

DM

**Produção de Monoglicéridos
Através de Catalisadores de Argila**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Joana Mafalda Jardim Pereira

MESTRADO EM BIOQUÍMICA APLICADA



UNIVERSIDADE da MADEIRA

A Nossa Universidade

www.uma.pt

setembro | 2014

Produção de Monoglicéridos Através de Catalisadores de Argila

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Joana Mafalda Jardim Pereira

MESTRADO EM BIOQUÍMICA APLICADA

ORIENTADOR

Paula Cristina Machado Ferreira Castilho

CO-ORIENTADOR

César Esmeraldo Fernandes



Produção de Monoglicéridos Através de Catalisadores de Argila

**Tese apresentada à UNIVERSIDADE DA MADEIRA para
obtenção do grau de mestre em Bioquímica Aplicada**

Por Joana Mafalda Jardim Pereira

Sob a orientação da Professora Doutora Paula Cristina Machado
Ferreira Castilho

E co-orientação do Doutor César Esmeraldo Fernandes

Centro de Competências de Ciências Exatas e da Engenharia,
Centro de Química da Madeira
Campus Universitário da Penteada 9000-390, Funchal-Portugal

Setembro 2014

Agradecimentos

Gostaria de manifestar o meu profundo reconhecimento ao apoio de todos aqueles que de forma direta ou indireta, tornaram possível esta investigação.

- À Professora Doutora Paula Cristina Machado Ferreira Castilho, pela sua orientação.
- Ao Doutor César Esmeraldo Fernandes, pela sua dedicação e disponibilidade para que eu concluísse esta etapa.
- À Universidade da Madeira e ao Centro de Química da Madeira (CQM), que proporcionaram os meios necessários para a realização desta dissertação. Não posso deixar de reconhecer o apoio da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pelo financiamento do projeto PEst-OE/QUI/UI0674/2011 (CQM, fundos do Governo Português) e do projeto projeto CLAYCATS4 - argilas catalisadoras para a conversão da biomassa PTDC/CTM-CER/121295/2010.
- Ao Laboratório Regional de Engenharia Civil (LREC), por me fornecer meios para efetuar este trabalho e a todos os meus colegas de trabalho.
- Aos meus colegas de laboratório, Vítor Spínola, Léa Vilcoq, Duarte Correia e César Fernandes.
- Ao meu namorado Nuno pelo apoio, disponibilidade e paciência que demonstrou nesta fase da minha vida.
- Ao meu irmão, Luís Miguel, à minha cunhada, à minha sobrinha de 5 anos, que me ofereceu um desenho que se encontra na capa do caderno de laboratório num dia particularmente difícil para mim, aos meus avós e aos meus futuros sogros.
- Quero também agradecer às pessoas que me acompanham ao longo da vida, os meus papás, Fátima e Eleutério.

A todos os meus sinceros agradecimentos!

Resumo

As reações de esterificação do glicerol com ésteres de ácidos gordos, na presença de catalisador, originam monoglicéridos que possuem inúmeras aplicações em diversas indústrias e são emulsionantes e antibacterianos.

Para a produção dos monoglicéridos, nomeadamente a monolaurina, recorreu-se à utilização de catalisadores heterogéneos de características básicas, após modificação de uma bentonita recolhida na Serra de Dentro (SD), Ilha do Porto Santo e de uma argila comercial, a K10. Estas argilas foram modificadas por reação com hidróxido de lítio, e posteriormente calcinadas a diferentes temperaturas, 350, 450, 550 e 650°C.

Todas as argilas foram posteriormente caracterizadas recorrendo à difração de raios X, aos indicadores de Hammett, à titulação potenciométrica e à espectroscopia de infravermelho que confirmaram o carácter básico dos materiais produzidos. Os produtos de esterificação da reação foram analisados e quantificados por cromatografia gasosa. A produção de monolaurina é maior quando ocorre a reação do glicerol com o laurato de metilo na presença de argilas baseadas na SD, em particular o material calcinado a 450°C como catalisador (rendimento em monolaurina de 43%). Não se detetaram outros produtos reacionais, mas a sua formação não é de excluir. A caracterização dos catalisadores demonstra que temperaturas de calcinação superiores a 450°C provocam uma diminuição da força da base devido à excessiva perda de água resultante da calcinação.

Para a minimização da produção potencial de subprodutos, testou-se também uma reação de acetalização do glicerol com acetona originando o composto solketal. Os resultados desta reação, apesar de indicarem uma elevada seletividade para o produto pretendido, não foram elucidativos em termos de ordenamento dos catalisadores em termos de atividade catalítica. Posteriormente, fez-se uma tentativa de reação do solketal com o laurato de metilo na presença de catalisador heterogéneo básico de argila, não se tendo observado atividade catalítica.

Palavras-chave: catalisador heterogéneo; acetalização do glicerol; esterificação do glicerol; monoglicéridos; acetal cíclico; catalisador de argila.

Abstract

Monoglycerides are produced by esterification reactions between glycerol and fatty acids in the presence of basic catalysts. Monoglycerides are used in several industries and exhibit emulsifying and antibacterial properties.

In order to produce monolaurin (this work target monoglyceride) we used heterogeneous basic catalysts. These were prepared by modification of a) a bentonite collected at Serra de Dentro (SD), Porto Santo Island and b) the commercially available K10 clay. Modification procedures consisted in mixing the clays with LiOH solutions under reflux, washing and drying the resultant solids and heating the dried materials at different temperatures (350, 450, 550 and 650°C).

All materials were characterised by X-Ray diffraction, Hammett indicators, potentiometric titration and infrared spectroscopy and the test reactions products were analysed by gas chromatography. The catalysts characterisation results confirmed the basic nature of the materials produced and, for materials heated above 450 °C, there is a decrease in the basic strength due to excessive loss of water. Monolaurin yields are higher for SD-based materials when compared to K10 counterparts; in particular, the 450°C heated SD material was the most active (43% yield in monolaurin). Other reaction products were not detected, but their presence cannot be discarded.

In order to minimise potential by-products formation, glycerol acetalisation reaction with acetone (to produce solketal, a cyclic ketal) was tested using several homogeneous and heterogeneous acid catalysts. Although test results pointed to high selectivity towards solketal formation, unequivocal conclusions regarding catalytic activity of the used catalysts were impossible to obtain. A tentative subsequent reaction of solketal with methyl laurate to produce monolaurin was performed in the presence of a basic clay catalyst, but no catalytic activity was detected.

Keywords: heterogeneous catalyst; acetalisation of glycerol; glycerol esterification; monoglycerides; cyclic ketal, clay catalyst

Índice

Agradecimentos	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Índice de Figuras	xv
Índice de Quadros	xix
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xxi
Capítulo 1: Objetivos.....	1
Capítulo 2: Enquadramento	3
2.1 Minerais de Argila	5
2.2 Estrutura da Argila.....	5
2.3 Hidratação e espaçamento basal das Argilas.....	8
2.4 Montmorilonite K10.....	9
2.5 Bentonite do Porto Santo (SD).....	10
2.5.1 Obtenção de frações argilosas de origem natural – Obtenção da fração argilosa Serra de Dentro.....	11
2.5.1.1 Remoção dos Carbonatos	11
2.5.1.2 Remoção da Matéria Orgânica	12
2.5.1.3 Remoção de Óxidos de Ferro	12
2.5.1.4 Separação da Fração de argila (< 2 µm).....	12
2.6 Catalisadores.....	14
2.7 Glicerol.....	18
2.8 Triglicéridos – Fontes de Ácidos Gordos.....	20
2.9 Monoglicéridos.....	21
2.9.1 Monoglicéridos como emulsionantes.....	21
2.9.2 Monoglicéridos como agentes antibacterianos.....	22
2.9.3 Síntese de Monoglicéridos	23

2.9.3.1 Síntese de monoglicéridos através de catalisadores básicos de argila.....	24
2.9.3.2 Síntese de monoglicéridos recorrendo a catalisadores de argila básicos e à adição de hidróxido de tetrametilamónio	26
2.10 Monolaurina	27
2.10.1 Atividade Antibacteriana da Monolaurina	28
2.10.2 Síntese da monolaurina.....	29
2.11 Produção de um acetal cíclico (Solketal)	30
Capítulo 3: Técnicas de Caracterização.....	33
3.1 Difração de Raios X	33
3.2 Indicadores de Hammett.....	35
3.3 Titulação potenciométrica	36
3.4 Espectroscopia de Infravermelho	38
3.5 Cromatografia Gasosa	40
Capítulo 4: Parte Experimental.....	43
4.1 Materiais de origem.....	43
4.1.1 Argila K10.....	43
4.1.1.1 Características da argila K10.....	43
4.1.2 Recolha/ Obtenção de frações argilosas de origem natural.....	43
4.1.2.1 Remoção dos Carbonatos	43
4.1.2.2 Remoção da Matéria Orgânica	44
4.1.2.3 Remoção de Óxidos de Ferro	45
4.1.2.4 Separação da Fração de argila (< 2 µm).....	45
4.1.2.5 Características da argila NaSD	46
4.2 Preparação de Catalisadores	46
4.2.1 Argilas Ácidas	46
4.2.2 Argilas Básicas	47
4.3 Caracterização dos catalisadores de argila	47

4.3.1 Caracterização dos catalisadores ácidos	47
4.3.2 Caracterização dos catalisadores básicos	47
4.3.2.1 Difração de Raios X	48
4.3.2.2 Indicadores de Hammett	48
4.3.2.3 Titulação Potenciométrica	48
4.3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho	49
4.4 Testes catalíticos	49
4.4.1 Adsorção de glicerol na estrutura da argila	49
4.4.2 Produção de um acetal cíclico	49
4.4.3 Produção de Monoglicéridos	51
Capítulo 5: Resultados e Discussão	53
5.1 Caracterização da argila ácida	53
5.1.1 Caracterização da argila K10 após reativação ácida	53
5.1.2 Caracterização das argilas SD ativadas por ácido	53
5.2 Caracterização da argila básica	54
5.2.1 Difração de raios X aplicada aos catalisadores heterogêneos básicos	54
5.2.2 Indicadores de Hammett aplicados aos catalisadores heterogêneos básicos	58
5.2.3 Titulação potenciométrica aplicada aos catalisadores heterogêneos básicos	61
5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho aplicada aos catalisadores heterogêneos básicos	67
5.3 Testes catalíticos	71
5.3.1 Adsorção de glicerol na estrutura da Argila	71
5.3.2 Produção de um acetal cíclico (solketal)	73
5.3.3 Produção de Monoglicéridos (monolaurina)	80
Capítulo 6: Conclusão	85
6.1 Indicações para estudos futuros	87
Referências Bibliográficas	89

Índice de Figuras

Figura 1: Esterificação do glicerol com um éster de ácido gordo, na presença de um catalisador heterogéneo de argila, para a produção de monoglicéridos.	4
Figura 2: a) Representação da unidade tetraédrica; b) esquema isométrico do folheto tetraédrico; c) Representação esquemática do folheto de sílica [7].....	6
Figura 3: a) Representação da unidade octaédrica; b) Esquema isométrico do folheto octaédrico; c) Representação esquemática folheto de alumina [7].....	6
Figura 4: a) Representação esquemática de uma argila 1:1 (Caulinite), b) Representação esquemática de uma argila 2:1 (Montmorilonite) [7].....	7
Figura 5: Representação esquemática de uma argila, sendo demonstrado por d001 o espaçamento basal.	8
Figura 6: Esquema de transesterificação de um Triglicérido, com obtenção de ésteres de ácido gordo (biodiesel) e glicerol.	19
Figura 7: Propriedades anfífilas dos monoglicéridos e dos diglicéridos.	22
Figura 8: Esquema das reações de Transesterificação do glicerol com laurato de Metilo [10].	27
Figura 9: Estrutura molecular da monolaurina.	28
Figura 10: Reação de acetalização do glicerol com acetona [52].....	31
Figura 11: Esquema relativo ao funcionamento da Lei de Bragg aplicado à Difração de Raios X [4].	34
Figura 12: Exemplo do Gráfico de Grant [57].	38
Figura 13: Difractograma de raios X da K10 (a), da amostra intercalada com Li ⁺ sem calcinação (b) e após calcinação a 350 (c), 450 (d), 550 (e) e 650°C (f). (SL-silicato de lítio; SAL – silicato de alumínio e lítio).	56

Figura 14: Difractograma de raios X da SD sódica (a), da amostra intercalada com Li ⁺ sem calcinação (b) e após calcinação a 350 (c), 450 (d), 550 (e) e 650°C (f). (SL - silicato de lítio; SAL – silicato de alumínio e lítio).....	57
Figura 15: Indicadores de Hammett aplicado à argila Li-K10. a) Argila Li-K10; b) Argila Li-K10 calcinada a 350°C; c) Argila Li-K10 calcinada a 450°C; d) Argila Li-K10 calcinada a 550°C; e) Argila Li-K10 calcinada a 650°C (Tubo 1: Azul de Bromotimol; Tubo 2: Fenolftaleína; Tubo 3: 2,4- dinitroanilina).....	59
Figura 16: Indicadores de Hammett aplicado à argila Li-SD. a) Argila SD; b) Argila Li-SD; c) Argila Li-SD calcinada a 350°C; d) Argila Li-SD calcinada a 450°C; e) Argila Li-SD calcinada a 550°C; Argila Li-SD calcinada a 650°C (Tubo 1: Azul de Bromotimol; Tubo 2: Fenolftaleína; Tubo 3: 2,4- dinitroanilina).....	60
Figura 17: Comparação do número de sítios básicos (mmol/g) dos catalisadores de origem nas argilas K10 e SD, consoante as diferentes temperaturas de calcinação aplicadas e consoante o pH obtido.	64
Figura 18: Comparação do número de sítios básicos (mmol/g) dos materiais de origem nas argilas K10 e SD, consoante as diferentes temperaturas de calcinação aplicadas após titulação dos catalisadores.	67
Figura 19: Espectros de Infravermelho da argila K10 e Li-K10 com diferentes temperaturas de calcinação.....	68
Figura 20: Espectros de Infravermelho da argila SD e Li-SD com diferentes temperaturas de calcinação.....	70
Figura 21: Difractograma de adsorção de glicerol na estrutura da argila K10. A linha a azul corresponde à argila K10 seca sem glicerol ($d_{001}=13.9\text{Å}$), e a linha a preto corresponde à K10 após adsorção de glicerol ($d_{001}=17.4\text{Å}$).....	72
Figura 22: Difractograma de adsorção de glicerol na estrutura da argila Na-SD. A azul corresponde à argila Na-SD seca sem glicerol ($d_{001}=12.5\text{Å}$), e a preto corresponde à adsorção de glicerol na Na-SD ($d_{001}=16.5\text{Å}$).	72

Figura 23: Cromatograma de GC aplicado à reação de acetalização do glicerol na presença do catalisador SD 1M 5% a 30 minutos de reação (A- corresponde ao pico de solketal com tempo de retenção de 3.289 minutos e B- corresponde ao pico de glicerol com tempo de retenção de 8.918 minutos).	73
Figura 24: Curva de calibração do Solketal padrão.....	74
Figura 25: Representação do rendimento do solketal utilizando a Amberlyst®15 como catalisador, com análise de alíquotas de 5 em 5 minutos.	76
Figura 26: Rendimento do solketal utilizando o catalisador Amberlyst®15 em 3 reações distintas de acetalização do glicerol.	77
Figura 27: Taxas de conversão do glicerol em solketal utilizando a argila (H ⁺) K10 em diferentes percentagens, e com diferentes tempos de reação.	77
Figura 28: Taxas de conversão do glicerol em solketal, utilizando diferentes catalisadores e diferentes tempos de reação.	79
Figura 29: Cromatograma do padrão de monolaurina (concentração de monolaurina de 0,0182 mol/L).	80
Figura 30: Gráfico representativo do rendimento em monolaurina com diferentes catalisadores.....	82

