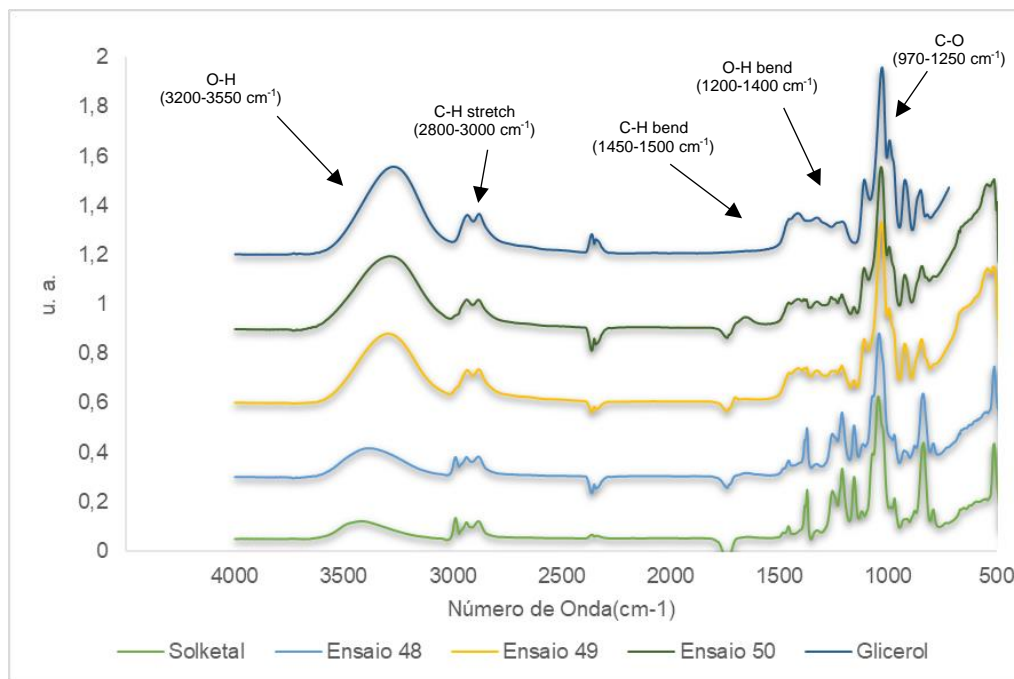
Para uma melhor conclusão dos resultados anteriormente obtidos, realizou-se uma análise através da espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR).

Através desta técnica foi possível identificar os vários componentes das amostras, nomeadamente, identificar os diversos grupos funcionais presentes. Foram analisados os ensaios experimentais com os melhores rendimentos e seguidamente, foram comparados com os espectros do glicerol e do Solketal puro. Na tabela 32 encontram-se os primeiros ensaios analisados por FTIR-ATR, anteriormente analisados por refratometria.

**Tabela 32** – Ensaios 48, 49 e 50 aos quais foram realizados uma análise através do FTIR-ATR.

Ensaios	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
48º ensaio	40	Com etanol	5,0	1,4355	97,57
49º ensaio				1,4400	82,45
50º ensaio				1,4370	92,00

Nos ensaios anteriormente indicados foi utilizada uma razão estequiométrica entre acetona: glicerol: etanol, de 6:1:2, com 5% de montmorilonite K10 em relação ao reagente limitante, a 40°C durante 2 horas. Os espectros IV foram traçados e seguidamente comparados com os espectros do Solketal e do glicerol puros, fornecidos pelos respectivos fabricantes. Na figura 56 encontram-se representados esses mesmos espectros.



**Figura 56** - Espectros IV dos ensaios anteriormente apresentados, do glicerol e do Solketal.

Na figura 56 apresentam-se os espectros IV correspondentes ao Solketal puro, aos ensaios de catalização do glicerol e ao glicerol puro. O Solketal apresenta na sua constituição ligações O-H, C-H e C-O simples, assim como os ensaios descritos em cima, dado que, o produto da reação purificado, é uma mistura de Solketal/glicerol. Tal e qual, como o cetil, o glicerol também apresenta ligações O-H, C-H e C-O simples características da sua molécula, pelo que, fazendo uma análise ao gráfico é possível identificar essas diversas bandas características dos compostos em questão.

Primeiramente, é identificada no gráfico a banda correspondente ao grupo funcional -OH, entre os 3200-3550  $\text{cm}^{-1}$ , característica tanto do Solketal como do glicerol. É de notar que, há medida que a percentagem (w/w) em Solketal diminui, isto é, do Solketal até ao ensaio 47 (ensaio que apresenta menor percentagem neste composto), a própria banda de absorção -OH aumenta de intensidade, dado que o glicerol apresenta mais

grupos -OH (a sua molécula apresenta 3 grupos -OH) do que o cetil (a sua molécula apresenta apenas um grupo -OH).

Nos 2800 aos 3000  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se a banda de absorção referente à ligação C-H, características dos grupos alquilo  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e CH, normalmente com 2 a 3 picos. Esta ligação também é característica do Solketal e do glicerol. A diferença entre os espectros de IV do Solketal e do ensaio 46, com uma percentagem (w/w) em Solketal de 97%, para os outros dois ensaios, com menor percentagem neste composto, pode ser justificada pelo facto dos primeiros apresentarem 3 picos de absorção e os segundos apresentarem apenas 2, nomeadamente, pelo facto de que o Solketal apresenta na sua molécula, para além de ligações C-H, dois grupos metilo,  $\text{CH}_3$ , o que aumenta a intensidade da própria banda.

Seguidamente, apresentam-se duas bandas de torção de C-H ( $1450\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) e de -OH ( $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ) também características dos dois produtos.

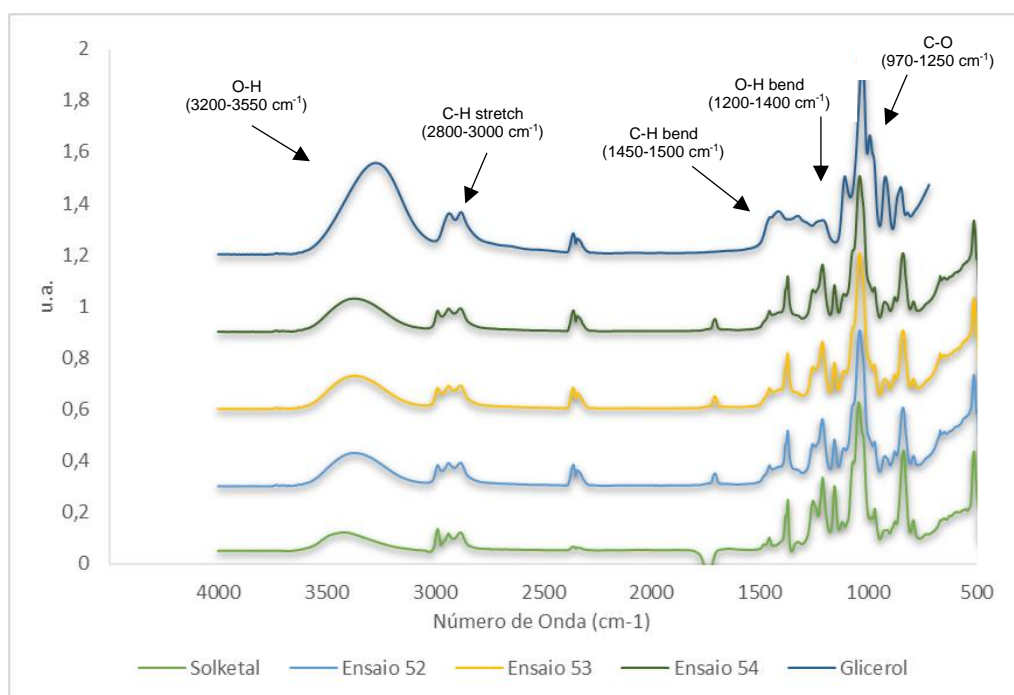
Finalmente, encontra-se a banda da ligação simples C-O, característica também tanto do Solketal como do glicerol, entre os  $970\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , de intensidade bastante elevada, não se diferenciado muito entre todos os espectros, dado que, os dois compostos apresentam o mesmo número de ligações simples C-O, ou seja, 3 ligações simples C-O. Aos  $900\text{ cm}^{-1}$  pode estar apresentada outra vibração da ligação simples C-O.

Para os ensaios com as mesmas condições que os anteriormente apresentados, isto é, com 5% de MMK10 em relação ao glicerol, com um rácio estequiométrico de 6:1:2 e com uma temperatura de  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , mas com 4 horas de tempo de reação, também se traçaram espectros de IV, comparando-os, igualmente, com os espectros traçados do Solketal e do glicerol puros, para comparação. Na tabela 33 apresentam-se os ensaios analisados por FTIR-ATR com as condições descritas.

**Tabela 33** – Ensaios 52, 53 e 54 aos quais foram realizados uma análise através de FTIR-ATR.

Ensaios	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
52º ensaio	40	Com etanol	5,0	1,4350	99,50
53º ensaio				1,4350	99,50
54º ensaio				1,4350	99,50

A figura 57 representa o traçado dos espectros IV dos ensaios representados na tabela anterior, assim como, os traçados dos espectros IV do Solketal e do glicerol puros.



**Figura 57** – Espectros IV dos ensaios anteriormente apresentados, do glicerol e do Solketal.

Em análise à figura 57 com os espectros IV apresentados e, em comparação com os anteriormente apresentados na figura 56, são identificadas as bandas de absorção das ligações O-H, C-H e C-O simples, características do Solketal e do glicerol.

Primeiramente, encontra-se a banda do grupo funcional -OH entre os 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ , um pouco mais predominante nos ensaios realizados do que no Solketal puro, porque contêm vestígios de glicerol que faz aumentar a intensidade da respetiva banda de absorção.

Apresentam-se igualmente nos espectros de IV, a banda de absorção entre os 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  e entre os 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes à ligação C-H de extensão e torção, pela presença não só dessas ligações como também de  $\text{CH}_2$  e de  $\text{CH}_3$  e ainda, a de -OH (1200-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) de torção, também características dos dois produtos.

Finalmente, encontra-se a banda da ligação simples C-O, também característica do Solketal e do glicerol, entre os 970-1250  $\text{cm}^{-1}$  e, possivelmente, ainda alguma vibração dessa banda aos 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Assim, esta análise por espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier vai de encontro aos resultados obtidos por refratometria, ou seja, que o produto final da reação de cetalização do glicerol, após a etapa de purificação, se confirma ser, na realidade, o Solketal, com alguma percentagem de glicerol.

#### 6.4. Ensaio da reação de cetalização do glicerol, catalisados por Montmorilonite K30

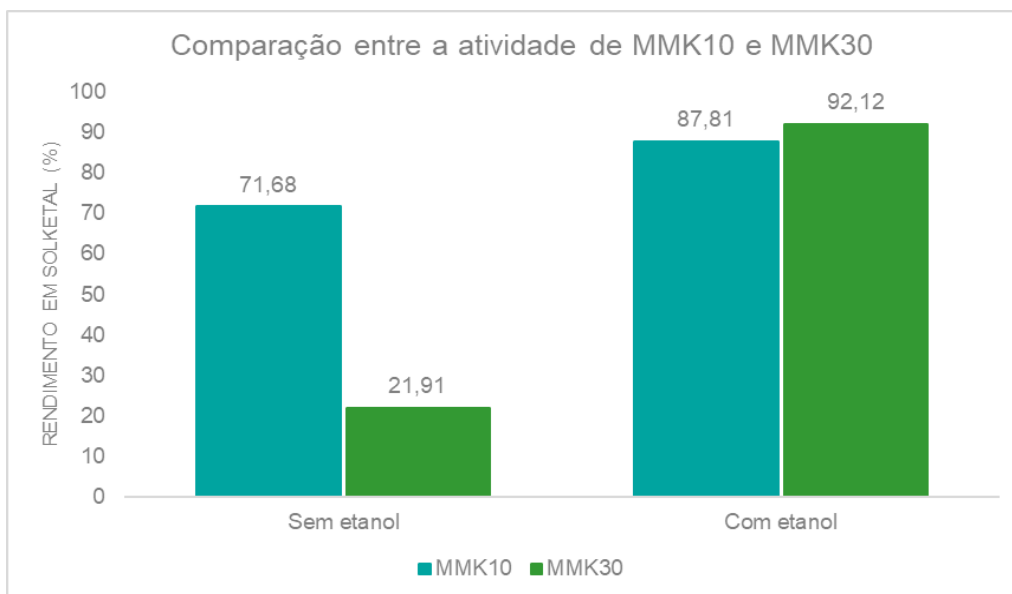
Outro dos catalisadores estudados neste trabalho foi a montmorilonite K30. Para tal, foram realizados 4 ensaios com as condições de trabalho baseadas em algumas das melhores condições operatórias encontradas aquando da utilização da montmorilonite K10. Assim sendo, foi utilizada uma razão estequiométrica de 6:1:2 para acetona: glicerol: etanol, com 5% de catalisador em massa, em relação ao glicerol, cerca de 1,06 g de catalisador, durante 2 horas, a 40 °C, e ainda, ensaios com uma razão estequiométrica de 6:1, na ausência de co-solvente, 7,5% de catalisador em relação ao reagente limitante, cerca de 1,59 g de catalisador, durante 2 horas, a 40 °C.

**Tabela 34** - Índices de refração e respetivos rendimentos dos ensaios 55 a 58 estudados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
55º ensaio	40	Sem etanol	7,5	1,4480	23,15
56º ensaio				1,4490	20,67
57º ensaio		Com etanol	5,0	1,4360	95,52
58º ensaio				1,4380	88,71

Na figura 58 encontra-se um gráfico com as médias dos resultados obtidos utilizando como catalisador a MMK10 e utilizando como catalisador a MMK30.

Utilizando a montmorilonite K30 como catalisador desta reação em condições operatórias onde o co-solvente etanol não está presente, é possível verificar, pelo gráfico que, o rendimento da mesma não é superior a 30%, no entanto, assim que no meio reacional se mistura o etanol, a conversão de reagentes em produtos já é muito mais elevada atingindo valores na ordem dos 90% de rendimento em Solketal.



**Figura 58** - Gráfico de comparação entre a atividade catalítica das duas montmorilonites.

A utilização desta montmorilonite face a montmorilonite K10 não traz grandes vantagens a nível de rendimento, já que pouca diferença se faz sentir quando as duas são utilizadas na presença de etanol como co-solvente no meio reacional.

Tal como ocorreu com os ensaios anteriores, também foram determinados os rendimentos da etapa de purificação, encontrando-se os mesmos sistematizados na tabela 35.

**Tabela 35** - Resultados da etapa de purificação dos ensaios 55 ao 58 estudados.

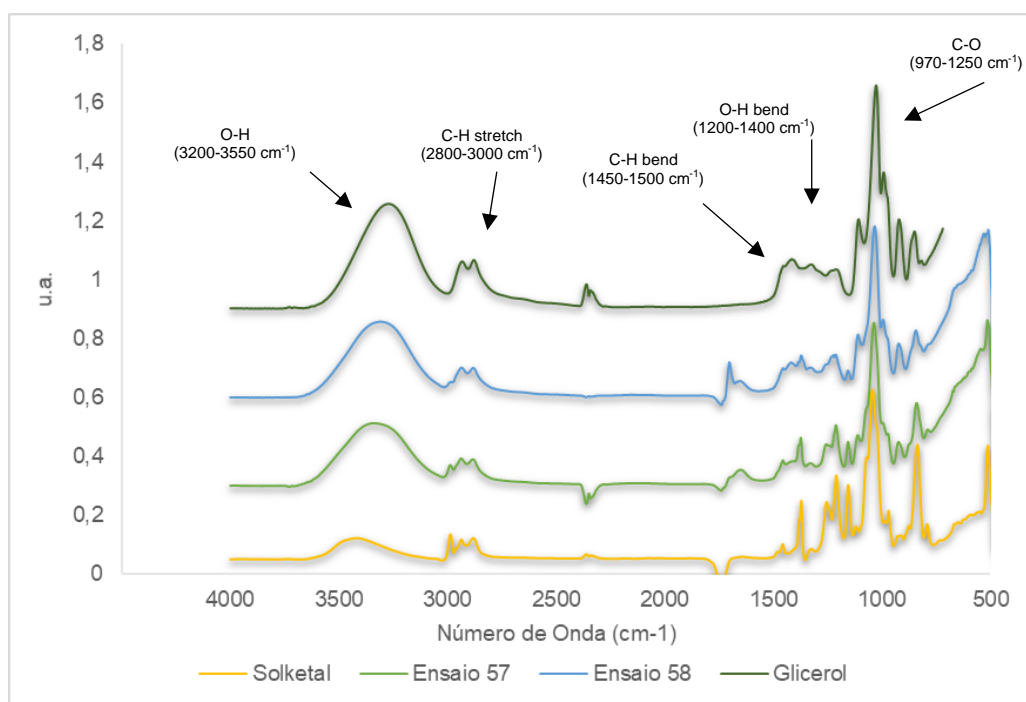
Ensaio	Massa de Alimentação (g)	Massa do destilado (g)	Massa do resíduo (g)	Percentagem de destilado face à alimentação (%)	Percentagem de resíduo face à alimentação (%)	Perdas (%)
55º ensaio	101,79	40,47	18,96	39,76	18,63	41,62
56º ensaio		49,95	21,33	49,07	20,95	29,97
57º ensaio	121,78	84,19	22,88	69,13	18,79	12,08
58º ensaio		43,29	19,98	35,55	16,41	48,05

#### 6.4.1. Análises por Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier

Para uma melhor conclusão dos resultados anteriormente obtidos, realizou-se uma análise através de espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier,

permitindo a identificação dos vários componentes das amostras, nomeadamente, a identificação dos diversos grupos funcionais presentes.

Foram analisados os ensaios anteriormente apresentados, onde foi utilizada uma razão estequiométrica entre acetona: glicerol: etanol, de 6:1:2, com 5% de montmorilonite K30 em relação ao reagente limitante, a 40 °C durante 2 horas, nomeadamente os ensaios 57 e 58. Deste modo, os espectros IV foram traçados e seguidamente comparados com os espectros do Solketal e do glicerol puros. Na figura 59 encontram-se apresentados esses mesmos espectros de IV.



**Figura 59** – Espectros IV dos ensaios anteriormente apresentados.

O Solketal apresenta na sua constituição ligações O-H, C-H e C-O simples, identificadas na figura anterior, bem como, os ensaios descritos anteriormente, dado que, estes são uma mistura Solketal-glicerol, apresentando o glicerol também essas mesmas ligações.

Fazendo uma análise ao gráfico, é possível identificar essas bandas de absorção. Primeiramente encontra-se a banda do grupo funcional -OH entre os 3200-3550  $\text{cm}^{-1}$ , mais intensas nos ensaios reacionais do que no Solketal puro, uma vez que, estes apresentam algum glicerol (tem mais grupos -OH do que o cetil), aumentando diretamente a intensidade dessa mesma banda. Também se apresenta a correspondente à ligação -OH de torção (1200-1400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Seguidamente apresentam-se as bandas de extensão e torção das ligações C-H entre os 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  e os 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$  características do glicerol e do Solketal por apresentarem ligações C-H e  $\text{CH}_2$ , e no caso do cetil, grupos metilo  $\text{CH}_3$ .

Finalmente, apresenta-se a banda da ligação simples C-O (970-1250  $\text{cm}^{-1}$ ) característica também dos dois compostos, encontrando-se bastante intensa devido à presença de 3 ligações desse tipo, tanto no Solketal como no glicerol. Aos 900  $\text{cm}^{-1}$  existe a possibilidade de existência de uma vibração dessa banda.

## 6.5. Ensaio de Estabilidade

Outro ponto bastante importante neste trabalho centra-se no facto da reutilização dos catalisadores utilizados, com o intuito de estudar a sua estabilidade catalítica.

Desta forma, foi realizado um primeiro ensaio com uma razão estequiométrica de 6:1:2 para acetona: glicerol: etanol, com 5% de catalisador em relação ao reagente limitante, tanto da montmorilonite K10 como da montmorilonite K30, durante 4 horas a 40 °C. O segundo ensaio, foi realizado recuperando-se o catalisador utilizado no ensaio anterior, ajustando as razões estequiométricas para que a quantidade de catalisador face ao reagente limitante se mantenha a 5%, já que é de senso comum que o catalisador recuperado não tem a mesma massa que inicialmente possuía, ocorrendo sempre perdas de massa na etapa de recuperação do mesmo. Este catalisador utilizado, não sofreu qualquer tipo de calcinação entre ensaios, apenas foi mantido na estufa a 50 °C de modo a não adquirir humidade. Para os restantes ensaios, o procedimento foi exatamente o mesmo.

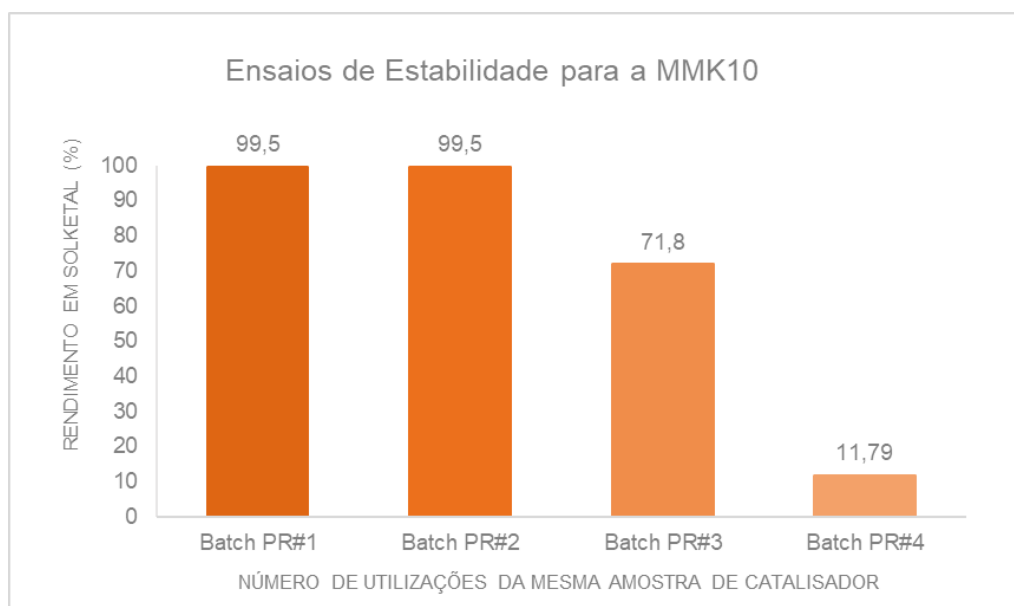
### 6.5.1. Ensaio de estabilidade utilizando a Montmorilonite K10

Foram realizadas várias séries destes ensaios, sendo os melhores resultados da montmorilonite K10 apresentados na tabela 36.

**Tabela 36** – Ensaio de estabilidade realizados, utilizando a montmorilonite K10.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
59º ensaio	40	Com etanol	5,0	1,4350	99,50
60º ensaio				1,4350	99,50
61º ensaio				1,4430	71,80
62º ensaio				1,4550	11,79

Analisando os resultados obtidos dos ensaios anteriores, é possível concluir que a montmorilonite K10 pode ser reutilizada, pelo menos 3 vezes consecutivas. Atente-se ao gráfico da figura 60, que sintetiza os dados da tabela 36.



**Figura 60** - Gráfico dos ensaios de estabilidade realizados para a montmorilonite K10.

Verifica-se uma constante diminuição do rendimento em Solketal à medida que a mesma amostra de catalisador montmorilonite K10 é reutilizada. Desta forma, pode-se concluir que, a montmorilonite K10 pode ser reutilizada sem novo tratamento de ativação (acidificação e calcinação), pelo menos, 3 vezes.

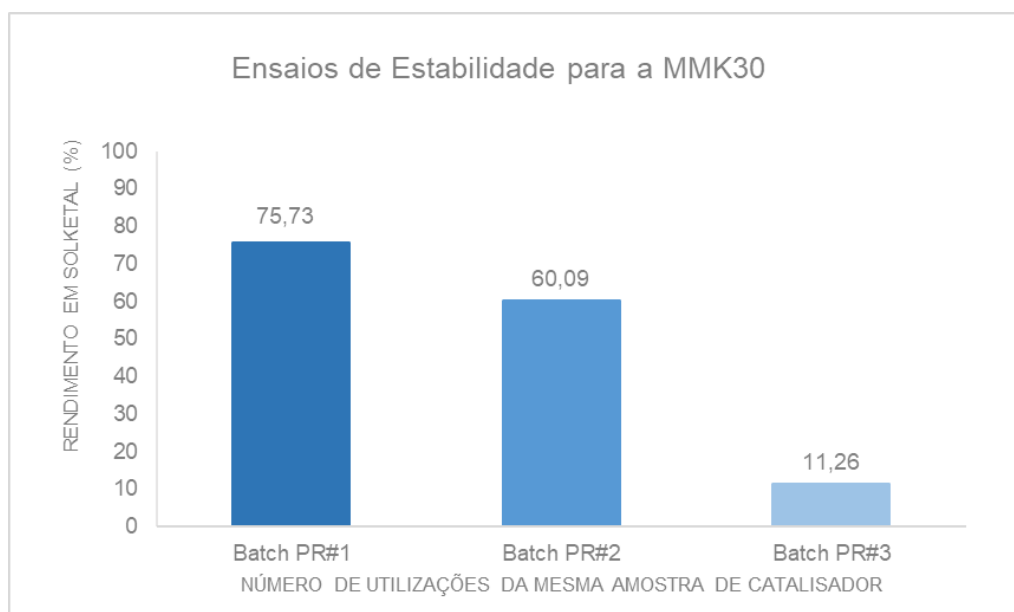
### 6.5.2. Ensaio de estabilidade utilizando a Montmorilonite K30

De igual forma, para a montmorilonite K10, foram realizadas várias séries destes ensaios reacionais, sendo os melhores resultados obtidos de rendimento e, os respectivos índices de refração da montmorilonite K30, apresentados na tabela 37.

