

Artigo

Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e Reaproveitamento de Glicerol

Arantes, A. C. C.; Bianchi, M. L*

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (5), 959-972. Data de publicação na Web: 9 de junho de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

Heteropoly Acids: Utilization in Biodiesel and Bioethanol Production and Reuse of Glycerol

Abstract: Heteropolyacids are a class of compounds that can be used to catalyze a great range of reactions, either in homogeneous or heterogeneous phase, because they have good stability, solubility and high acidity. These compounds show good applicability in the use of biomass for biofuel production, as demonstrated in a variety of reports. This text presents a bibliographic research on the application of heteropolyacids in the production of biodiesel and bioethanol in the last years, as well as the reuse of byproducts of these processes.

Keywords: Bioethanol; Biodiesel; Glycerol.

Resumo

Heteropoliácidos são compostos que podem catalisar uma grande quantidade de reações, tanto em fase homogênea quanto em fase heterogênea, pois eles apresentam boa estabilidade térmica, alta solubilidade e elevada acidez. Esses compostos apresentam boa aplicabilidade no aproveitamento de biomassa para produção de biocombustíveis, o que é demonstrado em diversos trabalhos. Com isso, este levantamento bibliográfico objetiva apresentar a utilização de heteropoliácidos na produção de biodiesel e bioetanol nos últimos anos, bem como o reaproveitamento de coprodutos desses processos.

Palavras-chave: Bioetanol; Biodiesel; Glicerol.

* Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

✉ bianchi@dqi.ufla.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130069](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130069)

Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e Reaproveitamento de Glicerol

Ana Carolina C. Arantes, Maria Lucia Bianchi*

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

* bianchi@dqi.ufla.br

Recebido em 20 de março de 2013. Aceito para publicação em 1 de maio de 2013

1. Introdução
2. Heteropolicompostos
3. Produção de bioetanol
4. Produção de biodiesel
5. Utilização de glicerol
6. Considerações finais

1. Introdução

Os heteropoliácidos (HPAs) podem ser empregados como catalisadores em uma grande variedade de reações químicas, pois têm propriedades catalíticas de acidez e oxirredução. Esses compostos são termicamente estáveis, extremamente solúveis em água e solventes orgânicos e podem ser utilizados em reações de fase homogênea, heterogênea e reações bifásicas.¹ Além disso, vários autores²⁻⁴ mencionam a possibilidade de reutilização desse catalisador, o que faz com que seu uso seja vantajoso, se o objetivo for o desenvolvimento de processos que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente, princípios consonantes com os da Química Verde.

Estudos abordam a possibilidade de

utilização de HPAs em processos de transformação da biomassa, uma vez que esses catalisadores têm potencial de reaproveitamento, além de abrangerem uma área de pesquisa que tem se desenvolvido muito.⁵ Os estudos com biomassa visam transformar seus componentes em insumos para a indústria química (etileno, compostos fenólicos, furfural, etc.) e biocombustíveis (principalmente bioetanol e biodiesel), os quais apresentam grande potencial para substituir os combustíveis de origem não renovável. As rotas de produção desses combustíveis são variadas e desenvolver sínteses econômica, ambiental e politicamente viáveis são um grande desafio.⁶⁻⁹

Esse trabalho foi realizado com o objetivo de mostrar os avanços da utilização de heteropoliácidos em reações de transformação da biomassa para a produção de biocombustíveis e o reaproveitamento

dos coprodutos.

2. Heteropolicompostos

O primeiro relato sobre heteropolicompostos ou polioxometalatos data de 1826, quando Berzelius sintetizou um heteropolissal, observado como um precipitado amarelo.¹⁰ Por definição, os heteropolicompostos são *clusters* iônicos de óxidos metálicos de forma geral $[M_mO_y]^{p-}$ ou $[X_xM_mO_y]^{q-}$. O M é um metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (geralmente V, Mo ou W) e o X é um heteroátomo (geralmente Si, B, P, As). Quando os heteropoliânions estão na sua forma protônica, são chamados de heteropoliácidos (HPAs).¹¹

Cada heteropolicomposto pode apresentar diferentes estruturas, que são

classificadas de acordo com a razão entre seus heteroátomos e poliátomos. As mais utilizadas são as estruturas de Keggin, as quais foram desvendadas por J. F. Keggin em 1933, através de estudos com raios X.¹² Essas são descritas a partir de três partes, a saber, primária, secundária e terciária.

A estrutura primária (Figura 1a) consiste no poliânion baseado em um tetraedro central (XO_4) rodeado por 12 octaedros (MO_6). A estrutura secundária (Figura 1b) diz respeito ao arranjo tridimensional do poliânion e contra-íons. O parâmetro de célula é obtido pelo empacotamento de cada ânion, formando uma estrutura cúbica de corpo centrado. Já a estrutura terciária (Figura 1c) representa a maneira na qual a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas e está relacionada ao volume de poros, à área superficial e ao tamanho das partículas.¹³

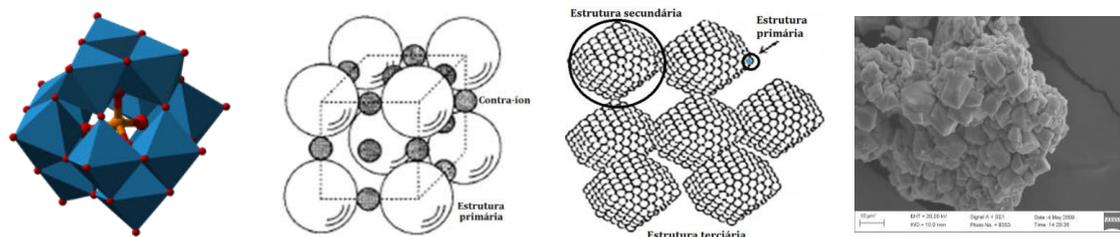


Figura 1. Estrutura a) primária (imagem disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Phosphotungstate-3D-polyhedra.png#globalusage>, b) secundária e c) terciária proposta para os heteropolicompostos (adaptado da Ref. 13); d) micrografia do $H_3PMo_{12}O_{40}$ em que é possível visualizar as estruturas secundárias e terciárias, obtida por Maria Lucia Bianchi