Índice de Quadros

Quadro 1: Tipos de Catalisadores Básicos Heterogéneos.	16
Quadro 2: Efeito da temperatura de calcinação na área superficial, na força de base e na atividade catalítica da montmorilonite intercalada com LiOH (condições de reação: rácio glicerol/laurato de metilo 8:1, 3% (m/m) de catalisador, reação de 5h a 130°C) [10].	25
Quadro 3: Composição química, área superficial, espaçamento basal e capacidade de troca catiónica (CEC) da argila K10 [60].	43
Quadro 4: Composição química, área superficial, espaçamento basal, e capacidade de troca catiónica da argila NaSD [4].	46
Quadro 5: Catalisadores utilizados e respetivas percentagens para a reação de produção de Solketal.	50
Quadro 6: % relativa de óxidos de Mg, Al e Fe remanescentes após os tratamentos ácidos da argila SD a 95 ° C com soluções de HCl de diferentes concentrações após contacto de 30 minutos.	53
Quadro 7: pH inicial das suspensões e dos filtrados a diferentes temperaturas de calcinação para os catalisadores K10, Li-k10, e respetiva concentração de sítios ácidos/básicos (mmol/g).	62
Quadro 8: pH inicial das suspensões e dos filtrados a diferentes temperaturas de calcinação para a argila SD, Li-SD, e respetiva concentração de sítios ácidos/básicos (mmol/g).	63
Quadro 9: Concentração de Sítios ácidos/básicos para a argila K10, Li-K10 a diferentes temperaturas de calcinação.	65
Quadro 10: Concentração de Sítios ácidos/básicos para a argila K10, Li-K10 a diferentes temperaturas de calcinação.	66
Quadro 11: Bandas de infravermelhas características para as argilas K10 e NaSD.	69

Quadro 12: Concentração de Monolaurina obtida na reação do glicerol e laurato de metilo com diferentes catalisadores.....	81
Quadro 13: Resultados dos testes catalíticos de conversão do laurato de metilo em monolaurina utilizando montmorilonites K10 intercaladas com LiOH [10]. Comparação dos resultados do rendimento em monolaurina com os do presente trabalho.	83

Lista de Símbolos e Abreviaturas

(H⁺) K10	Argila K10 re-protonada
A_{BET}	Área superficial segundo o método BET (Brunauer, Emmett, Teller)
CEC	Capacidade de troca catiónica
d₀₀₁	Espaçamento basal de argilas
DRX	Difração de Raios X
FID	Flame Ionization Detetor
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa
H₋	Força da Base
H_s	Número de sítios ácidos/ básicos por grama de argila
ICDD	International Centre for Diffraction Data
K10	Montmorilonite, argila ativada por ácido comercialmente disponível
Li-K10	Catalisador básico proveniente da argila K10
Li-K10 350°C	Catalisador básico proveniente da argila K10, calcinado a 350°C
Li-K10 450°C	Catalisador básico proveniente da argila K10, calcinado a 450°C
Li-K10 550°C	Catalisador básico proveniente da argila K10, calcinado a 550°C
Li-K10 650°C	Catalisador básico proveniente da argila K10, calcinado a 650°C
Li-SD	Catalisador básico proveniente da argila SD
Li-SD 350°C	Catalisador básico proveniente da argila SD, calcinado a 350°C
Li-SD 450°C	Catalisador básico proveniente da argila SD, calcinado a 450°C
Li-SD 550°C	Catalisador básico proveniente da argila SD, calcinado a 550°C
Li-SD 650°C	Catalisador básico proveniente da argila SD, calcinado a 650°C
m/m	Razão massa/massa

NaSD	Argila SD na forma sódica
rpm	Rotações por minuto
SD	Bentonite do Serra de Dentro
SD 1M	Argila SD tratada com uma solução de ácido clorídrico 1 mol/dm ³
SD 2M	Argila SD tratada com uma solução de ácido clorídrico 2 mol/dm ³
SD 6M	Argila SD tratada com uma solução de ácido clorídrico 6 mol/dm ³

Capítulo 1: Objetivos

Os monoglicéridos possuem importantes aplicações na indústria têxtil, na indústria alimentar, na indústria cosmética e na indústria farmacêutica, devido à sua estrutura e composição, devido à capacidade de se comportar como emulsionantes e como agentes de complexação.

O processo de esterificação do glicerol com um éster de ácido gordo para a produção dos monoglicéridos é efetuado normalmente recorrendo a catalisadores homogêneos ácidos ou básicos, que conduzem a misturas de produtos de difícil separação. Assim sendo, o objetivo deste trabalho consistiu na produção dos monoglicéridos recorrendo a duas abordagens diferentes. No primeiro caso recorreu-se a um catalisador heterogêneo básico (argilas com pH básico). Foi necessário modificar o pH da argila com o recurso a uma solução básica de hidróxido de lítio, capaz de remover o próton pertencente ao grupo hidroxilo que se encontra na estrutura da argila, formando a sua base conjugada.

Uma segunda via testada para a produção de monoglicéridos, que permite evitar a formação de diglicéridos e de triglicéridos, consistiu na reação de acetalização do glicerol com produção de um acetal cíclico. Esta reação de acetalização foi efetuada recorrendo a catalisadores de argila na sua forma ácida. Numa segunda etapa, fez-se reagir o solketal com laurato de metilo na presença de um catalisador heterogêneo básico com o intuito de produzir monoglicéridos.

Após a modificação das propriedades de pH das argilas, estas foram caracterizadas recorrendo a Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho, Indicadores de Hammett e Titulação Potenciométrica. Já as argilas ácidas foram caracterizadas em estudos anteriores, recorrendo a técnicas de difração de raios X, análise termogravimétrica, análise da área superficial, espectroscopia de infravermelho e fluorescência de raios X. Analisou-se também, a sua atividade catalítica através da determinação do rendimento em solketal e do rendimento de monolaurina.

Capítulo 2: Enquadramento

A sociedade atual depende em grande parte do uso de matérias-primas, quer sejam como combustível, quer na indústria. No entanto, existem cada vez mais problemas relacionados com o seu custo e impacto ambiental (e.g. aquecimento global, poluição do planeta), mas sobretudo a sua disponibilidade natural [1]. Como forma de contornar estes problemas, é necessário substituir materiais derivados do petróleo por materiais provenientes de fontes renováveis.

A produção de biodiesel a partir da utilização de óleos vegetais constitui uma alternativa rentável aos combustíveis fósseis. No entanto, o crescimento exponencial de produção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais, provocou a produção de glicerol em excesso (produto secundário da reação). Segundo Katryniok [2] existem mais de 1500 aplicações para o glicerol puro, nomeadamente no fabrico de produtos farmacêuticos e de produtos cosméticos e também como aditivo alimentar.

Os processos de purificação do glicerol que provêm da síntese do biodiesel constituem um processo extremamente dispendiosos [1]. Torna-se então indispensável encontrar alternativas para a utilização do glicerol sem que seja necessário purificá-lo, dado que por cada tonelada de biodiesel produzida cerca de 10% corresponde ao subproduto de reação, o glicerol [3].

A maioria dos processos de transformação do glicerol ocorre em condições catalíticas, podendo ser usado catalisador ácido ou básico consoante a reação. Para este trabalho escolheu-se uma reação de esterificação, geralmente favorável em condições básicas, que pode ter como material de partida um ácido gordo ou o seu éster (ácido gordo transesterificado). Este trabalho tem por base utilizar como matéria-prima o glicerol, fazendo-o reagir com um éster de ácido gordo¹. Para promover esta reação de esterificação do glicerol, foram utilizados minerais de argila provenientes do solo devidamente modificadas, como catalisadores heterogéneos da reação.

O solo é composto por uma fração mineral e por uma fração orgânica. A fração mineral é constituída por dois grupos: minerais primários e minerais secundários. No que

¹ A utilização de ésteres de ácidos gordos em detrimento de ácidos gordos ocorre devido ao facto dos ésteres possuírem boas propriedades cromatográficas e serem mais voláteis do que os ácidos gordos.

concerne aos minerais primários pode-se referir o quartzo, os feldspatos, as plagioclases, as micas, as piroxenas, as anfíbulas, as olivinas, entre outros. Já os minerais secundários, só existem se forem sintetizados pelo próprio solo, a partir dos produtos de meteorização dos minerais primários (através de processos físicos, como a erosão, ou através de processos químicos, como o efeito da chuva e do dióxido de carbono) e por vezes, também resultam da estrutura de certos minerais primários. É nos minerais secundários do solo que se encontram os minerais de argila.

A utilização de argila já remonta há 25000 anos quando esta foi empregue na produção cerâmica e na construção. As argilas possuem diversas aplicações atuais: na indústria do papel, em produtos farmacêuticos, na fundição de areias, como adsorventes, como catalisadores, como agentes de descoloração. O tipo de aplicação depende, obviamente, das características específicas de cada argila [4].

No seu estado natural, a argila exhibe baixas capacidades de se comportar como catalisador numa reação química. Assim, a argila necessita de ser submetida a tratamentos de transformação e/ou ativação, com o intuito de a tornar num catalisador heterogéneo capaz de promover uma reação química [4].

A utilização de um produto natural estabelece uma mais-valia nos ensaios de catálise heterogénea. Desta forma, com este trabalho pretende-se proceder à síntese de monoglicéridos a partir do glicerol e de um éster de ácido gordo, com a utilização de argila como catalisador heterogéneo (um recurso mineral abundante), sendo os produtos da reação o 1-Monoglicérido (produto maioritário), o 2-Monoglicérido e o metanol (Figura 1).

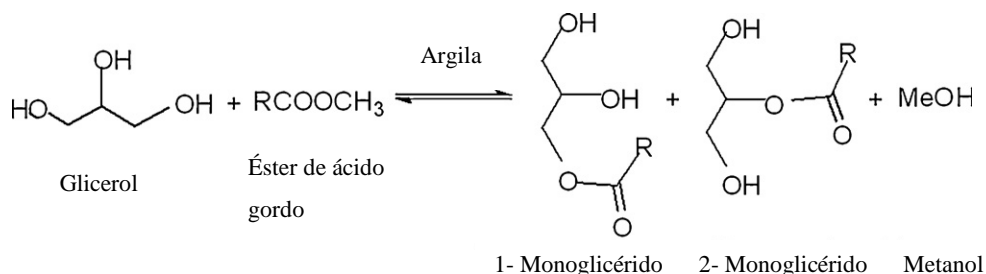


Figura 1: Esterificação do glicerol com um éster de ácido gordo, na presença de um catalisador heterogéneo de argila, para a produção de monoglicéridos.

Os monoglicéridos conhecem diversas utilizações na indústria alimentar, funcionando como emulsionantes [5], podem ser utilizados na indústria cosmética, na regulação do balanço hidrofílico/hidrofóbico de alimentos, em produtos farmacêuticos, entre outras aplicações [6].

2.1 Minerais de Argila

Como já foi referido, a fração mineral de um solo pode ser dividida por dois grandes grupos: os minerais primários, que são provenientes do material original, e os minerais secundários, que resultam do material de origem e de pequenas transformações que o solo vai sofrendo ao longo do tempo. Neste último grupo estão incluídos os minerais de argila.

O termo argila conhece várias definições. Pode-se definir argila como a fração de pequenas partículas que derivam da divisão de uma rocha fina, e que possuem plasticidade numa mistura com água [4,7]; uma outra definição demonstra o conceito de argila como sendo um grupo de partículas com um tamanho máximo de 4 μ m [8]. Já nos dias de hoje a definição de argila engloba apenas partículas com menos de 2 μ m de tamanho [9]. Desta forma, torna-se pertinente perceber qual a real estrutura da argila.

2.2 Estrutura da Argila

Os minerais de argila são constituídos por aluminossilicatos no estado cristalino pertencentes à família dos filossilicatos. As camadas de uma argila possuem duas formas tridimensionais principais: o folheto tetraédrico ou de sílica e o folheto octaédrico ou de alumina. A estrutura básica de uma argila comporta-se de forma semelhante ao plano, formando cadeias constituídas pela repetição de uma estrutura unitária (Figura 2 e Figura 3). Na estrutura tridimensional são partilhados três oxigénios basais de cada tetraedro, que originam estruturas planares.

O folheto tetraédrico (Figura 2) resume-se basicamente à combinação de unidades tetraédricas de sílica, que correspondem a quatro oxigénios, que rodeiam um átomo singular de sílica.

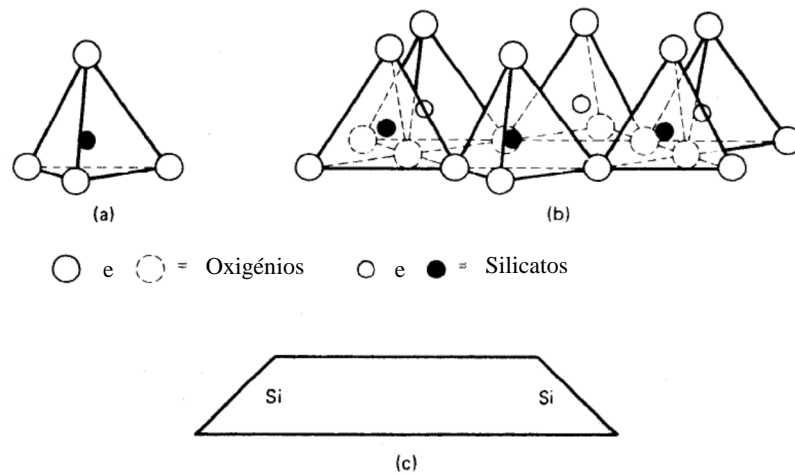


Figura 2: a) Representação da unidade tetraédrica; b) esquema isométrico do folheto tetraédrico; c) Representação esquemática do folheto de sílica [7].

A estrutura octaédrica (Figura 3), corresponde à combinação de seis oxigénios ou de seis hidróxidos, que rodeiam um átomo de alumínio, de magnésio, de ferro, ou outro tipo de átomo [7].

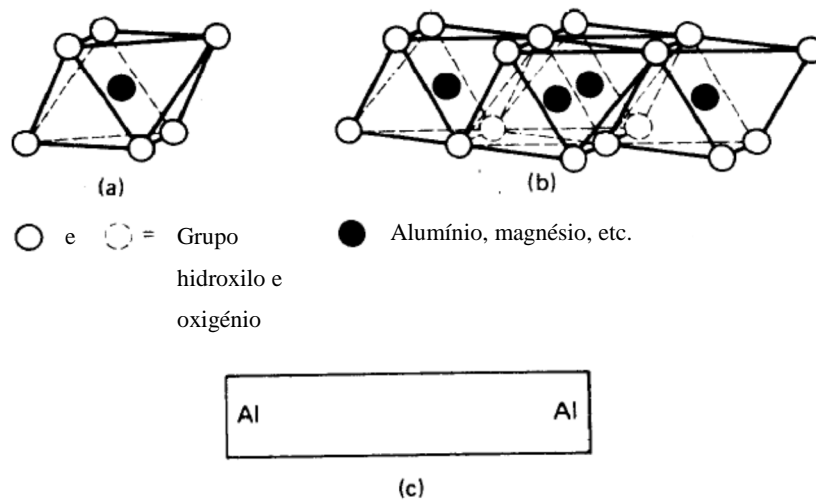


Figura 3: a) Representação da unidade octaédrica; b) Esquema isométrico do folheto octaédrico; c) Representação esquemática folheto de alumina [7].

Desta forma, os minerais de argila são constituídos por unidades tetraédricas, com um catião central de Si rodeado por oxigénios ou hidroxilos e por unidades octaédricas, com um catião central de alumínio, ferro ou magnésio, rodeado de oxigénios ou hidroxilos.

A expansão horizontal destas unidades dá origem a folhetos: folheto tetraédrico de sílica com os átomos de Si num plano intermédio; folheto octaédrico de alumina, com átomos de alumínio, magnésio ou ferro no plano intermédio.

A combinação de folhetos tetraédricos e octaédricos, através de ligações de natureza covalente e a existência de ligações intermoleculares que podem ser de natureza eletrostática ou forças de Van der Waals, provoca a formação de camadas ou lâminas e a conseqüentemente formação de cristais de argila (Figura 4).