**Tabela 37** - Ensaio de estabilidade repetidos realizados, utilizando a montmorilonite K30.

Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	% (w/w) Catalisador	Índice de refração	% (w/w)
63º ensaio	40	Com etanol	5,0	1,4420	75,73
64º ensaio				1,4480	60,09
65º ensaio				1,4555	11,26

A reutilização da montmorilonite K30 não traz tanta eficácia nos rendimentos dos ensaios realizados como aconteceu com a reutilização da montmorilonite K10. Os rendimentos no cetil apenas se mantêm elevados quando o catalisador é utilizado no primeiro “*batch*” mas, assim que é reutilizado num segundo “*batch*”, o rendimento baixa cerca de 20%, utilizando a mesma amostra de catalisador. Com isto, é possível concluir que, a atividade catalítica é apenas viável duas vezes, sendo que, no segundo “*batch*” os rendimentos apesar de serem aceitáveis, não são rendimentos muito elevados. Estes factos podem ser comprovados através do gráfico apresentado na figura 61, para uma melhor compreensão.



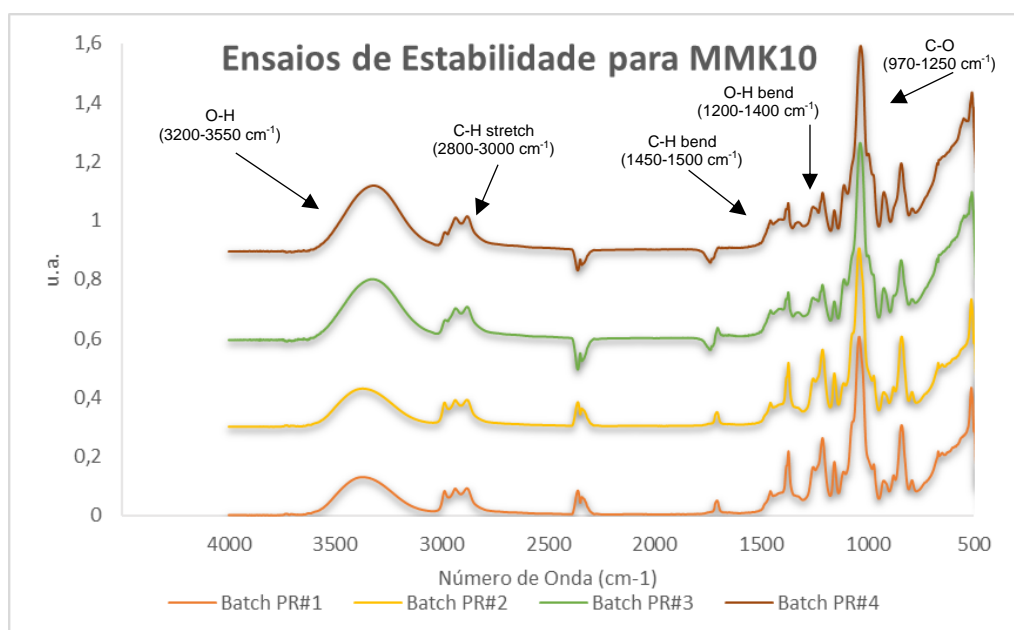
**Figura 61** - Gráfico dos ensaios de estabilidade realizados para a montmorilonite K30.

Pelo gráfico conclui-se que a montmorilonite K30, pode ser utilizada uma vez, perdendo alguma atividade catalítica quando utilizada uma segunda vez sem qualquer tipo de acidificação ou calcinação. Deste modo, conclui-se que, a estabilidade catalítica da MMK10 é relativamente superior à estabilidade da MMK30.

### **6.5.3. Análises por Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier**

Para uma melhor conclusão dos resultados anteriormente obtidos, realizou-se uma análise através da espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR-ATR), tanto para os ensaios de estabilidade utilizando a montmorilonite K10 como para a montmorilonite K30. Através desta análise identificou-se os diversos grupos funcionais presentes nas amostras.

Assim, traçaram-se os respetivos espectros de IV correspondentes aos ensaios de estabilidade catalítica, utilizando a montmorilonite K10 e representaram-se os mesmos na figura 62 a seguir apresentada.



**Figura 62** - Espectros IV dos ensaios de estabilidade utilizando a montmorilonite K10, anteriormente apresentados.

O produto dos ensaios em cima apresentados corresponde uma vez mais à mistura Solketal e glicerol. Ambos apresentam na sua constituição, ligações O-H, C-H e ligações simples C-O. Fazendo uma análise aos espectros IV anteriormente apresentados, é possível compreender que estamos na presença dessas bandas de absorção.

Identifica-se uma vez mais, o grupo funcional -OH entre os 3200 e os 3550  $\text{cm}^{-1}$ , banda característica do glicerol e do Solketal. Relativamente a esta banda, pode ser concluído que, esta aumenta de intensidade ao longo dos ensaios reacionais efetuados com a mesma amostra de catalisador, isto porque, se sabe que, a percentagem mássica de Solketal vai diminuindo ao longo dos mesmos, ou seja, a quantidade de glicerol vai aumentando, aumentando desta forma os grupos -OH (o glicerol tem mais grupos funcionais -OH do que o Solketal) e, por conseguinte, a intensidade da correspondente banda de absorção aumenta igualmente.

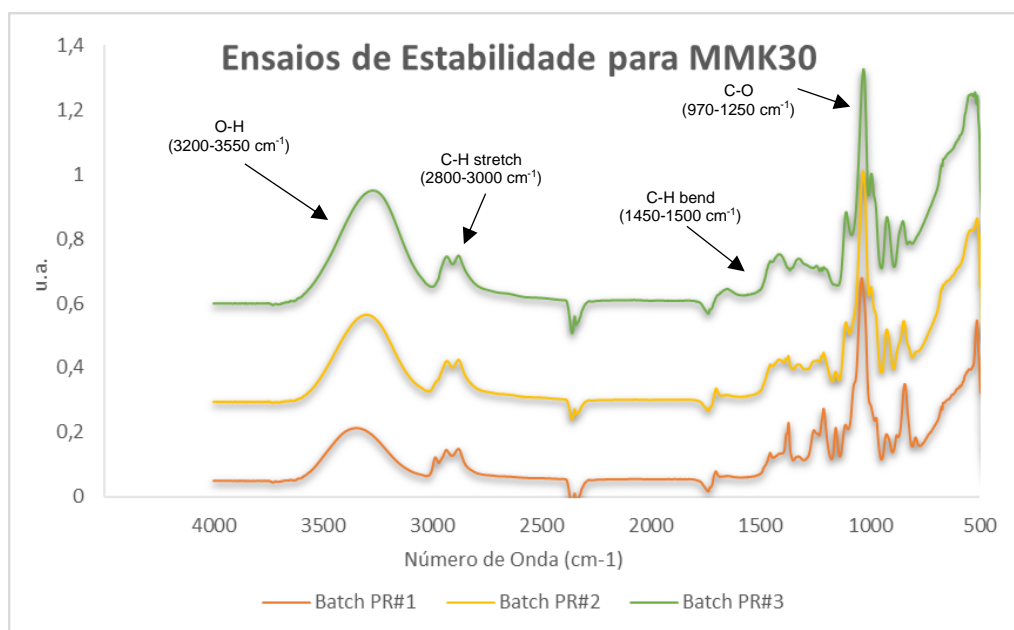
Seguidamente apresentam-se as bandas de extensão (2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) e de torção (1450-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) da ligação C-H, representativas do Solketal e do glicerol, devido à presença na sua estrutura molecular, de ligações C-H e  $\text{CH}_2$  e, no caso do cetil, devido à presença de dois grupos metil,  $\text{CH}_3$ .

Para além da banda de extensão do grupo funcional -OH, também se apresenta no espectro de IV, a banda -OH de torção entre os 1200 e o 1400  $\text{cm}^{-1}$  também característica dos dois produtos.

Finalmente, apresenta-se a banda correspondente à ligação simples C-O característica dos dois compostos, pelo que, é de esperar a sua presença no espectro IV, entre os 970-1250  $\text{cm}^{-1}$ .

É possível concluir que, o espectro IV dos primeiros dois “batch” é um espectro muito parecido ao do Solketal, o que seria de esperar, dado que as conversões neles obtidas é de 99,5%. No terceiro e no quarto “batch” o espectro IV já apresenta algumas diferenças, nomeadamente na banda de extensão do -OH, pelo aumento dos grupos OH à medida que a conversão de Solketal diminui. Para além disto, é possível concluir ainda que, a intensidade da banda da ligação simples C-O é forte em todos os “batch”, dado que, para além de ser uma banda de absorção característica dos dois compostos, estes apresentam, cada um, 3 ligações simples C-O na sua estrutura molecular.

Para os ensaios de estabilidade catalítica, utilizando a montmorilonite K30, também se traçaram os respetivos espectros de IV, representados na figura 63.



**Figura 63** – Espectros IV dos ensaios de estabilidade, utilizando a montmorilonite K30, anteriormente apresentados.

Tal e qual, como nos espectros IV correspondentes aos ensaios de estabilidade catalisados pela montmorilonite K10, também se encontram as bandas de absorção das ligações -OH (3200-3550  $\text{cm}^{-1}$ ), as de extensão e torção da ligação C-H (2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  e 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e a da ligação simples C-O (970-1250  $\text{cm}^{-1}$ ).

É de notar que as bandas do grupo funcional -OH apresentam-se muito mais intensas que os ensaios anteriores, dado que, com a montmorilonite K30 não se conseguiu rendimentos tão elevados, pelo que existe mais glicerol no produto e, conseqüentemente, intensidades maiores destas bandas. Relativamente às bandas de absorção da ligação C-H, também se presencia intensidades mais baixas no segundo e no terceiro “*batch*”, tal como anteriormente explicado, que pode ser devido ao facto do Solketal apresentar na sua molécula, para além de ligações CH e CH<sub>2</sub>, dois grupos metilo, CH<sub>3</sub>, o que aumenta a intensidade da própria banda.

Esta análise para além de servir como meio de identificação dos compostos apresentados no produto da reação de cetalização do glicerol, também serviu como método para complementar a análise por refratometria destes ensaios, nomeadamente, como método de confirmação dos rendimentos mássicos do aditivo obtidos.

Assim, é possível confirmar as conclusões retiradas nos subcapítulos anteriores, isto é, que a montmorilonite K10 é mais estável do ponto de vista da atividade catalítica em relação à montmorilonite K30.

Para além de uma análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier às amostras líquidas, também, se realizou esta análise às amostras de catalisador utilizado para estes ensaios de estabilidade, tanto à montmorilonite K10 como à montmorilonite K30. Estes espectros encontram-se em anexos dado que esta análise é realizada mais aprofundadamente no capítulo seguinte de caracterização dos catalisadores utilizados.

## 6.6. Ensaaios Cinéticos

Neste capítulo apresentam-se os resultados da atividade catalítica para a reação de cetalização do glicerol, sob o catalisador montmorilonite K10, obtidos da análise cinética.

A análise cinética foi realizada na gama das temperaturas 30, 40 e 50°C, usando uma estequiometria de 6:1:2 para acetona: glicerol: etanol, com 5% de catalisador face ao reagente limitante, o glicerol.

### 6.6.1. Estudo cinético a 30 °C

A tabela 38 e a figura 64 apresentam os valores da percentagem em massa obtida do rendimento em Solketal, em função do tempo de reação, até às 4 horas, sob a montmorilonite K10, a 30 °C.

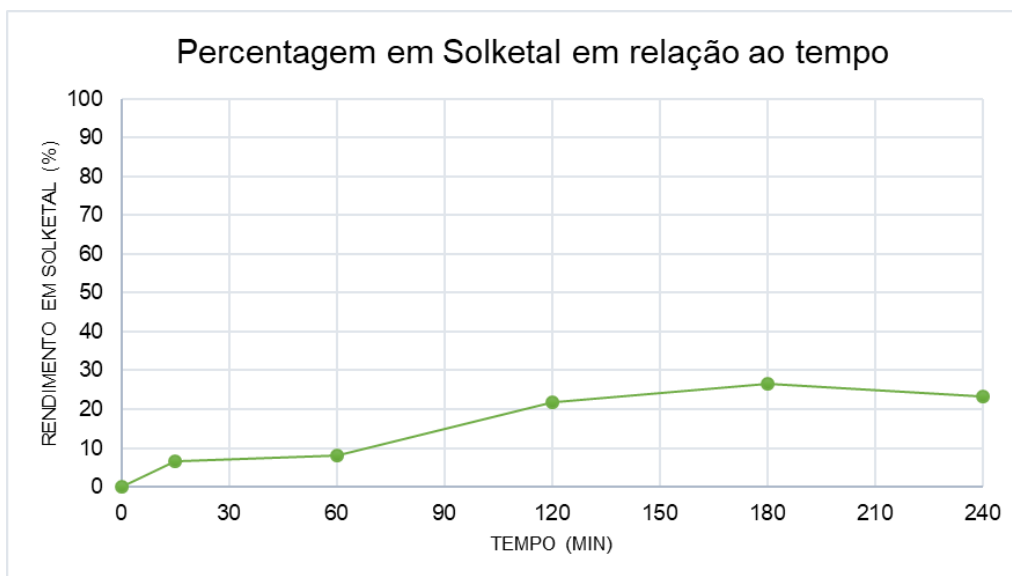
**Tabela 38** - Resultados experimentais cinéticos referentes à temperatura de 30 °C.

Ensaios	Tempo (min)	Índice de refração	% (w/w)
66º ensaio	15	1,4610	6,46
67º ensaio	30	1,4410	-
68º ensaio	45	1,4450	-
69º ensaio	60	1,4590	8,04
70º ensaio	90	1,4390	-
71º ensaio	120	1,4485	21,83
72º ensaio	180	1,4470	26,54
73º ensaio	240	1,4480	23,15

Os resultados experimentais obtidos a 30, 45 e 90 minutos não são resultados adequados para a explicação da cinética desta reação.

Realizando uma análise à tabela anteriormente apresentada e completando com a figura 64 apresentada a seguir, é possível dividir os resultados apresentados em 2 grupos. O primeiro até aos 60 minutos, onde a conversão se manteve muito baixa, pelo que este tempo demorado até ocorrer alguma conversão aos 120 minutos deve-se às limitações difusionais à transferência de massa, tanto a nível externo como a nível interno, típicas em processos de catálise heterogénea.

A partir dos 60 minutos essas limitações são mais baixas, ocorrendo o processo da reação química com maior facilidade, porém, elevadas conversões dos reagentes em produtos não são atingidas devido à temperatura da reação ser baixa para quebrar a barreira termodinâmica de ativação.



**Figura 64** - Resultados experimentais da conversão em Solketal, em porcentagem, relativamente ao tempo de reação, a 30 °C.

### 6.6.2. Estudo cinético a 40 °C

A tabela 39 e a figura 65 apresentam os resultados experimentais da porcentagem em massa obtida do Solketal em função do tempo da reação, sob a montmorilonite K10, a 40 °C e a figura 65 traduz esses valores.

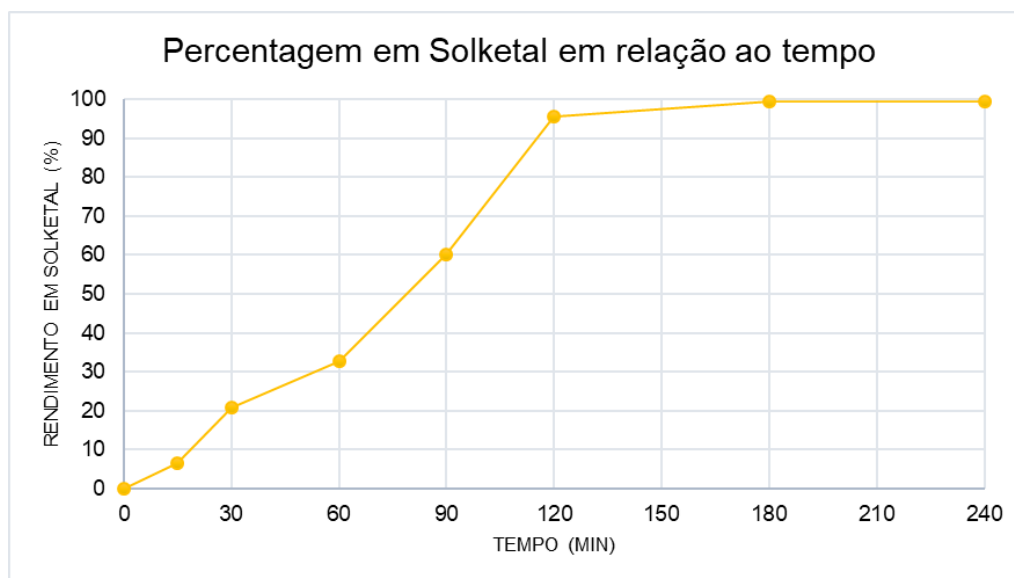
**Tabela 39** - Resultados experimentais referentes à temperatura de 40 °C.

Ensaio	Tempo (min)	Índice de refração	% (w/w)
76º ensaio	15	1,4610	6,45
77º ensaio	30	1,4490	20,66
78º ensaio	45	1,4400	-
79º ensaio	60	1,4460	32,64
80º ensaio	90	1,4450	60,10
81º ensaio	120	1,4360	95,52
82º ensaio	180	1,4350	99,50
83º ensaio	240	1,4350	99,50

Pela análise da tabela anterior é possível compreender que, a conversão em Solketal aumenta ao longo do tempo da reação. A partir dos 90 minutos o, a conversão sofre um aumento abrupto de quase o triplo, voltando a sofrer outro aumento abrupto

aos 120 minutos, pelo que é possível concluir que a maior conversão se dá a partir entre os 60 e os 120 minutos.

A partir da figura 65 é possível fazer uma análise mais pormenorizada ao comportamento cinético da reação de cetalização do glicerol em Solketal.



**Figura 65** – Resultados experimentais da conversão em Solketal em percentagem relativamente ao tempo da reação, a 40°C

Assim, até aos 60 minutos da reação nota-se que a transformação química do glicerol no Solketal é muito lenta, no entanto, ocorre alguma conversão dos reagentes em produtos, o que demonstra que, com a reação a 40°C, as limitações difusionais à transferência de massa são menores, promovendo desta forma a própria reação. Esta começa a ocorrer de uma forma lenta, no início, percorrendo todo o mecanismo de difusão externa e interna, sendo que, ao longo do tempo vão sendo conseguidas maiores conversões de reagentes em produtos.

A partir dos 60 e até aos 120 minutos a curva cinética evidencia uma rápida e significativa taxa de conversão reacional, sendo obtida uma conversão em Solketal de 95% numa hora.

Quando se atinge os 120 minutos, atinge-se um estado de equilíbrio químico, sendo alcançados valores de conversão em Solketal de 99,5% aos 180 minutos, revelando que, nas últimas 2 horas de reação, pouco foram importantes para a conversão no produto principal.

### 6.6.3. Estudo cinético a 50 °C

A tabela 40 e a figura 66 apresentam os resultados experimentais da percentagem em massa obtida da conversão do Solketal em função do tempo da reação, sob a montmorilonite K10, a 50 °C.

Tabela 40 - Resultados experimentais referentes à temperatura de 50 °C.

Ensaio	Tempo (min)	Índice de refração	% (w/w)
84º ensaio	15	1,4610	6,46
85º ensaio	30	1,4410	-
86º ensaio	45	1,4460	32,64
87º ensaio	60	1,4480	23,15
88º ensaio	90	1,4445	64,06
89º ensaio	120	1,4440	67,07
90º ensaio	180	1,4443	65,34
91º ensaio	240	1,4442	65,94

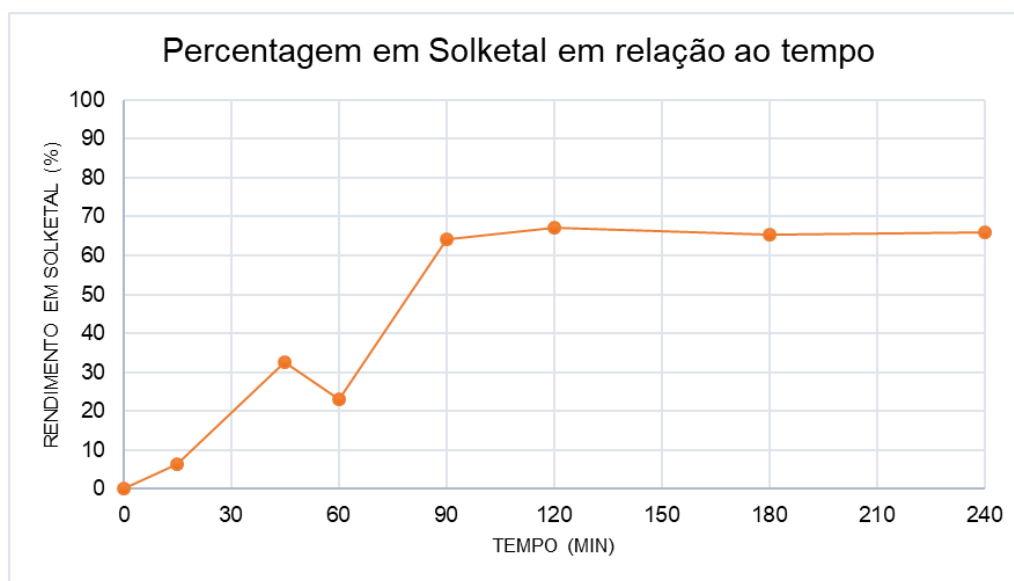


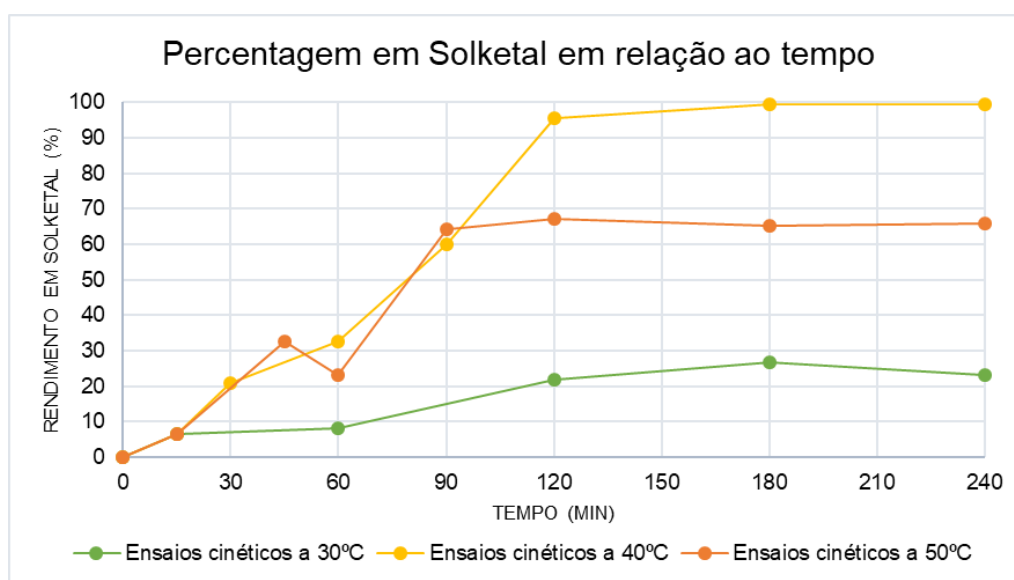
Figura 66 - Resultados experimentais da conversão em Solketal em percentagem relativamente ao tempo da reação, a 50 °C.

Tal como foi efetuado para as outras temperaturas do estudo cinético, dividiu-se o gráfico em várias secções para uma melhor compreensão. Assim sendo, a primeira secção a analisar é feita até à marca dos 60 minutos, onde se apresenta um crescimento moderado da conversão de reagentes em produtos, havendo uma pequena quebra dos 45 aos 60, mas muito pouco significativa, dado que, foi apenas de 10%. É importante notar que, a reação de cetalização do glicerol é uma reação reversível pelo que, a

pequena diminuição da conversão no espaço de 15 minutos é possível de ocorrer pela reversibilidade do processo reacional. Esta etapa é a mais lenta da reação, podendo ser considerada como sendo a etapa limitante de todo o processo, marcada por alguma limitação difusional à transferência de massa dos reagentes numa fase inicial, e ainda, pelo fato de à própria reação se encontrar numa fase bastante inicial.

