Transesterificação do glicerol a carbonato de glicerol catalisada por precursores da zeólita Na-LTA

Iago William Zapelini, Gustavo Medeiros de Paula e Dilson Cardoso\*

*Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, www.labcat.ufscar.br*

*e-mail: dilson@ufscar.br*

Resumo

RESUMO – Neste trabalho, precursores amorfos e parcialmente cristalizados da zeólita Na-LTA foram preparados e aplicados como catalisadores básicos na conversão do glicerol a carbonato de glicerol por transesterificação com carbonato de propileno. A cinética de cristalização e a evolução das propriedades texturais e da basicidade dos sólidos durante a formação da estrutura zeolítica permitiu encontrar uma atividade ótima na reação quando se emprega o sólido obtido no início da cristalização. Essa atividade otimizada se dá pela preparação de um sólido com grande quantidade de sítios básicos acessíveis aos reagentes da transesterificação.

*Palavras-chave: acessibilidade, basicidade, cristalização, microporos.*

ABSTRACT - In this work, amorphous and partially crystallized precursors of zeolite Na-LTA were prepared and applied as basic catalysts in the conversion of glycerol to glycerol carbonate by transesterification with propylene carbonate. The crystallization kinetics and the evolution of the textural properties and the basicity of the solids during the formation of the zeolite structure allowed to find an optimal activity in the reaction when using the solid obtained at the beginning of the crystallization. This optimized activity is achieved by preparing a solid with a large number of basic sites accessible to transesterification reagents.

*Keywords: accessibility, basicity, crystallization, micropores*

## Introdução

A produção de biodiesel na indústria tem resultado em uma grande quantidade de glicerol, que está sendo aproveitado como matéria-prima em outros processos. Especificamente, o carbonato de glicerol tem se mostrado uma substância promissora na indústria química devido à sua origem em biomassa e às diversas aplicações possíveis. Entre os diferentes métodos de produção do carbonato de glicerol, a reação de transesterificação entre o glicerol e diferentes carbonatos tem sido amplamente estudada (1).

Zeólitas com elevada fração de alumínio podem ser utilizadas como catalisadores básicos nessa reação (2). Entretanto, a presença exclusiva de microporos nesses materiais reduz sua atividade nessa reação, devido às elevadas restrições difusionais.

Dentre as técnicas para melhoria da acessibilidade aos sítios catalíticos de zeólitas, a inserção de mesoporos (3) e a redução do tamanho dos cristais (4) são as mais estudadas. Mais recentemente, o uso de precursores parcialmente cristalizados ou na iminência da cristalização de zeólitas tem recebido atenção, devido à elevada exposição dos sítios catalíticos (5), o que tem proporcionado conversões melhoradas em diversas reações envolvendo moléculas grandes. Por exemplo, precursores amorfos e parcialmente cristalizados da zeólita Na-LTA e Na-FAU são mais ativos

na reação de condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila (6, 7).

Sabendo que a cinética o estudo da cinética de cristalização de zeólitas permite obter materiais intermediários mais ativos que seus análogos totalmente cristalinos, neste trabalho avaliamos o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na preparação de precursores amorfos e semicristalinos da zeólita LTA e em suas propriedades físico-químicas, o que resulta em diferentes atividades na reação de transesterificação do glicerol com carbonato de propileno

## Experimental

*Curva de cristalização da zeólita Na-LTA*

As sínteses da zeólita Na-LTA e de seus precursores amorfos e semicristalinos foram realizadas pelo método verificado na literatura, cuja composição molar da mistura reacional foi de 1 Al2O3 : 1,9 SiO2 : 3,2 Na2O : 128  H2O. O procedimento está descrito em detalhe por Zapelini e Cardoso (7).

Sólidos em diferentes estágios de cristalização foram obtidos pela variação do tempo de tratamento hidrotérmico a 100 °C entre 0 e 120 min. Os tempos e etapa hidrotérmica nomeiam os aluminossilicatos preparados.

*Caracterização dos aluminossilicatos*

Os aluminossilicatos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), realizada em difratômetro Rigaku Miniflex 600, utilizando radiação KαCu, velocidade do goniômetro de 10°.min-1. A porcentagem da fase LTA de cada sólido foi calculada usando o método de refinamento de estrutura de Rietveld no software TOPAS® 4.2.

Isotermas de fisissorção de CO2 a 273 K foram obtidas em equipamento Micromeritics ASAP 2420. As amostras foram previamente desidratadas sob vácuo a 350 °C por 12 h. Os volumes de microporos foram estimados pelo método de Dubinin-Radushkevich aplicado a essas isotermas.

A razão Si/Al global dos sólidos foi determinada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), realizada em um microscópio FEI Inspect S 50 operando a 25 kV.