As diferenças nas propriedades físicas dos heteropoliácidos (HPAs) estão largamente associadas com a escolha do átomo do metal central e os heteroátomos têm, geralmente, menos influência. Os HPAs apresentam boa estabilidade térmica (300-400 °C), boa solubilidade em água e em solventes orgânicos e alta acidez, geralmente maior que os ácidos minerais (como H_2SO_4).¹⁴ Sua aplicação em catálise é muito ampla, pois podem ser utilizados como catalisadores ácidos em fase homogênea ou heterogênea e ainda em reações bifásicas. O $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) é o mais utilizado em catálise, por ser bastante estável e ter elevada

acidez.¹

A síntese dos heteropolicompostos, geralmente, é realizada a partir dos oxoânions dos elementos envolvidos, tais como molibdatos, vanadatos, tungstatos e fosfatos. Após a dissolução desses sais em água, o meio é acidificado e o HPA formado. A Figura 2 demonstra a reação envolvida na síntese do HPW.¹¹ As reações estequiométricas guiam a síntese, porém, um excesso de heteroátomo e controle rigoroso de temperatura e pH podem ser necessários.

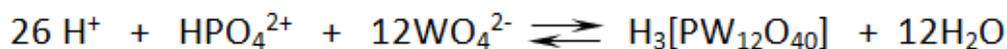


Figura 2. Reação teórica da síntese do HPW (adaptado da Ref. 11)

3. Produção de bioetanol

O etanol de primeira geração é o álcool etílico produzido, há muito tempo, a partir da fermentação de açúcares (Figura 3a), que pode ter diversas origens, como a cana-de-açúcar, o milho e o arroz.¹⁵ O etanol de segunda geração é produzido a partir de materiais lignocelulósicos (Figura 3b), como resíduos ou coprodutos da produção e da transformação da biomassa.¹⁶

A partir de materiais lignocelulósicos, utilizando diferentes tratamentos, podem ser obtidos açúcares passíveis de fermentação para a produção de álcool combustível, diferente do etanol de primeira geração, em que os açúcares fermentescíveis já estão disponíveis no caldo ou na seiva da planta, sem a necessidade de tratá-los.¹⁷

Os materiais lignocelulósicos estão presentes em toda forma de biomassa vegetal. Sua composição básica compreende a celulose (40 a 50 %), hemiceluloses (20 a 30 %) e a lignina (25 a 30 %).¹⁸ A primeira etapa para a produção de bioetanol é o pré-tratamento da matéria-prima, que é a desestruturação do material lignocelulósico, que pode ocorrer por processos químicos, físicos, biológicos ou combinados. A função do pré-tratamento é deixar a celulose mais acessível, o que pode ocorrer devido à remoção de parte da lignina e das hemiceluloses.¹⁹ Depois do pré-tratamento, o material passa pela hidrólise, que pode ser alcalina, enzimática ou ácida, gerando os açúcares,²⁰ os quais, após o processo de fermentação e destilação, fornecem o álcool combustível.²¹

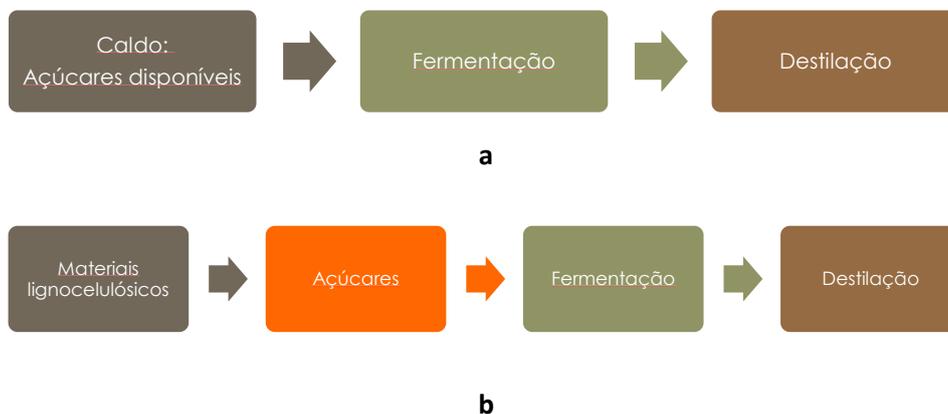


Figura 3. Produção de etanol: (a) primeira e (b) segunda geração

Apesar do fato do etanol poder ser preparado a partir da celulose, os processos que levam a isso não são tão simples e a complexidade do material lignocelulósico ainda é uma barreira a ser transposta. São necessários, ainda, vários estudos e o aprimoramento dos processos já utilizados para que se tenham bons rendimentos e alta seletividade na obtenção dos produtos

desejados. Para isso, novas pesquisas devem ser conduzidas e plantas-piloto devem ser utilizadas para a obtenção de dados efetivos que mostrem as reais dificuldades da obtenção do etanol de segunda geração em larga escala.