A partir dos 60 minutos, designa-se outra secção, ocorrendo um aumento da conversão proporcional ao tempo da reação, até aos 90 minutos, sendo nesta meia hora que ocorre a maior transformação química dos reagentes em produtos.

A última secção é considerada a partir dos 90 minutos até ao fim das 4 horas, que corresponde a uma situação de equilíbrio químico, alcançado valores de conversão em Solketal de cerca de 70%. Na figura 67 encontram-se representados os 3 estudos cinéticos, a diferentes temperaturas.



**Figura 67** - Resultados experimentais da conversão em Solketal em percentagem relativamente ao tempo da reação, nas 3 temperaturas estudadas.

Fazendo uma breve conclusão ao gráfico anteriormente apresentado na figura 67, é possível verificar, que como até agora concluído, a temperatura que acarreta melhores rendimentos de Solketal é a que corresponde aos 40 °C. Também é a temperatura onde ocorrem menores limitações difusionais à transferência de massa, ocorrendo desde logo, uma rápida conversão de reagentes em produtos. A temperatura onde ocorre maiores limitações difusionais à transferência de massa verificou-se ser aos 30 °C, onde também, não existem rendimentos muito elevados de Solketal, pelo facto de que a temperatura não promove a reação. Os resultados obtidos a 50 °C indiciam uma significativa perda de acetona, por evaporação, implicando uma diminuição da conversão.

#### 6.6.4. Lei Cinética e Energia de Ativação

De modo a descortinar a lei cinética que melhor se ajusta a este processo reacional, nestas condições, adaptaram-se os resultados experimentais obtidos, às leis cinéticas de 1ª ordem e de 2ª ordem, que relacionam o rendimento em Solketal em função do tempo da reação. Com base nas correlações lineares obtidas, obtiveram-se as constantes de velocidades (k) correspondentes e, os respetivos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>). A opção pela lei cinética que mais se assemelha aos resultados experimentais, deriva, naturalmente, da correlação que obtiver um coeficiente mais próximo da unidade. As leis cinéticas estão expressas em função da percentagem da conversão de Solketal.

**Tabela 41** - Determinação das constantes de velocidade e coeficientes de correlação, através da linearização das leis cinéticas.

1ª ordem (r=k.C <sub>glicérol</sub> )			2ª ordem (r=k.C <sub>glicérol</sub> .C <sub>acetona</sub> )		
T (°C)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	T (°C)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
30	0,0119	0,9278	30	0,0013	0,7302
40	0,0173	0,9967	40	0,0004	0,9595
50	0,0285	0,8561	50	0,0018	0,7424

Pela análise dos valores apresentados na tabela 41, foi utilizada uma cinética de primeira ordem em relação à reação de produção de Solketal, dado que, foi a lei que apresentou melhores valores de correlação relativamente à cinética de segunda ordem. Seguidamente, calculou-se a energia de ativação aparente da reação através dos valores da constante de velocidade (k) anteriormente obtidos, utilizando-se a linearização da equação de Arrhenius (equação 8), chegando-se ao gráfico da figura 68.

$$k = k_0 \times e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

Onde,

k = constante de velocidade específica (min.<sup>-1</sup>)

k<sub>0</sub> = fator de frequência (min.<sup>-1</sup>)

E<sub>a</sub> = Energia de ativação (kcal/mol)

R= constante dos gases perfeitos (R= 1,996 cal/mol.K)

T = Temperatura (K)

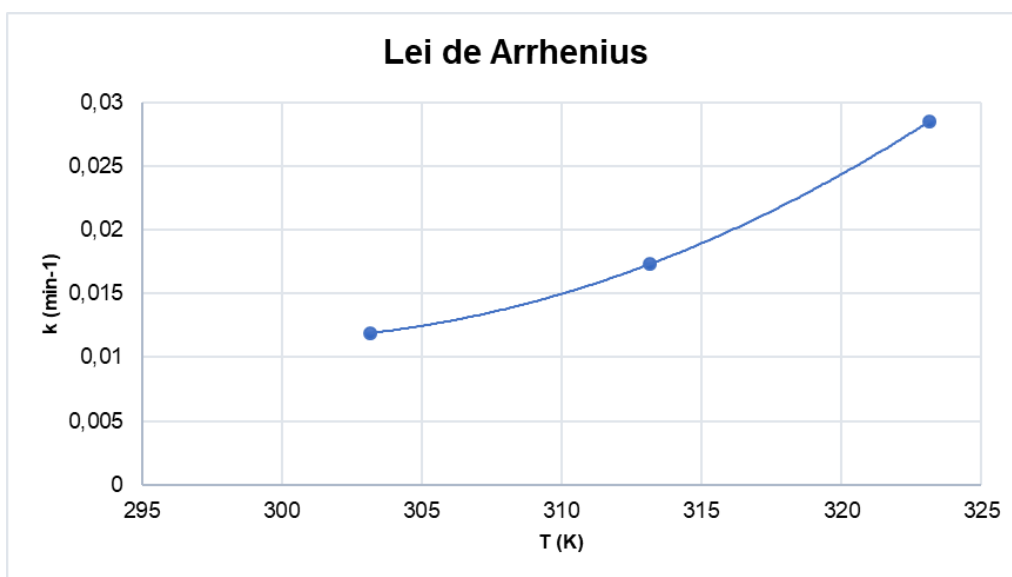


Figura 68 - Lei de Arrhenius obtida para esta reação.

Procedeu-se à linearização da lei de Arrhenius para a determinação da energia de ativação aparente da reação (figura 69).

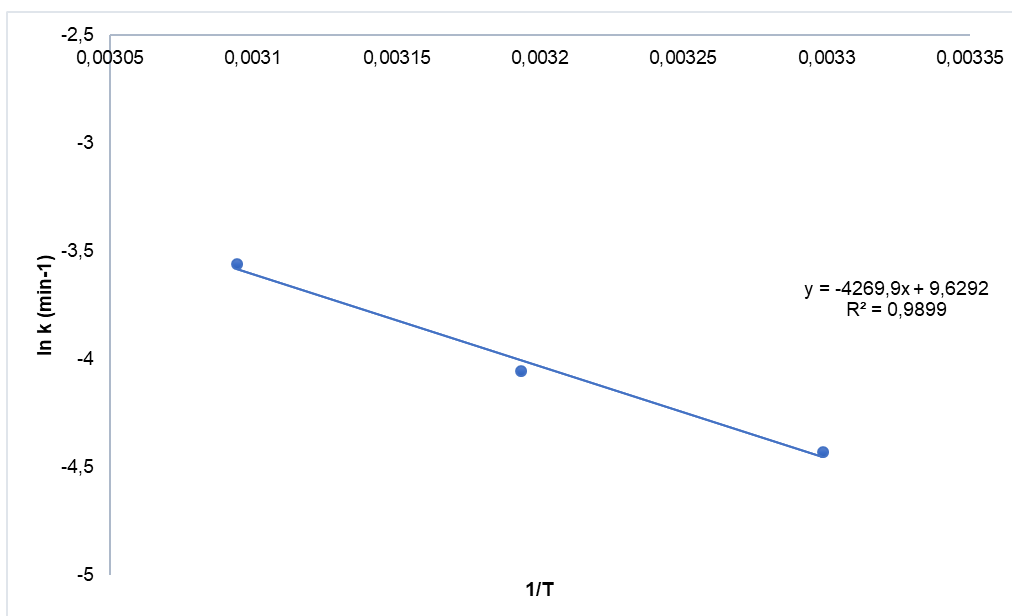


Figura 69 – Linearização da equação de Arrhenius, anteriormente apresentada.

Através da linearização da equação de Arrhenius, com um coeficiente de correlação de 0,9899, obtém-se com rigor, a energia de ativação aparente da reação, com o valor aproximado de 8,4 kcal/mol, valor este que é relativamente baixo.

## **6.7. Caracterização dos catalisadores utilizados**

Este subcapítulo refere-se à apresentação e discussão dos diferentes resultados experimentais obtidos pelas diversas técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores estudados, nomeadamente, por microscopia eletrónica de varrimento com difração de eletrões (SEM-EDS), espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), difração de Raios X (XRD) e, traçado de isotérmicas de adsorção.

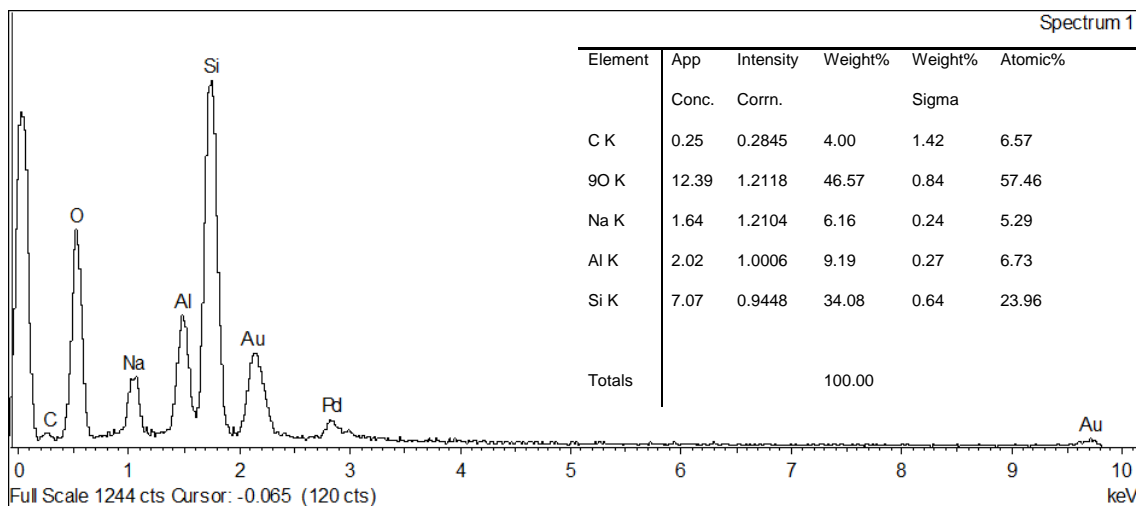
Assim sendo, serão apresentados os resultados obtidos nos testes catalíticos e comparados antes da ativação catalítica, após a calcinação e, depois da reação de cetalização, permitindo correlacionar as características físico-químicas com a atividade e estabilidade catalíticas e com a própria desativação.

### **6.7.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Difração de Eletrões**

Os diferentes catalisadores utilizados nos vários ensaios realizados foram caracterizados por esta técnica morfológica, sendo os mesmos analisados antes e após processo de acidificação e calcinação e ainda, após a reação na qual foram utilizados. Foram então, obtidas as imagens por SEM referentes aos vários pontos da superfície catalítica e, em simultâneo, a análise elementar por espectroscopia EDS, onde, nos espectros obtidos estão presentes os picos referentes aos elementos que constituem os catalisadores à superfície, para além dos picos referentes aos elementos ouro e paládio, resultantes da necessidade de prévia preparação das amostras com uma liga destes metais, de modo a torná-las condutoras.

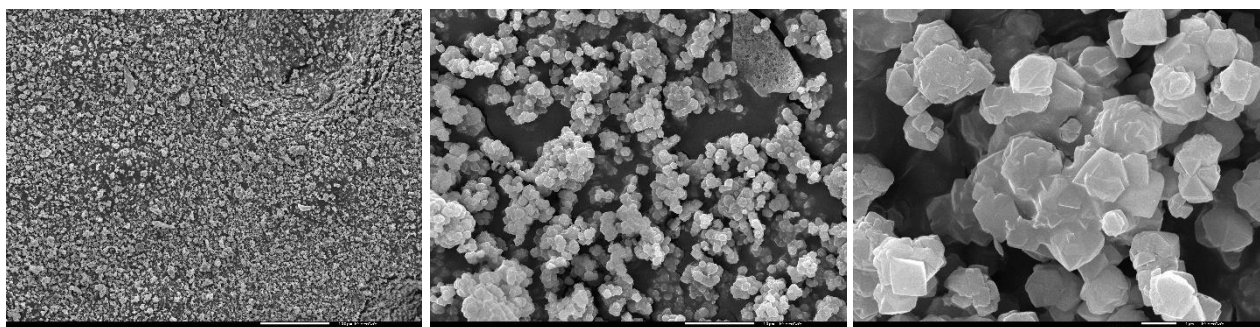
- **Zeólito HY**

A figura 70 é referente ao espetro EDS do Zeólito Y fresco, isto é, a uma amostra diretamente retirada da embalagem, sem qualquer acidificação nem calcinação.



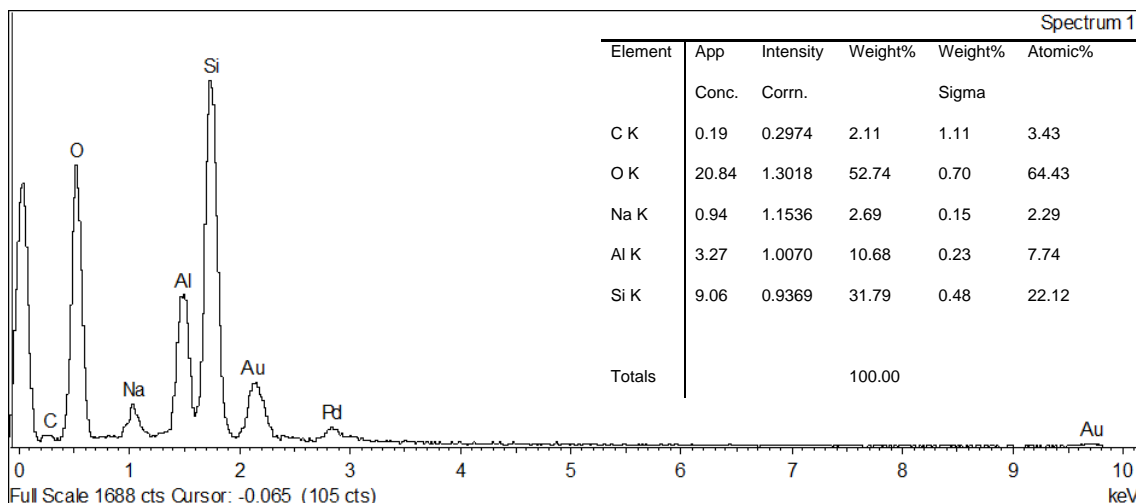
**Figura 70** - Espectro EDS do Zeólito Y, sem acidificação e calcinação.

A figura 71 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica do Zeólito Y, com ampliações diferentes, sem acidificação nem calcinação.



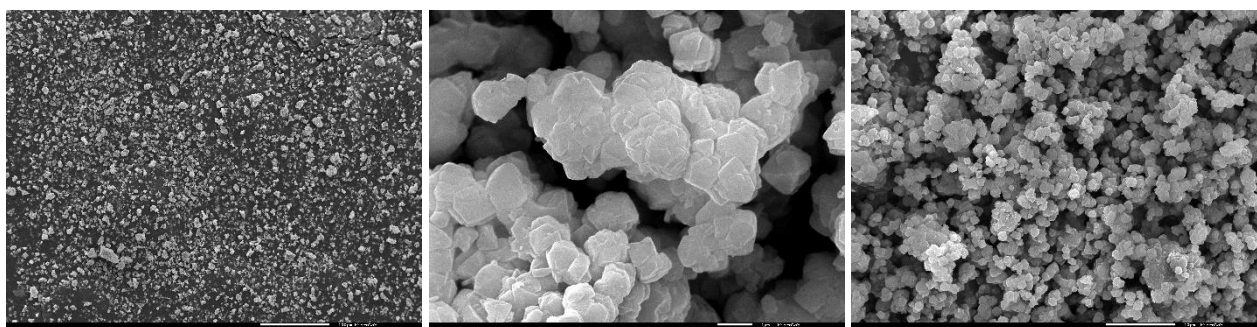
**Figura 71** – Imagens SEM do zeólito HY, sem acidificação e calcinação, com diferentes ampliações.

A figura 72 é referente ao espectro EDS do Zeólito Y após a acidificação e calcinação do mesmo.



**Figura 72** - Espectro EDS do zeólito HY, após acidificação e calcinação.

A figura 73 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica do Zeólito Y, com ampliações diferentes, após acidificação e calcinação do catalisador.



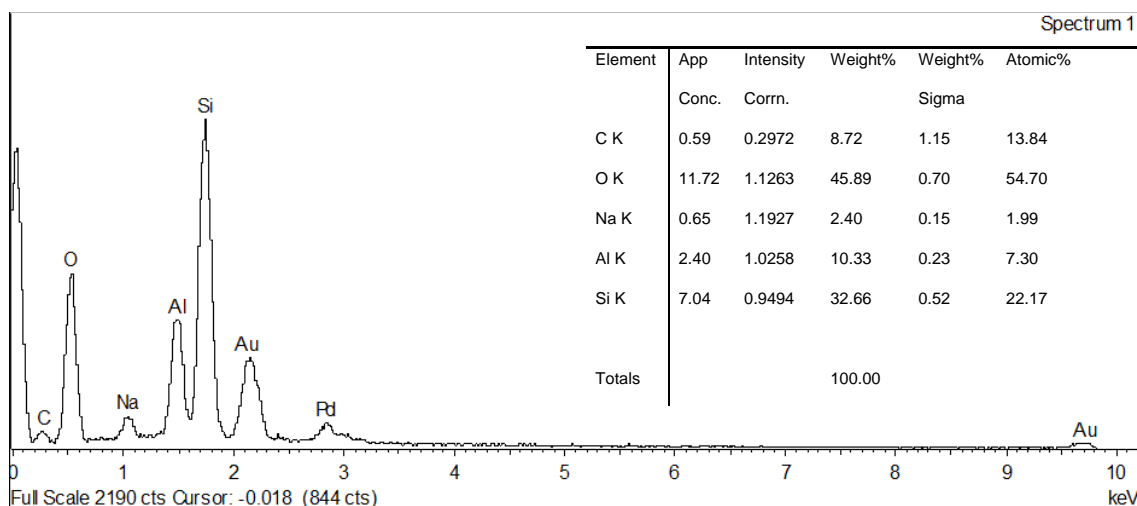
**Figura 73** - Imagens SEM do Zeólito Y, após acidificação e calcinação, com diferentes ampliações.

As imagens SEM anteriormente apresentadas, para a mesma amostra catalítica do Zeólito Y, não apresentam grandes alterações na morfologia superficial do catalisador, sendo a única alteração visível a que está apresentada nos espectros de EDS, onde é possível verificar uma diminuição da concentração de sódio, após a acidificação e, um ligeiro aumento do teor de oxigénio, como seria expectável. Nos dois espectros, os elementos metálicos mais relevantes, são o alumínio e a sílica, elementos característicos destes materiais.

O aumento da intensidade do pico do oxigénio de uma etapa para a outra é expectável dado que a etapa de acidificação é realizada com uma solução de nitrato de amónio, fonte de oxigénio e de iões amónio, de natureza ácida, ocorrendo também um

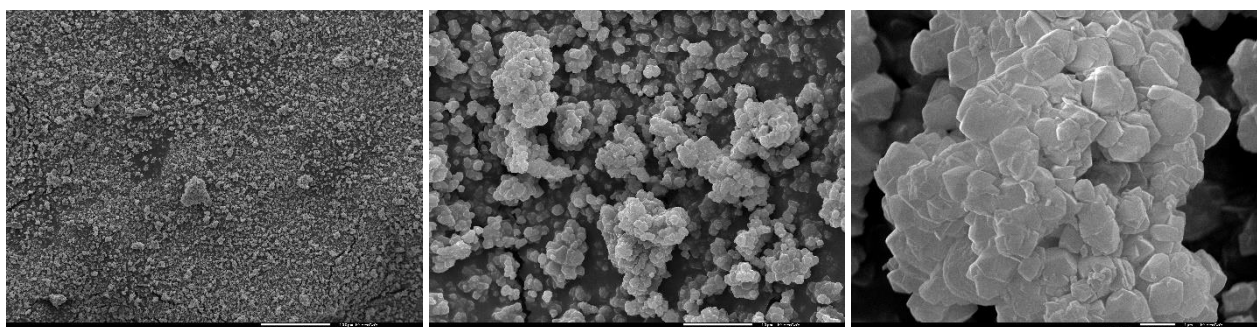
aumento da sua percentagem atômica. É possível verificar, também, ao analisar a percentagem atômica do alumínio que, esta aumenta após a acidificação e calcinação do catalisador, correspondendo a um aumento da quantidade de centros ácidos deste, o que seria igualmente de esperar, após o processo de ativação. Por fim, a percentagem de sílica praticamente mantém-se para contrabalançar o aumento do teor de alumínio.

A figura 74 é referente ao espectro EDS do Zeólito Y, após a reação de cetalização do glicerol.



**Figura 74** - Espectro EDS do Zeólito Y, após a reação de cetalização do glicerol.

A figura 75 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica do Zeólito Y, com ampliações diferentes, após a reação de cetalização do glicerol.



**Figura 75** - Imagens SEM do Zeólito Y, após a reação de cetalização, com diferentes ampliações.

Ao comparar as percentagens atômicas dos 3 elementos até agora analisados, é possível verificar que, as de sílica e alumínio praticamente se mantêm, assim como, as suas intensidades, as quais dependem das respetivas concentrações nas amostras

sólidas, o que pode indicar que os centros ácidos do catalisador não foram eliminados. Já o oxigénio sofreu uma ligeira diminuição, possivelmente pela ocorrência de lixiviação para a mistura reacional.

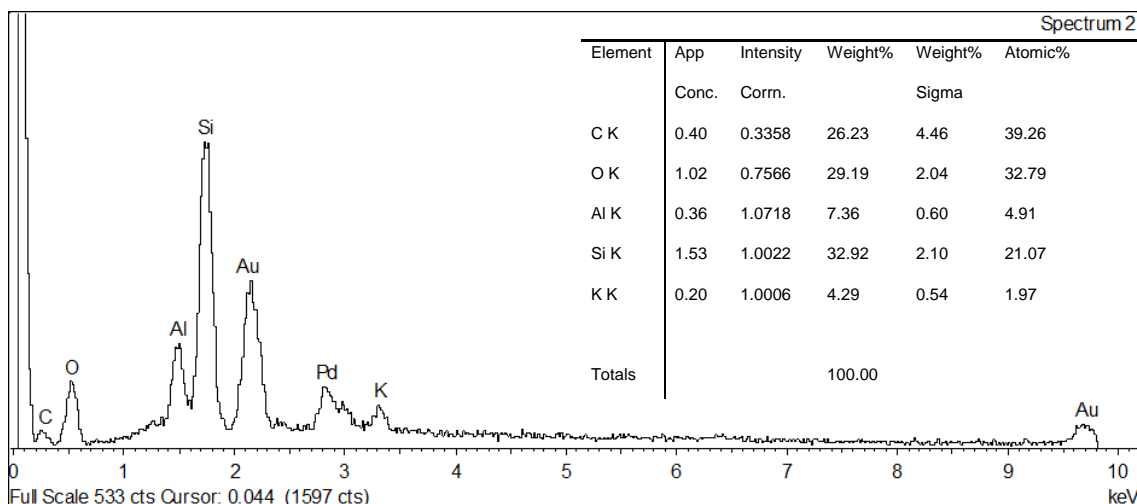
De modo a compreender de uma forma sucinta o que até agora foi concluído, na tabela 42 encontra-se uma média estimativa das diferentes percentagens atómicas dos elementos nas diferentes etapas que foram analisados.

**Tabela 42** - Tabela síntese das percentagens atómicas dos diferentes elementos nas diferentes etapas que foram analisadas, relativamente ao Zeólito Y.

Amostras Elementos	Fresca	Acidificada e Calcinada	Após a reação
Oxigénio	57,46	64,43	54,70
Alumínio	6,73	7,74	7,30
Silício	23,96	22,12	22,17

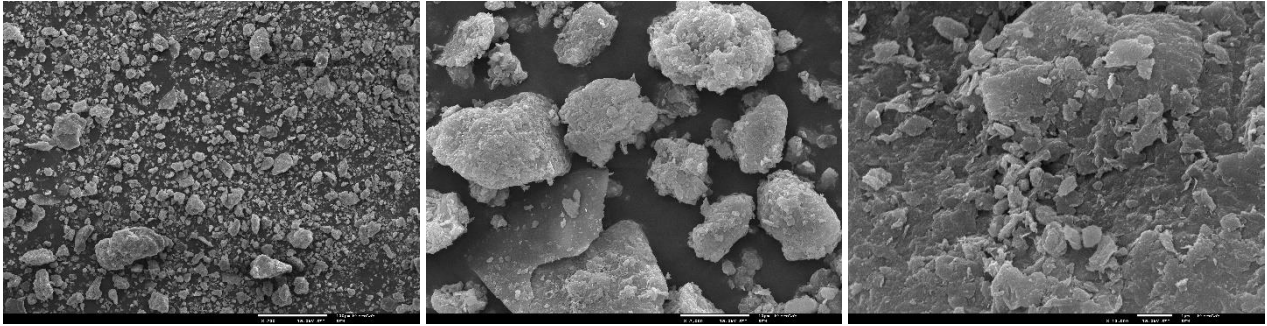
- **Montmorilonite K10**

A figura 76 é referente ao espectro EDS da montmorilonite K10 fresca, de uma amostra retirada da embalagem, sem qualquer acidificação nem calcinação. Para além deste ponto da superfície analisado, também foi analisado outro ponto, cujo seu espectro EDS se encontra no anexo A.



