

CAPÍTULO 3

QUITOSANO COM GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

No capítulo anterior foi efectuado um estudo sobre o desempenho catalítico de uma resina aniónica na produção de biodiesel. No entanto, a utilização de catalisadores básicos na produção de biodiesel necessita, muitas vezes, de uma etapa anterior (na presença de catalisadores ácidos) para converter os ácidos gordos livres presentes no óleo alimentar, os quais, quando se encontrarem em grandes quantidades, poderão conduzir à desactivação dos catalisadores básicos. Neste capítulo preparam-se catalisadores ácidos consistindo em quitosano com grupos ácidos.

Tradicionalmente, importantes avanços tecnológicos têm sido realizados utilizando polímeros sintéticos, embora nos últimos 10 anos se tenha assistido a uma alteração de comportamento nesta área, com a crescente importância na utilização de biopolímeros [140]. Recentemente, muitos estudos de catálise suportada têm-se centrado na utilização de biopolímeros, como por exemplo derivados do amido [141], gelatina [142] alginato, ou ácido algínico [143], derivados da celulose [144,145], quitina e quitosano [146-150]. Na verdade, os biopolímeros apresentam interessantes propriedades enantioselectivas [151,152], devido à sua conformação e estereoquímica, que proporcionam propriedades quirais específicas.

Embora o quitosano (sem imobilização de qualquer metal) tenha sido usado como catalisador para algumas reacções envolvidas na síntese de produtos de química fina [153-156], a maioria das publicações relacionadas com o uso deste biopolímero referem-no como suporte catalítico de metais.

Devido à fácil modificação das suas propriedades, muitos derivados à base de quitosano têm sido utilizados na catálise heterogénea em diversas aplicações nomeadamente em oxidações, hidrogenações e reacções de síntese de química fina [157, 158]. Nesta parte do trabalho, foi realizado o estudo de esterificação do ácido palmítico, oleico e esteárico com metanol, na presença de quitosano funcionalizado com ácido sulfónico, como catalisador. Foi ainda estudada a produção de biodiesel a partir de óleo alimentar usado na presença de quitosano com grupos ácido sulfónico.

3.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

3.1.1 - Preparação dos catalisadores

O quitosano (0.4 g), obtido na Sigma–Aldrich Chemicals, (E.U.A.), foi dissolvido em 50 mL de água destilada contendo 2% de ácido acético, com agitação constante, durante 24 h e à temperatura ambiente. Após as referidas 24 horas, foi adicionada à solução de quitosano a apropriada quantidade de ácido sulfosuccínico (70%) (0.25, 0.50, 1.0, 1.5 e 2.0 mmol para o catalisador CT1, CT2, CT3, CT4 e CT5 respectivamente). A mistura resultante foi agitada vigorosamente durante 24 horas, à temperatura ambiente, e posteriormente, a solução homogénea resultante foi espalhada de forma uniforme sobre uma placa de Teflon e submetida a 60°C, durante 24 horas. A matriz de quitosano seca, foi aquecida a 100°C, sob vácuo moderado, durante 2 horas.

3.1.2 - Caracterização dos catalisadores

O grau de inchamento dos polímeros foi avaliado pela imersão das amostras em metanol e em água, a 60°C, durante 24 horas. Em seguida, as matrizes poliméricas foram retiradas do álcool e da água, limpas com papel

absorvente e determinada a sua massa. O grau de inchamento, Q , foi calculado pela seguinte fórmula:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0}$$

onde m é a massa da amostra inchada e m_0 é a massa inicial.

A quantidade de grupos ácido sulfónico existentes no quitosano (CT) foi determinada por uma titulação ácido-base clássica.

As amostras foram colocadas em 10 mL de uma solução aquosa de NaCl (0,1 M), durante 24 horas. Após este período, a quantidade de H^+ foi calculada por titulação com uma solução aquosa de NaOH (0,01M).

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram efectuados num espectrómetro Bio-Rad FTS 155, em pastilha de brometo de potássio (KBr).

O teor em enxofre foi determinado num aparelho CHNS Elemental Analyser 1112 series Thermo Finnigan.

A estabilidade térmica do quitosano e do quitosano com grupos ácido sulfónico foi avaliada usando um analisador termogravimétrico NETZSCH STA 449F3. As amostras com massas entre 7 e 10 mg, foram aquecidas da temperatura ambiente aos 700°C, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de azoto.