Assim, os desafios para a produção de etanol a partir da celulose são muitos e, dentre eles, podem-se destacar o pré-

tratamento (processamento) adequado do material lignocelulósico (que é muito heterogêneo e depende de métodos avançados) e a hidrólise da celulose.²²

A celulose é o componente principal de toda biomassa vegetal e representa aproximadamente 50 % da composição de todas as madeiras, sejam coníferas ou folhosas.²³ É um polímero natural, com alto peso molecular, constituído de unidades de

D-glicose, em um arranjo linear e cristalino.²⁴ A função da celulose é estrutural e, por meio de sua hidrólise, obtêm-se unidades de glicose que poderão ser fermentadas para a produção de álcool.²⁵ Na Figura 4 está representada uma cadeia de celulose, em que n representa o grau de polimerização (GP), ou seja, a quantidade de unidades de glicose na cadeia.²⁶

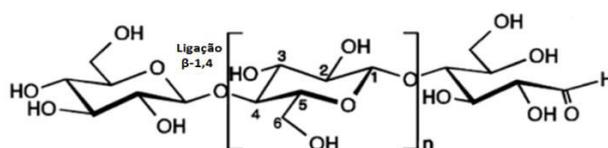


Figura 4. Representação da cadeia de celulose composta por unidades repetitivas de glicose (adaptado da Ref. 24)

A celulose é insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente. Suas unidades de glicose estão unidas por ligações glicosídicas

β -1,4.²⁷ Moléculas de celulose têm grande tendência em formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 5), devido aos vários grupos hidroxilas disponíveis.²⁸

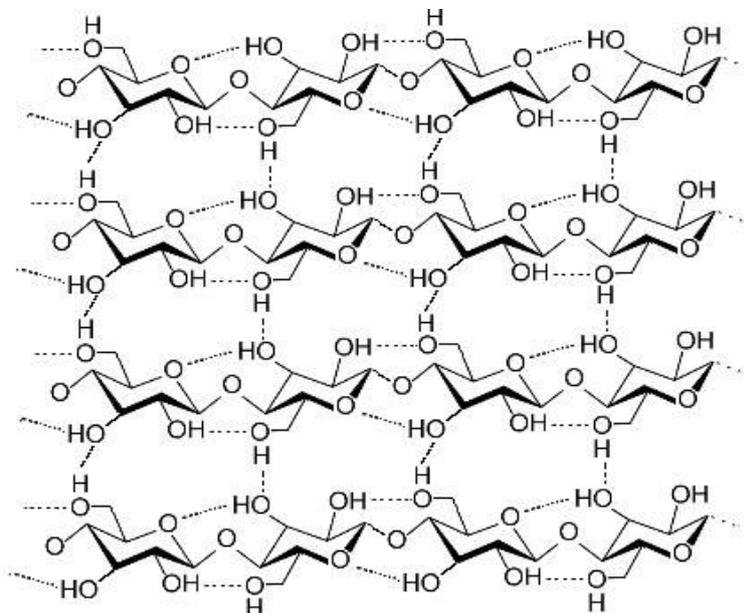


Figura 5. Representação das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares da celulose (imagem disponível em http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ACellulose_strand.jpg)

A celulose pode sofrer hidrólise, que equivale à ruptura nas ligações hemiacetálicas entre as unidades de glicose.

A hidrólise, ou a degradação da celulose, leva ao rompimento das cadeias e altera as propriedades, como viscosidade, peso

molecular, resistência etc. O rompimento nem sempre é desejado, a não ser que o objetivo seja obter açúcares.²⁹ A hidrólise pode ser ácida, alcalina ou enzimática, e depende da origem da celulose, da concentração dos reagentes, da temperatura,

etc. A hidrólise pode ocorrer em fase homogênea ou heterogênea, dependendo da solubilidade da celulose no meio de reação.³⁰ Como o foco do trabalho é a catálise ácida, a figura 6 apresenta um esquema proposto para a hidrólise ácida.

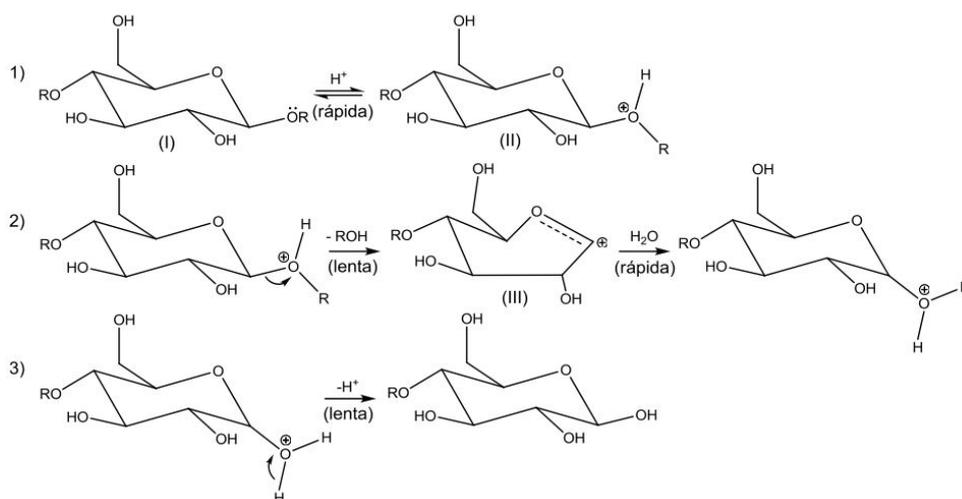


Figura 6. Esquema proposto para a hidrólise ácida das ligações hemiacetálicas (Ref. 28)

Existem estudos comparativos entre diversos tipos de catalisadores para a transformação da celulose. A hidrólise ácida utilizando heteropoliácidos tem apresentado diversas vantagens em relação aos processos que utilizam ácidos inorgânicos. Tian e colaboradores³¹ utilizaram o HPW para catalisar a hidrólise da celulose à glicose. Os autores avaliaram as condições de reação, tais como quantidade de catalisador, tempo de reação, temperatura e quantidade de celulose. Foram encontrados moderado rendimento em glicose (50,5 %) e seletividade maior que 90 %, a 180 °C por 2 horas, com razão de massa de celulose por HPW de 0,42. Os resultados mostram que o HPW é um catalisador promissor para hidrólise ácida da celulose.