**Figura 76** - Espectro EDS da montmorilonite K10, sem acidificação e calcinação.

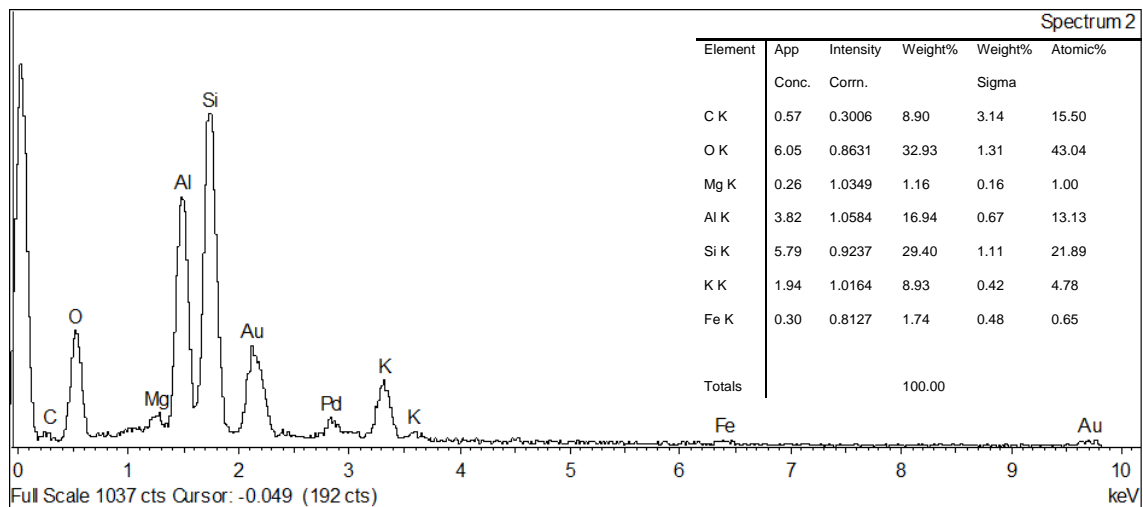
A figura 77 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica do catalisador fresco de montmorilonite K10.



**Figura 77** - Imagens SEM da MMK10, sem acidificação e calcinação, com diferentes ampliações.

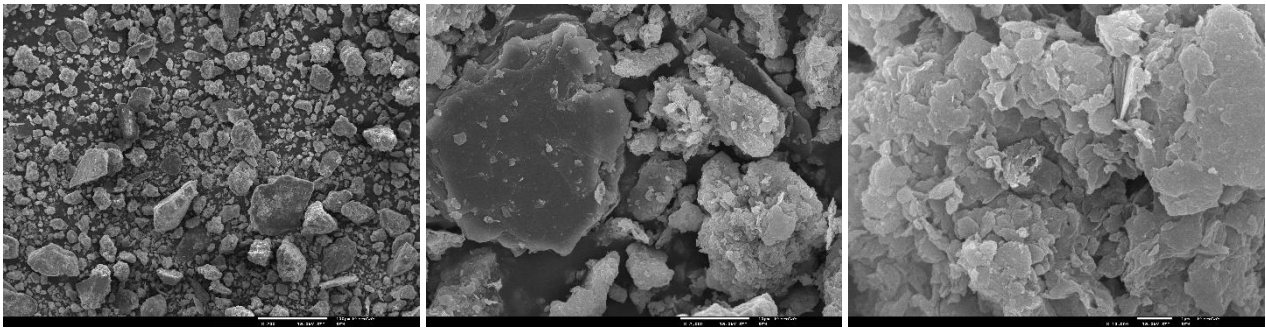
É de notar que nos dois pontos de análise EDS da amostra deste catalisador, as bandas dos elementos e as suas percentagens atômicas diferem, o que se relaciona com a própria morfologia do catalisador, não sendo completamente uniforme.

A figura 78 corresponde ao espectro EDS de uma amostra do catalisador montmorilonite K10, após a acidificação e calcinação da mesma. Para além deste ponto da superfície analisado, também foi analisado outro ponto, cujo espectro EDS se encontra no anexo A.



**Figura 78** - Espectro EDS da montmorilonite K10, após acidificação e calcinação.

A figura 79 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica do catalisador montmorilonite K10, com ampliações diferentes, após a acidificação e calcinação do catalisador.



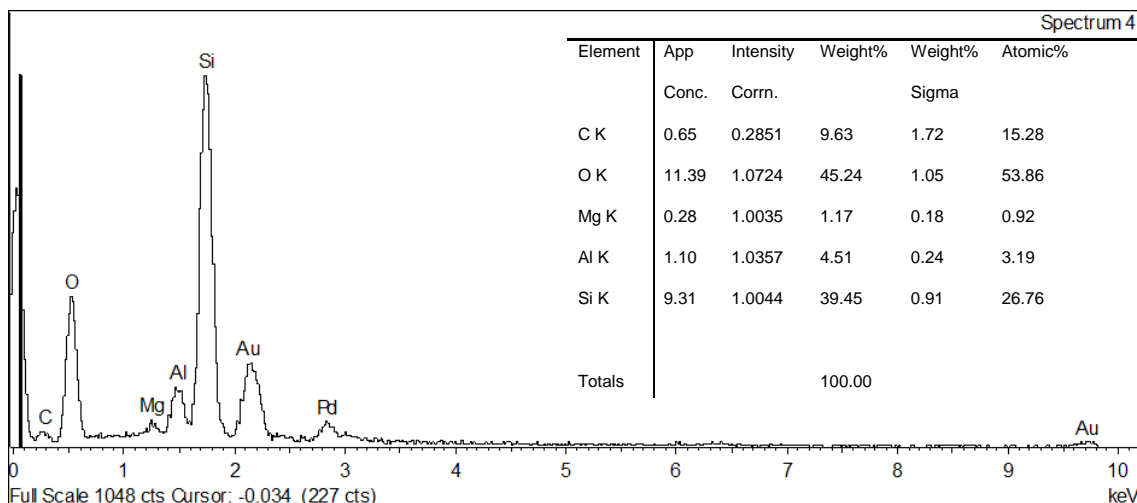
**Figura 79** - Imagens SEM da MMK10, após acidificação e calcinação, com diferentes ampliações.

Os dois espectros EDS encontram também diferenças a nível das intensidades dos elementos e das suas percentagens atómicas. Este facto é possivelmente explicado pela etapa de acidificação não ocorrer de uma forma uniforme por toda a superfície catalítica.

Efetuada uma comparação entre os gráficos dos espectros EDS antes e após a ativação e calcinação, nota-se que, a intensidade da banda correspondente ao alumínio aumenta, assim como as suas percentagem atómicas, o que seria de esperar, dado que, a etapa de acidificação pretende aumentar a quantidade de centros ácidos, para uma melhor atividade catalítica. A única fonte de centros ácidos não é só o alumínio, mas também o silício e, os cátions amónio permutados. Para o silício, a percentagem atómica mantém-se, aumentando ligeiramente a sua intensidade e, desta forma a sua concentração no sólido. O facto da sua percentagem atómica não apresentar diferenças significativas em relação às duas etapas pode ser devido à percentagem atómica de alumínio aumentar e desta forma, esta mantém-se de forma a contrabalançar as percentagens atómicas.

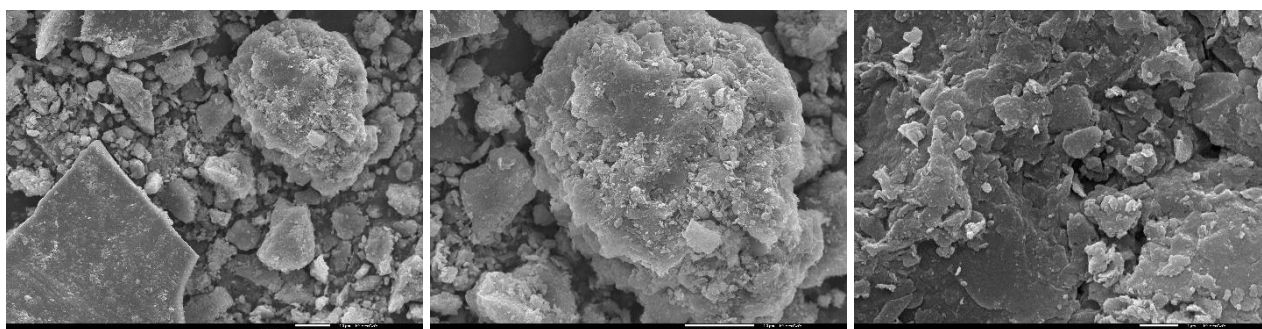
O aumento da percentagem atómica de oxigénio e a sua intensidade deve-se ao facto, de como anteriormente explicado, à etapa de acidificação, fonte de oxigénio, bem como da própria calcinação, que se traduz essencialmente num rearranjo molecular, com a libertação das espécies OH/H<sub>2</sub>O intralamelares existentes nestas argilas naturais.

A figura 80 é referente ao espectro EDS do catalisador MMK10, após a reação de cetalização do glicerol. Para além deste ponto da superfície analisado, também foram analisados outros pontos, que se encontram no anexo A.



**Figura 80** - Espectro EDS da MMK10, após a reação de cetalização do glicerol.

A figura 81 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica da MMK10, com ampliações diferentes, após a reação de cetalização do glicerol.



**Figura 81**- Imagens SEM da MMK10, após a reação de cetalização, com diferentes ampliações.

Da análise dos espectros EDS antes e após a reação de cetalização do glicerol é possível compreender que, ocorreu uma diminuição da percentagem atômica e da intensidade do alumínio, pelo consumo/lixiviação destes centros ácidos durante a reação.

Quanto ao oxigénio a sua percentagem atômica manteve-se de uma etapa para a outra, enquanto que, a de silício aumenta, balançando desta forma a diminuição da percentagem atômica de alumínio.

De modo a compreender de uma forma sucinta o que até agora foi concluído, na tabela 43 encontra-se uma média estimativa das diferentes percentagens atômicas dos elementos nas diferentes etapas que foram analisadas.

**Tabela 43** - Tabela síntese das percentagens atómicas dos diferentes elementos nas diferentes etapas que foram analisadas, relativamente à montmorilonite K10.

<b>Amostras Elementos</b>	<b>Fresca</b>	<b>Acidificada e Calcinada</b>	<b>Após a reação</b>
<b>Oxigénio</b>	42,49	49,55	51,43
<b>Alumínio</b>	3,59	8,50	2,19
<b>Silício</b>	21,63	21,19	37,41

Note-se que os valores acima apresentados se encontram em percentagem, sendo uma média das percentagens atómicas dos elementos nas diferentes etapas e também, em diversos pontos da superfície analisados. Existe, em alguns casos, alguma diferença entre os valores das mesmas etapas, devido à própria morfologia do catalisador, não ser uniforme, à etapa de acidificação que não distribui os centros ácidos de forma uniforme e homogénea por toda a superfície do material, dado que, é posta uma solução de nitrato de amónio em contacto com o catalisador por agitação magnética, e também, à própria reação, não se ter dado em todo o catalisador igualmente de forma uniforme.

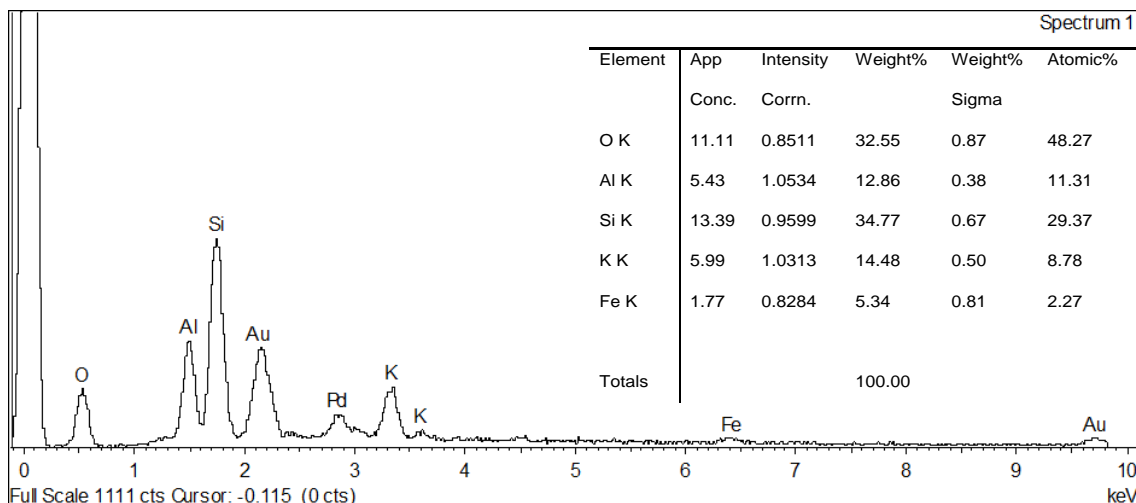
Assim, primeiramente analisando o oxigénio, é possível verificar um aumento da sua percentagem atómica da amostra fresca para a amostra acidificada e calcinada, como anteriormente explicado. Após a reação essa percentagem é praticamente a mesma, podendo ser devido às fontes de oxigénio provenientes dos reagentes e dos produtos, não sendo descartada a possibilidade de lixiviação.

Quanto ao alumínio, nota-se um aumento da sua percentagem atómica para a etapa de acidificação e calcinação, aumento esse já anteriormente explicado, e uma diminuição da mesma após a reação, explicado anteriormente pelo “consumo” de centros ácidos durante a reação.

Finalmente, o silício nas primeiras duas etapas mantém a sua percentagem e na etapa final aumenta, possivelmente explicada pelo contrabalanço relativo às diferenças em alumínio durante essas etapas.

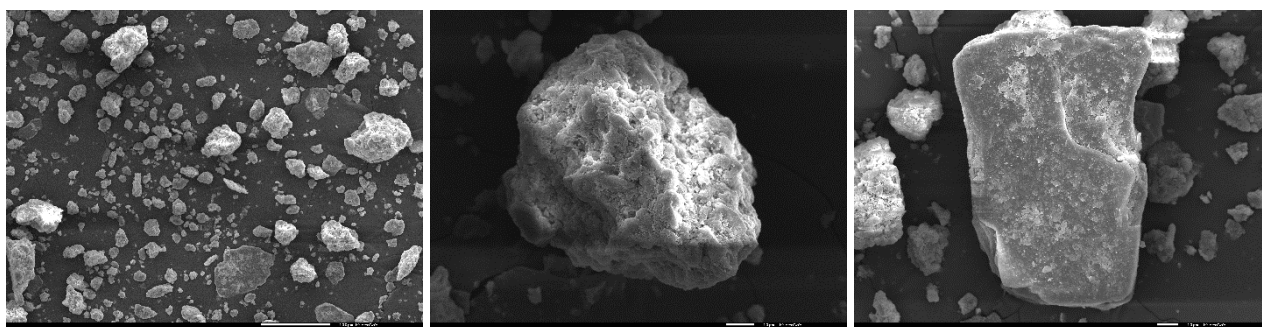
- **Montmorilonite K30**

A figura 82 é referente ao espectro EDS da montmorilonite K30, isto é, a uma amostra diretamente retirada da embalagem, sem qualquer acidificação nem calcinação.



**Figura 82** - Espectro EDS da montmorilonite K30, sem acidificação e calcinação.

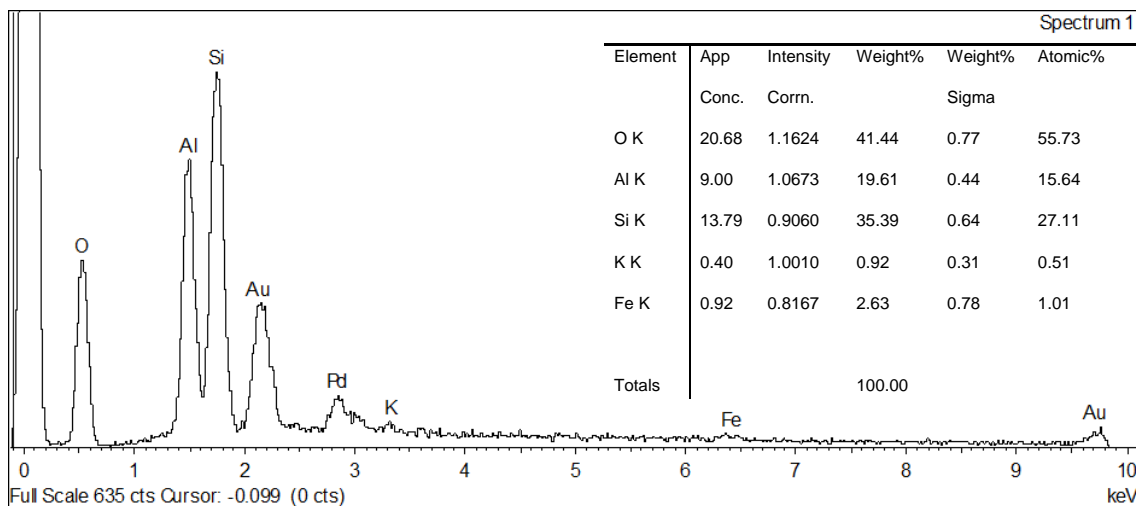
A figura 83 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica da MMK30, com ampliações diferentes, sem acidificação nem calcinação.



**Figura 83** - Imagens SEM da MMK30, sem acidificação e calcinação, com diferentes ampliações.

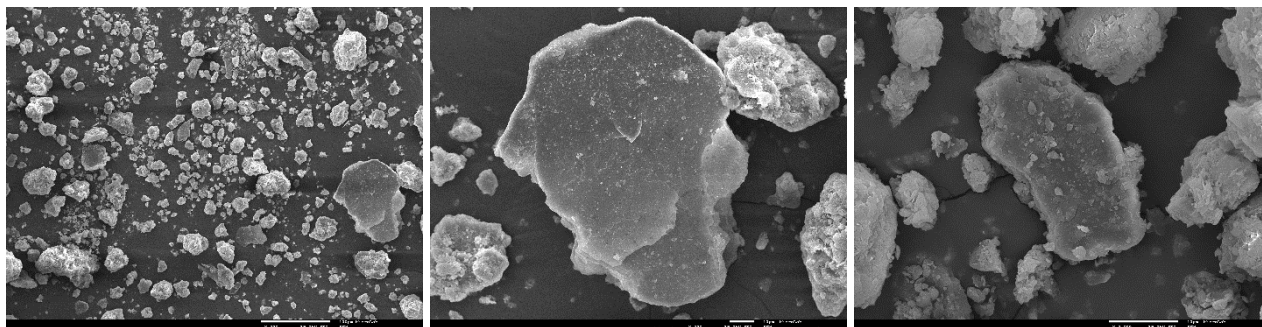
Para além deste ponto da superfície analisado, também foram analisados outros pontos, que se encontram no anexo A. É de notar, que nos dois pontos da amostra do catalisador, as bandas dos elementos e as suas percentagens atômicas diferem o que se relaciona com a própria morfologia do catalisador, não sendo completamente uniforme.

A figura 84 corresponde ao espectro EDS de uma amostra do catalisador montmorilonite K30, após a acidificação e calcinação da mesma. Para além deste ponto da superfície analisado, também foram analisados outros pontos, cujos seus espectros EDS se encontram no anexo A.



**Figura 84** - Espectro EDS da montmorilonite K30, após acidificação e calcinação.

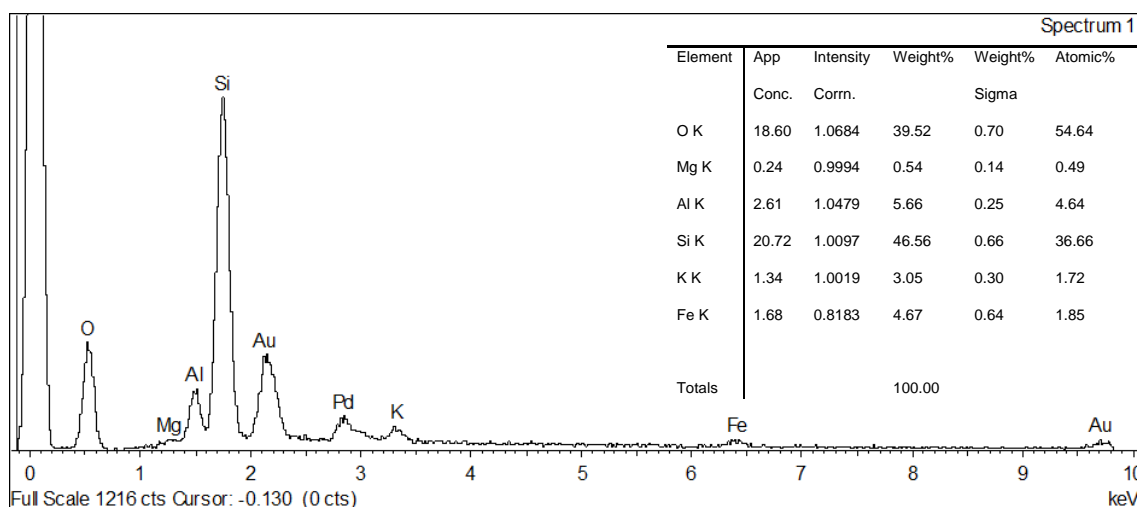
A figura 85 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica da MMK30, com ampliações diferentes, após acidificação e calcinação.



**Figura 85**- Imagens SEM da MMK30, após acidificação e calcinação, com diferentes ampliações.

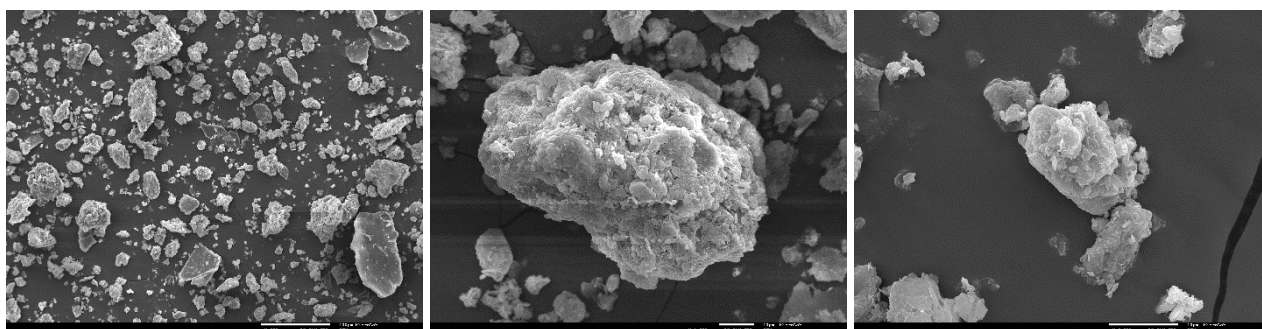
Como até agora registado para todos os catalisadores, a percentagem atómica de alumínio aumenta, assim como, a sua intensidade também aumenta de uma etapa para a outra, como seria expectável de ocorrer. Desta forma, quanto ao silício observa-se uma ligeira diminuição da sua percentagem atómica e, analisando a intensidade das bandas destes espectros e dos que estão em anexo, estas mantêm-se praticamente semelhantes, servindo quase como uma compensação ao aumento da percentagem atómica do alumínio. Relativamente ao oxigénio, observa-se um ligeiro aumento da percentagem atómica do mesmo, expectável pelo facto da etapa de acidificação ser igualmente uma fonte de oxigénio.

A figura 86 é referente ao espectro EDS do catalisador MMK30, após a reação de cetalização do glicerol. Também foram analisados outros pontos, que se encontram no anexo A.



**Figura 86** - Espectro EDS da montmorilonite K30, após a reação de cetalização do glicerol.

A figura 87 é referente às várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica da MMK30, com ampliações diferentes, após a reação de cetalização do glicerol.



**Figura 87** - Imagens SEM da MMK10, após a reação de cetalização, com diferentes ampliações.

Nos diversos pontos da amostra do catalisador, as bandas dos elementos e as suas percentagens atômicas diferem, o que se relaciona com a heterogeneidade da própria reação nos vários pontos do catalisador.

O elemento que se destaca mais é o alumínio pela sua diminuição de intensidade e percentagem atômica, devido ao “consumo” de centros ácidos na superfície catalítica. Sabendo que, a fonte de centros ácidos não é apenas o alumínio, mas também, o silício,

seria expectável este diminuir também, o que pode ter ocorrido, porém, a sua percentagem atómica aumentou de forma a compensar a diminuição do alumínio.