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) foi realizada num equipamento Zeiss Auriga.

3.1.3 - Ensaio catalíticos

Os ensaios catalíticos foram efectuados num balão de três tubuladuras, com agitação magnética, a 60 °C. Num ensaio típico, o balão foi carregado com 30 mL de metanol e 0,2 g de polímero com grupos ácido sulfónico. As reacções foram iniciadas, após estabilização da temperatura, por adição de 8 mmol de ácido gordo (ácido palmítico, esteárico e oleico).

Os testes de estabilidade do CT3 foram realizados através de cinco ensaios consecutivos nas mesmas condições reaccionais. Após as reacções de esterificação, o catalisador CT3 foi separado da mistura reaccional por filtração, posteriormente lavado com metanol e colocado a secar a 80°C durante a noite.

O undecano foi usado como padrão interno. As amostras foram recolhidas periodicamente e analisadas por cromatografia gás-líquido de acordo com o procedimento apresentado no capítulo 2.

A actividade catalítica foi calculada a partir do declive máximo da curva cinética experimental do éster metílico dividido pela quantidade de catalisador.

3.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 - Caracterização dos catalisadores

O quitosano com grupos ácido sulfónico foi preparado por esterificação dos grupos hidroxilo do quitosano com ácido sulfosuccínico (ASS), de acordo com a figura 3.1.

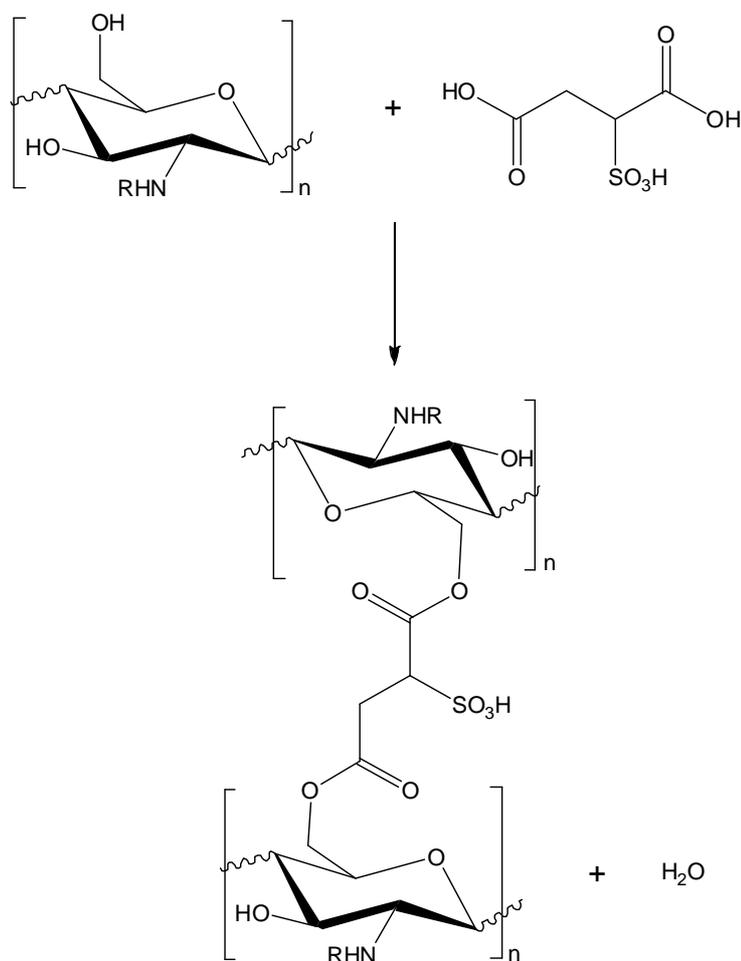


Figura 3.1 - Esquema reaccional da preparação dos derivados do quitosano com grupos ácido sulfónico (R= - H ou - COCH₃).

A figura 3.2 apresenta o espectro de FTIR do quitosano (A) e do quitosano reticulado com ácido sulfosuccínico CT3 (B). A intensidade da banda de absorção entre 1730-1735 cm^{-1} no espectro B, que está normalmente associada a modo de torção característico dos grupos éster (-CO-O-), sugere que a reticulação com o ácido sulfosuccínico foi bem sucedida. Também a presença da banda de absorção a 1255 cm^{-1} , presente no espectro B e ausente no espectro A, normalmente associadas a vibrações assimétricas e simétricas de O=S=O, respectivamente, são indicadores da presença de grupos ácido sulfónico [70,24].