Tian e colaboradores³² sintetizaram uma série de sais de heteropolitungstato $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ e os aplicaram na hidrólise seletiva de celulose microcristalina para transformação em açúcares em fase aquosa. Uma série de $Cs_xH_yPW_{12}O_{40}$ foi ativa para hidrólise da celulose em glicose e açúcares redutores totais (ART) (Figura 7), que podem ser utilizados como precursores na síntese de biocombustíveis. A conversão da celulose em ART aumentou com o aumento da acidez do catalisador. $CsH_2PW_{12}O_{40}$ apresentou a melhor atividade catalítica em termos de conversão de celulose e rendimento em ART e glicose, enquanto $Cs_{2.2}H_{0.8}PW_{12}O_{40}$ apresentou a mais alta seletividade para ART e glicose.

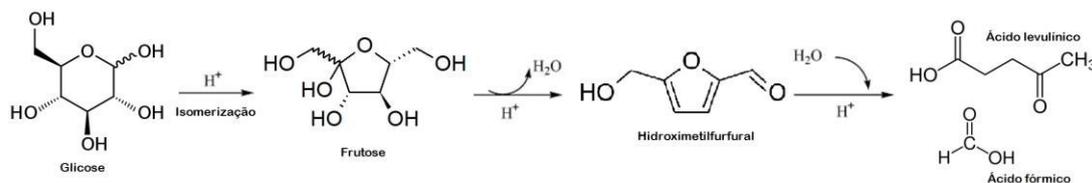


Figura 7. Reação secundária da glicose à ART catalisada por $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (adaptada da Ref. 32)

Cheng e colaboradores² realizaram a hidrólise de polissacarídeos para a produção de glicose, utilizando como catalisador heterogêneo um heteropoliácido micelar $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_2H_2PW_{12}O_{40}$ (HPA-M), preparado a partir de um surfactante e o HPW. A utilização do HPA-M tenta superar a limitação da insolubilidade da celulose e facilitar a transferência de massa em um sistema heterogêneo sólido-sólido, devido ao seu caráter anfifílico. Esse catalisador apresentou alta seletividade e atividade para a hidrólise de polissacarídeos, tanto amido como celulose. Os resultados mostraram que o HPA-M é um catalisador efetivo para a produção de glicose e pode ser reutilizado por até seis vezes com perda mínima (3%) de atividade catalítica.

Shatalov e colaboradores³³ investigaram reações de degradação da celulose por oxidação com O_2 em solução aquosa ácida e em solução com solvente orgânico na presença de heteropoliânions molibdovanadofosfato da série $[PMo_{(12-n)}V_nO_{40}]^{(3+n)-}$. Os fatores causadores da quebra da cadeia de celulose foram a acidez, por meio de solvólise, e a ação dos heteropoliânions, por meio de degradação oxidativa. A despolimerização oxidativa da celulose estava associada, principalmente, à ação do VO^{2+} , proveniente dos heteropoliânions por meio de sua dissociação em condições ácidas. O esquema proposto para a degradação encontra-se na Figura 8.

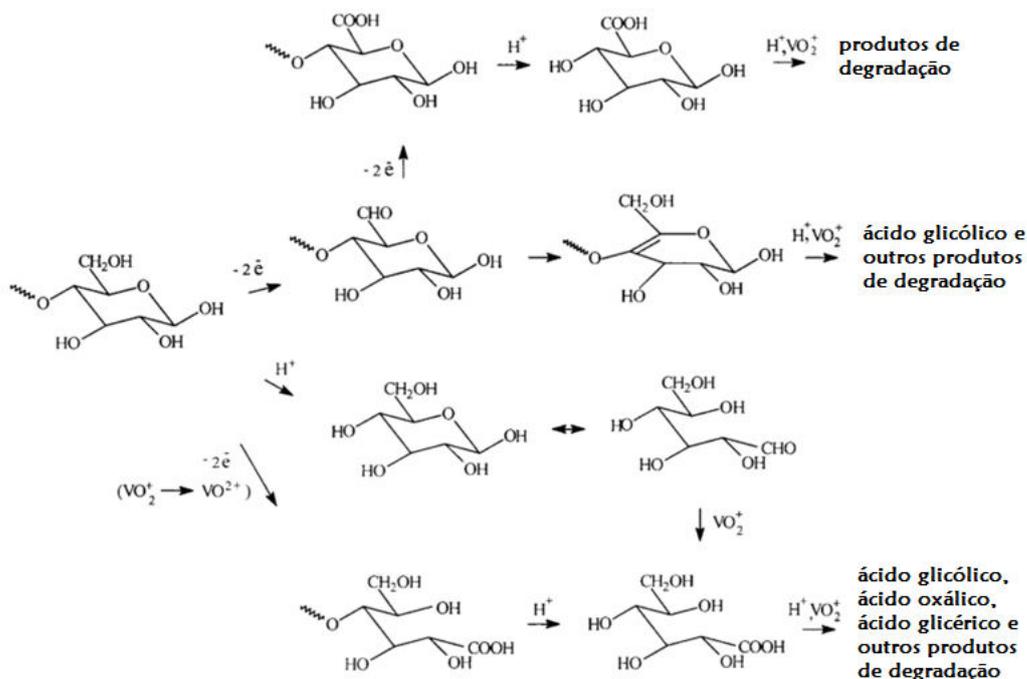


Figura 8. Mecanismo proposto para a degradação de celulose em condições aeróbicas na presença de HPA (adaptado da Ref. 33)