Quanto ao oxigénio, a sua intensidade diminuiu mantendo-se a sua percentagem atómica, podendo ter ocorrido, ou não, a lixiviação juntamente com os produtos da reação, para o meio líquido reacional.

De modo a compreender de uma forma sucinta o que até agora foi concluído, tem-se a seguinte tabela 44.

**Tabela 44** - Tabela síntese das percentagens atómicas dos diferentes elementos nas diferentes etapas que foram analisadas, relativamente à montmorilonite K30.

<b>Amostras Elementos</b>	<b>Fresca</b>	<b>Acidificada e Calcinada</b>	<b>Após a reação</b>
<b>Oxigénio</b>	54,96	50,86	56,80
<b>Alumínio</b>	7,82	13,00	4,28
<b>Silício</b>	30,20	27,43	35,57

Note-se que os valores acima apresentados se encontram em percentagem, sendo uma média das percentagens atómicas dos elementos nas diferentes etapas e também, em diversos pontos da superfície analisados. Existe, em alguns casos, alguma diferença entre os valores das mesmas etapas, devido à própria morfologia do catalisador, não ser uniforme, à etapa de acidificação que não distribui de forma homogénea por toda a superfície do sólido, os centros ativos e, também, à própria reação, não se ter dado em todo o catalisador de uma forma igualmente uniforme.

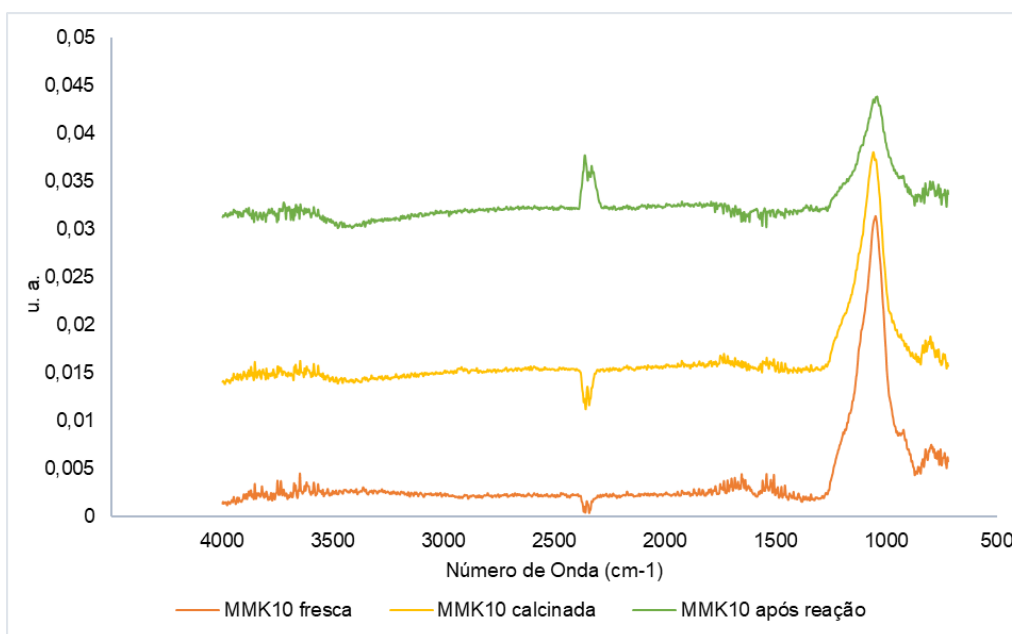
### **6.7.2. Espectroscopia de Infravermelho médio com Transformada de Fourier**

De modo a compreender melhor o comportamento dos diversos catalisadores utilizados neste trabalho, realizou-se uma análise através da espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier. Através desta técnica identificaram-se os vários componentes das amostras, principalmente, a identificação dos diversos grupos funcionais presentes.

Foram realizadas análises às montmorilonite K10 e K30, não sendo feita uma análise ao Zeólito Y já que este não se mostrou adequado para a reação estudada neste trabalho de investigação.

- **Montmorilonite K10**

Para a montmorilonite K10 traçaram-se os espectros IV (FTIR-ATR) para 3 amostras diferentes deste catalisador. Uma primeira amostra correspondente à montmorilonite antes da calcinação, isto é, fresca, uma segunda amostra após a acidificação e calcinação e, uma terceira amostra deste catalisador após a reação de cetalização do glicerol. A figura 88 apresenta os espectros IV traçados dessas mesmas 3 amostras.



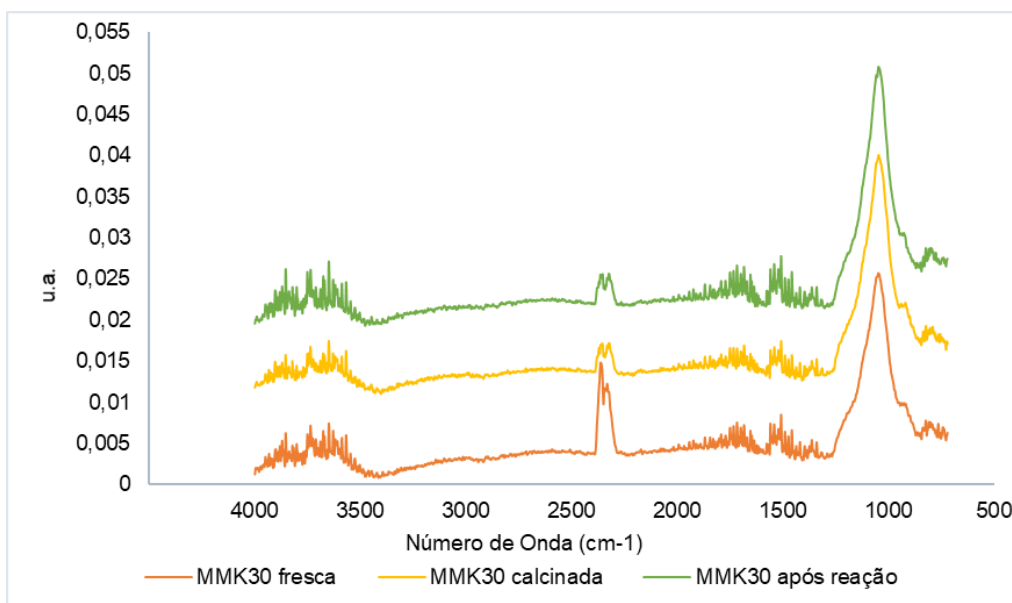
**Figura 88** – Espectros IV da montmorilonite K10 fresca, calcinada e após a reação de cetalização.

A principal banda de absorção identificada nos 3 espectros IV apresentados na figura 88 é referente à banda da ligação Si-O entre os 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondente aos óxidos de silício (Madejova, 2003). Observa-se uma diminuição bastante acentuada da intensidade desta banda na montmorilonite K10 calcinada para a montmorilonite K10 após a reação, o que era esperado, dado que ocorre um “consumo” dos centros ácidos durante a reação. Entre a amostra de catalisador não calcinada e a amostra de catalisador calcinada, não se observam grandes diferenças na intensidade dessa banda de absorção.

Aos 3550  $\text{cm}^{-1}$  existe alguma intensidade provavelmente da banda do grupo funcional -OH. Para além da estrutura da montmorilonite apresentar grupos -OH, tanto os reagentes como os produtos da reação, também apresentam esta mesma banda, podendo ter ocorrido igualmente alguma adsorção de humidade por parte do catalisador.

- **Montmorilonite K30**

Para a montmorilonite K30, também, se traçaram espectros IV para 3 amostras diferentes deste catalisador, nas mesmas condições anteriormente descritas para a MMK10. A figura 89 apresenta o espectro IV (FTIR-ATR) traçado das 3 amostras mencionadas anteriormente.



**Figura 89** – Espectros IV da montmorilonite K30 fresca, calcinada e após a reação de cetalização.

Os espectros IV apresentados na figura 89 são espectros muito idênticos aos espectros IV apresentados na figura 88, referentes à montmorilonite K10. Nestes se identifica igualmente a banda de absorção referente à ligação Si-O entre os 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  característica das montmorilonites. Porém, não se verifica uma diminuição da banda entre a amostra calcinada e a amostra após a reação. A banda possivelmente referente ao grupo funcional -OH aos 3550  $\text{cm}^{-1}$  já é mais intensa.

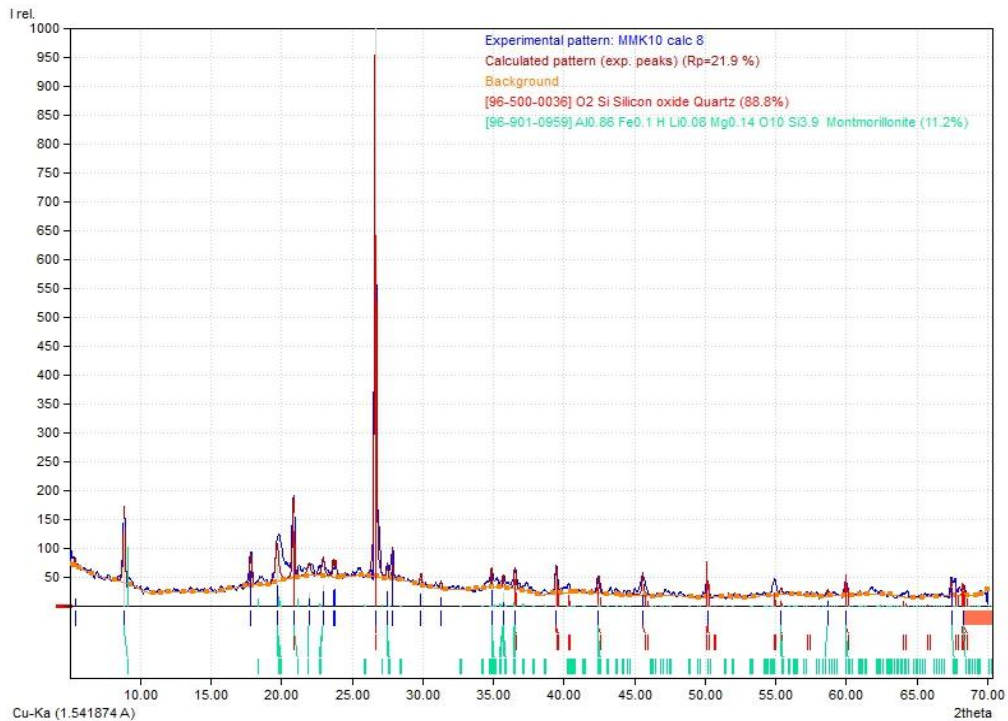
### 6.7.3. Difração de Raios X

Com o objetivo de estudar a influência da cristalinidade, os catalisadores preparados foram caracterizados por Difração de Raios X. Usou-se esta técnica também, para identificar alterações cristalográficas das amostras após o tratamento de acidificação e calcinação, e ainda, após a reação de cetalização do glicerol.

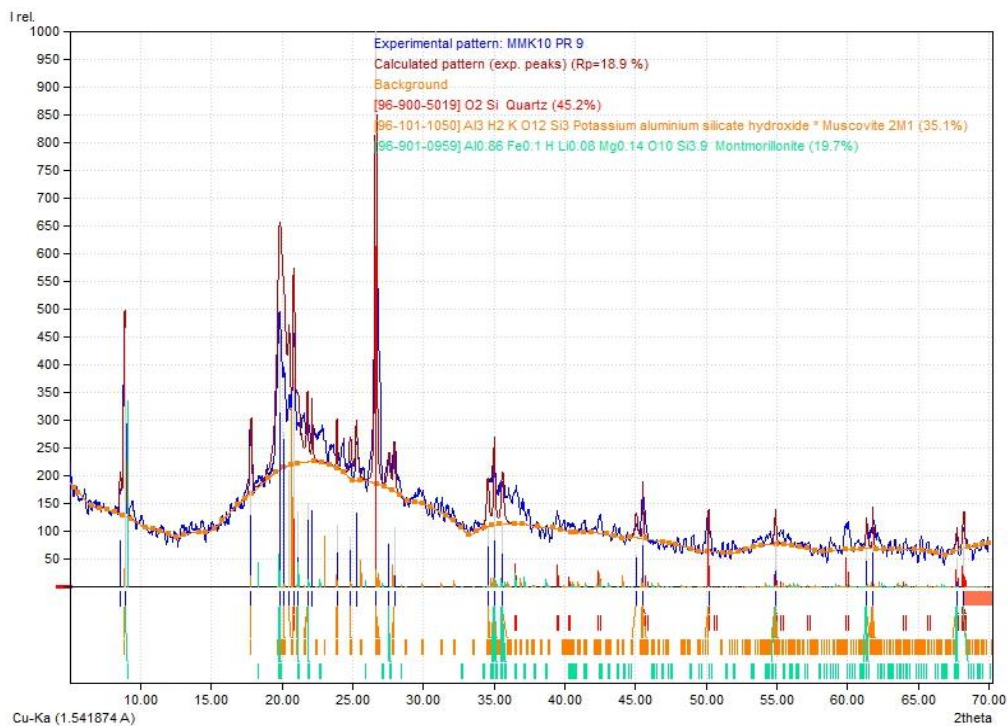
Assim, foram analisadas por Difração de Raios X, as montmorilonites K10 e K30. A montmorilonite K10 foi analisada após o tratamento de acidificação e calcinação e após a reação, enquanto que, a montmorilonite K30 foi analisada fresca, após o tratamento, e ainda, após a reação estudada.

- **Montmorilonite K10**

As figuras 90 e 91 apresentam os difratogramas das amostras da montmorilonite K10 calcinada a 500 °C e após a reação de cetalização do glicerol.



**Figura 90** - Difratograma de XRD referente à montmorilonite K10 calcinada a 500 °C.



**Figura 91** - Difratograma de XRD referente à montmorilonite K10 após a reação de cetalização do glicerol.

Pelo difratograma apresentado na figura 90, verifica-se que, o quartzo em forma de dióxido de silício é a principal fase cristalina presente nesta amostra. No entanto, na amostra da montmorilonite K10 após a reação (figura 91) é possível identificar as linhas de difração de uma nova fase correspondente à moscovite ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) que possivelmente se forma devido à interação química entre a estrutura da montmorilonite com algumas espécies reacionais com grupos -OH, sendo uma indicação que, parte da estrutura catalítica do material se transformou neste composto, contribuindo provavelmente, para a atividade catalítica deste sólido e, igualmente, para a sua estabilidade.

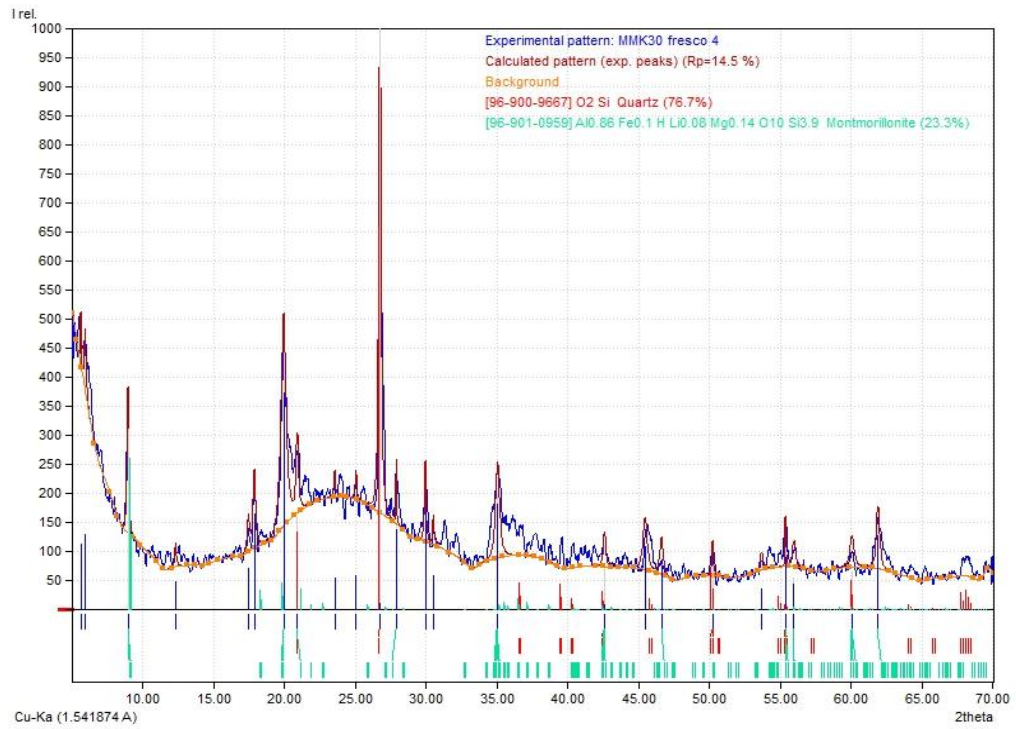
Nestas duas amostras é possível identificar ainda a fase correspondente à montmorilonite que sofreu também alguma alteração da MMK10 calcinada para a MMK10 após a reação possivelmente devido à própria reação em si, bem como, durante a própria calcinação, com a libertação das espécies OH e  $\text{H}_2\text{O}$  existentes nas camadas intralamelares da estrutura inicial da própria montmorilonite, em vapor de água, devido à elevada temperatura existente no tratamento térmico.

Ainda na figura 91 é possível de visualizar a baixa cristalinidade da amostra após a reação, ao contrário da amostra calcinada na figura 90, devido provavelmente à reação de cetalização em si, tendo ocorrido a adsorção de moléculas de água que provocaram a desativação progressiva do catalisador. Associado a este facto, na estrutura da amostra após a reação química, deteta-se a moscovite.

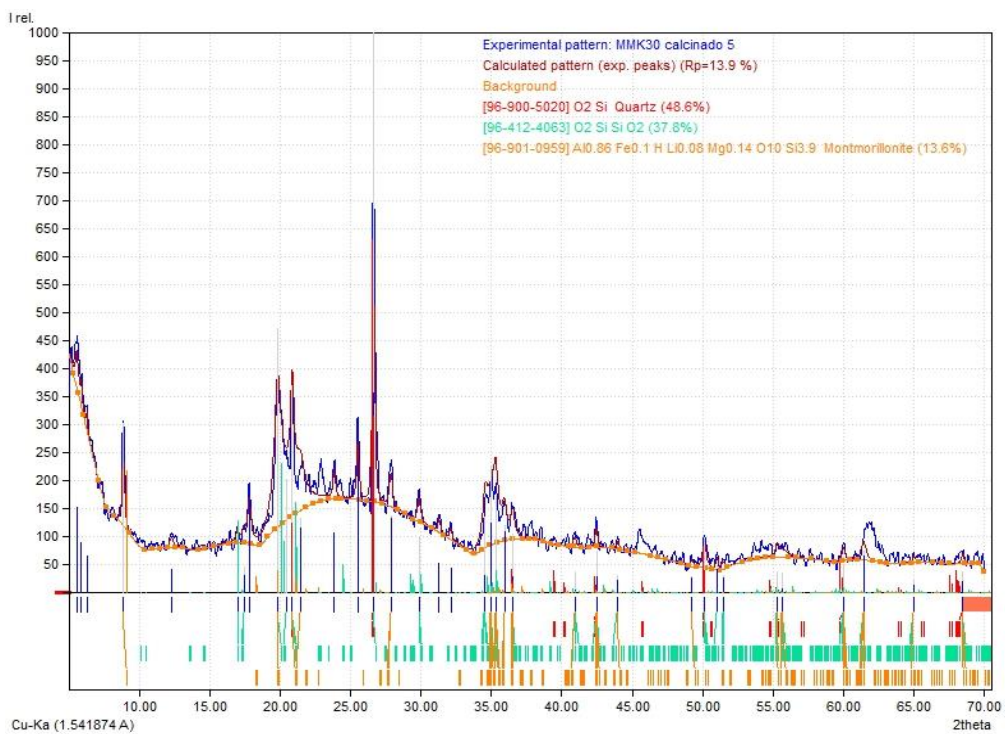
- **Montmorilonite K30**

As figuras 92, 93 e 94 apresentam os difratogramas das amostras da montmorilonite K30 fresca, calcinada a 500 °C e após a reação de cetalização do glicerol.

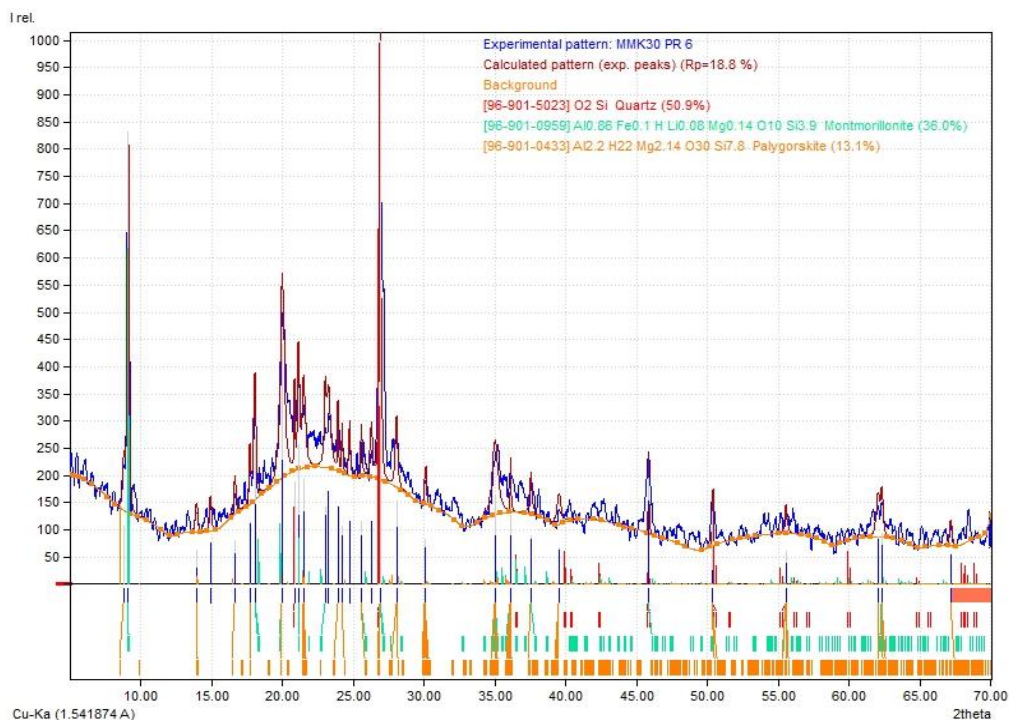
A figura 92 permite identificar igualmente o quartzo em forma de dióxido de silício como sendo a principal fase cristalina presente na amostra não calcinada, no entanto, na amostra calcinada (figura 93) é possível identificar que essa fase apresenta uma menor percentagem, existindo novas linhas de difração correspondentes a outra forma de dióxido de silício. É de notar, que nesta fase ocorreu uma permuta iónica dos catiões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  por iões amónio, portadores de acidez, aumentando o número de centros ativos ácidos. Com a temperatura de calcinação empregue (500 °C), os grupos hidróxido e as moléculas de água presentes na estrutura intramelar transformaram-se em vapor de água, promovendo um rearranjo da molécula na forma de  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 92** - Difratoograma de XRD referente à montmorilonite K30 fresca, antes da calcinação.



**Figura 93** - Difratoograma de XRD referente à montmorilonite K30 calcinada a 500 °C



**Figura 94** - Difratoograma de XRD referente à montmorilonite K30 após a reação de cetalização do glicerol.

Nas duas amostras é possível identificar ainda a fase correspondente à própria montmorilonite que sofreu também alguma alteração da sua estrutura antes da calcinação, para a amostra após a calcinação, ocorrendo uma diminuição da percentagem da mesma, exatamente associada ao rearranjo da molécula já mencionado.

Relativamente aos difratogramas da amostra da montmorilonite K30 na figura 94 após a reação, é possível identificar que, a fase principal continua a ser o dióxido de silício na forma de quartzo. Também, se identificam novas linhas de difração correspondentes a uma nova fase correspondente à palygorskite ((Mg,Al)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)·4(H<sub>2</sub>O)), um silicato de alumínio e magnésio e ainda, uma maior percentagem relativamente à montmorilonite. Com isto é possível afirmar que, muito provavelmente, o que ocorreu foi um rearranjo do espaço intralamelar, tendo sido repostos alguma montmorilonite inicial e ainda, algum dióxido de silício detetado na amostra calcinada (figura 93) e não detetado nesta amostra (figura 94), a qual provavelmente foi transformada na palygorskite.

Realizando uma comparação entre a montmorilonite K10 calcinada e a montmorilonite K30 calcinada é possível verificar que, a primeira apresenta uma maior cristalinidade e conseqüentemente uma maior atividade se for tida em linha de conta

que, as fases cristalinas costuma ser as principais fases ativas de muitos catalisadores sólidos, promovendo igualmente, uma maior estabilidade catalítica ao material. De facto, a montmorilonite K10 apresentou ao longo deste trabalho experimental, maior atividade e estabilidade catalíticas. A perda progressiva de cristalinidade indica igualmente, uma diminuição progressiva da atividade destes materiais.