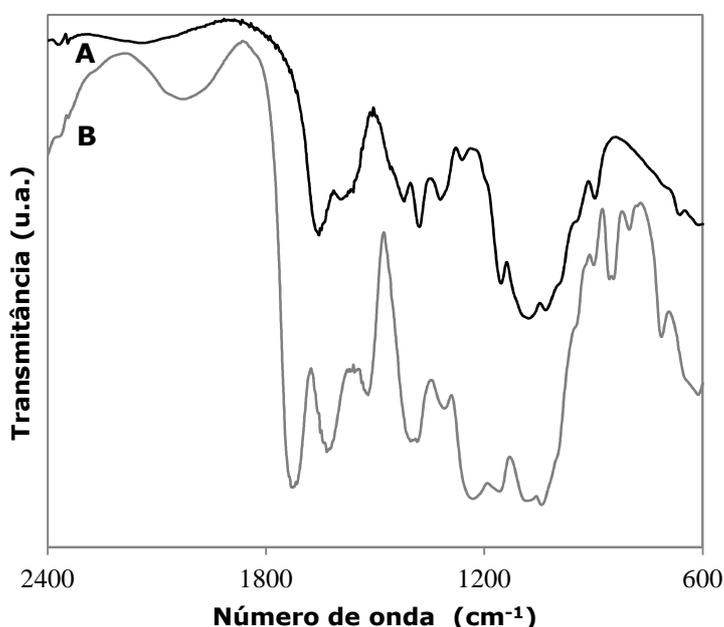


Figura 3.2 – Espectro de FTIR do quitosano (A) e do quitosano com grupos ácido sulfónico CT3 (B).

A estabilidade térmica do quitosano e do quitosano com grupos ácido sulfónico CT3 foi estudada por análise gravimétrica, como está representado na figura 3.3. A análise dos referidos termogramas permitem detectar três perdas significantes de massa entre os 40–200 °C, os 200–350 °C e os 350–670 °C na gama de temperaturas testadas. A primeira perda de massa entre os 40 e os 200°C é devida a pequenas moléculas absorvidas

fisicamente no quitosano como a água, o ácido acético e o ácido sulfosuccínico. A segunda perda de massa entre os 200 e os 350 °C é devida à degradação do quitosano e do quitosano com grupos ácido sulfónico CT3. A terceira perda de massa está associada ao colapso da estrutura de quitosano e à decomposição térmica da rede polimérica [158]. Pode observar-se que o quitosano com grupos ácido sulfónico CT3 mantém a excelente estabilidade térmica do seu precursor quitosano. Pode igualmente concluir-se que o quitosano com grupos ácido sulfónico CT3, é estável para as desejáveis temperaturas (<60°C) de esterificação de ácidos gordos.

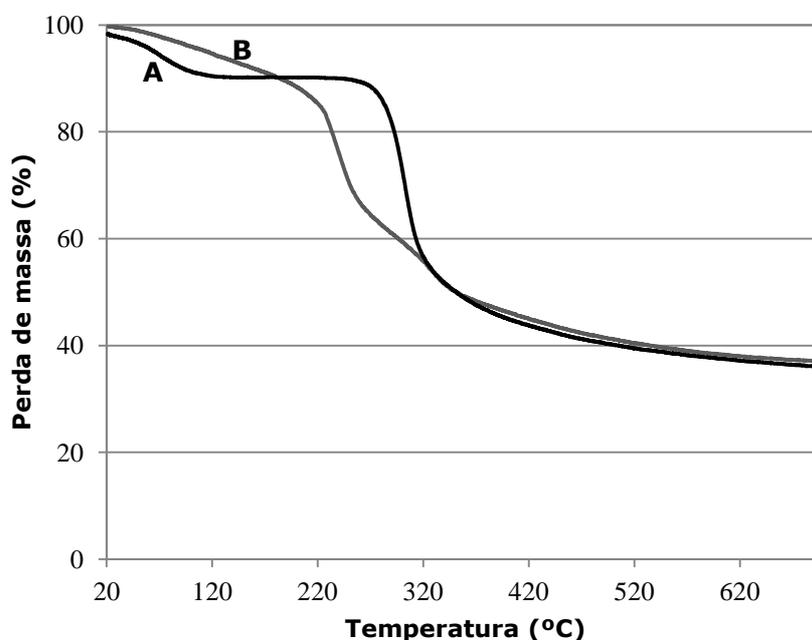


Figura 3.3 – Curvas de termogravimetria do quitosano (A) e do quitosano com grupos ácido sulfónico CT3 (B).