Outro fator importante, que afeta a transformação da celulose, são os sítios ácidos de Brönsted-Lowry e de Lewis. Shimizu e colaboradores³⁴ estudaram os efeitos da acidez de Brönsted-Lowry e Lewis na atividade e na seletividade da catálise por heteropoliácidos na hidrólise da celulose e da celobiose. Heteropoliácidos ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$), sais de cátions metálicos (M^{n+}) e $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ($M_{3/n}PW_{12}O_{40}$) agem como catalisadores homogêneos efetivos na hidrólise da celobiose e da celulose à glicose e açúcares redutores totais (ART), respectivamente, em fase aquosa. Para catalisadores ácidos de Brönsted-Lowry, incluindo ácidos inorgânicos e heteropoliácidos, a atividade de ambas as reações aumenta com a diminuição da entalpia de desprotonação, indicando que a alta acidez de Brönsted-Lowry é mais favorável. Para $M_{3/n}PW_{12}O_{40}$ de 11 tipos de íons metálicos (Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Y^{3+} , Sn^{4+} , Sc^{3+} , Ru^{3+} , Fe^{3+} , Hf^{4+} , Ga^{3+} e Al^{3+}), a taxa de

hidrólise de celulose aumenta com a acidez de Lewis proveniente do cátion, enquanto a seletividade de açúcares redutores totais foi maior para cátions com acidez de Lewis moderada, como o Sn^{4+} e Ru^{3+} . Para a hidrólise da celobiose, celulose e lignoceluloses, HPW e $Sn_{0,75}PW_{12}O_{40}$ apresentam maior rendimento em ART, quando comparados ao H_2SO_4 .

Além da glicose, outros produtos podem ser formados a partir da hidrólise ácida da celulose, como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Figura 9). Zhao e colaboradores⁴ desenvolveram um método limpo, economicamente e ambientalmente viável, de conversão de frutose a HMF na presença do HPA $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$, em um sistema bifásico. Rendimento de HMF de 74% e seletividade de 94,7 % foram obtidos em 60 minutos, a 115 °C. Outro ponto importante para esse catalisador foi a tolerância a altas concentrações de matéria-prima (50 % em massa de frutose) e a possibilidade de reuso.

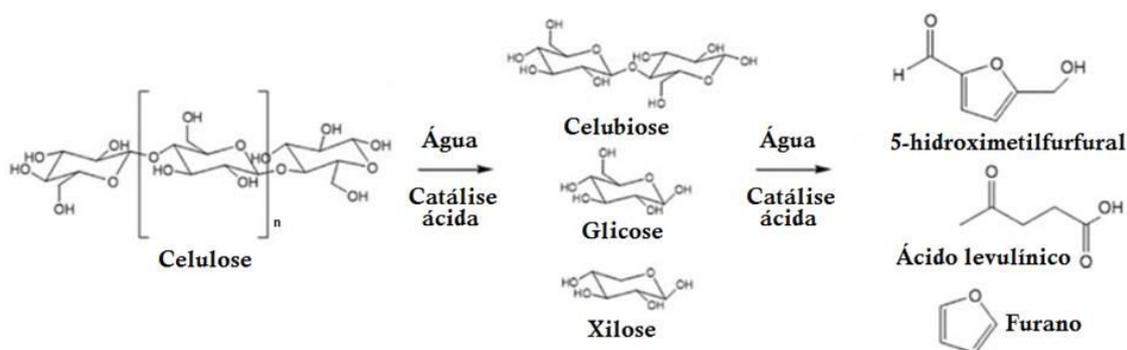


Figura 9. Produtos de degradação da celulose (adaptado da Ref. 31)

Fan e colaboradores³ também produziram HMF a partir de frutose e glicose, porém, na presença do heteropolissal sólido $Ag_3PW_{12}O_{40}$, utilizado como catalisador heterogêneo. A frutose foi seletivamente desidratada a HMF com rendimento de 77,7% e seletividade de 93,8%, em 60 minutos, a 120 °C. Além disso, o $Ag_3PW_{12}O_{40}$ também exibiu atividade para a conversão da glicose a HMF. O catalisador se apresentou tolerante a altas concentrações de matéria-

prima e pode ser reutilizado. Os resultados mostram que o $Ag_3PW_{12}O_{40}$ é um excelente ácido para conversão de frutose e glicose a HMF.

4. Produção de biodiesel

Biodiesel é um combustível alternativo que pode ser produzido a partir de recursos

renováveis.³⁵ Ele pode ser adicionado ao diesel de petróleo formando uma mistura que apresenta características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel mineral. Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel é mais biodegradável, menos tóxico e livre de compostos sulfurados e aromáticos.³⁶

Este biocombustível tem grande adaptabilidade aos motores do ciclo Diesel, configurando-se como uma alternativa técnica capaz de atender a toda a frota já existente movida a diesel de petróleo.³⁷ Trata-se de um combustível cujo uso nos motores resulta em uma redução na emissão de CO₂ na atmosfera, já que por ser produzido a partir de fontes renováveis, a própria matéria-prima para ser constituída já contribui para remoção do CO₂, especialmente pelas plantas durante a fotossíntese.³⁸

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos, dentre os quais se destacam a esterificação e a transesterificação.³⁹ A reação de esterificação ocorre quando os ácidos graxos reagem com um álcool monohidroxilado produzindo éster e água.

Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos, como o ácido sulfúrico, porém, a utilização de HPAs vem apresentando resultados promissores.⁴⁰

A reação de transesterificação para a produção de biodiesel ocorre quando um triacilglicerol reage com um álcool monohidroxilado de cadeia curta na razão molar óleo:álcool de 1:3, formando ésteres e glicerol. A reação química dos materiais graxos é realizada, principalmente, com etanol (rota etílica) ou metanol (rota metílica), na presença de um catalisador básico (ex. alcóxidos metálicos) ou ácido (ex. heteropoliácidos). Na Figura 10 está representado um esquema da reação de transesterificação com metanol. A transesterificação em meio alcalino homogêneo é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel no Brasil. Porém, nesse processo, o óleo deve ter um índice de acidez baixo, pois, do contrário, ocorre uma reação paralela e indesejada que consome o catalisador e forma sabão, a reação de saponificação.⁴¹

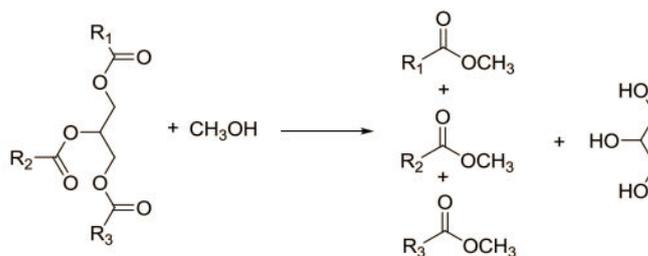


Figura 10. Reação de transesterificação com metanol (adaptado da Ref. 39)