#### **6.7.4. Isotérmicas de adsorção BET**

Para completar a caracterização dos catalisadores estudados, determinaram-se as áreas específicas dos mesmos, através do traçado de isotérmicas de adsorção, realizando, desta forma, uma caracterização textural dos catalisadores utilizados na reação de cetalização do glicerol para a produção do Solketal.

Foram determinadas as áreas específicas das montmorilonites K10 e K30 frescas, isto é, retiradas diretamente das embalagens e, após os processos de acidificação e calcinação. Optou-se por não colocar nesta tese, as isotérmicas de adsorção do Zeólito Y, já que este não se mostrou muito ativo para a reação estudada neste trabalho de investigação, embora se tenha quantificado a área específica deste material, antes e após ativação e calcinação, que correspondeu a valores, respetivamente, de 820 e 720 m<sup>2</sup>/g, muito próximo dos valores documentados na literatura, para este mesmo material.

- **Montmorilonite K10**

As figuras 95 e 96 apresentam as isotérmicas de adsorção da montmorilonite K10 fresca e da montmorilonite K10 após o tratamento especificado, mostrando a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a pressão imposta. Através de uma linearização do modelo BET foi determinada a área específica do catalisador antes e após o seu tratamento, apresentadas nas respetivas figuras.

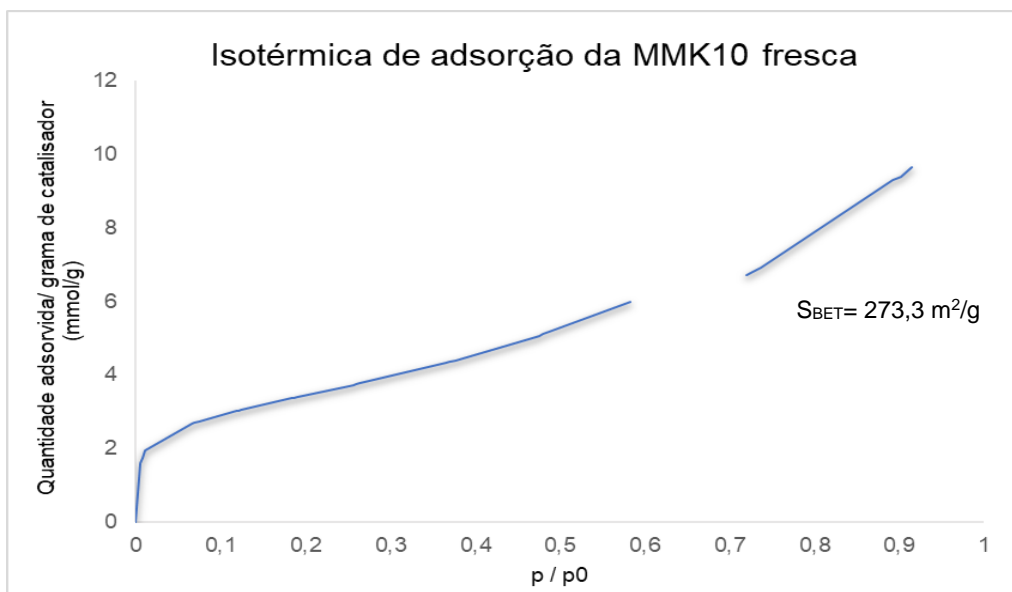


Figura 95 - Isotérmica de adsorção traçada para a montmorilonite K10 fresca e respetiva área específica.

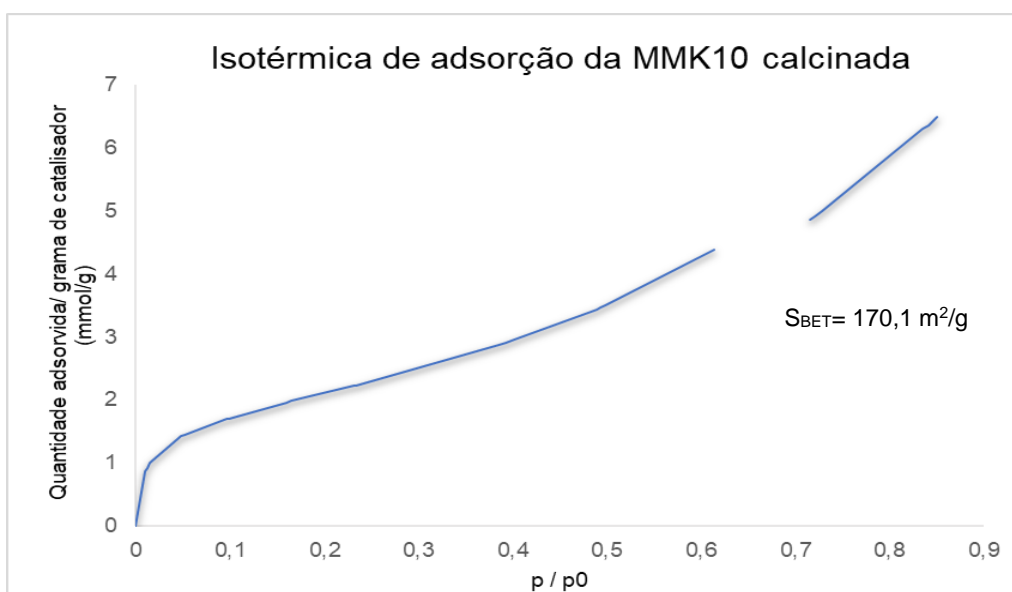
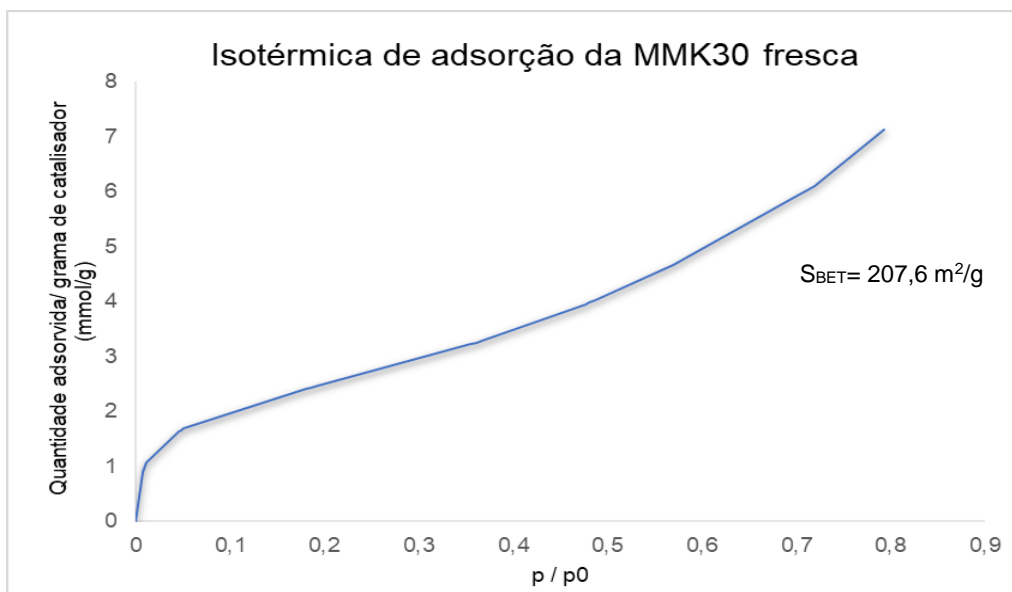


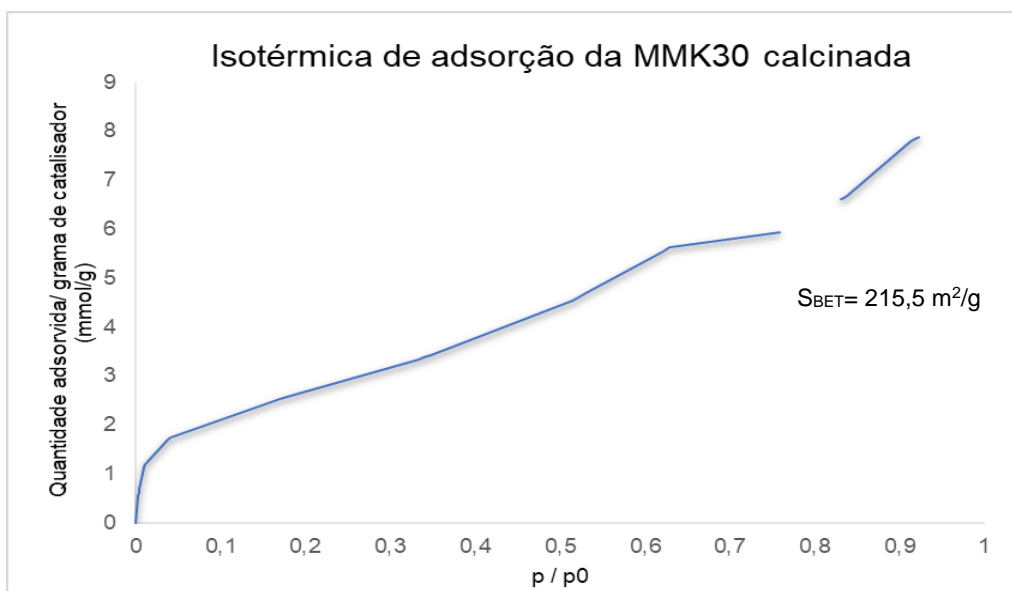
Figura 96 - Isotérmica de adsorção traçada para a montmorilonite K10 calcinada e respetiva área específica.

- **Montmorilonite K30**

As figuras 97 e 98 apresentam as isotérmicas de adsorção da montmorilonite K30 fresca e após o tratamento especificado, mostrando a quantidade adsorvida por grama de catalisador e, a respetiva pressão relativa, tendo sido determinadas igualmente as áreas específicas do catalisador, apresentadas nas respetivas figuras.



**Figura 97** - Isotérmica de adsorção traçada para a montmorilonite K30 fresca e respectiva área específica.



**Figura 98**- Isotérmica de adsorção traçada para a montmorilonite K30 calcinada e respectiva área específica.

Analisando as isotérmicas de adsorção das duas montmorilonites verifica-se que, no geral, as curvas obtidas são praticamente idênticas em ambas as amostras catalíticas, antes e após a etapa de tratamento, apresentando-se como isotérmicas do tipo II, típicas de adsorção em multicamada, características de sólidos macroporosos ou, de sólidos não porosos (Râmoa Ribeiro *et al.*, 2007).

Ainda assim, através de uma análise das figuras 95 a 98, observa-se, para valores elevados de  $P/P_0$ , um aumento do volume de azoto adsorvido, a que corresponde a

formação de uma nova camada de adsorção, típica em adsorções multicamada, característica do tipo de adsorção física, causada por Forças de Van der Waals.

Desta forma, tratando-se de adsorção em multicamada, é possível aplicar com rigor o modelo de BET para a determinação da área específica do catalisador (área por unidade de massa), a qual corresponde ao somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos de catalisador.

Na tabela 45 encontram-se as áreas específicas dos dois catalisadores antes e após o tratamento de ativação.

**Tabela 45** – Áreas específicas dos diferentes catalisadores nas diferentes etapas.

<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Catalisador Fresco</b>	<b>Catalisador Calcinado</b>
<b>MMK10</b>	273,3	170,1
<b>MMK30</b>	207,6	215,5

Apesar das curvas dadas assemelharem-se com isotérmicas do tipo II, atendendo aos valores bastante elevados de área específica obtidos afirma-se que estes têm uma componente bastante forte de mesoporosidade.

Nanda *et al.* (2014) determinaram valores da área específica da montmorilonite K10 de 264 m<sup>2</sup>/g, onde esta foi apenas seca a 120 °C por 3 horas (Nanda *et al.*, 2014a). É um valor bastante próximo do valor encontrado para a montmorilonite K10 fresca. Após a calcinação, a cerca de 500 °C, a área específica da mesma diminui, já explicado anteriormente no capítulo 3, devido à utilização dessas temperaturas muito elevadas que podem contribuir para a diminuição da área específica do catalisador, libertando o mesmo de potenciais espécies adsorvidas e, por conseguinte, aumentando o volume dos poros do mesmo.

Quanto à montmorilonite K30 não há valores na literatura, pelo que, os valores de área específica que foram obtidos encontram-se na 45.

## 6.8. Análise das propriedades físicas do Solketal na mistura combustível biodiesel/diesel

### 6.8.1. Viscosimetria

Como anteriormente mencionado, crê-se que o Solketal diminui a viscosidade da mistura biodiesel/diesel. Como tal, através de um viscosímetro, mediu-se a viscosidade de uma mistura biodiesel/diesel sem qualquer quantidade de Solketal presente na mesma, e seguidamente, prepararam-se amostras onde se adicionou 1, 2, 3, 4 e 5% em massa de Solketal à referida mistura combustível, medindo-se em triplicado, a 40 e a 50 °C, a viscosidade cinemática de cada uma.

Para tal, primeiramente mediu-se o tempo que as amostras demoraram a percorrer o viscosímetro, tendo-se chegado às tabelas 46 e 47.

**Tabela 46** – Triplicado do tempo das amostras realizadas para a viscosimetria, a 40 °C.

Amostra	Tempo a 40 °C (s)			Média
Mistura diesel/biodiesel	238	237	238	238
1% Solketal na mistura	240	240	241	240
2% Solketal na mistura	226	225	225	225
3% Solketal na mistura	235	235	235	235
4% Solketal na mistura	246	246	247	246
5% Solketal na mistura	245	245	245	245

**Tabela 47** - Triplicado do tempo das amostras realizadas para a viscosimetria, a 50 °C

Amostra	Tempo a 50°C (s)			Média
Mistura diesel/biodiesel	194	194	194	194
1% Solketal na mistura	199	200	200	200
2% Solketal na mistura	186	185	186	186
3% Solketal na mistura	193	194	193	193
4% Solketal na mistura	205	205	205	205
5% Solketal na mistura	194	195	194	194

Através destes tempos que as amostras demoraram a percorrer o viscosímetro, e da constante do viscosímetro, determinou-se a viscosidade cinemática das amostras expressas em cSt, ou seja, mm<sup>2</sup>/s, através da equação 9.

$$v = k \times t \quad (9)$$

Onde,

$\nu$  = viscosidade cinemática (cSt);

$k = 0,030375$ ;

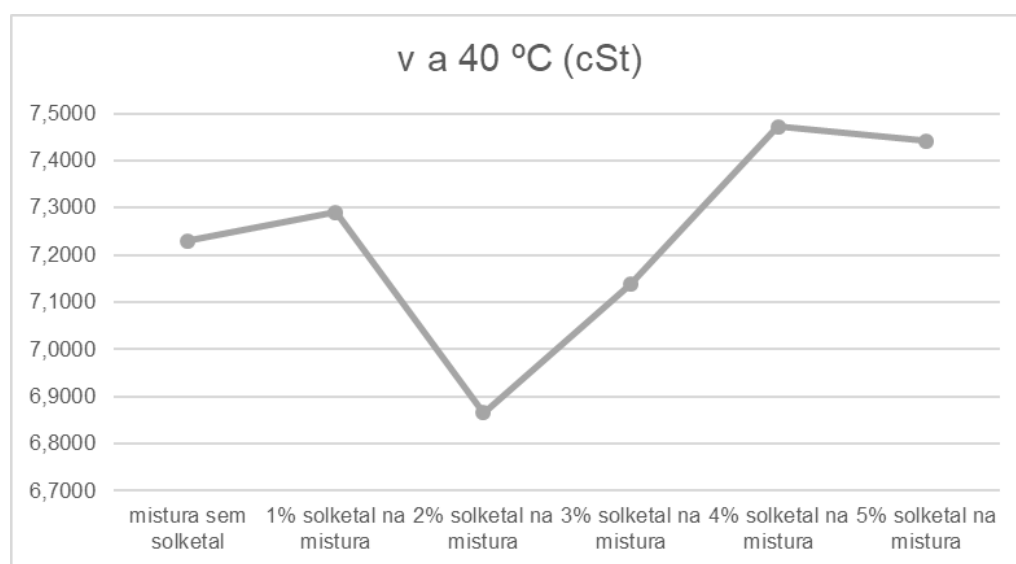
$t$  = tempo da amostra (s).

A tabela 48 apresenta os resultados da viscosidade cinemática das amostras estudadas.

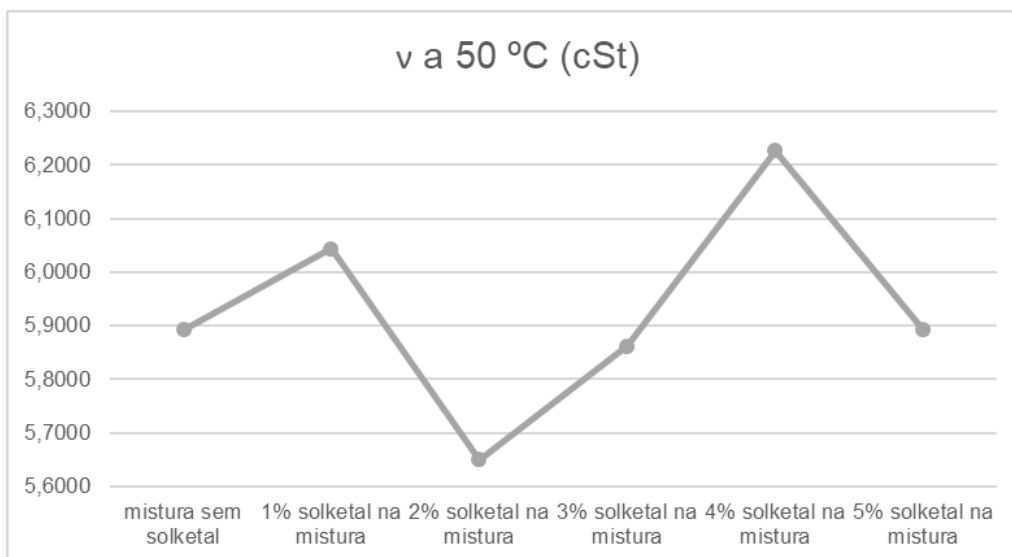
**Tabela 48** - Viscosidade cinemática das amostras.

Amostra	$\nu$ a 40 °C (cSt)	$\nu$ a 50 °C (cSt)
Mistura diesel/biodiesel	7,2293	5,8928
1% Solketal na mistura	7,2900	6,0446
2% Solketal na mistura	6,8648	5,6498
3% Solketal na mistura	7,1381	5,8624
4% Solketal na mistura	7,4723	6,2269
5% Solketal na mistura	7,4419	5,8928

Através dos valores da tabela anterior traçaram-se os seguintes gráficos para uma melhor compreensão dos mesmos, visualizados nas figuras 99 e 100.



**Figura 99** – Variação da viscosidade cinemática de acordo com a percentagem de Solketal adicionada à mistura biodiesel/diesel, a 40 °C.



**Figura 100** - Variação da viscosidade cinemática de acordo com a percentagem de Solketal adicionada à mistura biodiesel/diesel, a 50 °C.

Pela análise dos gráficos anteriormente apresentados nas figuras 99 e 100, é possível retirar diversas conclusões. Primeiramente, sabe-se que o aumento da quantidade do aditivo Solketal na mistura biodiesel/diesel não é proporcional à diminuição da viscosidade da mesma. Assim sendo, é possível verificar que, a adição de 2% em massa de Solketal à mistura biodiesel/diesel, tanto a 40 °C como a 50 °C, apresenta os valores mais baixos de viscosidade, sendo que é possível concluir que, esta será a quantidade adequada a acrescentar à mistura biodiesel/diesel para se obter uma menor viscosidade à mistura combustível resultante.

Uma adição de 3% e 4% aumenta novamente a viscosidade da mistura, sendo que, com 4%, a viscosidade resultante é superior à viscosidade da mistura combustível inicial, sem a adição de Solketal.

## 7. Conclusões e Perspetivas Futuras

O uso de biodiesel como combustível renovável tem sido uma alternativa aos combustíveis baseados no petróleo, sendo uma estratégia de transição na procura de fontes renováveis, dado que os últimos têm vindo a ser cada vez mais escassos. Para além disso, o uso do biodiesel representa uma mudança em direção à energia sustentável, dado que é biodegradável, ecológico e renovável.

Neste trabalho, atendendo aos resultados obtidos, comprovou-se a produção do Solketal com sucesso, através da reação de cetalização do glicerol, sob catalisadores heterogéneos. Tal afirmação é suportada pelos elevados teores obtidos de rendimento deste aditivo, produzidos nas várias sínteses reacionais realizadas.

Foram estudadas várias condições operatórias, como o rácio estequiométrico, a temperatura e o tempo da reação e ainda, a presença e ausência de co-solvente. Para além disso, esta síntese foi estudada através de catalisadores sólidos previamente acidificados, nomeadamente, argilas naturais, como as montmorilonites K10 e K30. O processo de permuta iónica realizado permitiu que os catalisadores fossem acidificados, através da permuta de catiões,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  por catiões  $\text{NH}_4^+$ , de natureza ácida.

Nos ensaios realizados com o Zeólito Y conclui-se que este catalisador não é o mais adequado para esta reação, promovendo rendimentos baixos em Solketal.

De entre os demais ensaios realizados ao longo deste trabalho e, de todas as condições operatórias estudadas, chega-se à conclusão que, os ensaios que apresentaram melhor rendimento (cerca de 99,5% de pureza em Solketal) foram aqueles onde foram empregues um rácio molar de 6:1:2, acetona: glicerol: etanol, uma percentagem mássica de 5% de montmorilonite K10 relativamente ao glicerol, durante 4 horas e a 40°C, com a utilização de etanol como co-solvente. A utilização de etanol permitiu aumentar consideravelmente os rendimentos em aditivo produzido.

Foram ainda, realizados ensaios de estabilidade catalítica, averiguando a reprodutibilidade dos catalisadores em diversas etapas reacionais em reator “*batch*”. Conclui-se que, a montmorilonite K10 foi o catalisador que apresentou maior atividade e estabilidade catalíticas, podendo ser utilizada pelo menos 3 vezes sem ser sujeita a nenhum tipo de acidificação nem calcinação, atingindo-se rendimentos elevadas nos primeiros dois “*batch*” e, um rendimento em Solketal perfeitamente aceitável no terceiro. Este estudo permite inferir que, a MMK10 reúne condições para poder ser utilizada como catalisador neste processo, num reator catalítico de leito fixo que opera em contínuo.

Foram realizados, ainda, ensaios cinéticos com o objetivo de se escrutinar qual a lei cinética que a reação de cetalização do glicerol se rege, nestas condições e ainda, de determinar a energia de ativação aparente correspondente. Conclui-se que, esta reação obedece à lei cinética de 1ª ordem na forma  $r = k \times C_{\text{glicerol}}$ , com uma energia de ativação aparente igual a 8,4 kcal/mol. Através do estudo cinético realizado, pela análise dos gráficos construídos, associado ao valor de energia de ativação aparente calculado, é possível concluir que, o passo limitante da velocidade reacional corresponde à reação química propriamente dita.

Através dos espectros de FTIR-ATR obtidos para as amostras líquidas reacionais purificadas, constatou-se que estes são idênticos ao espectro FTIR-ATR do Solketal puro utilizado como padrão de referência. Tal fato, reforça a pureza do cetal obtido nas diversas sínteses efetuadas.

A caracterização morfológica dos catalisadores foi efetuada por SEM-EDS, onde foram obtidas as imagens por SEM referentes aos vários pontos da superfície catalítica, tendo sido efetuada uma análise elementar por espectroscopia de difração de elétrons EDS. Através dos resultados obtidos, é possível concluir que, as etapas de acidificação e calcinação permitiram aumentar o número de centros ativos nas superfícies catalíticas, confirmando-se que foram etapas determinantes para a ativação destes materiais. No geral, constatou-se que, após os catalisadores terem estado em contato com as espécies reacionais, houve uma diminuição do alumínio presente nas amostras catalíticas, pressupondo-se que, uma relativa percentagem deste metal, tenha sido lixiviado com a mistura líquida reacional, nomeadamente, as partículas mais finas, de menor dimensão.

Através de uma análise utilizando FTIR-ATR, identificou-se a principal banda nestes espectros IV, a banda de absorção correspondente à ligação Si-O, que comprova a existência de óxidos de silício na estrutura das montmorilonites, e ainda, que a mesma após a reação diminuiu ligeiramente de intensidade. Para além disso, esta banda poderá estar igualmente associada à ligação Al-O de menor intensidade, o que tende a indicar a existência de óxidos de alumínio, em pequena quantidade, que provavelmente foram sendo lixiviados ao longo das várias etapas reacionais. Tal fato poderá ter contribuído, entre outros fatores, para a progressiva diminuição da atividade catalítica, associada à diminuição da banda de absorção. Estima-se deste modo que, estes óxidos de alumínio poderão constituir uma das potenciais fases ativas na atividade catalítica destes catalisadores.