A combinação de um folheto tetraédrico com um folheto octaédrico resulta numa estrutura 1:1 (Figura 4a) e a combinação de um folheto octaédrico situada entre de dois folhetos tetraédricos origina a formação de uma estrutura 2:1 (Figura 4b).

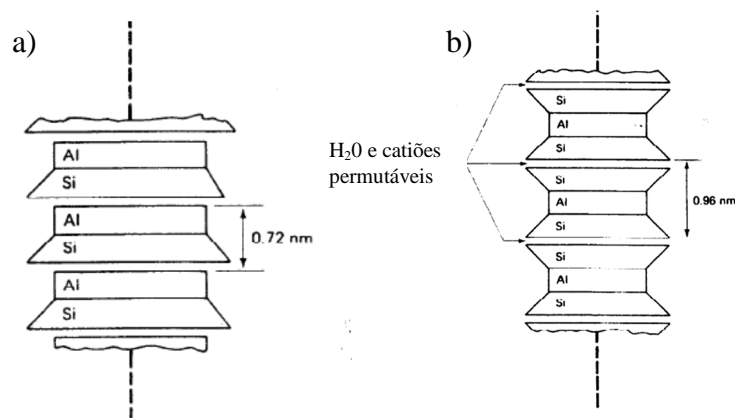


Figura 4: a) Representação esquemática de uma argila 1:1 (Caulinite), b) Representação esquemática de uma argila 2:1 (Montmorilonite) [7].

Em cada folheto, os cátions podem ser substituídos por íons de menor valência, por exemplo, Al^{3+} (em substituição do Si^{4+} , no folheto tetraédrico), e Mg^{2+} , Li^+ ou Fe^{2+} (em substituição do Al^{3+} , no folheto octaédrico). Este tipo de substituição denomina-se por substituição isomórfica, resulta num desequilíbrio na carga da estrutura cristalina da argila [4,7]. Diferentes substituições isomórficas e diferentes combinações nos folhetos tetraédricos e octaédricos originam uma vasta variedade de famílias de argila, dependendo das características das unidades estruturais e simultaneamente da natureza das ligações entre as unidades estruturais.

Nas estruturas de argila 2:1, os folhetos adjacentes são de sílica, confrontando-se através de átomos de oxigênio, resultando em elevadas forças de repulsão não compensadas pelas

interações de Van der Waals. Deste modo a existência desta estrutura só acontece devido à presença dos cátions adsorvidos na região intercalar² e da possibilidade de formação de pontes de hidrogénio entre as moléculas de água presentes na esfera de hidratação dos cátions permutáveis e iões O^{2-} do folheto octaédrico. Esta estrutura é então expansível consoante o tamanho dos cátions atómicos ou moleculares.

2.3 Hidratação e espaçamento basal das Argilas

O espaçamento basal de uma argila com características expansivas, está representado na Figura 5 por d_{001} . O espaçamento basal tem tendência a aumentar consoante o estado de hidratação da argila e o tamanho das espécies intercaladas, devido aos iões O^{2-} que se encontram na base dos tetraedros e que originam forças de repulsão electrostática que permitem um aumento do espaço entre camadas.

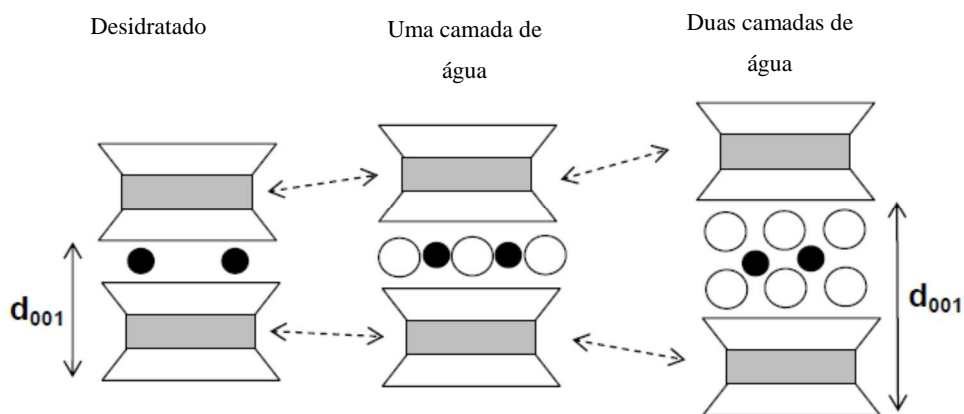


Figura 5: Representação esquemática de uma argila, sendo demonstrado por d_{001} o espaçamento basal.

Na utilização de minerais de argila, fatores como a temperatura afetam em grande parte as características dos minerais. Desta forma, se uma argila for aquecida abaixo dos $300^{\circ}C$ ocorre a perda da água superficial adsorvida, sendo esta perda reversível. Mas, temperaturas superiores a $300^{\circ}C$ e até $500^{\circ}C$ provocam a perda de água estrutural, ou seja, a perda de hidrogénios, que são removidos das camadas de argila, sendo que o espaçamento basal diminui significativamente resultando no colapso da estrutura da

² Os cátions estão presentes na região interlamelar como forma de compensar a deficiência de carga positiva produzida pela substituição isomórfica.

argila. Quando a temperatura ultrapassa os 600°C esta deixa de ter capacidade de adsorver água no espaço interlamelar, diminuindo desta forma a capacidade catalítica da argila [4,5,10].

2.4 Montmorilonite K10

A variabilidade composicional, estrutural e textural das argilas é muito elevada, o que reflete a sua origem natural. Normalmente, quando se realizam trabalhos de investigação que envolvam catalisadores de origem natural, é necessário recorrer a argilas disponíveis comercialmente e que sirvam de termo de comparação para a comunidade científica.

A K10, argila de referência neste trabalho, está disponível no mercado através do tratamento de uma montmorilonite natural com ácidos e elevadas temperaturas, que lhe conferem características ácidas. A K10 pertence ao grupo mineral da Esmectita e possui uma unidade de célula com espessura de aproximadamente 10 Å, sendo a sua área superficial específica de 800 m²/g de argila [11].

Na sua forma original, ou modificada, a montmorilonite possui uma estrutura tri-lamelar (Figura 4b), com a fórmula química genérica $(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ [5] e possui um sistema cristalográfico monoclinico³ podendo aparecer na natureza numa variedade de cores diferentes (por exemplo, verde-amarelo, amarelo-branco, cinza e branco).

As esmectites, grupo a que esta argila pertence, correspondem a materiais argilosos que apresentam uma elevada expansibilidade, capazes de adsorver água ou matéria orgânica com o conseqüente aumento do seu espaçamento basal, sendo ainda capazes de realizar trocas catiónicas entre as camadas que as constituem. Este grupo pode ser utilizado tal como a maioria dos minerais de argila na fabricação de tijolos e nas indústrias da cerâmica, do papel, da borracha e das tintas, destacando-se o facto de poderem ser utilizadas como catalisadores de reações químicas.

Quando a montmorilonite é analisada por DRX, verifica-se que o seu espaçamento basal (d_{001}) situa-se no intervalo de (12-15) Å. No entanto, um aquecimento entre 100 e 200 °C

³Um sistema cristalino monoclinico é um sistema cristalino que se caracteriza por três eixos cristalográficos de comprimentos diferentes. Os ângulos α e γ têm 90° e o ângulo β , um valor diferente deste. Tem um eixo de rotação binário e um plano reflexo [12].

provoca uma diminuição do espaçamento basal para 10 Å e aquecimentos entre 300 e 500°C baixam o valor de d_{001} para aproximadamente 9.6 Å. O baixo valor de d_{001} corresponde ao colapso das camadas que constituem a montmorilonite e à consequente inacessibilidade do espaço interlamelar, verificando-se a existência do fenômeno denominado por desidroxilação da argila [12]. O difratograma da K10, em particular, indica a presença de impurezas de quartzo e muscovita na sua composição.

O teor de humidade na K10 é variável, devido à capacidade de inchamento que esta argila possui, podendo o volume do cristal aumentar várias vezes após a adsorção de água, ou seja, a montmorilonite possui a capacidade de aumentar o espaçamento basal como demonstrado na Figura 5 [13].

As montmorilonites possuem a particularidade de se poderem comportar como ácidos de Brønsted e/ou de Lewis [4]. Possuem uma elevada capacidade de troca iónica e uma grande capacidade de expansão (Figura 5). Quando tratadas com bases fortes ou soluções contendo catiões básicos K_2CO_3 [14], NaOH, KOH, LiOH [15] as montmorilonites adquirem características básicas.

2.5 Bentonite do Porto Santo (SD)

O Arquipélago da Madeira, localizado no Oceano Atlântico, situa-se entre as paralelas 32° 31' N e 33° 31' N e o meridiano 16° 30' W e 17° 30' W (entre os arquipélagos do Açores e de Canárias). O Arquipélago da Madeira é constituído pela Ilha da Madeira com 763,7 Km², pela Ilha do Porto Santo com 43,2 Km², ainda pelas Desertas, 14,2 Km² (3 ilhas) e pelas Selvagens com 3,6 Km² (igualmente 3 ilhas), sendo que tanto as Desertas como as Selvagens constituem uma Reserva Natural [4].

A Ilha do Porto Santo possui diversos depósitos de bentonite⁴, únicas no território Português. Estes depósitos ocorrem preferencialmente na parte mais oriental da Ilha. A existência destes depósitos de bentonite está diretamente relacionada com alterações *in*

⁴ Uma bentonite é constituída maioritariamente por montmorilonite, e pode, com frequência apresentarna sua composição minerais tais como: quartzo, cristobalite, feldspatos, carbonatos, cloretos, caulinite, mica, e illite [67].

situ de tufos vulcânicos ácidos ou neutros, que são ricos em vidro, os quais vão se depositando (mas não de forma contínua) na plataforma da Ilha [16] devido a águas pouco profundas e quentes durante as fases do vulcanismo explosivo (Mioceno).

Existem diversos depósitos de bentonite no Porto Santo⁵, por exemplo, Pico Ana Ferreira, Pico Castelo, Pico Cabrita, Serra de Dentro, Serra de Fora e Vale do Touro. Amostras de bentonites destes depósitos foram recolhidas e caracterizadas anteriormente [4]. Desses estudos, resultou que a bentonite que apresenta propriedades catalíticas mais promissoras e menor quantidade de impurezas foi o material proveniente de um afloramento da Serra de Dentro [17].

2.5.1 Obtenção de frações argilosas de origem natural – Obtenção da fração argilosa Serra de Dentro

A preparação da amostra do solo colhida na Serra de Dentro para recolher a fração com partículas com dimensões inferiores a 2 µm – fração argilosa – reveste-se de grande importância. Por um lado, os pré-tratamentos permitem dispersar a amostra e/ou concentrar uma fração de tamanho especial (<2 µm) para as análises posteriores, mas, por outro, o pré-tratamento pode conduzir à alteração ou destruição de determinados componentes no solo.

Dado que na amostra recolhida existe uma mistura de componentes (entre os quais, terra, areia, argila e diversas impurezas) é necessário efetuar um tratamento como forma de garantir que no final a componente argilosa seja claramente predominante.

2.5.1.1 Remoção dos Carbonatos

A presença de sais inorgânicos, contendo carbonatos ou sulfatos em amostras de solo tende a dificultar a dispersão de amostras de solo antes dos procedimentos de fracionamento devido à ação floculante dos sais. Adicionalmente, a análise mineralógica utilizando a difração de raios X e a análise térmica diferencial [18] torna-se mais difícil.

⁵ Existem diversos trabalhos publicados que retratam de forma elucidativa as propriedades físicas/químicas/mineralógicas e terapêuticas dos depósitos existentes na ilha [4,16,68].

A presença de carbonatos nos difractogramas de raios X provoca uma diminuição na orientação da estrutura da argila e como consequência um difractograma com picos de baixa intensidade [18].

2.5.1.2 Remoção da Matéria Orgânica

Depois de removidos os sais solúveis (sulfatos e carbonatos) da amostra de solo é necessário efetuar a remoção da matéria orgânica. Numa amostra de solo a presença de matéria orgânica resulta normalmente na agregação de partículas, impedindo a orientação dos minerais de argila durante a preparação da amostra na difração de raios X [19]. Nas análises termogravimétricas, a existência de matéria orgânica numa amostra pode provocar uma reação exotérmica, entre os 250 e os 500°C, e consequentemente perda de massa.

2.5.1.3 Remoção de Óxidos de Ferro

A presença de óxidos livres e óxidos hidratados de alumínio, ferro, manganês, silício e titânio, tendem a tornar difícil a dispersão das partículas do solo nos procedimentos de fracionamento. Estes óxidos podem atuar como agentes de agregação. No caso particular da difração de raios X, a remoção destes óxidos aumenta a orientação paralela das camadas de sílica das argilas, facilitando a análise e interpretação dos difractogramas [20].

As bentonites do Porto Santo, e em particular a da Serra de Dentro (SD), possuem quantidades elevadas de Ferro na sua estrutura (6,81% a 9,73% de Óxido de Ferro (III) de acordo com Fernandes [4]). Parte deste ferro corresponde a uma substituição isomórfica e o restante corresponde a nódulos isolados de óxido de Ferro (e.g. hematite).

2.5.1.4 Separação da Fração de argila (< 2 µm)

Todos os procedimentos de fracionamento do tamanho das partículas até chegar à fração de argila (< 2µm), foram projetados com vista a minimizar a relação entre a velocidade

de sedimentação de uma partícula dentro de um líquido e as variáveis que a afetam, estando de acordo com a Lei de Stokes [21], onde

$$V = g(s_p - S_l)D^2 / 1.8\eta \quad (\text{Equação 1})$$

sendo que “V” corresponde à velocidade terminal (cm/s) num meio líquido de densidade (s_l), sendo “g” a aceleração da gravidade (980 cm s^{-2}), “ s_p ” a densidade da partícula, “D” o diâmetro esférico equivalente da partícula (cm) e “ η ” a viscosidade do líquido (Pascal x segundo). Esta equação segundo Stokes [21], tem em vista demonstrar que a velocidade de sedimentação é diretamente proporcional à força aplicada, onde as diferenças entre a densidade da partícula a densidade do líquido e o diâmetro das partículas são inversamente proporcionais à viscosidade do líquido.

Com vista a determinar o tempo de sedimentação para os tamanhos específicos de partículas de decantação e as distâncias de interesse, recorre-se à análise do tempo em segundo, onde o “ t_{sec} ” de uma partícula com diâmetro “D”, para uma distância “h” [22], é dada por:

$$t_{sec} = 1.8 \eta h / [g(sp - sl)D^2] \quad (\text{Equação 2})$$

Nesta suposição de Stokes, algumas variáveis assumem-se como constantes, tais como, a constante “g” e a variável “ η ”, quando a temperatura se encontra controlada. A densidade das partículas deve ser definida apenas num valor representativo, sendo a densidade do quartzo a mais utilizada ($2,65 \text{ g/cm}^3$), mas é necessário ter em atenção o facto que existem no solo diferentes minerais, com diferentes densidades. Uma outra simplificação da Lei de Stokes, é o facto de se colocar a hipótese de que as partículas assumem todas formas esféricas, sendo que algumas partículas que não possuem esta forma podem sedimentar-se a um ritmo mais lento.

Não obstante, o fracionamento de partículas, bem como o tamanho das mesmas, constitui um procedimento extremamente útil na análise mineralógica do solo.

2.6 Catalisadores

“Catalisador” é uma substância capaz de acelerar a velocidade de uma reação diminuindo a energia de ativação necessária, sem que seja consumido durante o processo. Apesar de não ser consumido, o catalisador pode ser degradado ou inativado. De uma forma geral, no fim da reação o catalisador consegue ser recuperado e, por vezes, reutilizado.

Os catalisadores podem ser considerados simples ou complexos, sintéticos ou naturais. São capazes de efetuar uma reação sobre as condições mais suaves possíveis, diminuindo a energia de ativação necessária para que a reação ocorra.

Existem três tipos de catalisadores, os heterogêneos, que podem ser facilmente separados da mistura reacional e reutilizados, os homogêneos, que no fim da reação normalmente precisam de ser neutralizados, e os enzimáticos, constituídos por moléculas de proteína com elevada massa molar que atuam como catalisadores biológicos.