Com isso, os principais desafios da produção de biodiesel são dispor de matérias-primas que atendam às exigências reacionais ou desenvolver rotas catalíticas que permitam a utilização de diferentes matérias-primas. Em artigos de revisão nos quais se discutem tecnologias e atividade de catalisadores em reações em fase homogênea e heterogênea na obtenção de biodiesel, tópicos sobre heteropoliácidos são constantes, demonstrando sua importância cada vez maior na produção do

biocombustível.⁴⁰⁻⁴³

Os estudos demonstram as mais diversas possibilidades de utilização de diferentes HPAs, seja em reações de esterificação ou transesterificação, catálise em fase homogênea ou heterogênea, com catalisadores suportados ou não. Alsalmeh e colaboradores⁴⁴ testaram a esterificação do ácido hexanóico e a transesterificação do propanoato de etila com excesso de metanol (razão molar 1:20), a 25 e a 60 °C, utilizando

diferentes HPAs como catalisadores, em fase homogênea e heterogênea e compararam com catalisadores convencionais, como o H_2SO_4 , Amberlyst-15 e zeólitas HY e H-Beta. A atividade catalítica intrínseca (frequência de *turnover*, TOF) dos HPAs é significativamente maior que os catalisadores convencionais ácidos. O valor do TOF diminuiu com a diminuição da força ácida dos catalisadores na ordem: HPW $\approx Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > 15\% HPW/Nb_2O_5, 15\% HPW/ZrO_2, 15\% HPW/TiO_2 > H_2SO_4 > HY, H-Beta > Amberlyst-15$. $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ apresentou alta atividade catalítica, bem como alta estabilidade à lixiviação. HPAs suportados sofreram lixiviação e apresentaram uma contribuição significativa para a catálise homogênea. Tanto em fase homogênea como em fase heterogênea, as reações com HPAs apresentaram resultados melhores, quando comparados aos catalisadores convencionais.

Diversos estudos avaliando diferentes suportes para HPAs foram realizados para aplicação na produção de biodiesel. Por exemplo, Srilatha e colaboradores⁴⁵ prepararam uma série de catalisadores contendo de 5 % a 30 % de HPW suportado em nióbia, para a esterificação de ácidos graxos utilizando metanol. Foi verificado que a atividade catalítica depende da quantidade de HPA e da temperatura de calcinação; a maior atividade foi obtida com 25 % de ácido e 400 °C na calcinação. Já Oliveira e colaboradores⁴⁶ realizaram a esterificação do ácido oleico utilizando etanol, com o HPW variando de 5% a 60% suportado em zircônia. Os resultados apresentaram boa dispersão do ácido no suporte, detectando-o apenas na fase monoclínica da ZrO_2 comercial. Melhor

desempenho foi obtido utilizando-se 20% de ácido, a 100 °C, 4 horas de reação e razão molar 1:6 (ácido:álcool). Foram observadas baixa lixiviação e possibilidade de reuso.

Bokade e Yadav⁴⁷ estudaram a transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeos) na produção de biodiesel e biolubrificantes, utilizando diferentes álcoois como metanol, etanol, propanol e, menos usualmente, octanol já que são usados álcoois de cadeia curta. As atividades de diferentes suportes, como argila (K-10), carvão ativado, ZSM-5, H-Beta e TS-1, foram comparadas. Além disso, na argila, foram avaliados os efeitos da quantidade de HPA no suporte, dos óleos e tipos de álcoois, bem como a seletividade aos ésteres alquílicos formados. Os autores verificaram que 10 % de HPW suportado em argila foi um catalisador heterogêneo ativo para transesterificação de óleos com diferentes álcoois, com formação de biodiesel e biolubrificantes, apresentando-se mais estável e tolerante à presença de ácidos graxos.

Outro estudo sobre a transesterificação com HPAs foi obtida por Zhang e colaboradores,⁴⁸ utilizando micro-ondas. Foram utilizados diferentes catalisadores, e o $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ foi o que apresentou maior conversão (Tabela 1). Os rendimentos de ésteres tiveram melhor eficiência quando foi utilizada radiação micro-ondas, comparada com o método convencional. O biodiesel obtido apresentou características físico-químicas condizentes com as normas de qualidade. Outros HPAs da série $Cs_xH_ySiW_{12}O_{40}$ também foram estudados por outros autores para a produção de biodiesel.⁴⁹

Tabela 1. Resultados da transesterificação utilizando micro-ondas, na presença de diferentes catalisadores (adaptado da Ref. 48)

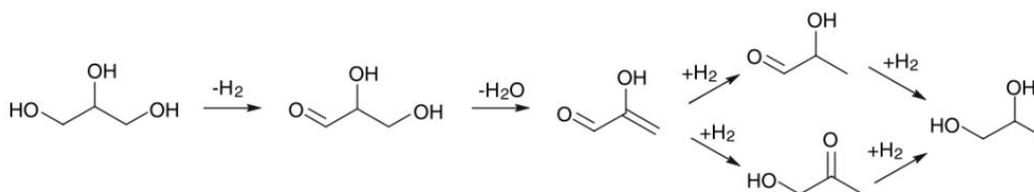
| Catalisador | Temperatura (°C) | Tempo de reação (min) | Razão molar metanol/óleo | Rendimento da conversão (%) |
|---|------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| H ₂ SO ₄ | 90 | 30 | 20:1 | 95,2±0,71 |
| H ₂ SO ₄ | 60 | 10 | 15:1 | 87,6±1,07 |
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 60 | 10 | 15:1 | 96,2±0,83 |
| H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ | 60 | 10 | 15:1 | 95,3±0,68 |
| H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ | 60 | 10 | 15:1 | 94,6±1,02 |
| H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ | 60 | 10 | 15:1 | 92,8±1,56 |
| (NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 60 | 10 | 15:1 | 95,3±0,98 |
| Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 60 | 10 | 15:1 | 95,7±0,58 |
| Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ | 60 | 10 | 15:1 | 96,7±1,01 |
| Na ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 60 | 10 | 15:1 | 93,2±2,12 |