Por Difração de Raios X, estudou-se a influência da cristalinidade destes catalisadores, tendo-se verificado que, a MMK10 calcinada mostrou ser mais cristalina do que a MMK30 igualmente calcinada. Essa diferença de estrutura cristalina, a qual também foi observada na MMK10 após a reação, permite igualmente inferir que, essa mesma diminuição de cristalinidade em amorfismo contribui igualmente para a diminuição da atividade catalítica destes materiais ao longo dos vários ensaios reacionais. Constatou-se, também, pelos difratogramas de Raios X obtidos, após a reação, a transformação de parte das montmorilonites, e até, de algum dióxido de silício existente, em duas novas fases identificadas, através dos ficheiros de base de dados JCPDS, como sendo, moscovite para a MMK10 e, paligorsquite para a MMK30.

Pelas isotérmicas de adsorção obtidas, foi realizada uma análise textural às montmorilonites K10 e K30, tendo sido determinadas as áreas específicas de cada catalisador. Analisando as isotérmicas de adsorção dos dois catalisadores verifica-se que, estas apresentam-se como isotérmicas do tipo II, típicas de adsorção em multicamada, características de sólidos macroporosos, no entanto, quando se analisa os valores elevados de área específica obtidos experimentalmente, pela aplicação do método BET, é possível concluir que, estes valores se assemelham a materiais tipicamente mesoporosos. Através de valores reportados pela bibliografia consultada, foi possível afirmar que, os valores de área específica obtidos para a MMK10 foram muito próximos dos reportados.

Por fim, foi realizado o estudo de algumas propriedades físicas deste aditivo, quando misturado com a mistura biodiesel/diesel, nomeadamente a viscosidade. Assim, foi possível concluir que, a adição de 2 % em massa deste aditivo à mistura biodiesel/diesel utilizada atualmente nas bombas de combustível, permitiu atingir um mínimo ótimo da viscosidade desta mistura, diminuindo em cerca de 5% a viscosidade inicial da mistura combustível. Tal redução traduz-se numa melhoria das propriedades de lubrificação do próprio combustível.

Sintetizando, estas argilas naturais mostraram considerável potencial como catalisadores heterogéneos para a produção de Solketal, na reação de cetalização do glicerol. Este aditivo é importante na melhoria das propriedades físicas na mistura combustível biodiesel/diesel, tal como reportado na bibliografia.

## Perspetivas Futuras

Como perspetivas futuras de trabalho, sugerem-se que sejam abordados os seguintes aspetos:

- Determinação de algumas propriedades físicas adicionais do Solketal produzido, como por exemplo, massa volúmica, teor de humidade e temperatura de cristalização (“*cloud-point*”) da mistura biodiesel/diesel com o aditivo incorporado.
- Estudar o efeito da adição do aditivo Solketal à mistura combustível biodiesel/diesel, num motor de combustão interna de um veículo automóvel nas emissões de gases de efeito de estufa para a atmosfera.
- Validar a acidez superficial dos materiais estudados, através, por exemplo da utilização de indicadores de *Hammett*
- No âmbito do estudo cinético, sugere-se a comparação dos resultados experimentais obtidos com modelos teóricos cinéticos que preferencialmente englobem a contribuição das limitações difusionais à transferência de massa, que ocorrem, tipicamente, em processos de catálise heterogénea.
- Estudo da integração deste processo de obtenção de Solketal, em unidades industriais de produção de biodiesel por transesterificação, valorizando deste modo o glicerol obtido, rentabilizando do ponto de vista económico estas unidades. Tal integração fará sentido em contexto de biorefinaria.

## 8. Referências Bibliográficas

- Alexandre M., Dubois P., *Materials Science and Engineering*, **28** (2000) 1-63
- Al-Hamamre Z., Saidan M., Hararah M., Rawajfel K., Alkhasawneh H. E., Al-Shannag M., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **67** (2017) 295-314
- Alhanash A., Kozhevnikova E. F., Kozhevnikov I. V., *Applied Catalysis A: General*, **378** (2010) 11–18
- Alptekin E., Canakci M., *Applied Thermal Engineering*, **124** (2017) 504–509
- Anitha M., Kamarudin S. K., Kofli N. T., *Chemical Engineering Journal*, **295** (2016) 119–130
- Arteconi A., Mazzarini A., Di Nicola G., *Water Air Soil Pollut*, **221** (2011) 405–423
- Avami A., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16** (2012) 4196–4203
- Bagheri S., Julkapli N. M., Yehye W. A., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41** (2015) 113-127
- Belen Guemez M., Requies J., Agirre I., Arias P. L., Barrio L., Cambra J. F., *Chemical Engineering Journal*, **228** (2013) 300-307
- Bourbigot S., Devaux E., Flambard X., *Polymer Degradation and Stability*, **75** (2002) 397-402
- Bruchmann Bernd B., Karl H., Gruner H. M. H., *Preparation of cyclic acetals and ketals*, US Patent 5917059 (1999)
- Cassel S., Debaig C., Benvegna T., Chaimbault P., Lafosse M., Plusquellec D., *et al.*, *European Journal of Organic Chemistry* **25** (2001) 875-896
- Chen L., Liang J., Lin H., Wng W., Wan H., Védrine J. C., *Applied Catalysis A: General*, **293** (2005) 49-55
- Cornejo A., Barrio I., Campoy M., Lázaro J., Navarrete B., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **79** (2017) 1400–1413
- Costa, A., Espectroscopia de Infravermelho, in slides das aulas teóricas de Química Orgânica 1, ISEL, Lisboa (2006)
- Cottrell, A., *Introdução à Metalurgia (2ª Edição)*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (1975)

- Cremonese P. A., Feroldi M., Nadaleti W. C., Rossi E., Feiden A., Camargo M. P., *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **42** (2015) 415–428
- Delfort B., Durand I., Jaecker A., *Fuel additive of an ether and group 2a metal salt*, EP Patent 1,321,502-A (2001)
- Delfort B., Durand I., Jaecker A., *Diesel fuel compositions containing glycerol acetals for particulate emission reduction*, US Patent 6,890,364 (2005)
- Dermibas M. F., *Applied Energy*, **48** (2009) 151-161
- Dermibas M. F., *Applied Energy*, **88 (10)** (2011) 3473-3480
- Deutsch J., Martin A., Lieske H., *Journal of Catalysis*, **245** (2007) 428-435]
- Early J.W., Osthaus B. B., Milne I. H., *American Mineralogist*, **38** (1953) 707-724
- Elisabete F., Lucas B. G., Soares E. M., Viscosimetria, in *Caraterização de Polímeros*, Editora E-papers (2001)
- Esteban J., Ladero M., García-Ochoa F., *Chemical Engineering Journal*, **269** (2015) 194-202
- Faria R. P. V., Pereira C. S. M., Silva V. M. T. M., Loureiro J. M., Rodrigues A. E., *Chemical Engineering Journal*, **233** (2013) 159-167
- Ferreira P., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., *Catalysis Communications*, **10** (2009) 481-484
- Fischer E., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **28 (1)** (1895) 1145-1167
- Fischer E., Pfahler E., *European Journal of Inorganic Chemistry* **53** (1920) 1606-1621
- Flessner U., Jones D. J., Rozière J., Zajax J., Storaro L., Lenarda M., Pavan M., *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **168** (2001) 247-256
- Freedman B., Pryde E. H., Mounts T. L., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **61** (1984) 1638-1643
- Gatgens C., Degner U., Bringer-Meyer S., Herrmann U., *Applied Microbiology Biotechnology*, **76** (2007) 553-559
- Gonçalves A. L., Utilização de biomassa liquefeita na produção eletrolítica de gás de síntese, Trabalho Final de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2017
- Gonçalves M., Rodrigues R., Galhardo T. S., Carvalho W. A., *Fuel*, **181** (2016) 45-54

Gonçalves V. L. C., Pinto B. P., Silva J. C., Mota J. A., *Catalysis Today*, **133-135** (2008) 673-677

Gupta V. P., *Glycerine Ditertiary Butyl Ether Preparation*, US Patent 5,476,971 (1995)

Haber J., *Pure and Applied Chemistry*, **63 (9)** (1991) 1227-1246

Hartman R. L., McMullen J. P., Jensen K. F., *Angewandte Chemie International Edition*, **50** (2011) 7502–7519

He D. Y., Li Z. J., Liu Y. Q., *Synthetic Communications*, **22** (1992) 263-2658

Hirai T., Ikenaga N., Miyake T., Suzuki T., *Energy Fuels*, **19 (4)** (2005) 1761-1762

Honeycombe, R., *Aços, microestrutura e propriedades*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (1982)

Ilgen O., Yerlikaya S., Akyurek F.O., *Periodica Polytechnical Chemical Engineering*, **61 (2)** (2017) 144-148

Issariyakul T., Kulkarni M. G., Dalai A. K., Bakhshi N.N., *Fuel Processing Technology*, **88** (2007) 429-436

Issariyakul T., Dalai A. K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **31** (2014) 446-471

Jacobson K., Gopinath R., Meher L. C., *Applied Catalysis B: Environmental*, **85** (2008) 86-91

Jähnisch K., Hessel V., Löwe H., Baerns M., *Angewandte Chemie International Edition*, **43** (2004) 406–446

Jesus N., *Biomassas alternativas para a produção de bioóleo por pirólise catalisada*, Trabalho Final de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2017

Kenar J. A., *Lipid Technology* **19** (2007) 249-253

Kowalska-kus J., Held A., Frankowski M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **426** (2017) 205–212

Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., García-Contreras R., *Energy*, **93** (2015) 568-579

Len C., Luque R., *Sustainable Chemical Processes*, **2** (2014) 1-10

Lens A., *Optics, Retinoscopy and Refractometry*, 2ª edição, Slack Incorporated (2005), ISBN: 978-1556427480

- Li L., Korányi T.I., Sels B. F., *Green Chemistry*, **14** (2012) 1611–1619
- Luque R., Budarin V., Clark J. H., Macquarrie D. J., *Applied Catalysis B: Environmental*, **82** (2008) 157-16
- Madejova J., *Vibrational Spectroscopy*, **31** (2003) 1–10
- Maksimov A. L., Nekhaev A. I., Ramazanov D. N., Arinicheva Y. A., Dzyubenko A. A., Khadzhiev S. N., *Petroleum Chemistry*, **51** (2011) 61–69
- Martins P. F., Ito V. M., Batistella C. B., Maciel M. R. W. *Separation and Purification Technology*, **48** (2006) 78-84
- Martins A., Caetano N. S., Mata T. M., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14** (2010) 217–232
- Meher L. C., Sagar D. V., Naik S. N., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10** (2006) 248-268
- Monteiro M. R., Kugelmeier C. L., Pinheiro R. S., Batalha M.O., César A. S., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **88** (2018) 109-122
- Mota C. J. A., Pinto B. P., Lima A. L., *Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry*, Springer (2017), ISBN 978-3-319-59375-3
- Mota C. J., Silva C. X. A., Rosenbach N., Costa J., Silva F., *Energy Fuels*, **24** (2010) 2733-2736
- Mushrush G. W., Hardy D., *Fuel system icing inhibitor and deicing composition*, US Patent 5705087-A (1998)
- Naik S. N., Goud V. V., Rout P. K., Dalai A. K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14** (2) (2010) 578-597
- Nanda M. R., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H. S., Poirier M., Xu C, *Applied Energy*, **123** (2014a) 75-81
- Nanda M. R., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H. S., Xu C., *Fuel*, **117** (2014b) 470-477
- Nanda M. R., Zhang Y., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H. S., Poirier M., Xu C., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56** (2016) 1022-1031
- Nanda S., Azargohar R., Dalai A. K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **50** (2015) 925-941

- Nautiyal P., Subramanian K. A., Dastidar M. G., *Fuel Process Technology*, **120** (2014) 79–88
- Newmann M. S.; Renoll M., *Journal of the American Chemical Society*, **67** (1945) 1621-1621
- Nigam P. S., Singh A., *Progress in Energy and Combustion Science*, **37 (1)** (2011) 52-68
- Noël T.; Buchwald S. L., *Chemical Society Reviews*, **40** (2011) 5010–5029
- Noureddini H., *Production of Oxygenated Biodiesel fuel of Low Cloud Point*, US Patent 6015440-A (2000)
- Oliveira P. A., Souza R. M. A., Mota C. J. A., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **27 (10)** (2016) 1832-1837
- Pagliario M., Ciriminna R., Kimura H., *Angewandte Chemie International Edition*, **46** (2007) 4434-4440
- Perego G., *Catalysis Today*, **41** (1998) 251-259
- Perry R. H., Green D. W., Maloney J. O. H., *Perry's Chemical Engineers' handbook*, The McGraw-Hill Companies (1997), Estados Unidos da América, ISBN 0-07-049841-5
- Puna. J., Desenvolvimento de novos catalisadores para transesterificação de triglicéridos em processos heterogêneos, Tese de Doutorado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2014
- Qing W., Chen J., Shi X., Wu J., Hu J., Weidong Z., *Chemical Engineering Journal*, **313** (2017) 1396-1405
- Quispe C. A. G., Coronado C. J. R., Carvalho Jr. J. A., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **27** (2013) 475-493
- Rahmat N., Abdullah A. Z., Mohamed A. R., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14** (2010) 987-1000
- Ramôa Ribeiro F., Figueiredo J., *Catálise Heterogénea (2ª Edição)*, Fundação Calouste Gulbenkian (2007) ISBN: 978-972-31-1204-7
- Ribeiro N. M., Pinto A. C., Quintella C. M., *Energy Fuels*, **21** (2007) 2433-2445
- Righetti M. C., Salvetti G., Tombari E., *Thermochimica Acta*, **316** (1998) 193-195

- Roldán L., Mallada R., Fraile J. M., *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **4** (2009) 279-284
- Rossa V., Pessanha Y. S. P., Díaz G. C., Câmara L. D. T., Pergher S. B. C., Aranda D. A. G., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2016)
- Royon D., Locatelli S., Gonzo E. E., *The Journal of Supercritical Fluids*, **58** (2011) 88-92
- Ruiz V. R., Veltly A., Santos L. L., Leyva-Pérez A., Sabater M. J., Iborra S., et al., *Journal of Catalysis*, **271** (2010) 351–357
- Samoilov V. O., Ramazanov D. N., Nekhaev, et al., *Fuel*, **172** (2016) 310-319
- Serafim H., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., *Chemical Engineering Journal*, **178** (2011) 291-296
- Shirani M., Ghaziaskar H. S., Xu C., *Fuel Processing Technology*, **124** (2014) 206-211
- Silva C. X. A., Mota C. J. A., *Biomass and Bioenergy*, **35** (2011) 3547-3551
- Silva P. H. R., Gonçalves V. L. C., Mota C. J. A., *Bioresource Technology*, **101** (2010) 6225–6229
- Sims R. E. H., Mabee W., Saddler J. N., Taylor M., *Bioresource Technology*, **101** (6) (2010) 1570-1580
- Srilatha K., Issariyakul T., Lingaiah N., Prasad P. S. S., Kozinski J., Dalai A. K., *Energy Fuels*, **24** (2010) 4748-4755
- Stattman S. L., Hospes O., Mol A. P. J., *Energy Policy* **61** (2013) 22–30
- Schwab A. W., Bagby M. O., Freedman B., *Fuel*, **66** (1987) 1372-1378
- Stöcker M., *Angewandte Chemie International Edition*, **47** (2008) 9200-9211
- Sun D., Yamada Y., Sato S., Ueda W., *Applied Catalysis B: Environmental*, **193** (2016) 75–92
- Tan H., Abdul Aziz A., Aroua M., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **27** (2013) 118–127
- Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Krupskaya V. V., Gil A., Vicente M. A., *Catalysis Communications*, **90** (2017) 65–69
- Torres C. M., Ríos S. D., Torras C., Salvadó J., Mateo-Sanz J. M., Jiménez L., *Bioresource Technology*, **147** (2013) 7–16.

- Trifoi A. R., Agachi P. S., Pap T., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62** (2016) 804–814
- Umbarkar S. B., Kotbagi T. V., Biradar A. V., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **310** (2009) 150-158
- Vicente G., Melero J., Morales G., Paniagua M., Martín E., *Green Chemistry*, **12** (2010) 899–907
- Wang S., Guin J. A., *Studies in Surface Science Catalysis*, **147** (2004) 439-444
- Zecchina, A., Lamberti, C., Bordiga, S., *Catalysis Today*, **41** 169-177 (1998)
- Zhang H., Ozturk U. A., Wang Q., Zhao Z., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **38** (2014) 677–685
- Zhang L., Xu C., Champagne P., *Energy Conversion and Management*, **51 (5)** (2010) 969-982
- Zheng X., Wilkie C. A., *Polymer Degradation and Stability*, **81** (2003) 1-12
- Zhou C. H., Zhao H., Tong D. S., Wu L. M., Yu W. H., *Catalysis Reviews*, **55 (4)** (2013) 369-453
- Zhu S., Gao X., Zhu Y., Zhu Y., Zheng H., Li Y., *Journal of Catalysis*, **303** (2013) 70-79

Websites consultados:

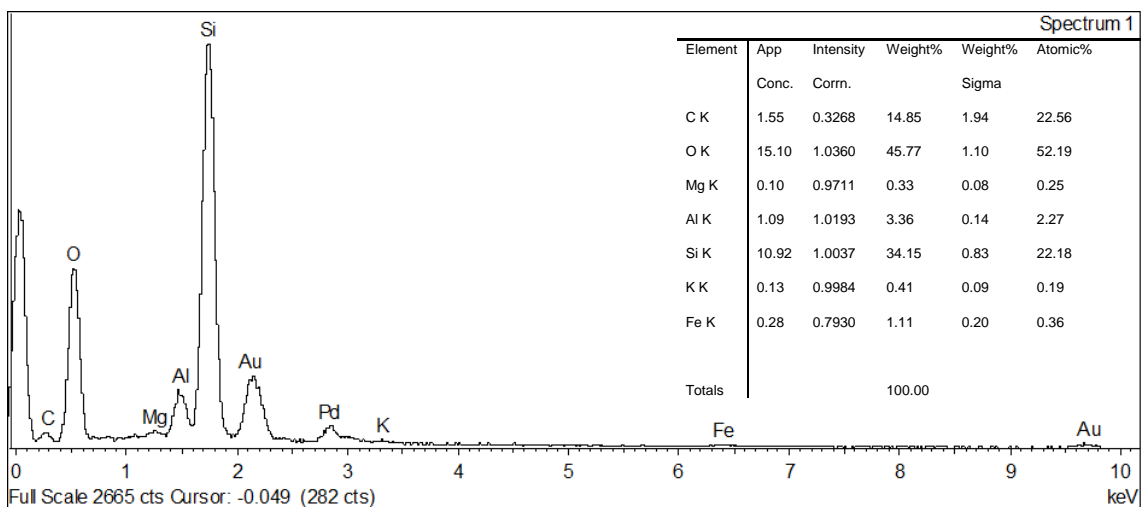
BP Statistical Review of World Energy June 2017, BP, disponível em <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>, consultado em Julho, 2018

Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, Thermo Nicolet (2001) 1–8, disponível em <http://www.nicolet.cz/upload/kc/files/aplikacni-podpora/teorie/IntroductionToFTIR.pdf>, consultado em Agosto, 2017

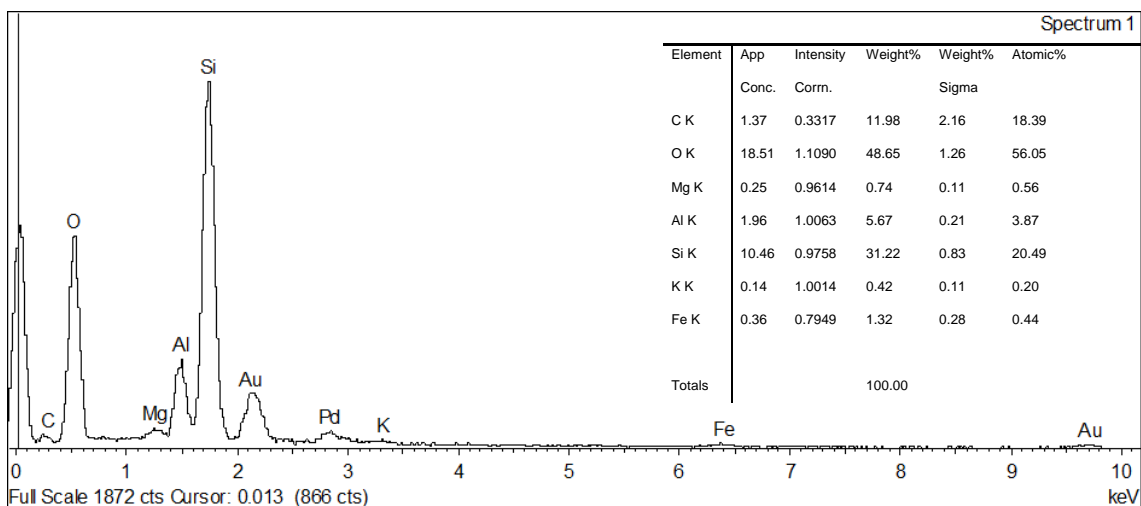
REA, Relatório do Estado do Ambiente – Portugal, Agência Portuguesa do Ambiente, Energia e Clima, Produção e Consumo de Energia, disponível em <https://rea.apambiente.pt/content/produ%C3%A7%C3%A3o-e-consumo-de-energia?language=pt-pt>, consultado em Dezembro, 2017

# ANEXOS

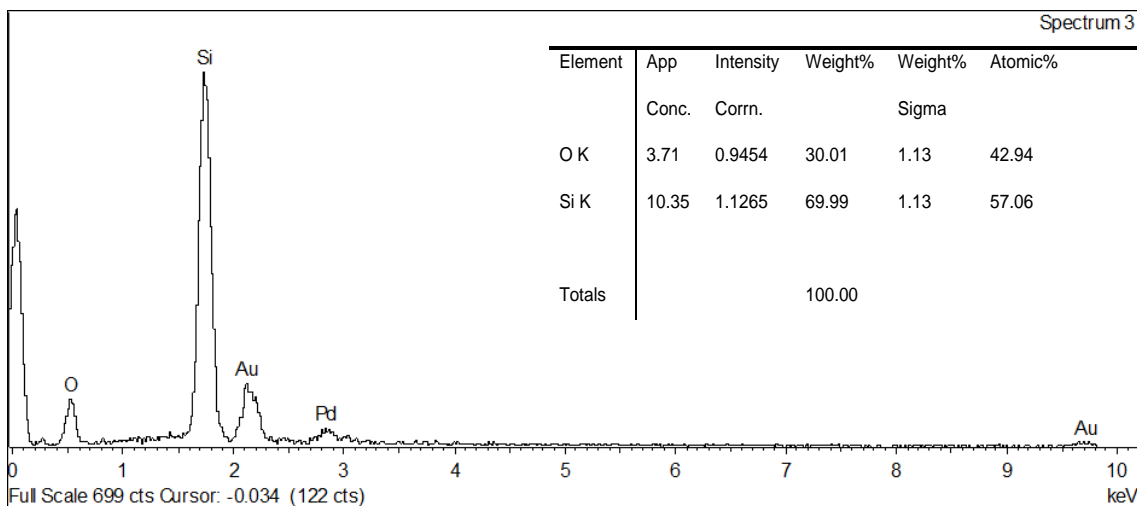
• **Anexos A - Espectros EDS da montmorilonite K10 e da montmorilonite K30**



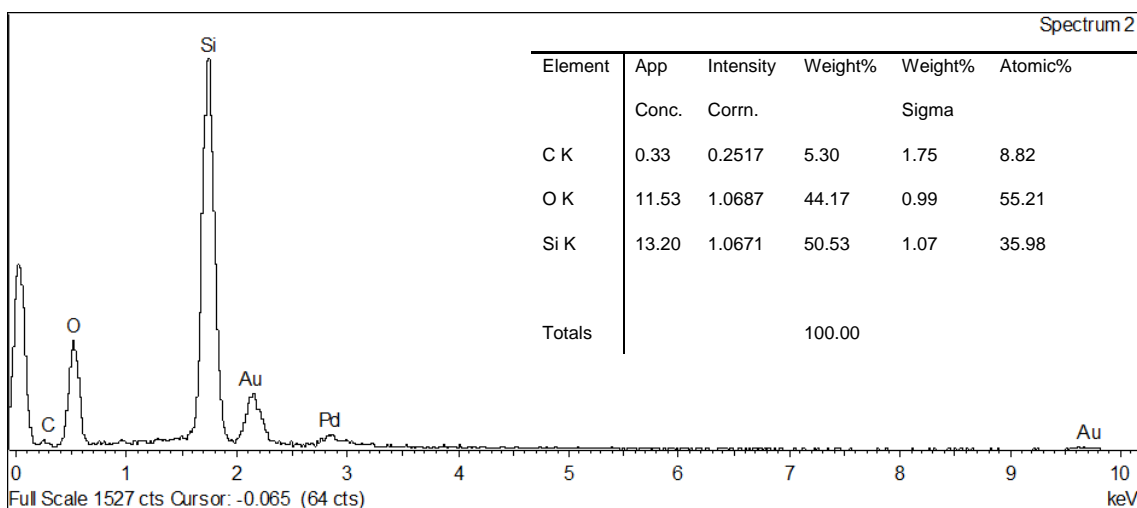
**Figura 101** - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK10 sem qualquer acidificação nem calcinação.