A utilização de catalisadores homogêneos (como exemplo: ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio...) pode conduzir à formação de produtos com baixa seletividade, provocar um elevado problema ambiental (quando é necessário proceder a reações de neutralização) e dar origem a reações secundárias [24]. Estes tipos de catalisadores são cada vez mais substituídos por catalisadores heterogêneos, visto estes últimos oferecerem maior facilidade de separação, evitarem certos passos como a neutralização e recuperação, melhorando ainda o rendimento e a seletividade para o produto desejado [25].

Dentro dos catalisadores heterogêneos podem existir dois grupos diferentes: um grupo que é constituído exclusivamente pelo catalisador propriamente dito, onde este constitui a única fonte de substâncias ativas capazes de catalisar a reação e o grupo dos catalisadores suportados, onde as espécies ativas encontram-se depositadas sobre um material de suporte.

Numa reação que utiliza um catalisador heterogéneo, este é colocado juntamente com os reagentes, sendo posteriormente separado por filtração, decantação ou centrifugação, uma vez que é insolúvel no meio reacional. O facto de ser insolúvel, corresponde a uma vantagem de utilização de catalisadores heterogéneos face aos catalisadores homogéneos [15].

A catálise heterogénea obriga à existência de uma interação entre um sólido e as moléculas de reagente em fase líquida ou gasosa, sendo que a reação ocorre na interface entre as duas fases. Assim, para que um catalisador seja eficiente é imprescindível que a área de superfície do catalisador por unidade de massa seja a maior possível.

A nível de catálise heterogénea, os catalisadores heterogéneos ácidos são os mais estudados e conseqüentemente mais desenvolvidos [26]. Este tipo de catalisadores é utilizado, por exemplo, na refinaria de petróleo onde é o catalisador principal no processo de “cracking”⁶, sendo este o mais utilizado nos processos químicos industriais [26].

Os catalisadores heterogéneos ácidos também podem ser utilizados na síntese de monoglicéridos, pela via da formação de um acetal cíclico [27].

Já no que concerne à atividade catalítica heterogénea básica, o primeiro trabalho desenvolvido com este tipo de catalisador correspondeu à utilização de iões de sódio dispersos sobre alumina [26]. Os catalisadores básicos heterogéneos possuem atualmente menos aplicações quando comparados com os catalisadores heterogéneos ácidos.

Uma outra forma de modificar a superfície de um catalisador, como por exemplo a superfície de uma argila, corresponde à aplicação de calor. O tratamento térmico é responsável por provocar uma diminuição da quantidade de água e da quantidade de dióxido de carbono absorvidos na estrutura da argila, possibilitando à argila funcionar como catalisador [26]. O tratamento térmico permite também remover as moléculas que cobrem a superfície da argila. As moléculas fracamente ligadas à superfície são facilmente desadsorvidas mesmo a baixas temperaturas, sendo que as moléculas que estabelecem ligações mais fortes com a superfície, apenas serão removidas quando sujeitas a elevadas temperaturas. Desta forma, confirma-se que a natureza dos sítios ativos

⁶ O processo de “cracking” consiste na rutura de moléculas orgânicas complexas, como os hidrocarbonetos, através das ligações carbono-carbono originando moléculas mais simples, como os hidrocarbonetos leves, através da ação do calor e de catalisadores.

a baixas temperaturas é extremamente diferente dos existentes quando o pré-tratamento ocorre a elevadas temperaturas. A utilização de temperaturas elevadas na fase do pré-tratamento da argila provoca uma diminuição da área superficial do catalisador [26].

Já o tratamento da argila recorrendo a produtos químicos como forma de tratamento permite alterar algumas propriedades da argila (por exemplo, a modificação do pH da argila permite tornar a argila mais reativa para determinadas reações químicas [5]).

A presença de átomos de oxigénio na estrutura do catalisador heterogéneo pode atuar como sítios básicos, pois qualquer átomo de oxigénio é capaz de interagir com um protão.

Quadro 1: Tipos de Catalisadores Básicos Heterogéneos.

Componentes de óxido de Metal
Óxidos de alcalino-terrosos
Óxidos de metais-alcalinos
ThO ₂ , ZrO ₂ , ZnO ₂ , ZnO, TiO ₂
Zeólitos
Zeólitos alcalinos de troca iónica
Zeólitos alcalinos de íão
Iões metal-alcalinos num suporte
Iões metal-alcalinos sobre alumina
Iões metal-alcalinos sobre sílica
Iões metal-alcalinos em óxido de metal alcalino-terroso
Iões metal-alcalinos de metais alcalinos e hidróxidos de metais alcalinos em alumina
Minerais de Argila
Não óxidos
KF sobre alumina

Um catalisador heterogéneo apenas é considerado básico quando [26]:

- 1) A caracterização da superfície indica a existência de sítios básicos (como por exemplo: a aplicação de indicadores de Hammett, as reações de superfície, a adsorção de moléculas ácidas, a análise por ultravioleta-visível e infravermelho).
- 2) Existe uma semelhança entre a atividade catalítica e a quantidade e/ou força dos sítios básicos. A atividade catalítica correlaciona-se em simultâneo com a quantidade de locais básicos, ou com a força dos sítios básicos, analisados por

diferentes métodos. Também se verifica que estes sítios têm afinidade por moléculas com características ácidas, como é o caso do HCl, H₂O e do CO₂.

- 3) O material selecionado para catalisador tem de possuir propriedades semelhantes às dos catalisadores básicos homogêneos, originando em determinadas reações os mesmos produtos que os catalisadores homogêneos.
- 4) Existe a formação de espécies intermediárias aniónicas que participam nas reações.

A utilização de recursos naturais na catálise heterogénea constitui uma área em desenvolvimento, que pode fornecer melhorias consideráveis em determinadas reações [17].

Os minerais de argila podem ser utilizados em processos catalíticos (Quadro 1), constituindo um avanço na Química Verde, devido ao facto de serem considerados como um material “amigo do Ambiente” proveniente de uma fonte natural. Caracterizam-se como não tóxicos, económicos e recicláveis, pretendendo-se com a sua utilização reduzir a quantidade de resíduos perigosos associados à síntese de novos compostos.

Os catalisadores de argila contêm sítios ácidos de Brönsted e de Lewis [13], estando os sítios ativos de Brönsted associados com a região interlamelar, e os sítios de Lewis, associados principalmente às extremidades. A acidez de uma argila depende em grande parte da quantidade de água adsorvida na estrutura da mesma. Quando a argila é aquecida a aproximadamente 100°C, verifica-se a remoção da maioria da água interlamelar aumentando a acidez de Brönsted para um ácido muito forte. O aquecimento de uma argila a uma temperatura superior, entre 200 a 300°C, origina o colapso da estrutura intermédia da mesma, provocando uma diminuição na acidez de Brönsted, mas em contrapartida um aumento na acidez de Lewis. Para um aquecimento com temperaturas a rondar os 450°C existe a desidroxilação completa da estrutura do aluminossilicato, produzindo um sólido amorfo que mantém a acidez de Lewis [13].

Nas montmorilonites, os sítios catalíticos ácidos, quer de Brönsted, quer de Lewis, estão disponíveis. Assim sendo, mesmo na sua ocorrência natural este tipo de argila possui propriedades de troca iónica que lhe proporcionam características de catalisador.

Em resumo, as argilas são seguras de manusear, reutilizáveis, baratas, evitam desperdício promovendo a economia de átomos e conseguem diminuir a energia de ativação de uma

reação estabilizando o estado de transição. Podem atuar como ácido ou base, são amigas do ambiente, não se misturam com os reagentes e com os produtos da reação, sendo facilmente removidas por filtração. Desta forma, as argilas podem interagir com diversas espécies, podem efetuar trocas catiónicas com uma grande variedade de catiões orgânicos, inorgânicos e possuem acidez e área superficial ajustáveis.

2.7 Glicerol

O glicerol, 1,2,3-propanotriol, foi descoberto em 1780 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, no tratamento de óleos naturais com materiais alcalinos. Este investigador apercebeu-se da formação de um líquido doce que denominou por “Doce de Scheele”. O nome glicerol propriamente dito só apareceu em 1811 pelo químico Michel Eugene Chevreul, que deduziu o nome glicerol a partir da palavra grega “Glykos” (que significa doce) [28].

A presença de três grupos hidroxilo na estrutura do glicerol é responsável pela solubilidade em água e pela sua natureza higroscópica. Este composto caracteriza-se pela sua elevada flexibilidade e pela capacidade de formar ligações de hidrogénio [29].

O glicerol pode ser sintetizado por via fermentativa, através de microrganismos, ou por via química, sendo produzido através da transesterificação de óleos vegetais (triglicéridos) e na produção de biodiesel (éster de ácidos gordos) como subproduto da reação. A produção de biodiesel [3] surgiu como uma alternativa viável ao uso dos combustíveis fósseis, sendo que estes últimos possuem uma reserva limitada e originam uma elevada poluição atmosférica. A indústria de combustível de biomassa encontra-se em crescimento em todo o mundo, estando a produção de biodiesel da Europa, Estados Unidos da América, Brasil e Argentina, a rondar os 28 milhões de toneladas por ano [30].

A produção de biodiesel (Figura 6) através de óleos vegetais, origina estequiometricamente a formação de glicerina, onde em cada 90 m³ de biodiesel produzido, existe a formação de 10 m³ de glicerol⁷.

⁷A designação de glicerol, aplica-se ao componente químico puro (1,2,3-propanotriol), no entanto o termo glicerina aplica-se a produtos purificados, que contêm pelo menos 95% de glicerol.

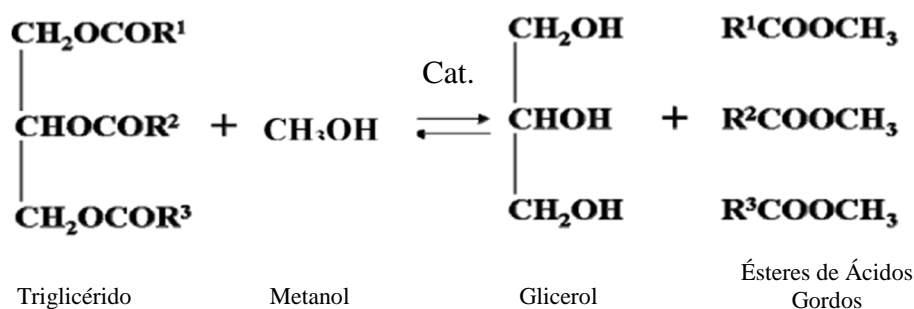


Figura 6: Esquema de transesterificação de um Triglicérido, com obtenção de ésteres de ácido gordo (biodiesel) e glicerol.

Um aumento da produção mundial de biodiesel provoca uma preocupação económica e ambiental. Por conseguinte, surge como uma emergência a procura por novas formas para converter o glicerol em produtos com mais interesse comercial [30].

A nível de reações químicas, o glicerol pode sofrer reações de oxidação, hidrólise, desidratação, acetalização, carboxilação, decomposição, oligomerização seletiva, reações de esterificação e reações de eterificação [31]. As transformações do glicerol em produtos com mais valor acrescentado (por exemplo, para a produção de cosméticos e de polímeros), podem ocorrer com o recurso a bactérias. Um outro exemplo da transformação bacteriológica é a produção de di-hidroxiacetona através do glicerol, que conhece aplicações na indústria cosmética, na indústria alimentares e na indústria farmacêutica [31].

Segundo Katryniok [2], o glicerol através das reações acima descritas, possui um elevado número de aplicações, nomeadamente na produção de: aditivos alimentares; produtos farmacêuticos; cosméticos; síntese de poliésteres, produção de detergentes; de resinas; de esterres; entre outras aplicações. Na indústria farmacêutica o glicerol pode ser utilizado na composição de cremes, pomadas e anti-sépticos. Na indústria de cosméticos, não se tratando de um composto tóxico e irritante, pode ser aplicado em cremes de beleza, loções corporais [28], desodorizantes, batons e outros produtos de maquiagem [2]. Nos têxteis, a presença de glicerol permite amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras. O glicerol pode ainda ser aproveitado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, na produção de tintas e resinas, entre outras aplicações.

No entanto, a purificação do glicerol, através da refinação do glicerol bruto e destilação, é um procedimento extremamente dispendioso [2], porque o glicerol resultante da produção do biodiesel apresenta-se misturado com água, sais inorgânicos, restos de catalisador, álcool e material orgânico. Logo é necessário recorrer a uma dupla destilação, com um consumo de elevada quantidade de energia pois o glicerol possui uma grande viscosidade e um elevado ponto de ebulição.

Uma das formas de utilização do glicerol, passa pela produção de monoglicéridos através de reações de esterificação do glicerol com ésteres de ácidos gordos.

2.8 Triglicéridos – Fontes de Ácidos Gordos

Os lípidos são componentes dos seres vivos, insolúveis em água mas solúveis em compostos orgânicos, que fazem parte do armazenamento de energia ou combustível para as células. São componentes estruturais das membranas, sendo formados por biomoléculas compostas por carbono (C), por hidrogénio (H), e por oxigénio (O) (Duarte, 2010).

Os triglicéridos são formados a partir da esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácido gordo e são os constituintes maioritários de óleos e de gorduras.

Os ácidos gordos são compostos orgânicos pertencentes ao grupo carboxilo, sendo a sua forma geral: $C_nH_{2n+1}COOH$. Fazem parte da constituição das gorduras e da hidrólise dos triglicéridos. A classificação dos ácidos gordos ocorre de acordo com o comprimento e grau de insaturação da cadeia de carbono. De acordo com o comprimento da mesma, a cadeia de carbono pode ser classificada como pequena (4-6 carbonos), média (8-12 carbonos), longa (14-20 carbonos) e muito longa (≥ 22 carbonos). Já no que concerne ao grau de insaturação, a cadeia de um ácido gordo pode ser saturada ou insaturada (monoinsaturada - 1 ligação dupla ou polinsaturada - 2 ou mais ligações duplas). Como exemplo de ácidos gordos saturados, temos o ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$, que possui uma cadeia média). Relativamente aos ácidos gordos insaturados, estes possuem ligações duplas na sua constituição molecular. Percebe-se então que de uma forma geral as gorduras que possuem ácidos gordos insaturados são líquidas. O azeite alimentar, que é rico em ácido oleico, é um bom exemplo.

2.9 Monoglicéridos

A última década fica marcada pela procura de matérias-primas renováveis para possível aplicação na química sustentável. Os óleos vegetais e as gorduras são atualmente a fonte de matérias-primas renováveis mais utilizados na indústria química [5]. Os monoacilgliceróis (ou monoglicéridos) são ésteres de glicerol, onde um só dos grupos hidroxilo é esterificado com um ácido gordo de cadeia longa [32]. Os monoglicéridos possuem propriedades que lhes permitem comportar-se como emulsionantes e como agentes antibacterianos.

2.9.1 Monoglicéridos como emulsionantes

Nos alimentos, as emulsões apresentam duas formas: a forma de água e a forma de óleo. Quando a água é a fase contínua e o óleo a fase dispersa, a emulsão formada é do tipo óleo em água (O/A), onde a título de exemplo existe o leite. No caso inverso, ou seja, o óleo constitui a fase contínua e a água a fase dispersa, a emulsão formada é do tipo água em óleo (A/O), como no caso da manteiga. Como a água e o óleo são imiscíveis é necessário a utilização de pelo menos mais um componente, com o intuito de garantir estabilidade à emulsão. Este terceiro componente denomina-se por emulsionante, cujo objetivo principal é permitir que o óleo se disperse na água ou vice-versa e crie uma emulsão estável e homogénea. As características dos emulsionantes na alimentação passam pela atividade de superfície e pela capacidade de serem comestíveis e estudados em toxicologia. O termo hidrófilo/hidrofóbico foi criado para qualificar a polaridade equilibrada das moléculas superficiais ativas [33].