A figura 3.4 (A e B) apresenta as imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) do quitosano e do quitosano com grupos ácido sulfónico (amostra CT3). O quitosano apresenta uma estrutura densa livre de “espaços-vazios” (Figura 3.4A). A introdução de grupos ácido sulfónico no quitosano (amostra CT3) permitiu obter uma matriz polimérica com

alguns “espaços vazios”, os quais poderão melhorar o acesso dos reagentes aos centros activos [23, 158].

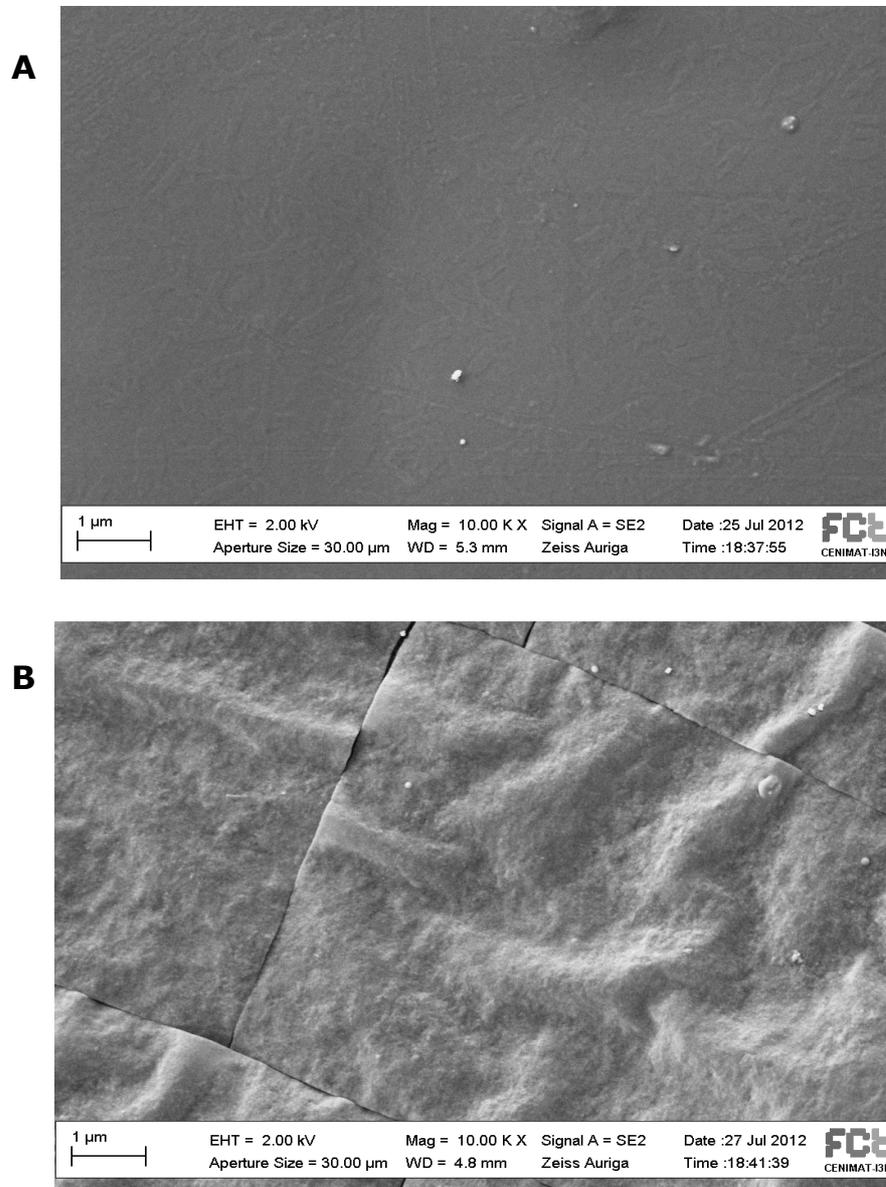


Figura 3.4 – Imagens microscopia electrónica de varrimento (SEM) da superfície do quitosano (A) e do quitosano com grupos ácido sulfónico CT3 (B).