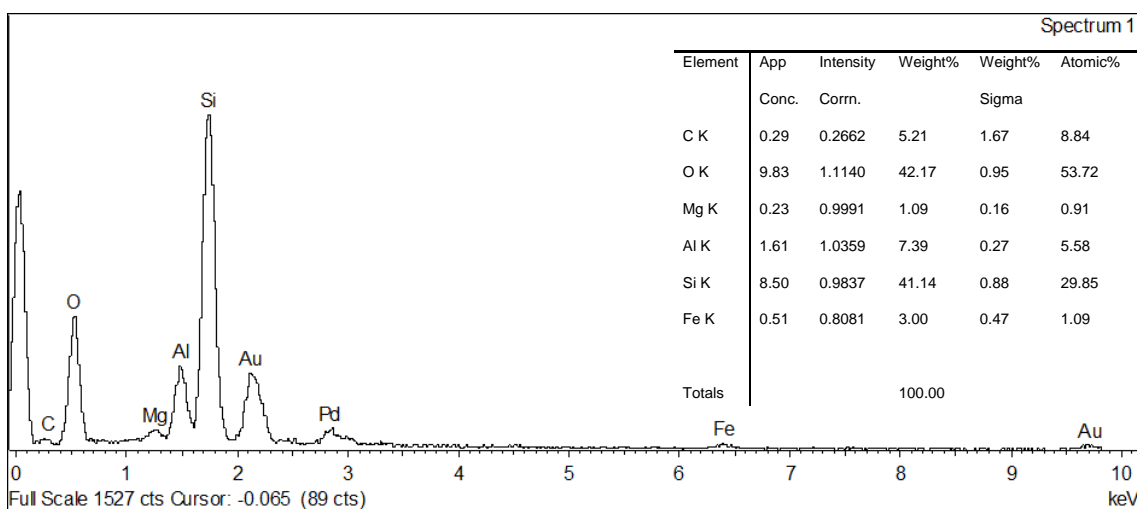
**Figura 102**- Espectro EDS de outro do ponto da superfície de uma amostra da MMK10, após acidificação e calcinação.



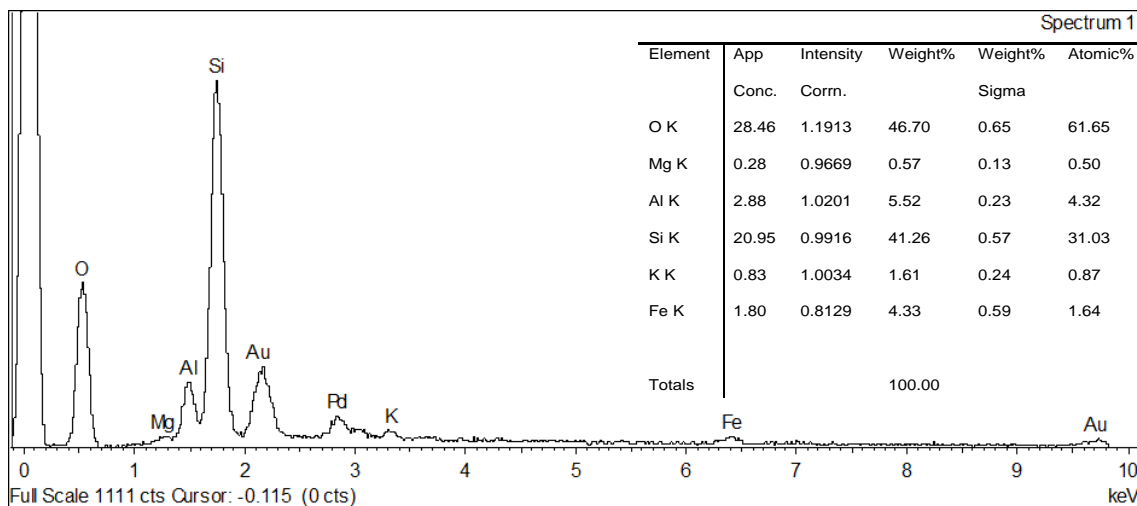
**Figura 103** - Espectro EDS de outro do ponto da superfície de uma amostra da MMK10, após a reação de catalização do glicerol.



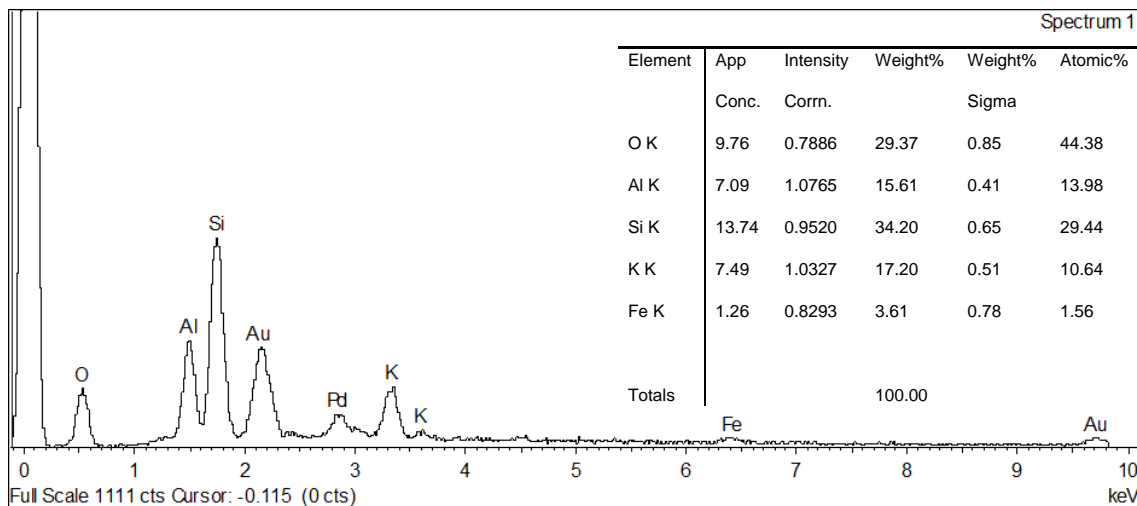
**Figura 104**- Espectro EDS de outro do ponto da superfície de uma amostra da MMK10, após a reação de catalização do glicerol.



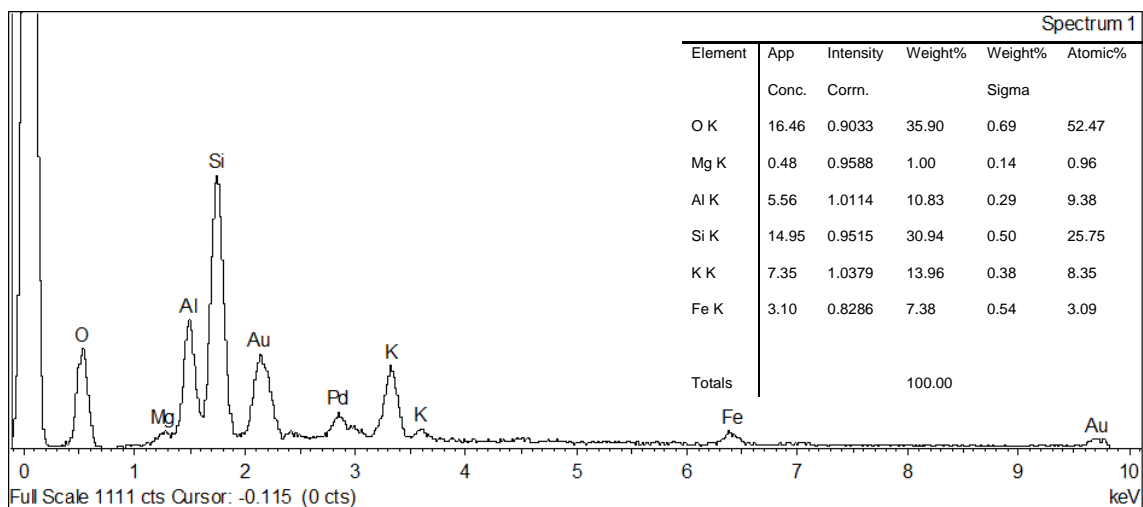
**Figura 105** - Espectro EDS de outro do ponto da superfície de uma amostra da MMK10, após a reação de catalização do glicerol.



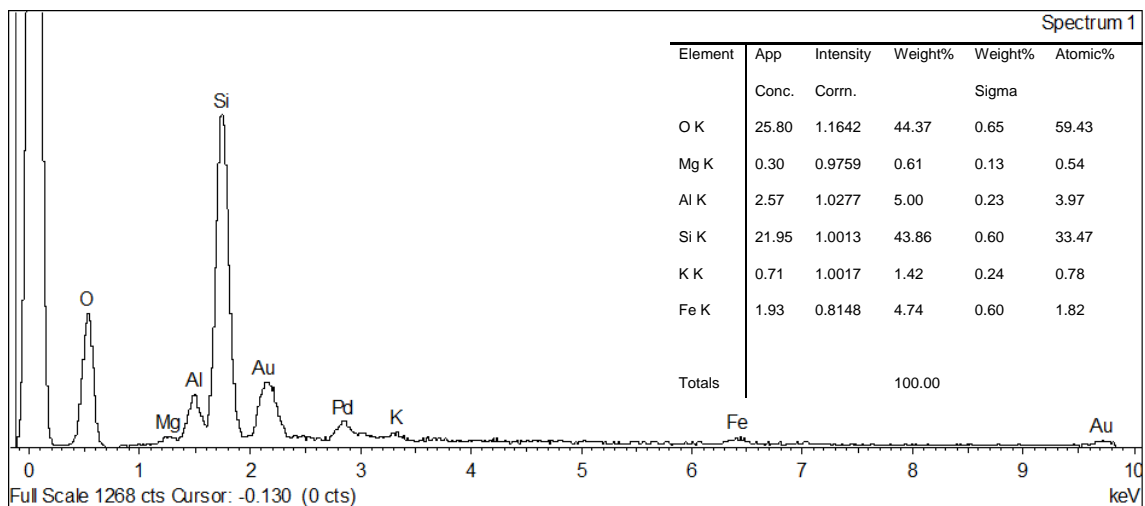
**Figura 106** - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, sem qualquer acidificação nem calcinação.



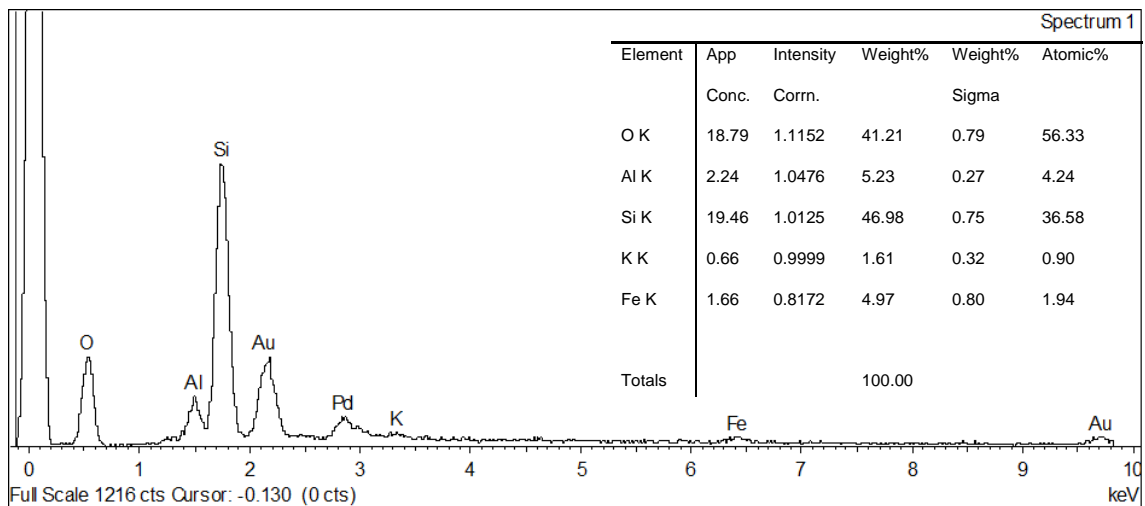
**Figura 107** - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, após acidificação e calcinação.



**Figura 108** - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, após acidificação e calcinação.



**Figura 109** - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, após a reação de cetalização do glicerol.



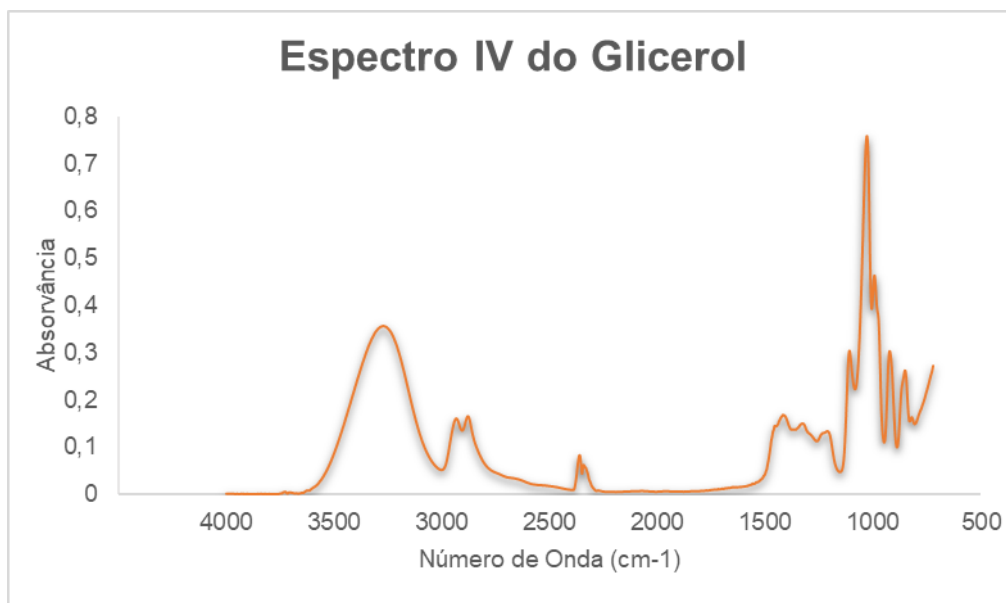
**Figura 110** - Espectro EDS de outro ponto da superfície de uma amostra da MMK30, após a reação de cetalização do glicerol.

- **Anexos B** - Tabela de IV utilizada para a análise dos espectros de FTIR-ATR.

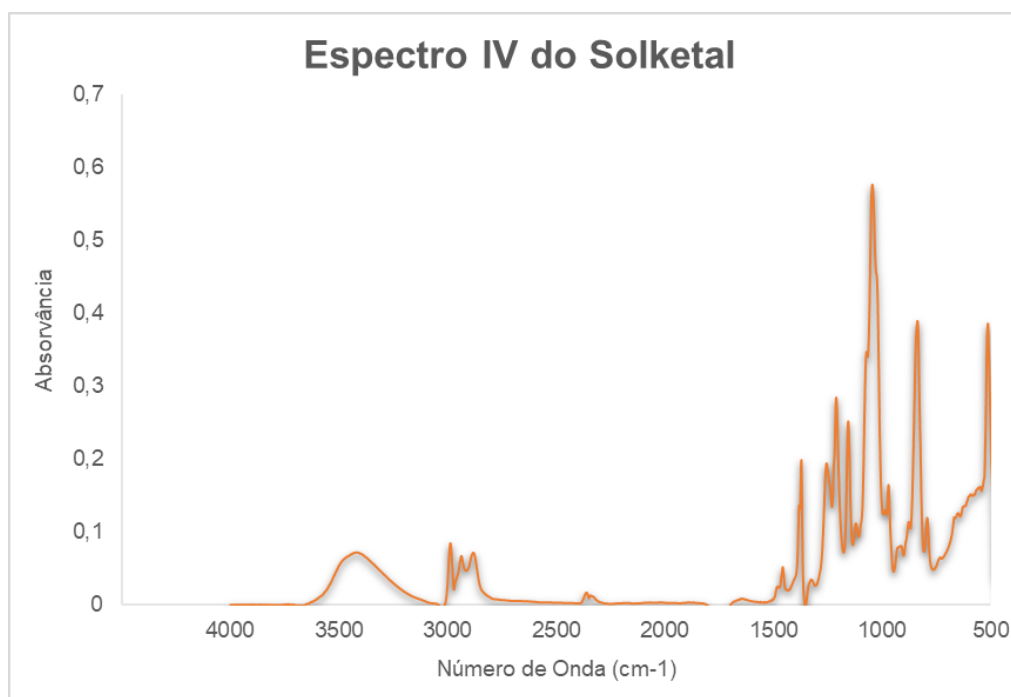
Tabela 49 - Tabela utilizada na análise dos espectros de FTIR (Costa, 2006).

Typical Infrared Absorption Frequencies						
Functional Class	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Assignment	Range (cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Assignment
<b>Alkanes</b>	2850-3000	str	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> & CH 2 or 3 bands	1350-1470 1370-1390 720-725	med med wk	CH <sub>2</sub> & CH <sub>3</sub> deformation CH <sub>3</sub> deformation CH <sub>2</sub> rocking
<b>Alkenes</b>	3020-3100 1630-1680  1900-2000	med var  str	=C-H & =CH <sub>2</sub> (usually sharp) C=C (symmetry reduces intensity)  C=C asymmetric stretch	880-995 780-850 675-730	str med med	=C-H & =CH <sub>2</sub> (out-of-plane bending) cis-RCH=CHR
<b>Alkynes</b>	3300 2100-2250	str var	C-H (usually sharp) C≡C (symmetry reduces intensity)	600-700	str	C-H deformation
<b>Arenes</b>	3030 1600 & 1500	var med- wk	C-H (may be several bands) C=C (in ring) (2 bands) (3 if conjugated)	690-900	str- med	C-H bending & ring puckering
<b>Alcohols &amp; Phenols</b>	3580-3650 3200-3550 970-1250	var str str	O-H (free), usually sharp O-H (H-bonded), usually broad C-O	1330-1430 650-770	med var- wk	O-H bending (in-plane) O-H bend (out-of-plane)
<b>Amines</b>	3400-3500 (dil. soln.) 3300-3400 (dil. soln.) 1000-1250	wk wk med	N-H (1°-amines), 2 bands N-H (2°-amines) C-N	1550-1650 660-900	med- str var	NH <sub>2</sub> scissoring (1°-amines) NH <sub>2</sub> & N-H wagging (shifts on H-bonding)
<b>Aldehydes &amp; Ketones</b>	2690-2840(2 bands) 1720-1740 1710-1720 1690 1675 1745 1780	med str str  str str str str	C-H (aldehyde C-H) C=O (saturated aldehyde) C=O (saturated ketone)  aryl ketone α, β-unsaturation cyclopentanone cyclobutanone	1350-1360 1400-1450 1100	str str med	α-CH <sub>2</sub> bending α-CH <sub>2</sub> bending C-C-C bending
<b>Carboxylic Acids &amp; Derivatives</b>	2500-3300 (acids) overlap C-H 1705-1720 (acids) 1210-1320 (acids) 1785-1815 ( acyl halides) 1750 & 1820 (anhydrides) 1040-1100 1735-1750 (esters) 1000-1300 1630-1695(amides)	str str med- str  str str str str str	O-H (very broad) C=O (H-bonded) O-C (sometimes 2-peaks)  C=O C=O (2-bands) O-C C=O O-C (2-bands) C=O (amide I band)	1395-1440    1590-1650 1500-1560	med    med med	C-O-H bending    N-H (1 <sub>i</sub> -amide) II band N-H (2 <sub>i</sub> -amide) II band
<b>Nitriles</b>	2240-2260	med	C≡N (sharp)			
<b>Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides &amp; Ketenes</b>	2100-2270	med	-N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N <sub>3</sub> , C=C=O			

- **Anexos C** - Espectros IV de FTIR-ATR relativamente ao Glicerol e ao Solketal puros, como modo de comparação com os ensaios obtidos.

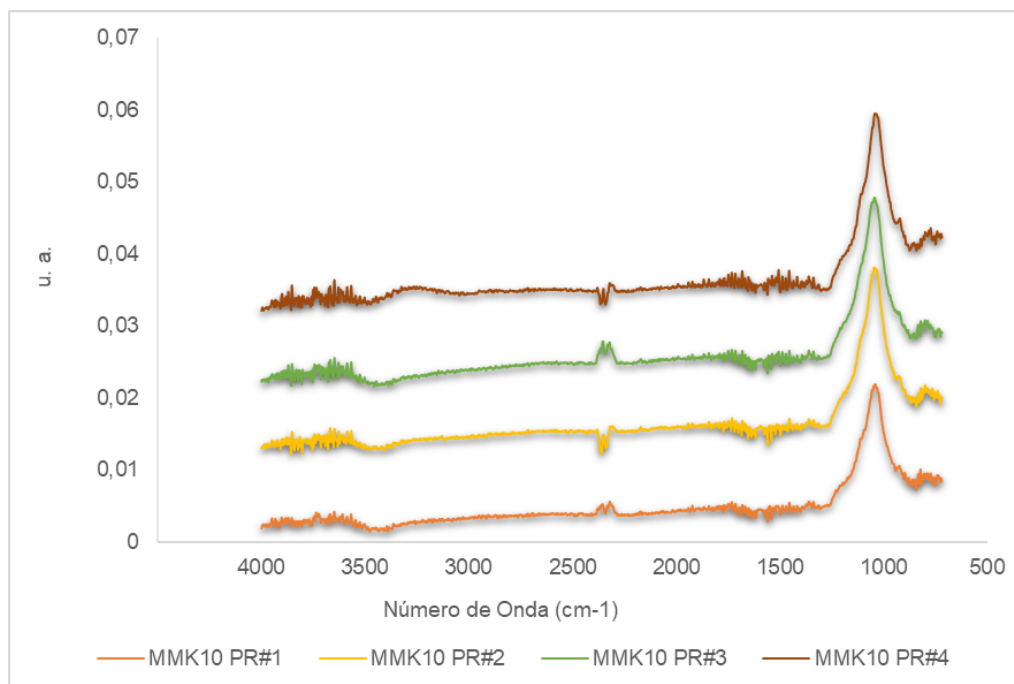


**Figura 111** - Espectro IV do Glicerol.

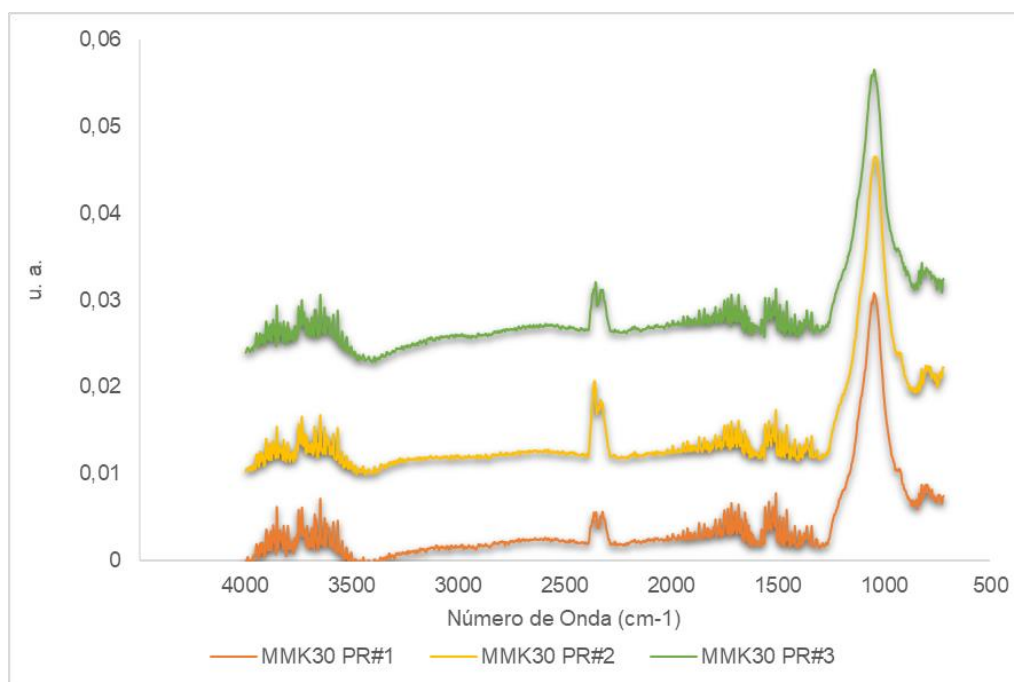


**Figura 112** - Espectro IV do Solketal.

- **Anexos D** - Espectros IV de FTIR-ATR relativamente aos catalisadores utilizados nos ensaios de estabilidade catalítica.



**Figura 113** – Espectro IV da montmorilonite K10 utilizada nos ensaios de estabilidade.



**Figura 114** - Espectro IV da montmorilonite K30 utilizada nos ensaios de estabilidade.