Espectros de ressonância magnética nuclear de 27Alcom rotação no ângulo mágico (MAS) foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE III 9.4 T (79.5 MHz)

*Testes catalíticos*

A reação de transesterificação de glicerol (GLY, 99,0%) com carbonato de propileno (PCARB, 99,7%) (Esquema 1), foi conduzida em batelada em um reator de vidro encamisado usando dimetilformamida (DMF, 99,8%) como solvente, conforme métodos descritos por Paula e colaboradores (8).



**Esquema 1.** Transesterificação entre glicerol (GLY) e carbonato de propileno (PCARB).

Os testes catalíticos foram realizados a 80 °C, com uma razão molar 2 PCARB: 1 GLY e 1% em massa de catalisador (em relação à massa da mistura reacional) durante 60 min. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa (Shimadzu GC-2010) equipado com uma coluna capilar Restek RTX-WAX. Os métodos cromatográficos e as equações utilizadas podem ser encontrados em detalhes na literatura (8).

## Resultados e Discussão

A cinética de cristalização dos aluminossilicatos foi monitorada por XRD, que mostra o início da cristalização após 90 min de etapa hidrotérmica (Figura 1a). Portanto, é possível estabelecer o período de indução da síntese, onde as amostras ainda são amorfas, até 60 min da etapa HT. Após 120 min, nenhum amorfo é deixado na amostra e é formado puramente por estruturas LTA sem contaminação, conforme indicado pelas cristalinidades mostradas na (Tabela 1).



**Figura 1.** Difratogramas de raios-X (a) e isotermas de fisissorção de CO2 a 273 K sobre os aluminossilicatos preparados com diferentes tempos de etapa hidrotérmica.

**Tabela 1.** Cristalinidades e volumes de microporos (Vmicro) dos aluminossilicatos preparados com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (TH).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **TH [min]** | **Cristalinidade [%] a** | **Vmicro [cm³.g-1] b** |
| 0 | 0 | 0 |
| 60 | 0 | 0 |
| 90 | 9 | 0.02 |
| 100 | 56 | 0.11 |
| 120 | 100 | 0.21 |

a Determinado por refinamento de Rietveld, sendo equivalente à quantidade de material com estrutura LTA presente na amostra.

b Determinado pelo método de Dubinin Radushkevich.

Como as moléculas de N2 não podem acessar os microporos da zeólita Na-LTA a 77K, isotermas de adsorção de CO2 a 273 K foram usadas para verificar a formação da estrutura microporosa durante a cristalização da zeólita. Durante o período de indução, da mesma forma que nos resultados de XRD, não há mudanças proeminentes nas isotermas (Figura 1b). À medida que a cristalinidade das amostras aumenta, a partir da amostra sintetizada com 90 min de etapa hidrotérmica, há um aumento da capacidade de adsorção, o que se deve ao aumento do volume de microporos (Tabela 1).

Apesar de as técnicas de DRX e de fisissorção de nitrogênio mostrarem que as maiores mudanças nas propriedades dos materiais ocorrem durante o período de cristalização, isto é, enquanto há um aumento da cristalinidade e microporosidade dos aluminossilicatos, através da técnica de EDS observa-se uma diferença importante nos materiais preparados durante os primeiros estágios da etapa hidrotérmica (período de indução), conforme mostrado na Figura 2a. A maior incorporação de alumínio ocorre nos primeiros 30 min de síntese; a fração de alumínio segue aumentando com o tempo, entretanto, com menor velocidade.



**Figura 2.** (a) Variação da fração global de alumínio dos aluminossilicatos em função do tempo de tratamento hidrotérmico (HT). (b) Espectros de RMN 27Al dos aluminossilicatos sintetizados com diferentes tempos de etapa hidrotérmica.

Ao se analisar os espectros de RMN de 27Al (Figura 2b), observa-se que os aluminossilicatos preparados contém apenas espécies de alumínio tetraédrico, os quais são responsáveis pela geração de basicidade nos sólidos. O sinal relativo a essas espécies, centrado em torno de 58 ppm, tem sua larga reduzida com o incremento do tempo de tratamento hidrotérmico, o que está relacionado à formação de uma estrutura mais ordenada.

A ausência de espécies de alumínio octaédrico permite inferir que o aumento da fração de alumínio mostrado por EDS resulta num aumento na quantidade de sítios básicos, os quais pertencem à uma estrutura menos ordenada nos primeiros estágios da síntese e são posteriormente incorporados numa estrutura ordenada, a rede zeolítica. Além disso, deve-se destacar que nos materiais mais cristalinos, grande parte dos sítios básicos encontram-se confinados nos microporos da estrutura, o que os torna possivelmente menos acessíveis, conforme será explorado a seguir.