Estes compostos são surfactantes não iónicos, onde as moléculas possuem uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica [30,33], ou seja, são uma molécula anfipática (Figura 7) [6]. As moléculas anfipáticas possuem grandes aplicações industriais, podendo ser utilizados como emulsionantes na alimentação [5] na indústria farmacêutica, na cosmética [5,25] e no balanço hidrofílico/hidrofóbico. Desta forma, os monoglicéridos serão capazes de estabilizar a emulsão de água e óleo podendo ser utilizados por exemplo para proteger substâncias bioativas sensíveis e também para controlar a libertação de compostos ativos numa determinada reação [6,34]. A estabilização da emulsão de água e

óleo, acontece devido à capacidade do monoglicérido se colocar na fronteira entre a fase de água e de óleo, contribuindo para a supressão da tensão interfacial dos dois líquidos.

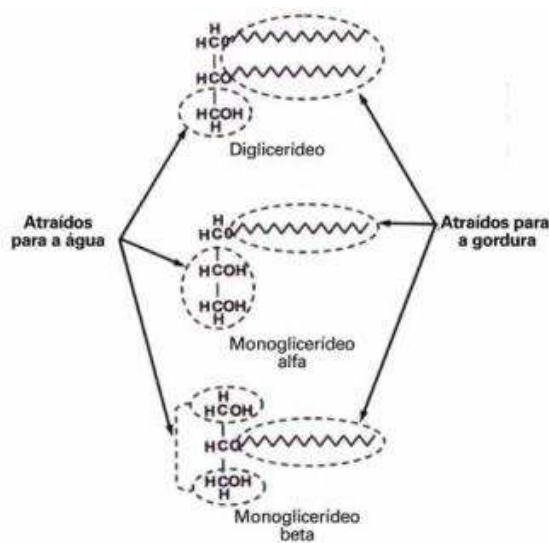


Figura 7: Propriedades anfifílicas dos monoglicéridos e dos diglicéridos.⁸

2.9.2 Monoglicéridos como agentes antibacterianos

Nos produtos alimentares, a presença de microrganismos, de agentes patogênicos e o crescimento indesejável de microrganismos no interior dos produtos de origem animal constituem um perigo para a saúde pública. Assim, é de grande importância a criação de produtos capazes de preservar os alimentos, onde a presença de substâncias antimicrobianas conhece um grande destaque. Entre estas substâncias antimicrobianas que devem fazer parte integral de todos os alimentos, existem os monoglicéridos, que para além de funcionarem como antibacterianos, também conseguem melhorar algumas propriedades dos alimentos [35].

A atividade antimicrobiana dos ácidos gordos e dos monoglicéridos depende do número de átomos de carbono e da presença de ligações duplas na cadeia do ácido gordo [36]. Em certas condições, os monoglicéridos podem inibir o crescimento das formas vegetativas de bactérias patogênicas, de vírus, de bactérias formadoras de esporos e de leveduras. No entanto, aquando da aplicação deste tipo de substâncias nos alimentos é necessário ter em atenção o tipo de nutriente que está na base do alimento (como por

⁸ http://www.insumos.com.br/sorvetes_e_casquinhas/edicoes/54/files/assets/seo/page12.html

exemplo o amido), uma vez que o nutriente pode reagir com os monoglicéridos e diminuir consequentemente os seus efeitos antimicrobianos.

Os mecanismos de atuação dos ácidos gordos e dos monoglicéridos sobre as bactérias, ainda não são totalmente conhecidos. No entanto, sabe-se que o alvo de ataque destas moléculas é a membrana citoplasmática da célula das bactérias, inibindo o transporte de aminoácidos para a célula [36,37]. Uma outra teoria sobre a atuação dos monoglicéridos nas bactérias baseia-se na penetração deste tipo de moléculas sob uma forma não dissociada e na sua dissociação no interior das células, provocando a acidificação do conteúdo celular. Esta redução do pH intracelular, pode provocar a inativação das enzimas intracelulares, recorrendo ao uso de ácidos orgânicos [38] ou de agentes de quelação [39].

2.9.3 Síntese de Monoglicéridos

A glicerólise dos ésteres de ácidos gordos constitui uma rota de grande interesse na síntese de monoglicéridos [25].

Para a produção de monoglicéridos, o glicerol necessita de catalisadores numa atmosfera de azoto, recorrendo ao uso de temperaturas elevadas na ordem dos (220-250)°C [40]. Segundo Fregolente [41], os monoglicéridos obtidos possuem uma pureza de aproximadamente 80%. Normalmente os catalisadores utilizados nos processos de esterificação e transesterificação industrial, são catalisadores homogéneos ácidos, como por exemplo o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico, ou catalisadores homogéneos básicos, como por exemplo o hidróxido de potássio e o hidróxido de cálcio. No entanto, estes catalisadores são de difícil separação e neutralização, para além de produzirem um elevado número de produtos secundários, [5]. No final da reação química existe uma mistura de glicerol, ácido gordo, monoglicéridos (entre 35 a 40%), diglicéridos (40 a 50%), triglicéridos (10 a 15%) e produtos secundários, como o propenal (aldeído insaturado simples), poliésteres, ou poliésteres de glicerol [24].

Uma forma adicional de minimizar a formação de diglicéridos e de triglicéridos poderá ser através da utilização de um acetal de glicerol – Solketal [27,42].

Segundo Wibowo [5], a catálise heterogénea recorrendo ao uso de catalisadores de argila possui inúmeras aplicações. No caso particular da reação de esterificação do glicerol, os catalisadores de argila básica podem resultar na adsorção do glicerol provocando a saturação dos sítios ativos da argila com moléculas de glicerol. Esta situação poderá ser responsável pela redução da atividade do catalisador.

2.9.3.1 Síntese de monoglicéridos através de catalisadores básicos de argila

As argilas são tipicamente ácidas na sua forma original. No entanto, podem provocar reações colaterais indesejáveis devido à sua acidez, ou serem demasiado fracas para desencadear o papel de catalisador heterogéneo numa reação. Existe então a necessidade de modificar a argila para esta funcionar como catalisador.

Essa modificação pode implicar, por exemplo, alterar o pH da argila para a região básica e compreende o uso de catiões básicos existentes numa solução. O funcionamento de uma argila como catalisador heterogéneo, quer apresente características ácidas, quer apresente características básicas, depende em grande escala da natureza da água de hidratação. A água pode existir na sua estrutura como grupos hidroxilos (OH) bem ligados, ou como moléculas de H₂O, ligados fracamente, sendo que a modificação básica atua nestes dois propósitos. Numa primeira fase, a modificação da argila com uma solução básica, neutraliza substancialmente todos os sítios ácidos (sítios OH) dentro da argila e substitui-os por centros básicos conjugados (O⁻). Posteriormente impregna-se a argila com catiões originários da base. Acredita-se que os catiões da base encontram-se ligados quimicamente ao O⁻ e não apenas adsorvidos, dado que estes permanecem ligados ao catalisador mesmo após sucessivas lavagens com vista a retirar o excesso de base [15].

A utilização de catiões de lítio (Li⁺) estabelece uma vantagem devido ao tamanho deste catião que consegue penetrar na estrutura da argila, bem como possui a capacidade de formar ligações covalentes. Para Beavers [15], os catiões de lítio podem penetrar na estrutura da argila juntamente com o anião de base convertendo os grupos hidroxilos (OH), em pares de iões de óxido de lítio ligados fortemente (O-Li) e deslocando outros iões, principalmente os iões do folheto octaédrico. Desta forma, devido à grande capacidade de penetração do lítio, este consegue ser duas a quatro vezes mais eficaz do

que os outros cátions metálicos (que pertencem ao 1º e 2º grupo da Tabela Periódica dos elementos).

As argilas modificadas com cátions de lítio encontram na sua estrutura elevadas concentrações de cátions de lítio, sendo até doze o número de cátions de lítio, por cada célula unitária [15].

Depois de tratada com hidróxido de lítio, a argila é calcinada a diferentes temperaturas. Segundo Abdullah [10], existe uma correlação entre a temperatura, o tempo de calcinação e a atividade catalítica da argila. Normalmente até à temperatura máxima de 550°C o tratamento de calcinação resulta num aumento da força de base da Li-K10, e conseqüentemente num aumento da atividade catalítica. A atividade catalítica para a argila Li-K10, torna-se mais evidente quando a argila modificada é calcinada à temperatura de 450°C [10].

De acordo com todos estudos efetuados sobre a síntese de monoglicéridos com recurso a glicerol e a um éster de ácido gordo, na presença de um catalisador heterogéneo de argila modificada com hidróxido de lítio, verifica-se que sob condições mínimas de reação, ou seja com o recurso a uma mais baixa energia de ativação, a percentagem de conversão do glicerol em monoglicérido é maior quando a força do catalisador básico é maior. Desta forma, de acordo com a Quadro 2, o rendimento do monoglicérido produzido na reação é fortemente influenciado pela força da base do catalisador de argila.

Quadro 2: Efeito da temperatura de calcinação na área superficial, na força de base e na atividade catalítica da montmorilonite intercalada com LiOH (condições de reação: rácio glicerol/laurato de metilo 8:1, 3% (m/m) de catalisador, reação de 5h a 130°C) [10].

Catalisador	Temperatura de Calcinação	S _{BET} (m ² /g)	Força da Base (H ₊)	Taxa de conversão (%)	Seletividade (%)
K10	—	103	H ₊ <6,8	5,3	85,6
Li-K10 350°C	350	78	7,2<H ₊ <9,3	35,6	87,6
Li-K10 450°C	450	78	9,3<H ₊ <15,0	60,1	56,5
Li-K10 550°C	550	42	9,3<H ₊ <15,1	45,6	80,2
Li-K10 650°C	650	14	7,2<H ₊ <9,3	23,5	89,3

A amostra quando calcinada a 650°C demonstra valores significativamente mais baixos no que diz respeito à força da base (H_{-}), à taxa de conversão do glicerol em monoglicérido e à área superficial, devido à perda excessiva de água. Estas observações para o catalisador calcinado a 650°C, são consequência do colapso das camadas que constituem a argila, devido à elevada temperatura de tratamento.

Através da observação da Quadro 2, verifica-se que a área superficial dos catalisadores ronda os 103 m²/g para a argila de origem, K10, baixando para 78 m²/g para a argila Li-K10 calcinada a 350 e a 450°C, sendo que a área superficial vai reduzindo consoante o aumento de temperatura de calcinação. Desta forma, as argilas Li-K10 calcinadas a 550°C e a 650°C possuem 42 e 14 m²/g de área superficial respetivamente. Esta situação acontece devido ao tratamento térmico remover as moléculas de água de hidratação, provocando uma diminuição do espaçamento basal (d_{001}) da argila.

No que concerne à seletividade, a reação que produziu apenas o 1-monoglicérido, foi catalisada pelo catalisador de argila Li-K10 calcinada a 650°C. A reação que possuiu uma maior taxa de conversão do laurato de metilo em monolaurina, foi a reação que utilizou como catalisador a argila Li-K10 calcinada a 450°C. Desta forma, pode-se verificar que a nível de seletividade na reação do glicerol com o laurato de metilo para a formação de monoglicéridos, é maior quando é utilizado o catalisador de argila Li-K10 calcinado a 650°C. A que possui menor seletividade é a que conduziu a uma maior taxa de conversão, que corresponde à argila Li-K10 calcinada a 450°C. Esta argila, Li-K10 calcinada a 450°C, originou também a formação de diglicéridos e de triglicéridos, o que lhe conferiu uma baixa seletividade [10].

2.9.3.2 Síntese de monoglicéridos recorrendo a catalisadores de argila básicos e à adição de hidróxido de tetrametilamónio

Por observação da Quadro 2, verifica-se que a seletividade do monoglicérido fica abaixo dos 100%, uma vez que, em paralelo com a reação de formação do monoglicérido existe também a formação de diglicéridos e de triglicéridos (Figura 8). Após a formação do monoglicérido, surge a formação de outros compostos químicos. No entanto, o produto maioritário da reação é o 1-monoglicérido, que se forma preferencialmente quando existe a remoção do metanol (outro produto secundário da reação).

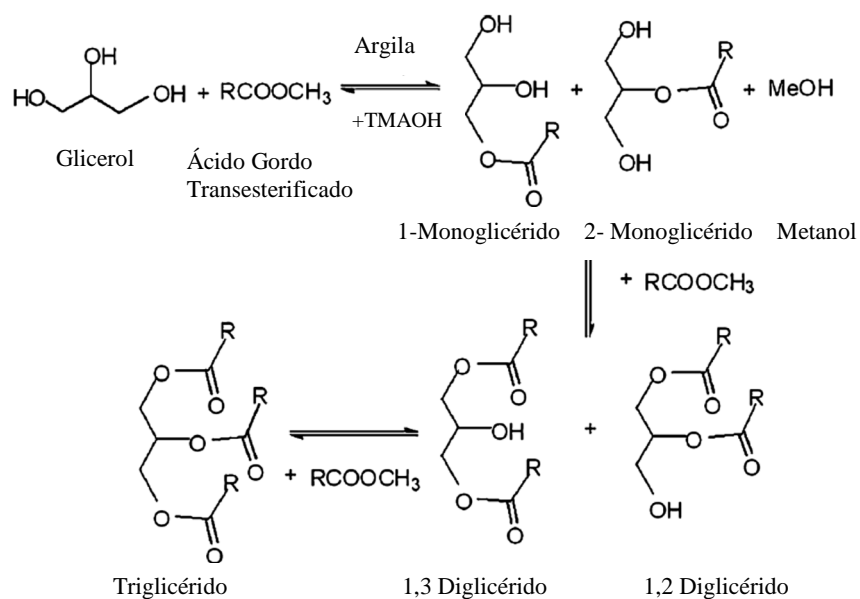


Figura 8: Esquema das reações de Transesterificação do glicerol com laurato de Metilo [10].

Como forma de evitar a formação de diglicéridos e de triglicéridos, para além do monoglicérido, alguns autores [10,43] defendem o uso de hidróxido de tetrametilamónio (TMAOH). O hidróxido de tetrametilamónio quando associado à argila após a modificação com hidróxido de lítio, possibilita um aumento da seletividade na produção de monoglicéridos. Neste caso o uso do hidróxido de tetrametilamónio, provoca um efeito sinérgico, aumentando a velocidade da reação e simultaneamente a seletividade do monoglicérido, sendo a monolaurina o monoglicérido mais estudado.

2.10 Monolaurina

A monolaurina é formada pela esterificação entre o ácido láurico, ou o laurato de metilo com o glicerol. De todos os monoglicéridos, a monolaurina é a que contém maior atividade antibacteriana.

A monolaurina é um monoglicérido que apresenta um caráter hidrofílico, devido aos 2 grupos hidroxilo (Figura 9) e hidrofóbico, devido à parte residual do ácido gordo. É esta característica de solubilidade em água e em gorduras que lhe confere o caráter emulsionante [44].



Figura 9: Estrutura molecular da monolaurina.

Desta forma, este composto, constituído por um éster de ácido gordo, devido à lipofilicidade, possui a capacidade de inibir a atividade das bactérias, muito provavelmente através da interação com a membrana citoplasmática [37]. A monolaurina demonstrou ser muito eficaz contra as bactérias gram-positivas e fungos [44], no entanto a sua atividade antibacteriana contra as bactérias gram-negativas é significativamente mais baixa [45].