A tabela 3.1 apresenta as características do quitosano e dos diferentes derivados com grupos ácido sulfónico (CT1 a CT5). Observa-se que a acidez dos diferentes catalisadores aumenta com o grau de reticulação do quitosano, uma vez que o número de grupos ácido sulfónico introduzidos aumenta com a quantidade de agente de reticulação usado na preparação dos catalisadores.

Tabela 3.1 – Caracterização do quitosano e dos diferentes derivados com grupos ácido sulfónico CT1 a CT5.

Amostra	Capacidade ácida		Inchamento em metanol ^c (%)	Inchamento em água ^d (%)
	Titulação ^a	Conteúdo em S ^b		
CT	0.41	-	0.094	1.62
CT1	0.80	0.83	0.063	1.42
CT2	1.00	1.01	0.051	1.23
CT3	2.04 2.02 ^e	2.08 2.01 ^e	0.030	1.03
CT4	2.31	2.38	0.025	0.84
CT5	2.40	2.43	0.021	0.75

(^a) A quantidade de centros de ácido de Brønsted foi determinada por titulação ácido-base (mmol/g).

(^b) Teor molar de enxofre determinado por análise elementar (mmol/g).

(^c) O inchamento em metanol foi medido através da imersão dos catalisadores de quitosano com grupos ácido sulfónico (CT1 a CT5) em metanol, a 60°C.

(^d) O inchamento em água foi medido através da imersão dos catalisadores de quitosano com grupos ácido sulfónico (CT1 a CT5) em água, a 60°C.

(^e) Após quatro reacções do quitosano com grupos ácido sulfónico (CT3), como catalisador.

O conteúdo em enxofre, do quitosano e respectivos catalisadores, determinado por análise elementar, apresentado na tabela 3.1, permite observar que a capacidade ácida determinada por titulação ácido-base e por análise elementar são semelhantes.

O grau de inchamento do quitosano e dos diferentes derivados com grupos ácido sulfónico CT1 a CT5, em metanol e água, diminui com o aumento de conteúdo em grupos ácido sulfónico (Tabela 3.1). Estes resultados devem-se provavelmente à diminuição do volume livre, embora a matriz polimérica contenha mais grupos funcionais hidrofílicos. Resultados semelhantes foram observados por Rhim *et al.* [159]. De acordo com estes autores, o grau inchamento do poli(álcool vinílico) reticulado com ácido sulfosuccínico, em metanol, diminui com o aumento do conteúdo em grupos ácido sulfónico.

3.2.2 - Estudos reaccionais

O quitosano (CT) e os diferentes derivados com grupos ácido sulfónico (CT1 a CT5), foram testados como catalisadores ácidos na esterificação de ácido palmítico em metanol, a 60°C. A esterificação do ácido palmítico produziu palmitato de metilo como produto desta reacção. A figura 3.5 mostra a conversão do ácido palmítico em função do tempo. Observa-se que a amostra CT3 permite obter uma conversão de ácido palmítico num período de tempo mais reduzido.

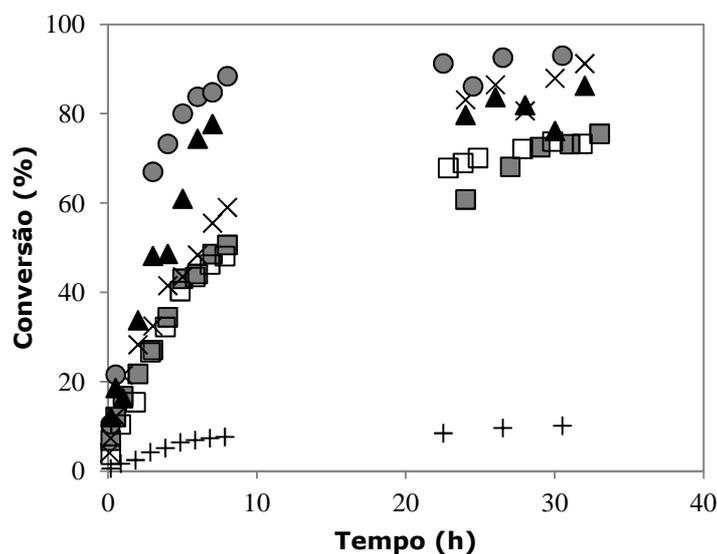


Figura 3.5 - Esterificação de ácido palmítico com metanol na presença de quitosano com grupos ácido sulfónico. Conversão (%) *versus* tempo (h). (+) CT; (■) CT1; (×) CT2; (○) CT3; (▲) CT4; (□) CT5.