5. Utilização de glicerol

Com o advento do biodiesel, o volume de glicerol formado, que apresenta 10 % em massa da produção desse combustível, aumentou consideravelmente. O glicerol pode ser modificado quimicamente e fornecer compostos de grande interesse, como acroleína, propanodiolis e epiclorldrinas.⁵⁰ Um problema da conversão do glicerol é a presença de grupos hidroxilas primários e secundários, com diferentes reatividades. Para resolver esse problema, produzem-se derivados do glicerol por meio da combinação de desidratação seguida de hidrogenação. Essa reação só ocorre em meio bastante ácido. A utilização de HPAs suportados em sílicas, aluminas e aluminosilicatos apresenta grande potencial

para essas reações, como mostraram Atia e colaboradores.⁵¹ Esses autores verificaram que aluminas são bons suportes para HPAs; além disso os HPAs compostos de tungstênio apresentam melhores rendimentos e seletividade na desidratação do glicerol. A acroleína, nas condições estudadas, foi o produto mais formado.

Para a formação de propanodiol, Alhanash e colaboradores⁵² utilizaram o heteropolissal Cs_{2,5}H_{0,5}[PW₁₂O₄₀] dopado com rutênio (5% em massa) (Ru/CsPW) como um catalisador bifuncional para a hidrogenólise do glicerol em fase líquida (Figura 11). A conversão do glicerol foi de 21 % e a seletividade a propanodiol foi de 96 %, a 150 °C e pressão de hidrogênio de 5 bar. O catalisador contendo ródio, apesar de menos ativo, também apresentou resultados promissores.

**Figura 11.** Mecanismo proposto para a hidrogenólise do glicerol produzindo propanodiol, utilizando-se o Ru/CsPW (Ref. 52)

Também é possível sintetizar bioaditivos por meio da acetilação de glicerol, como

demonstraram Balaraju e colaboradores.⁵³ Foi utilizado o HPW suportado em nióbia

para a realização da acetilação do glicerol à mono, di e triacetina. Os catalisadores foram preparados com diferentes proporções de HPW. Os resultados sugerem que a conversão do glicerol e a seletividade dependem da acidez dos catalisadores, que está relacionada com a quantidade de HPW. A mudança na conversão e na seletividade durante a acetilação é atribuída também ao tempo de reação, à concentração do catalisador e à razão molar de glicerol:ácido acético.

6. Considerações finais

O desenvolvimento de processos que utilizam HPAs como catalisadores em reações de transformação da biomassa em fase homogênea ou heterogênea trouxe resultados bastante promissores nos últimos anos. A utilização de HPAs na obtenção de biocombustíveis e no aproveitamento de coprodutos apresenta inúmeras possibilidades, incluindo a incorporação desses compostos nos processos de produção de insumos nas biorrefinarias.

Na produção de bioetanol, a utilização de HPAs e derivados como catalisadores na hidrólise ácida da celulose para a obtenção de açúcares e outros produtos de interesse (como o hidroximetilfurfural) têm apresentado resultados promissores. Os HPAs também têm sido bastante utilizados em estudos envolvendo a produção de biodiesel e derivados, seja em reações de esterificação, seja em reações de transesterificação, em fase homogênea ou heterogênea, suportados ou não. Outra possibilidade explorada é a utilização de HPAs na transformação de coprodutos da indústria de biomassa. A modificação do glicerol, coproduto da indústria do biodiesel, fornece muitos produtos de interesse, como acroleína, propanodiol e bioaditivos.

O desenvolvimento de tecnologias associadas aos heteropoliácidos requer mais estudos para que, em breve, catalisadores

preparados a partir desses compostos sejam utilizados nos processos industriais.

Referências Bibliográficas

- ¹ Timofeeva, M. *Appl. Catal., A*. **2003**, *256*, 19. [CrossRef]
- ² Cheng, M.; Shi, T.; Guan, H.; Wang, S.; Wang, X.; Jiang, Z. *Appl. Catal., B*. **2011**, *107*, 104. [CrossRef]
- ³ Fan, C.; Guan, H.; Zhang, H.; Wang, J.; Wang, S.; Wang, X. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 2659. [CrossRef]
- ⁴ Zhao, Q.; Wang, L.; Zhao, S.; Wang, X.; Wang, S. *Fuel* **2011**, *90*, 2289. [CrossRef]
- ⁵ Guo, F.; Fang, Z.; Xu, X. X., Smith, R. L. *Prog. Energ. Combust. Sci.* **2012**, *38*, 672. [CrossRef]
- ⁶ Fitzpatrick, M.; Champagne, P.; Cunningham, M. F.; Whitney, R. A. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 8915. [CrossRef]
- ⁷ Goldemberg, J. *Quim. Nova*. **2009**, *32*, 582. [CrossRef]
- ⁸ Rodrigues, J. A. R. *Quim. Nova*. **2011**, *34*, 1242. [CrossRef]
- ⁹ Schuchardt, U. Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R. *Quim. Nova*. **2001**, *24*, 247. [CrossRef]
- ¹⁰ Berzelius, J. J. *Ann. Phys.* **1826**, *83*, 137. [CrossRef]
- ¹¹ POPE, M. T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Berlin: Springer, 1983.
- ¹² Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239. [CrossRef]
- ¹³ Mizuno, N.; Misono, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199. [CrossRef]
- ¹⁴ Kozhevnikov, I. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *262*, 86. [CrossRef]
- ¹⁵ Melo, F. H.; *Proalcool: energia e transportes*, São Paulo: Pioneira, 1981.
- ¹⁶ Dias, M. O. S.; Junqueira, T. L.; Jesus, C. D. F.; Rossel, C. E. V.; Filho, R. M.; Bonomi, A. *Energy* **2012**, *43*, 246. [CrossRef]