Uma comparação do desempenho catalítico das amostras na transesterificação do glicerol é apresentada na Figura 3a. Os resultados mostram que o tempo da etapa hidrotérmica utilizada para a preparação do aluminossilicato tem um impacto significativo na sua atividade catalítica. À medida que o tempo de TH aumenta, a conversão de glicerol se torna maior e atinge um ponto de máximo com a amostra 90 (60,8% de conversão de GLY). O aumento da conversão até 90 min de TH pode ser atribuído à melhoria da simetria das espécies de Al(IV) no aluminossilicato [10]. Curiosamente, apesar de terem mais sítios básicos, as amostras preparadas com 90 a 120 min de TH apresentam conversão de GLY decrescente. Esse comportamento oposto é atribuído à formação da estrutura LTA, fazendo com que os sítios básicos, anteriormente acessíveis, se tornem inacessíveis devido ao seu confinamento dentro dos microporos. De fato, os reagentes e produtos envolvidos na reação possuem diâmetros cinéticos maiores que a abertura dos poros da Na‑LTA (2).



**Figura 3.** (a) Conversões de glicerol e seletividades ao carbonato de glicerol dos aluminossilicatos preparados com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (TH). (b) Ensaio de estabilidade catalítica da amostra preparada com 90 min de tratamento hidrotérmico.

Essa conversão otimizada em função do tempo de tratamento hidrotérmico mostra que a cinética de formação da zeólita Na-LTA é um parâmetro chave no controle da atividade catalítica de seus precursores na transesterificação do glicerol. Essa técnica pode ser estendida a outras estruturas e reações com moléculas volumosas, proporcionando uma nova e fácil abordagem para aumentar o transporte de massa em tais tipos de reações onde a estrutura microporosa de zeólitas dificulta a aplicação para catálise.

A triagem dos catalisadores (Figura 2a) também apresentou resultados interessantes quanto à formação dos produtos da reação. As análises qualitativas e quantitativas mostraram que, independentemente do catalisador utilizado, a reação formou carbonato de glicerol (GCARB) com seletividade em torno de 92%, glicidol (GLYC) com seletividade em torno de 5% e tricarbonato de glicerol (GLYTC) em pequenas quantidades. Segundo a literatura, a formação de tricarbonato de glicerol é inerente ao sistema, devido ao excesso de éster utilizado. O glicidol, por outro lado, forma-se em grandes quantidades quando são utilizados catalisadores básicos fortes (8). Assim, esses resultados sugerem que os materiais preparados neste estudo têm força básica moderada, pois apresentam maior atividade do que outros catalisadores relatados na literatura (9) e não levam à formação de grandes quantidades de glicidol quanto a sílica híbrida CTA-MCM-41, por exemplo (8).

O catalisador mais ativo (90 min de tratamento hidrotérmico) apresentou uma leve diminuição de sua atividade ao longo dos reusos sucessivos, mantendo as seletividades constantes e 90% de sua atividade inicial após 4 usos sucessivos (Figura 3b). Assim, pode-se concluir que este catalisador é estável e promissor para aplicações em reações de transesterificação.

## Conclusões

Neste trabalho foram preparados aluminossilicatos sódicos precursores da zeólita Na-LTA através do estudo da cinética de cristalização dessa zeólita. Esses sólidos intermediários apresentaram elevada conversão na transesterificação do glicerol com carbonato de propileno, sendo a maior atividade encontrada no início da cristalização da zeólita. Esse ótimo de atividade foi atribuído à presença de grande quantidade de sítios básicos acessível nesse material, que é maior do que aquela encontrada na zeólita totalmente cristalizada.

## Agradecimentos

## À FAPESP pela bolsa de doutorado por meio do processo n. 2018/21136-1.

## Referências

1. M.O. Sonnati; S. Amigoni; T. Darmanin; O. Choulet, *Green Chem.* **2013*,*** *15,* 283-306.
2. S. Kosawatthanakun; E. Clatworthy; S. Ghojavand; N. Sosa; J. Wittayakun; Svetlana Mintova*, Inorg. Chem. Front.* **2023,** *10,* 579-590.
3. J.F. Silva; E.D.S. Ferracine; D. Cardoso, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2022,** *331,* 111640.
4. J.G.P. Vicente; P.M. Lima; D. Cardoso, *Catal. Letters*. **2017,** *147,* 880-892.
5. K.G. Haw; J.M. Goupil; J.P. Gilson; N. Nesterenko; D. Minoux; J.P. Dath; V. Valtchev, *New J. Chem.* **2016,** *40*, 4307-4313.
6. S. Inagaki; K. Thomas; V. Ruaux; G. Clet; T. Wakihara; S. Shinoda; S. Okamura; Y. Kubota; V. Valtchev, *ACS Catal*. **2014,** *4*, 2333-2341.
7. I. Zapelini and D. Cardoso, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2021,** *324,* 111270.
8. G.M. Paula; J.G. Eid; D. Cardoso, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2023,** *136,* 107-124.
9. S. Kondawar and C. Rode, *Energy and Fuels*. **2017,** *31,* 4361-4371.
10. K.F. Scholle and W.S. Veeman, J. Phys. Chem, **1984**, 3395-3397