Na figura 3.6 é comparada a actividade catalítica inicial dos referidos catalisadores durante a esterificação de ácido palmítico em metanol, calculada a partir dos declives máximos da curva cinética de formação do palmitato de metilo. Observa-se que a actividade catalítica inicial aumenta com a presença dos grupos ácido sulfónico até um máximo, que é obtido

com o catalisador CT3. Observa-se igualmente que a presença de grandes quantidades de grupos ácido sulfónico diminui a actividade catalítica. O aumento da quantidade de grupos ácido sulfónico em catalisadores com as menores cargas destes grupos promove um aumento da actividade, provavelmente devido ao efeito cinético. Por outro lado, a presença de grandes quantidades de grupos ácido sulfónico no quitosano, promove o efeito oposto, ou seja, uma diminuição da actividade catalítica. Estes resultados podem ser explicados, provavelmente, devido ao aumento das restrições de mobilidade na matriz destes derivados do quitosano.

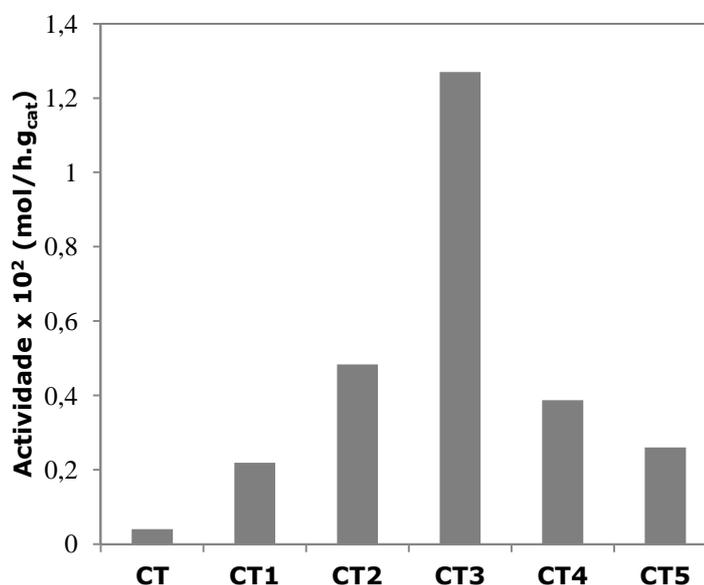


Figura 3.6 – Actividade catalítica inicial, na esterificação de ácido palmítico em metanol na presença de quitosano com grupos ácido sulfónico, a 60°C.

Com o objectivo de estudar a estabilidade do catalisador CT3, realizaram-se vários ensaios em descontínuo, sempre com o mesmo catalisador, sob as mesmas condições reaccionais. Após o segundo ensaio verificou-se a estabilização da actividade catalítica (Figura 3.7). Após o quarto ensaio, a quantidade de enxofre presente no catalisador foi medida por análise elementar, verificando-se que a referida quantidade é semelhante, antes e depois da reacção.

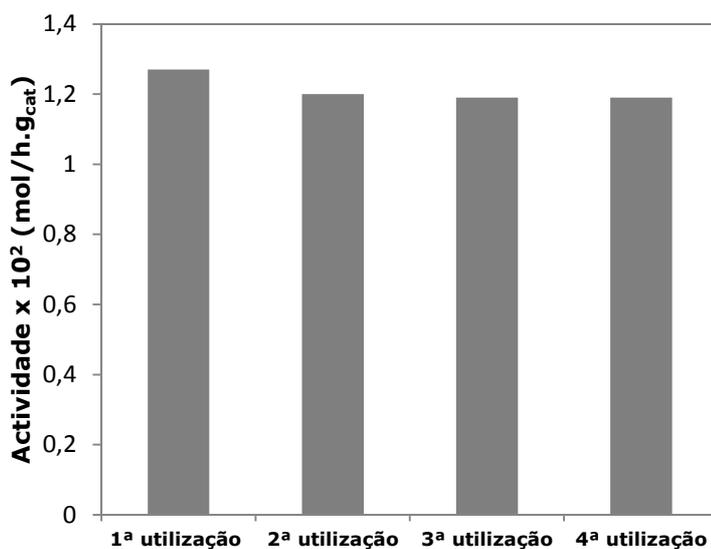


Figura 3.7 – Estudo da estabilidade do catalisador CT3, na esterificação de ácido palmítico em metanol, após quatro ensaios consecutivos.