2.10.1 Atividade Antibacteriana da Monolaurina

A atividade antibacteriana é definida como a capacidade da monolaurina inibir o crescimento de bactérias, que podem pôr em causa a saúde pública. A expressão “antibacteriana” conhece dois subgrupos: i) a capacidade bacteriostática (destruição da bactéria), ii) a capacidade bactericida (impede o crescimento de bactérias). A capacidade antibacteriana, antiviral e antifúngica da monolaurina e do ácido láurico, é alvo de estudo há mais de três décadas. Desta forma, de acordo com Kabara [46], a estrutura lipídica dos ácidos gordos e dos monoglicéridos, possui uma capacidade antibacteriana, antiviral e antifúngica. No entanto, os diglicéridos e os triglicéridos, são inativos, no que concerne à atuação sobre microorganismos. Segundo Kabara [46] a solubilidade da monolaurina à temperatura de 25°C é de 200 mg/ml em etanol e 85 µg/ml em água. Já no estudo de Trotter [47], a combinação entre o baixo pH e a elevada temperatura, revelou existir influência no sentido de aumentar o efeito antimicrobiano e inibindo o crescimento da bactéria *Listeria monocytogenes*⁹ e da bactéria *Streptococcus iniae*. No mesmo estudo, os resultados dos ensaios *in vitro* e *in vivo*, demonstraram que a monolaurina pode ser usada tanto na prevenção como na cura de infeções causadas por *Staphylococcus aureus*, onde

⁹ A *Listeria monocytogenes* (bactéria Gram +), que provoca uma infeção grave (meningoencefalite) nos seres humanos, geralmente causada pela ingestão de alimentos contaminados.

cerca de 50% dos ratos (infetados com uma dose de 12,3 µg/ml de *S. iniae* a pH 6 e com concentração de 3,5% de NaCl) sobreviveram depois de serem tratados todos os dias com monolaurina durante um período de 30 dias. Também Preuss [48], estudaram *in vivo* a atividade antibacteriana da monoalaurina em *S. aureus*, *B. anthracis Sterne*, *E. Coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Helicobacter Pylori* e *Mycobacterium tarrae*, sendo que em todas estas bactérias analisadas, a monolaurina apenas não possui atividade sobre a *K. pneumoniae* e a *B. anthracis Sterne*.

Estudos recentes também demonstram que o leite materno possui uma elevada percentagem de monolaurina, devido à presença de ácidos gordos e de enzimas, que provocam a transformação do ácido láurico em monolaurina. Esta constitui, uma das razões pelo qual o leite materno é tão importante no desenvolvimento do sistema imunitário da criança.

Existem estudos [49] que defendem que todas as pessoas deveriam consumir cerca de 3 a 9 gramas de monolaurina por dia (equivalente a 300 a 900 ml de óleo de coco), para evitar infeções bacterianas.

No que diz respeito à capacidade antiviral, a monolaurina possui capacidade de atuar sobre vírus capazes de afetar o DNA e o RNA dos humanos. A monolaurina pode atuar sobre alguns vírus (como por exemplo, Rubéola; HIV; Vírus do Herpes; Vírus da estomatite vesicular; Vírus visna; Citomegalovírus; Influenzavírus; Pneumonovírus; Syncytial vírus), sobre bactérias Gram Negativas (tais como: *Chlamydia trachomatis*; *Helicobacter pylorus*; *Salmonella Typhimurium*; *vibrio parahaemolyticus*), sobre bactérias Gram Positivas (como por exemplo, *Listeria Monocytogene*; *Streptococci* (grupos A, B, F e G); *Staphylococcus aureus*; *Streptococcus agalactiae*; *Neisseria gonorrhoea*) e também sobre Leveduras e Fungos (como exemplo, *Aspergillus niger*; *Penicillium citrinum*; *Candida Utilis*; *Candida Albicans*; *Saccharomyces cerevisiae*, maioria das espécies de Dermatofitose) [44].

2.10.2 Síntese da monolaurina

Existem vários processos de preparação de monoglicéridos, nomeadamente através de hidrólise de triglicéridos, glicerólise, esterificação¹⁰ (necessita de um catalisador forte),

¹⁰ A esterificação corresponde ao nome dado a uma reação onde dois reagentes formam um éster (normalmente os reagentes usados são um álcool e um ácido).

ou através de enzimas biocatalíticas (as enzimas apresentam a vantagem de serem utilizadas a temperaturas mais baixas, de serem menos corrosivas e de serem mais fáceis de reciclar).

A síntese de monolaurina pode ser efetuada recorrendo à esterificação do glicerol com ácido láurico [50], sem solvente, utilizando enzimas como biocatalizadores. Existem outros estudos que recorrem a reações de esterificação do glicerol com ácido láurico utilizando como catalisador zeolitos¹¹, resina sulfónica e ácidos mesoporosos¹² [44].

2.11 Produção de um acetal cíclico (Solketal)

A estrutura química do glicerol torna este composto inadequado para ser utilizado como um aditivo direto ao combustível, devido ao seu baixo poder calorífico. Como alternativa, a acetalização do glicerol com aldeídos e cetonas é considerada, como uma reação promissora na produção de agentes intermediários na indústria dos combustíveis [51] e na produção de monoglicéridos.

A presença de três grupos hidroxilo na estrutura do glicerol permite a formação de acetais cíclicos. A condensação do glicerol com acetona origina um composto denominado por 2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano mais conhecido por Solketal.

O Solketal pode ser utilizado como aditivo da gasolina, com vista a reduzir as emissões de partículas [52]. Pode ser utilizado nos hidrocarbonetos com o intuito de melhorar as propriedades dos combustíveis, promovendo de igual forma a estabilidade à oxidação. Este composto quando adicionado ao biodiesel é capaz de reduzir a viscosidade do mesmo [52]. Esta espécie química, possui a propriedade de aumentar o número de octanas quando adicionado à gasolina [51]. Uma outra aplicação do Solketal consiste na formação de monoglicéridos, como forma de contornar o problema dos produtos de reação obtidos (conforme Figura 9). Devido à formação de uma mistura de isómeros (1- monoglicérido e 2-monoglicérido) bem como, devido à formação de diglicéridos e de triglicéridos. É

¹¹ Zeolitos são minerais de estrutura porosa, sendo a sua constituição aluminossilicatos hidratados ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

¹² Ácidos mesoporosos utilizados em nanotecnologia, são constituídos por uma estrutura de nanopartículas de sílica mesoporosa, que se organiza de forma ordenada, conferindo uma grande área superficial (na ordem dos 690-1040 m^2/g) e que devido ao tamanho de poro (4.6 a 30 nm) permite à estrutura exercer atividade catalítica, incorporar e libertar uma grande quantidade de moléculas, e atividade terapêutica [69].

então necessário encontrar uma forma de proteger dois grupos OH do glicerol, deixando apenas um grupo OH livre para que ocorra a reação.

Para a produção do Solketal, faz-se reagir acetona com glicerol (Figura 10) na presença de um catalisador ácido. Como produtos da reação, existe a formação do Solketal (constituído por um anel de cinco membros) e um outro acetal, constituído por um anel de 6 membros obtidos numa proporção de 99:1 em relação à quantidade de Solketal [52]. Não se verifica nesta reação a produção de mais nenhum produto secundário para além da água (ou seja, não se verifica por exemplo, a formação de poligliceróis).

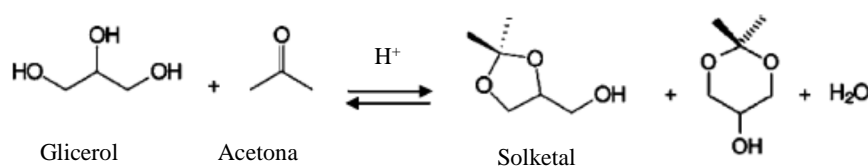


Figura 10: Reação de acetalização do glicerol com acetona [52].

Após a síntese do Solketal (Figura 10) apenas fica disponível um grupo OH, onde pode ocorrer a reação de esterificação com o ácido gordo. Desta forma, numa segunda etapa, o produto de reação entre o Solketal e o ácido gordo apenas conduzirá à formação de um composto, o 1-monoglicérido, não formando desta forma uma mistura de isómeros (1-monoglicérido e o 2-monoglicérido).

A acetalização do glicerol com a acetona, de acordo com o modelo tradicional, compreende o uso de catalisadores ácidos homogêneos, tais como: H₂SO₄; HCl; HF; ácido p-toluenossulfónico, entre outros. Assim sendo, os catalisadores heterogêneos desempenham uma grande ajuda nesta reação. Como catalisadores heterogêneos ácidos, podem ser utilizados a Amberlyst-36, a Amberlyst®15, a montmorilonite (K-10), os zeólitos, entre outros [42,51]. A condensação do glicerol com acetona constitui simplesmente uma reação de equilíbrio, que nos processos tradicionais é catalisada por catalisadores homogêneos. É possível efetuar esta reação com minerais de argila tratados com ácido como catalisador heterogêneo [27]. No entanto, a reação pode não ocorrer de forma completa, devido à formação de água e conseqüente desativação da argila [52].

Capítulo 3: Técnicas de Caracterização

A caracterização da superfície dos catalisadores básicos heterogêneos pode ser efetuada por diferentes métodos. Neste trabalho recorreu-se à difração de raios X, aos indicadores ácido-base (Indicadores de Hammett), à titulação potenciométrica, à espectroscopia de infravermelho e à aferição da atividade catalítica (determinação de taxas de conversão e seletividade por análise da mistura reacional recorrendo a cromatografia gasosa).

3.1 Difração de Raios X

A difração de raios X resulta de um fenómeno de interação entre o feixe de Raios X incidentes na amostra com os eletrões que compõem a mesma, correlacionando o espalhamento da corrente, e fornecendo informação sobre as fases cristalinas do material. Esta técnica baseia-se na incidência de radiação com comprimento de onda compreendido entre 0.1 e 10 Å numa amostra e na consequente deteção dos fotões que foram difratados. Os Raios X são gerados quando um eletrão (de alta energia cinética, partindo do cátodo) sobre condições de vácuo colide numa peça metálica (ânodo). Este raio X ao incidir na estrutura cristalina da amostra retira do átomo do material um eletrão de uma camada interior, produzindo a libertação de uma fotoeletrão, deixando vazio o espaço que esse eletrão ocupava. Esse espaço vazio passará a ser ocupado por um eletrão que tende a passar de uma camada mais externa para uma mais interna, libertando energia sobre a forma de fotão que irá ser analisada pelo detetor de raio X.

Esta radiação difratada constitui-se mais intensa segundo determinadas direções que estabelecem a chamada Lei de Bragg, onde se verifica apenas no princípio de interferência construtiva e se relaciona a diferença nas distâncias percorridas pelos Raios X e o comprimento de onda dos raios incidentes.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação 3})$$

(λ constitui o comprimento de onda dos Raios X; n um número inteiro; d é a distância interplanar e θ corresponde ao ângulo entre o plano dos átomos e o feixe de fotões incidentes)

Através da equação anterior, verifica-se trigonometricamente (Figura 11) que a diferença de caminhos que o raio x percorre a mais entre as camadas que constituem o material é dado por $2d \sin\theta$, onde θ é o ângulo entre a direção dos raios X e o plano de átomos do cristal. Quando a interferência de ondas for construtiva, haverá um feixe de fótons que será difratado proveniente de vários átomos, ocorrendo esta difração apenas no caso onde a diferença de caminhos constitui um número inteiro de comprimentos de onda de raios X ($n = \text{número inteiro}$).

Como forma de satisfazer a Lei de Bragg para diversas direções, faz-se variar o valor de λ ou o valor de θ durante a análise.

Tipicamente a análise experimental de difração de raios X origina um difractograma de raios X , onde a quantidade de fótons difratados é medido em função do ângulo de difração (2θ).

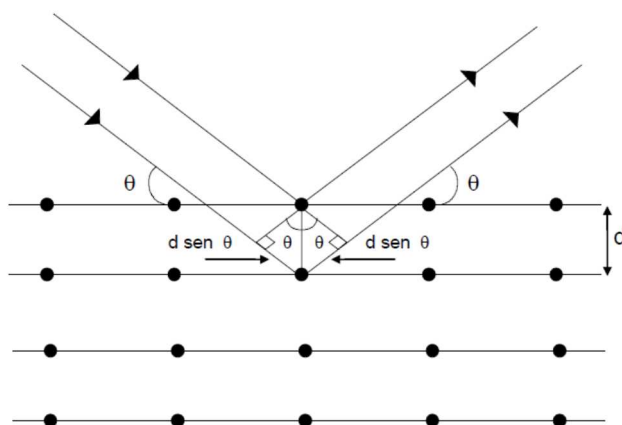


Figura 11: Esquema relativo ao funcionamento da Lei de Bragg aplicado à Difração de Raios X [4].

No caso particular das argilas, a presença de contaminantes de compostos contendo carbonatos e de óxido de sílica na estrutura organizada da argila provoca o aparecimento de picos extremamente definidos e com elevada intensidade, que diminuem a intensidade dos outros picos característicos da argila.

A difração de raios X fornece uma informação extremamente útil na caracterização das argilas, na medida em que esta técnica permite determinar o espaçamento basal – d_{001} (entre 2 e $10^\circ 2\theta$, para cátodos de cobre) e a reflexão (060) (perto dos $60^\circ 2\theta$), que permitem caracterizar vários tipos estruturais e composicionais.

A difração utilizada neste trabalho compreende o uso de uma amostra em pó¹³, e consiste em fazer incidir o feixe de raios X sobre a amostra (conjunto de aglomerados de microcristais). Durante a análise, a fonte emissora de raios X e o detetor fazem variar os ângulos de incidência entre 3 a 55°. Numa amostra de pó a orientação desses microcristais é aleatória, e formam-se planos orientados segundo vários ângulos. Sempre que os fotões provenientes da amostra resultando da incidência de raios X são detetados, a Lei de Bragg é verificada, e um ponto será gravado, dando origem a um conjunto de riscas. Estas riscas permitem, consoante as posições e as intensidades, extrair informação sobre a rede unitária e dimensão dos cristais das amostras [4].

3.2 Indicadores de Hammett

A utilização de indicadores de Hammett permite verificar a força básica de um catalisador heterogéneo [53].

Este método permite observar a mudança de cor do indicador na superfície do catalisador, a nível visual ou por espectroscopia.

A força de um ácido é definida com a capacidade da superfície do catalisador se converter numa base neutra adsorvida na forma de ácido conjugado, e é expressa pela acidez de Hammett, onde:

$$H_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (\text{Equação 4})$$

A força básica de um catalisador é definida pela capacidade da superfície converter um ácido eletricamente neutro, noutra absorvido na sua forma de base conjugada, sendo dado pela função da basicidade de Hammett, onde:

$$H_- = pK_a + \log \frac{[A]}{[HA]} \quad (\text{Equação 5})$$

Na medição tanto da força ácida, como da força básica, os indicadores de Hammett assumem um papel de ácido ou de base. Desta forma, a mudança de cor observada dos

¹³ A utilização de amostras em pó envolve a compactação da amostra finamente moída num porta-amostras específico.

indicadores adsorvidos corresponde à conversão de 50% das moléculas neutras para o ácido ou base conjugada. Então, a força de um ácido pode ser representada por:

$$H_0 = pK_{BH^+} \text{ (do indicador)} \quad \text{(Equação 6)}$$

E a força de uma base é dada por:

$$H_- = pK_A \text{ (do indicador)} \quad \text{(Equação 7)}$$

Este método de indicador permite uma avaliação rápida e fácil de acidez ou basicidade da superfície. Para além desta utilização, existem outras formas que permitem determinar as propriedades ácido-base de um sólido [53].

A basicidade dos catalisadores de argila para diferentes temperaturas de calcinação foi determinada utilizando indicadores de Hammett.

3.3 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica é uma técnica que permite estudar as propriedades das superfícies de diversos materiais, incluindo a superfície dos minerais de argila [54]. Consiste em medir a evolução do pH de uma dispersão aquosa de um sólido mediante a adição de um titulante [55].

Na estrutura de uma argila ocorrem fenómenos físico-químicos (reações de protonação ou desprotonação de sítios à superfície da estrutura da argila) que irão definir a carga da superfície e o respetivo pH. Para as partículas que constituem uma argila, a carga de superfície pode ser definida como[56]:

- (i) A carga total que surge devido à contribuição da carga estrutural e da carga dissociável;

(ii) Da contribuição da carga dissociável.

Em qualquer um dos casos anteriores, é necessário avaliar dados experimentais precisos e reprodutíveis, para conhecer as propriedades ácidas ou básicas que compõem a argila, através do recurso à titulação potenciométrica.

No entanto, o método de titulação potenciométrica possui algumas desvantagens associadas à sua aplicação em argilas, principalmente devido à complexidade da estrutura da mesma. A título de exemplo, existem reações que acontecem na superfície da argila, tais como: reações de protonação, desprotonação, troca de catiões, dissolução da argila, hidrólise, reabsorção das espécies dissolvidas [54] e também a presença de dióxido de carbono na água, que provoca um efeito tampão. É então exigido a este método, uma escolha rigorosa das condições metodológicas e do critério de equilíbrio no decorrer da titulação.