- ¹⁷ Jafari, V. Labafzadeh, S. R. Jeihanipour, A. Karimi, K.; Taherzadeh, M. J. *Renew. Energ.* **2011**, *36*, 2771. [CrossRef]
- ¹⁸ D'Almeida, M. L. O.; *Celulose e Papel*, 2a. ed., São Paulo: IPT, 1988.
- ¹⁹ Sarkar, N.; Ghosh, S. K.; Bannerjee, S.; Aikat, K. *Renew. Energ.* **2011**, *37*, 19. [CrossRef]
- ²⁰ Alvira, P.; Tomás-Pejó, E.; Ballesteros, M.; Negro, M. J. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4851. [CrossRef]
- ²¹ González-García, S. Moreira, M. T.; Feijoo, G. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 2077. [CrossRef]
- ²² BNDES e CGEE (Org.); *Bioetanol de cana-de-açúcar : energia para o desenvolvimento Sustentável*, Rio de Janeiro: BNDES, 2008.
- ²³ Ek, M.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G.; *Pulp and paper chemistry and technology: wood chemistry and wood biotechnology*, Berlin: W. Gruyter, 2009.
- ²⁴ Barnett, J. R.; Jeronimidis, G.; *Wood Quality and its Biological Basis*, Hoboken: Blackwell, 2003.
- ²⁵ Srirangan, K.; Akawi, L.; Moo-Young, M.; Chou, C. P. *Appl. Energy.* **2012**, *100*, 172. [CrossRef]
- ²⁶ Zugenmaier, P.; *Crystalline Cellulose and Derivatives*, Berlin: Springer, 2008.
- ²⁷ Burton, R. A.; Gidley, M. J.; Fincher, G. B. *Nat. Chem. Biol.* **2010**, *6*, 724. [CrossRef]
- ²⁸ Fengel, D.; Wegener, G.; *Wood and cellulosic chemistry*, Berlin: Walter de Gruyter, 1984.
- ²⁹ Kamide, K.; *Cellulose and cellulose derivatives: molecular characterization and its applications*, 1a. ed, Amsterdam: Elsevier, 2005.
- ³⁰ Balat, M. *Energ. Convers. Manage* **2011**, *52*, 858. [CrossRef]
- ³¹ Tian, J.; Wang, J.; Zhao, S.; Jiang, C.; Zhang, X.; Wang, X. *Cellulose* **2010**, *17*, 587. [CrossRef]
- ³² Tian, J.; Fan, C.; Cheng, M.; Wang, X. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 482. [CrossRef]
- ³³ Shatalov, A. A.; Evtuguin, D. V.; Pascoal Neto, C. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *43*, 23. [CrossRef]
- ³⁴ Shimizu, K.; Furukawa, H. Kobayashi, N. Itaya, Y.; Satsuma, A. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1627. [CrossRef]
- ³⁵ Yusuf, N. N. A. N.; Kamarudin, S. K.; Yaakub, Z. *Energ. Convers. Manage* **2011**, *52*, 2741. [CrossRef]
- ³⁶ Parente, E. J. S.; *Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado*, Fortaleza: Tecbio, 2003.
- ³⁷ Geller, D. P.; Goodrum, J. W. *Fuel* **2004**, *83*, 2351. [CrossRef]
- ³⁸ D'Arce, M. A. B. R.; *Matérias-primas oleaginosas e biodiesel*, Piracicaba: ESALQ/USP - setor de açúcar e álcool, 2005.
- ³⁹ Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; *The Biodiesel Handbook*, Illinois: AOCS Press, 2005.
- ⁴⁰ Endalew, A. K. Kiros, Y.; Zanzi, R. *Biomass Bioenerg.* **2011**, *35*, 3787. [CrossRef]
- ⁴¹ Menani, R. (Org.); *2º Anuário brasileiro do biodiesel*, Monte Alto: Letra Boreal, 2008.
- ⁴² Helwani, Z. Othman, M. R. Aziz, N. Fernando, W. J. N.; Kim, J. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1502. [CrossRef]
- ⁴³ Zabeti, M. Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 770. [CrossRef]
- ⁴⁴ Alsalmé, A.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *Appl. Catal., A.* **2008**, *349*, 170. [CrossRef]
- ⁴⁵ Srilatha, K.; Lingaiah, N.; Devi, B. L. P.; Prasad, R. B. N. Venkateswar, S. Prasad, P. S. *Appl. Catal., A.* **2009**, *365*, 28. [CrossRef]
- ⁴⁶ Oliveira, C. F.; Dezaneti, L. M.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Alvim, K. S. P. *Appl. Catal., A.* **2010**, *372*, 153. [CrossRef]
- ⁴⁷ Bokade, V.; Yadav, G. *Process Saf. Environ. Prot.* **2007**, *85*, 372. [CrossRef]

- ⁴⁸ Zhang, S.; Zu, Y.; Fu, Y.; Luo, M. Zhang, D. Efferth, T. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 931. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁹ Pesaresi, L.; Brown, D. R.; Lee, A. F.; Montero, J. M.; Williams, H.; Wilson, K. *Appl. Catal., A.* **2009**, *360*, 50. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵⁰ Rahmat, N. Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 987. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵¹ Atia, H.; Armbruster, U.; Martin, A. J. *Catal.* **2008**, *258*, 71. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵² Alhanash, A.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *Catal. Lett.* **2007**, *120*, 307. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵³ Balaraju, M. Nikhitha, P. Jagadeeswaraiyah, K.; Srilatha, K.; Sai Prasad,, P. S.; Lingaiah, N. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 249. [\[CrossRef\]](#)