Com o objectivo de confirmar a estabilidade do catalisador de CT3, foi realizada uma experiência tipo “filtração a quente” com a amostra de catalisador CT3. Após 3 horas de reacção, o catalisador foi separado da mistura reaccional, e a sua composição foi então seguida por 30 horas. Na figura 3.8 é comparada a conversão obtida para o ensaio de “filtração a quente” e para o ensaio catalítico “normal”. Quando o catalisador é removido da mistura reaccional, observou-se que a conversão mantém o mesmo valor, o que é uma indicação da não existência de lixiviação de grupos ácido sulfónico do catalisador para a fase líquida.

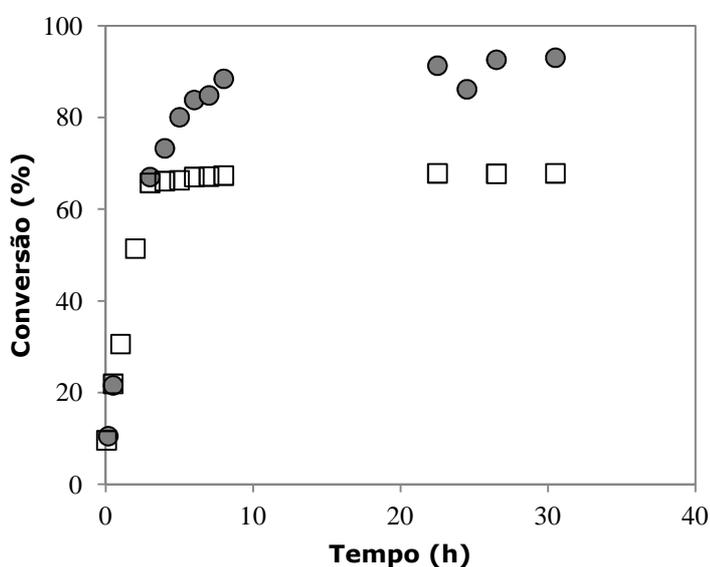


Figura 3.8 - Esterificação de ácido palmítico com metanol na presença de quitosano com grupos ácido sulfónico (amostra CT3). Conversão (%) *versus* tempo (h). (○) Ensaio “normal”; (□) ensaio “filtração a quente”.

A actividade catalítica do catalisador CT3 foi igualmente avaliada na esterificação de ácido esteárico e oleico, com metanol, a 60°C. Na figura 3.9 é comparada a actividade catalítica inicial do catalisador CT3 na esterificação do ácido palmítico, esteárico e oleico, calculada a partir dos declives máximos da curva cinética de formação dos ésteres de metilo.

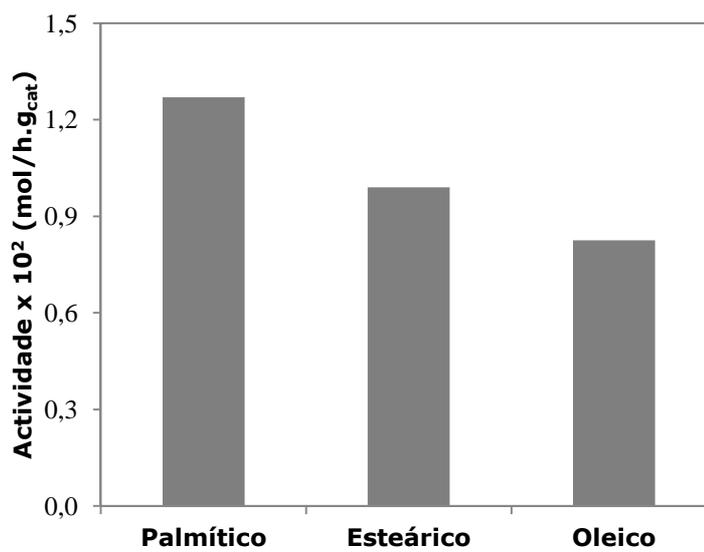


Figura 3.9 - Actividade catalítica inicial, na esterificação de ácidos gordos livres em metanol na presença do catalisador CT3, a 60°C.