De acordo com Ammann [54], os pontos de inflexão na titulação potenciométrica da argila, nem sempre são claramente visíveis. Desta forma, a adição de um produto que aumente a força iônica da solução pode trazer benefícios à titulação e à respetiva análise de dados. A força iônica é responsável por afetar processos físico-químicos, como a complexação de superfície, a troca iônica e a dissolução influenciando a forma da curva de titulação [55]. Sabe-se que ao aumentar a força iônica, as cargas da superfície da estrutura da argila são protegidas, porque a camada difusa é comprimida devido à força iônica [54].

Neste trabalho, o número de sítios ácidos ou básicos de cada amostra de argila foi determinado utilizando o método das parcelas de Grant [57], onde através das curvas

$$(V_0 + V_{NaOH}) \times Conc_{H^+} = f(V_{NaOH}) \quad \text{(Equação 8)}$$

$$(V_0 + V_{NaOH}) \times Conc_{OH^-} = f(V_{NaOH}) \quad \text{(Equação 9)}$$

são desenhadas as respectivas interseções com o eixo das abscissas (Figura 12), formando desta forma V_{e1} e V_{e2} , sendo numa solução de branco, $V_{e1} = V_{e2}$. Já para as amostras, o número de sítios ácidos/ ou básicos (H_s), por grama de argila pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$H_s = \frac{(V_{e2} - V_{e1})C_{NaOH}}{m_{argila}} \quad (\text{Equação 10})$$

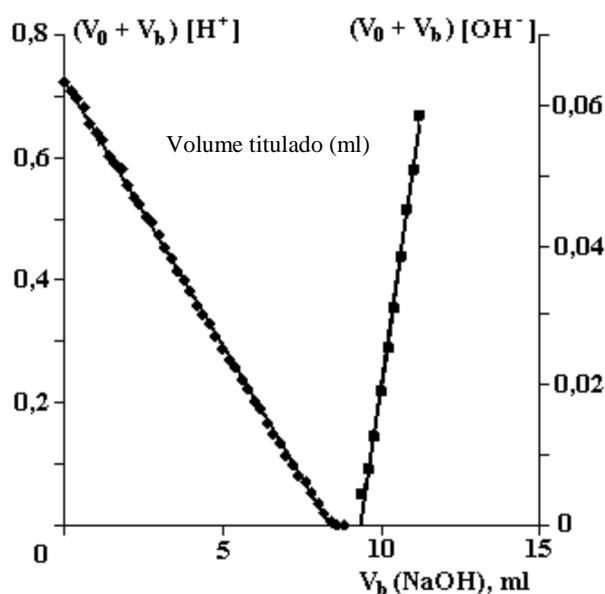


Figura 12: Exemplo do Gráfico de Grant [57].

3.4 Espectroscopia de Infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho resulta da interação de radiação eletromagnética, de comprimento de onda na região do infravermelho (situado entre as regiões do visível e das micro-ondas) com a matéria a analisar. A radiação infravermelha é dividida em três regiões: infravermelho próximo ($12800-4000 \text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) e finalmente o infravermelho longínquo ($400-100 \text{ cm}^{-1}$), sendo a região do infravermelho médio a região mais utilizada, quer em análises qualitativas, quer

em análises quantitativas. A espectroscopia de infravermelho aplicada a uma determinada amostra baseia-se no facto de que as ligações químicas e substâncias a analisar possuem frequências de vibração específicas, que dependem da estrutura química da molécula [58].

Os modos vibracionais mais comuns de uma molécula qualquer podem classificar-se em vibrações de extensão (envolvem a alteração no comprimento de ligações) e em deformações angulares (no plano ou fora do plano principal da molécula) que provocam uma alteração nos ângulos das ligações e de torção que resultam de rotações internas em torno das ligações da molécula. No entanto, o número de vibrações pode não corresponder diretamente ao número de bandas observadas no espectro, dado que nem todos os tipos de vibrações podem ser excitados pela radiação infravermelha. Para que ocorra a absorção de radiação infravermelha por parte de uma substância, é necessário que: i) a energia dessa radiação seja a energia necessária para que ocorra uma transição entre níveis vibracionais da molécula e ii) o modo vibracional deve originar uma variação não nula do momento dipolar.

Esta técnica, evidencia a presença de vários grupos funcionais nas moléculas da substância em estudo, devido às frequências características de vibração dos diferentes grupos.

A título de curiosidade, pode-se relacionar a espectroscopia de infravermelho com as impressões digitais dos humanos, dado que, cada molécula possui uma “assinatura” vibracional única que a diferencia das demais. A identificação de um composto desconhecido por espectroscopia de infravermelho é efetuada através da comparação do espectro do composto em análise com o respetivo espectro de base de dados, existente em bibliotecas de espectros de infravermelho.

Esta técnica possui inúmeras vantagens em análise química, sendo considerada como uma técnica universal, podendo ser utilizada na análise de sólidos, líquidos, gases, materiais amorfos, polímeros e pós. Constitui-se como uma técnica rápida e de fácil execução. No entanto, apresenta-se um pouco limitada na análise de soluções aquosas, visto a água ser capaz de absorver grande parte da radiação infravermelha e também na análise de entidades monoatómicas e diatómicas (como exemplo o espectroscopia infravermelha não deteta átomos isolados, gases raros...).

3.5 Cromatografia Gasosa

A cromatografia apresenta-se como uma ferramenta versátil e poderosa que se baseia na separação de espécies químicas volatilizáveis semelhantes, identificação e quantificação das mesmas. Esta técnica de separação só é possível através da interação dos componentes da amostra com a fase estacionária, e com a fase móvel (gás). A amostra é injetada (no injetor do aparelho) e arrastada pela fase móvel (normalmente o gás hélio, uma vez que é inerte e não causa interferência na deteção da amostra), através da coluna que contem no interior a fase estacionária (coluna de GC). Os analitos da amostra vão sendo separados consoante a atração com a fase estacionária à medida que essa atração se vai tornando mais fraca com a passagem da fase móvel (arraste) e com o aumento da temperatura do forno (onde se encontra a coluna). Após ocorrer a separação dos compostos que constituem a amostra em estudo, os analitos saem da coluna dissolvidos na fase móvel e passam pelo detetor que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material separado. Os detetores deverão apresentar as características seguintes:

- Oferecer uma resposta rápida e linear;
- Ser altamente sensível;
- Possuir boa estabilidade durante grandes intervalos de tempo;
- Responder a uma grande variedade de compostos.

Normalmente a cromatografia gasosa é aplicada para separação e análise de misturas cujos constituintes tenham pontos de ebulição até 300°C (sendo esta temperatura extremamente elevada para a coluna, podendo danificá-la), e que sejam espécies químicas termicamente estáveis.

Os cromatogramas obtidos por GC permitem determinar a pureza dos compostos orgânicos e a presença de contaminantes provoca o aparecimento de picos adicionais. Este método também permite avaliar a eficiência dos processos de purificação. O cromatograma de padrões fornece informação se existe ou não uma espécie presente na amostra. Desta forma, se na injeção da amostra não aparece um pico com o mesmo tempo de retenção que o padrão injetado primeiramente, então isso significa que o composto em questão está ausente desta amostra, ou então a concentração encontra-se abaixo do chamado limite de deteção.

O detetor utilizado neste trabalho foi o FID (Flame Ionization Detetor) [59], onde os analitos são analisados através de uma chama de hidrogénio. A deteção envolve a monitorização da corrente produzida pela queima dos analitos. Poucas centenas de volts são aplicados entre a ponta do queimador e um eléctrodo, localizado logo acima da chama, que tem como finalidade recolher os iões e os electrões. Este detetor de ionização em chama exhibe uma elevada sensibilidade ($\approx 10^{-13}$ g s⁻¹), uma boa faixa linear de resposta e um baixo ruído. Normalmente o FID é fácil de utilizar, sendo que a sua principal desvantagem situa-se no facto deste detetor destruir completamente a amostra durante a análise.

No uso de cromatografia gasosa existem outros tipos de detetores, nomeadamente: condutividade térmica, captura de electrões, espectrómetro de massas, condutividade eletrolítica, fotoionização, e infravermelho com Transformada de Fourier. A escolha por um ou outro detetor baseia-se nas especificidades de cada estudo.

Capítulo 4: Parte Experimental

4.1 Materiais de origem

4.1.1 Argila K10

Para a execução deste trabalho foram utilizadas as argilas K10 (fornecida pela Aldrich-chemie D7924 Steinheim, com referência 28,152-2) e a argila SD (Serra de Dentro) recolhida no Porto Santo cujas características já foram publicadas em diversos trabalhos [4,17,60]. Estas argilas foram modificadas quimicamente e utilizadas como catalisador.

4.1.1.1 Características da argila K10

O Quadro 3 resume as características da argila comercial K10.

Quadro 3: Composição química, área superficial, espaçamento basal e capacidade de troca catiónica (CEC) da argila K10 [61].

% Óxidos									A _{BET}	d ₀₀₁ (Å)	CEC
Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Outros	(m ² /g)		(meq/100 g)
1,03	–	18,57	43,77	–	1,02	–	–	–	220-270	15,4	80-120

4.1.2 Recolha/ Obtenção de frações argilosas de origem natural

A amostra de bentonite da Serra de Dentro foi recolhida, depois de descartados os primeiros 10 cm da superfície, com o intuito de evitar possíveis contaminações. Foram recolhidos 3 Kg de amostra de solo. A amostra de solo recolhida foi esquetejada e moída até passar num peneiro de 125 µm, seguindo-se uma posterior homogeneização.

4.1.2.1 Remoção dos Carbonatos

Para a remoção dos carbonatos utilizou-se um frasco de centrífuga com a capacidade de 500 ml, adicionou-se a amostra de solo moída até uma altura foi de 1,5 cm no frasco. À amostra adicionou-se cerca 100 ml de uma solução de acetato de sódio (1 mol/L), cujo pH foi ajustado para 5,0 com ácido acético glacial. Este passo permitiu retirar todos os carbonatos sob a forma de dióxido de carbono (seguido visualmente pela efervescência).

Após terminada a efervescência, a amostra foi centrifugada a 1500 rotações por minuto (rpm) durante aproximadamente 5 minutos, e o sobrenadante foi descartado. Repetiu-se novamente a adição da solução de acetato de sódio até a amostra não fazer mais efervescência. Adicionou-se 30 ml de água destilada ao frasco e ajustou-se o pH para 9.0 com a adição de hidróxido de sódio (1 mol/L). A amostra foi centrifugada novamente e foram adicionadas algumas gotas de uma solução saturada de cloreto de sódio, que possibilitou a floculação da suspensão.

4.1.2.2 Remoção da Matéria Orgânica

Para a remoção da matéria orgânica normalmente é utilizado peróxido de hidrogénio (H_2O_2), ou hipoclorito de sódio ($NaClO$), sendo que neste trabalho o oxidante utilizado foi o peróxido de hidrogénio a 30%.

Com o intuito de haver remoção da matéria orgânica foi necessário a existência de condições ácidas. À amostra anterior, onde foram previamente retirados os carbonatos, o gesso e os sais solúveis, adicionou-se 2 ml de peróxido de hidrogénio a 30%, e deixou-se que efervescência acabasse. Juntou-se ainda mais 10 ml de peróxido de hidrogénio. A amostra foi mantida em agitação constante e acrescentou-se algumas gotas de ácido acético para controlar a efervescência. Adicionou-se novamente pequenas alíquotas de 10 ml de peróxido de hidrogénio, até o volume final deste último ser de 50 ml. Considerou-se que existiu total remoção da matéria orgânica quando deixou de existir efervescência.

Após o cessar de efervescência procedeu-se à centrifugação a 1500 rpm durante 5 minutos. Ao sobrenadante que continha partículas em suspensão, procedeu-se à adição de 2 ml de uma solução saturada de cloreto de sódio. Adicionou-se 100 ml de uma solução de cloreto de sódio (1 mol/L), agitou-se vigorosamente para criar uma suspensão e centrifugou-se a 1500 rpm durante 5 minutos. Repetiu-se o processo novamente com uma nova adição de 100 ml de uma solução de cloreto de sódio (1 mol/L).

Neste momento a amostra encontra-se pronta para remover os óxidos existentes no solo.

4.1.2.3 Remoção de Óxidos de Ferro

Após a remoção da matéria orgânica procedeu-se à remoção dos óxidos de ferro livres, com a adição de 20 ml de uma solução saturada de cloreto de sódio e 300 ml de água destilada, seguindo-se de agitação e centrifugação a 1500 rpm durante 5 minutos. Após retirar o sobrenadante, adicionou-se 200 ml de uma solução tampão de citrato seguido de aquecimento a 80°C num banho de água. Após a solução se encontrar a 80°C adicionou-se 2 gramas de ditonato de sódio. Procedeu-se a uma agitação contínua durante 1 minuto e ocasional durante 5 minutos. Fizeram-se adições repetidas de ditonito de sódio, numa primeira etapa de 2 gramas, e depois de 4 gramas.

Após 10 minutos retirou-se a amostra do banho termostaticado a 80°C, e colocou-se na centrifugadora a 1500 rpm durante 5 minutos.

Descartou-se o sobrenadante e adicionou-se 20 ml de uma solução saturada de cloreto de sódio, e 20 ml de acetona. Procedeu-se à agitação vigorosa e posteriormente à centrifugação nas mesmas condições anteriores. Depois de descartar o sobrenadante, adicionou-se 200 ml de uma solução de cloreto de sódio (1 mol/L), agitou-se e voltou-se a centrifugar.

Este último passo de adição de 200 ml de cloreto de sódio foi novamente repetido.

4.1.2.4 Separação da Fração de argila (< 2 µm)

Para recolher da amostra de solo, previamente tratada, a fração que corresponde a argila com tamanho <2 µm, fez-se uma marca no tubo da centrifugadora de 9 e de 3 cm. Adicionou-se água desionizada até à marca de 9 cm, para promover uma suspensão de argila, e colocou-se na centrifugadora a 500 rpm durante 6 minutos, retirando-se para um copo de 1000 ml a fração entre os 3 e os 9 cm. Essa fração corresponde à argila com diâmetro de menos de 2µm. Como forma de garantir que toda a fração foi retirada, adicionou-se várias vezes água desionizada e procedeu-se da mesma forma, como no passo anterior (foram necessárias 8 repetições).

Neste tipo de tratamento é necessário ter em atenção o facto de uma agitação muito vigorosa e muitas repetições, tenderem a provocar argila com partículas menores do que

2 μm , ou seja, forma-se argila ($<2\mu\text{m}$) de forma mecânica. Após todos estes passos de preparação da argila natural, a argila SD foi caracterizada recorrendo a diversas técnicas e utilizada como catalisador.

4.1.2.5 Características da argila NaSD

O Quadro 4 apresenta as características da argila NaSD.

Quadro 4: Composição química, área superficial, espaçamento basal, e capacidade de troca catiónica da argila NaSD [4].

% Óxidos									A_{BET}	d_{001} (Å)	CEC
Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Outros	(m^2/g)		($\text{meq}/100 \text{ g}$)
2,6	3,4	20,5	57,4	0,9	0,5	3,3	10,3	1,1	130	14,9	$81,4 \pm 1,2$

4.2 Preparação de Catalisadores

4.2.1 Argilas Ácidas

A ativação de minerais argilosos por ácidos inorgânicos (sendo os mais comuns o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico) consiste na lixiviação e consequente delapidação dos cátions metálicos presentes no folheto octaédrico [4]. Este tratamento permite aumentar a área superficial e a acidez de Brönsted.

Para a produção de um acetal cíclico (Solketal) é necessário que a reação de acetalização do glicerol ocorra com o uso de catalisadores ácidos. Desta forma, tanto a argila K10 como a argila SD foram tratadas com diferentes soluções de ácido clorídrico e em diferentes condições experimentais.