A actividade catalítica decresce na sequência: ácido palmítico > ácido esteárico > ácido oleico. Esta tendência poderá ser justificada devido ao aumento do número de átomos de carbono da cadeia do ácido gordo, ou seja, o aumento do tamanho da cadeia dos ácidos gordos. Provavelmente, os substratos com maior número de átomos de carbono terão mais dificuldade em chegar próximo dos centros activos que estejam localizados no interior da matriz polimérica. Pode também ser observado que a actividade catalítica da amostra CT3, na reacção de esterificação de ácido esteárico, é mais elevada do que na reacção de esterificação com o ácido oleico. Este comportamento pode ser explicado devido ao ácido esteárico ser um ácido gordo saturado com uma cadeia de átomos de carbono linear,

enquanto a molécula de ácido oleico não apresenta linearidade. Provavelmente, o ácido oleico apresenta maior dificuldade em difundir-se na matriz polimérica, e assim, em aproximar-se dos centros activos que estão no interior da matriz [160-162].

A amostra CT3 foi ainda utilizada na transesterificação e na esterificação de ácidos gordos presentes num óleo alimentar usado. A figura 3.10 mostra o perfil de concentração dos ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) *versus* tempo (h). As linhas contínuas representam as concentrações calculadas pelo modelo (descrito no Capítulo 2, página 54). Observa-se um bom ajuste do modelo cinético aos valores experimentais. Os parâmetros do modelo, k_1 , k_2 e k_3 , apresentam valores de 0,010105, 0,013423 e 0,019025 $\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente. Observa-se igualmente que $k_1 < k_2 < k_3$, o que pode ser explicado, tal como na Capítulo 2, devido à dimensão molecular dos monoglicéridos, diglicéridos e triglicéridos.

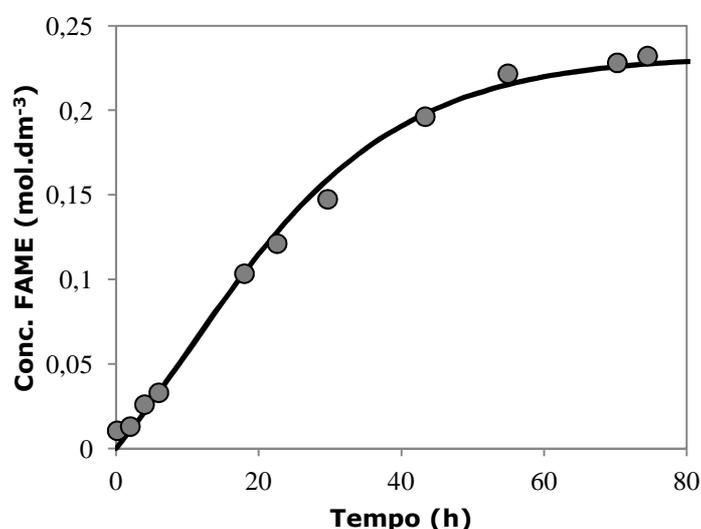


Figura 3.10 – Produção de biodiesel a partir de óleo alimentar usado, usando como catalisador a amostra CT3. Concentração de FAME ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) *versus* tempo (h). Condições reaccionais: razão molar óleo alimentar usado / álcool = 1:281; $T=60^\circ\text{C}$, carga de catalisador = 0.2 g. As linhas contínuas representam o modelo ajustado aos dados experimentais.

3.3 - CONCLUSÕES

O quitosano funcionalizado com grupos ácido sulfónico foi usado como catalisador na esterificação de ácido palmítico em metanol, a 60°C. A actividade catalítica dos derivados do quitosano com grupos sulfónicos aumenta até atingir um máximo, que é obtido com o catalisador CT3. Observa-se um decréscimo da actividade catalítica quando a carga de grupos ácido sulfónico é superior à do CT3.

A estabilidade catalítica do catalisador CT3 foi avaliada após quatro ensaios consecutivos, com o mesmo catalisador. Após o 2º ensaio é verificada a estabilização da actividade catalítica.

O catalisador CT3 foi igualmente usado na esterificação do ácido esteárico e oleico com metanol, a 60°C. A actividade catalítica decresce ligeiramente com o aumento da cadeia carbonada dos ácidos gordos e do grau de insaturação.

A amostra CT3 foi também utilizada como catalisador na transesterificação dos triglicéridos e na esterificação dos ácidos gordos presentes num óleo alimentar usado, mostrando actividade catalítica superior à da resina básica.