Para o tratamento da argila K10 com ácido clorídrico, pesou-se 20g de argila K10 e colocou-se sobre agitação numa solução de ácido clorídrico de concentração $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ durante 8 horas. Este tratamento originou a argila (H^+) K10, que posteriormente foi lavada várias vezes com água destilada para neutralizar o excesso de ácido.

Para o tratamento ácido da argila SD, uma vez que esta apresentava-se na forma sódica, colocou-se 10g de argila num balão de fundo redondo e sob condições de refluxo a 95°C em contacto com 3 concentrações diferentes de ácido clorídrico: $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$, $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$,

6 mol/dm³, numa proporção de 1:4 (m/V) durante 30 minutos [4]. Este tratamento origina as argilas SD 1M, SD 2M e SD 6M, que após o refluxo foram lavadas várias vezes com água destilada e filtradas até que todo o ácido fosse neutralizado. Todas as argilas ácidas foram secas a 35°C até massa constante.

4.2.2 Argilas Básicas

Para a modificação da argila com hidróxido de lítio, tanto para a argila comercial (K10), como para a argila em estudo (NaSD), adicionou-se num balão de fundo redondo de 250 ml, 10 gramas de argila, 15,8 gramas de hidróxido de lítio [62] e 100 ml de água desionizada. Colocou-se o balão em banho termostaticado a 167°C em condições de refluxo durante 12 horas, com um condensador de 4 bolas.

Após o refluxo, a amostra foi filtrada em cadinho filtrante G3 com 1000 ml de água desionizada. Posteriormente, a argila foi lavada e centrifugada várias vezes a 3500 rpm, durante 10 minutos até pH constante.

A argila modificada foi seca a 35°C até massa constante, e posteriormente foram retiradas pequenas subamostras de argila básica que foram calcinadas a 350, 450, 550 e 650°C numa mufla.

4.3 Caracterização dos catalisadores de argila

4.3.1 Caracterização dos catalisadores ácidos

A caracterização dos materiais de argila ácidos foi efetuada em estudos anteriores [4].

4.3.2 Caracterização dos catalisadores básicos

Todas as subamostras de materiais básicos, a diferentes temperaturas de calcinação, foram caracterizadas por difração de raios X, pela força da base, recorrendo aos indicadores de Hammett e à titulação potenciométrica, e por espectroscopia de infravermelho.

4.3.2.1 Difração de Raios X

As amostras de argila foram moídas à mão e analisadas num difractómetro de raios X Bruker D8 Advance, com varrimento entre 5 e 55° 2 θ , detetor LynxEye, com radiação K α de cobre e incrementos de 0,01° 2 θ , sendo a tensão e a corrente do filamento de 30kV e 40 mA respetivamente. Quando aplicável, os minerais foram identificados recorrendo à base de dados PDF-2 da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

4.3.2.2 Indicadores de Hammett

Para a caracterização dos catalisadores básicos recorrendo aos indicadores de Hammett, cerca de 25 mg de cada amostra foram agitadas com 5 ml de uma solução de indicador de Hammett diluído em metano [5,10,63]. Em seguida procedeu-se a uma agitação e deixou-se em equilíbrio durante 2 horas. Observou-se e registou-se a cor do catalisador a fim de verificar se ocorriam ou não alterações. Os indicadores utilizados para este trabalho foram o Azul de Bromotimol (H_p=7.2), a Fenolftaleína (H_p=9.3), a 2,4-Dinitroanilina (H_p=15.0) [10] e também a 4-Nitroanilina (H_p=18.4) [63].

4.3.2.3 Titulação Potenciométrica

A titulação potenciométrica foi efetuada à temperatura ambiente, usando um titulador automático (808 Titrand, Metrohm), controlado por computador. Todas as titulações foram conduzidas sob atmosfera de ar, uma vez que era impossível a existência de uma atmosfera controlada. Utilizou-se um eletródo combinado de pH (pH Unitrode com sensor de temperatura PT1000) e o critério de equilíbrio utilizado para a titulação foi de uma variação de potencial inferior a 5 mV/min.

Para a titulação potenciométrica, pesou-se 0,1 g do material previamente seco a 110°C (até massa constante). A cada material básico foi adicionado 15 mililitros de água ultra-pura isenta de dióxido de carbono. As suspensões foram colocadas em agitação durante 18 h, sendo posteriormente medido o pH, após a adição de 5 mililitros de uma solução de cloreto de sódio 0,1 mol/dm³ e de 30 mililitros de água ultra-pura. Após medição do pH inicial, foi adicionado uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/dm³ até pH de 3,0 e posteriormente titulado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/dm³, até pH 10,0 usando o critério de equilíbrio de 5mV/min. Os incrementos da solução de hidróxido de

sódio $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (padronizado com hidrogenoftalato de potássio), foi de 0,025 mililitros.

Cada amostra foi analisada na forma de suspensão e na forma de filtrado (com um filtro de celulose $0,45 \mu\text{m}$), para posteriormente serem efetuados todos os cálculos do número de sítios ácidos/ básicos. Também foi analisado um branco contendo 5 mililitros da solução de cloreto de sódio, com o intuito de testar o método e todo o sistema.

4.3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho

Para obter algumas evidências relativas à intercalação de cátions de lítio na rede de silicato da estrutura do material básico proveniente da argila, os espectros de infravermelho foram registados de 600 a 4000 cm^{-1} .

Neste trabalho foi utilizado o equipamento Spectrum Two IR Spectrometers da Perkin Elmer, com utilização de pastilhas de Brometo de Potássio (KBr).

Para as pastilhas de KBr, foi utilizada uma massa de $0,9 \text{ mg}$ de catalisador e 63 mg de KBr previamente seco a 110°C prensada a 10 toneladas.

4.4 Testes catalíticos

4.4.1 Adsorção de glicerol na estrutura da argila

O procedimento para a adsorção do glicerol pelas argilas foi efetuado de acordo com Kinter [64], onde uma suspensão de argila ($0,2\text{g}$) foi colocada em agitação durante 24 horas numa solução de glicerol a 2%. Após este período a suspensão foi colocada, sob a forma de filme (em lâmina de vidro), numa estufa a 110°C , com duas fontes de glicerol livre, durante 72 horas. Seguidamente as amostras foram analisadas por difração de raios X e comparado o espaçamento basal das argilas K10 e SD antes e após a adsorção de glicerol.

4.4.2 Produção de um acetal cíclico

Devido à dificuldade de encontrar um padrão interno para esta reação de acetalização do glicerol e como forma de determinar a quantidade de Solketal formado no decorrer da reação química, traçou-se uma curva de calibração, em mol/dm³ do Solketal padrão. As concentrações de Solketal padrão para a curva de calibração foram as seguintes: 0,01; 0,03; 0,05; 0,11; 0,22; 0,33; 0,44; 0,50; 0,54 mol/dm³.

Para a reação de produção do Solketal [42], fez-se reagir num balão de fundo redondo 5g de glicerol, com 4,8 ml de acetona (previamente seca com sulfato de sódio anidro) e catalisador em diferentes percentagens em relação à massa de glicerol utilizada. Na produção do acetal cíclico foram testados dois catalisadores homogêneos (iodo e ácidos sulfúrico) e diversos catalisadores heterogêneos (Quadro 5). Como catalisadores heterogêneos foram testados a Amberlyst®15¹⁴, a argila K10 e a argila SD, ambas em formas ácidas e em diferentes percentagens. Para a reação da acetona com glicerol, foi utilizado iodo e ácido sulfúrico como catalisadores homogêneos na ordem de 1% em relação à quantidade de glicerol.

Colocou-se o balão contendo a mistura reacional sob agitação e num banho de óleo termostaticado a 70°C durante 1 hora e 30 minutos, em condições de refluxo. Foram retiradas amostras de 30 em 30 minutos até 1 hora e 30 minutos de reação. Todas as amostras retiradas foram filtrados recorrendo a um filtro de celulose de 0,45 µm. Do filtrado foi recolhido uma alíquota de 100 µl da mistura para um vial de GC e adicionado 900 µl de metanol. As amostras foram posteriormente injetadas no cromatógrafo.

Quadro 5: Catalisadores utilizados e respectivas percentagens para a reação de produção de Solketal.

Catalisador	% Catalisador (em relação ao glicerol – m/m)
I₂	1
H₂SO₄	1
(H⁺) K10	1; 5; 10
SD1M; SD2M; SD6M	5
Amberlyst®15	5

¹⁴ Resina de troca iónica, de características ácidas, usada como catalisador heterogêneo.

O cromatógrafo utilizado foi o GC Agilent 7890, o fluxo de hélio como gás de arraste foi de 1,6656 ml/min e pressão de 10 psi. A coluna utilizada, foi a coluna capilar Agilent 19091J-413 com 30m de comprimento, 320µm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O programa de temperatura da coluna foi o seguinte: temperatura inicial do forno de 100°C durante 1 minuto, rampa de 10°C/min até 320°C, permanecendo a 320°C durante 3 minutos. A temperatura do injetor e a temperatura do detetor foram mantidas a 300°C. As temperaturas mais elevadas são necessárias neste caso, uma vez que no final desta reação ainda existe glicerol, cujo ponto de fusão é extremamente elevado. As amostras foram injetadas em injetor automático com um split rácio de 1:5.

Entre a injeção de amostras, foi efetuado um programa de limpeza da coluna a temperaturas de 290 a 320°C, com injeção de metanol para evitar que fiquem compostos retidos no interior da mesma, principalmente devido ao elevado ponto de ebulição do glicerol.

4.4.3 Produção de Monoglicéridos

A produção de monoglicéridos foi efetuada de acordo com Abdullah [10] . Num balão de fundo redondo, fez-se reagir 20g de glicerol, com 5,8g de laurato de metilo (proporção molar de 8:1), sendo utilizado 5% de catalisador em relação ao glicerol em sistema de refluxo.

Colocou-se o balão sob agitação e em banho de óleo termostaticado a 130°C durante 5 horas. O condensador utilizado foi ligado a um circulador de água aquecida a 70°C. Para permitir a evaporação do metanol, que se forma como produto secundário da reação, por forma a não desativar a argila. Após o tempo de reação terminar, foi retirada uma alíquota de 200 µl do conteúdo da reação para um eppendorf contendo 200 µl de água e 200 µl de acetato de etilo.

O vial foi agitado em vórtex e seguidamente foi colocado na centrifugadora a 3500 rpm durante 5 minutos com o intuito de separar a fase aquosa da fase orgânica contendo os acilglicéridos. Após centrifugação, 40 µl da fase orgânica foi retirada para o vial de GC, ao qual foi adicionado 100 µl do padrão interno (decano 0,2M) e 460 µl de acetona. Após este passo o vial foi agitado no vortex e injetado no GC. O cromatógrafo utilizado foi o

GC Agilent 7890. A monolaurina e todos os produtos de reação foram analisados utilizando a coluna Agilent J&W Carbowax 20M GC Column, 30 m, 0.32 mm, 0.25 μ m com pressão de 10 psi, fluxo de hélio de 1,6656 ml/min, 300°C de temperatura de injetor, e 300°C de temperatura de detetor. O detetor possui um fluxo de ar de 30 ml/min, e de ar de 400 ml/min. A temperatura do forno inicialmente foi de 100°C que aumentou até 120°C a 5°C/min, depois aumenta até aos 180°C a 10°C/min, ficando a 180°C durante 5 minutos. A temperatura volta a subir a 10°C/min até aos 220°C onde fica durante 220°C. O split rácio utilizado foi de 1:5.

Entre a injeção de amostras, foi efetuado um programa de limpeza da coluna a temperaturas de 210 a 220°C, com injeção de metanol para evitar que fiquem compostos retidos no interior da mesma.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5.1 Caracterização da argila ácida

5.1.1 Caracterização da argila K10 após reativação ácida

A argila K10 possui propriedades ácidas na sua forma comercial. O tratamento de reativação ácida a que a argila foi submetida apenas tem como função voltar a protonar os sítios ácidos, não tendo como objetivo alterar a constituição da estrutura da argila, nomeadamente por delapidação suplementar do folheto octaédrico.

5.1.2 Caracterização das argilas SD ativadas por ácido

A caracterização das argilas ativadas por ácido preparadas a partir da NaSD foi efetuada anteriormente [4].

Os resultados da análise composicional por espectroscopia de fluorescência de raios X (Quadro 6) mostram que a percentagem de iões magnésio, de ferro e de alumínio, presentes no folheto octaédrico vai diminuindo à medida que aumenta a severidade do tratamento ácido. Verifica-se que os tratamentos ácidos removem preferencialmente o ferro e o magnésio. Mesmo no caso mais agressivo (SD 6M), a argila ainda retém catiões octaédricos (ferro, alumínio e magnésio), ou seja, o tratamento ácido (6M) não provocou a destruição total da estrutura argilosa.

Quadro 6: % relativa de óxidos de Mg, Al e Fe remanescentes após os tratamentos ácidos da argila SD a 95 ° C com soluções de HCl de diferentes concentrações após contacto de 30 minutos.

Argila SD (Tratamento)	% óxidos remanescentes após o tratamento		
	Magnésio	Alumínio	Ferro
1M	60,7	77,2	51,8
2M	48,7	67,2	39,4
6M	9,44	20,3	6,28

Por difração de raios X Fernandes [4], reforçou a observação anterior relativamente à SD 6M, através da manutenção no difractograma de um pico característico da argila (reflexão 060 a ca. $62.5^\circ 2\theta$).

Na caracterização por infravermelho, as bandas de deformação de iões do folheto octaédrico, AlAlOH (912 cm^{-1}), AlFeOH (880 cm^{-1}) e AlMgOH (835 cm^{-1}) diminuem com o aumento da concentração do ácido utilizado no tratamento. No caso do material tratado com HCl 6M as bandas correspondentes as vibrações de deformação dos iões octaédricos desaparecem, dando lugar a uma banda a 800 cm^{-1} , atribuída à presença crescente de sílica amorfa (i.e. resultante do desaparecimento progressivo dos folhetos octaédricos). O mesmo acontece quando analisado o estiramento do OH octaédrico estrutural (3630 cm^{-1}) que diminui fortemente de intensidade quando a argila é tratada por um solução de ácido clorídrico 6M.

No que concerne à área superficial (A_{BET}) a argila NaSD possui uma área superficial de $130\text{ m}^2/\text{g}$. Quando a NaSD é tratada com soluções ácidas de concentração 1M, 2M e 6M, origina uma área superficial de $300\text{ m}^2/\text{g}$, $405\text{ m}^2/\text{g}$ e $450\text{ m}^2/\text{g}$, respetivamente. Como se pode verificar, o tratamento ácido resultou num aumento da área superficial da argila, sendo maior quando a argila é tratada com uma solução de ácido clorídrico 6M.

Já a acidez da argila (medida através da desadsorção térmica de ciclohexilamina) foi diminuindo com o aumento da severidade do tratamento ácido.

5.2 Caracterização da argila básica

A caracterização das argilas com pH modificado foi efetuada recorrendo à difração de raios X, indicadores de Hammett, titulação potenciométrica e espectroscopia de infravermelho.

5.2.1 Difração de raios X aplicada aos catalisadores heterogéneos básicos

Para verificar a ocorrência de alterações estruturais da argila K10 e da argila SD após o tratamento com hidróxido de lítio, procedeu-se à análise por difração de raios X.

Os difractogramas obtidos para a argila K10 e para os materiais baseados na argila K10 após contacto com hidróxido de lítio e calcinação a diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 13.

Os difratogramas originais (sem correção da linha de fundo) de todas as amostras apresentavam fortes protuberâncias entre os 20 e 30 °2θ, correspondentes a fases amorfas e indicativas da baixa cristalinidade dos materiais obtidos.

O difratograma da K10 não modificada (Figura 13a) apresenta bandas típicas de uma montmorilonite. Adicionalmente observa-se picos intensos atribuídos ao quartzo e muscovita.

Para as amostras de Li-K10 calcinadas a diferentes temperaturas (Figuras 13b-f), surgem picos atribuídos ao aparecimento de silicato de lítio (picos a 18,8; 26,9; 33,1 e 38,6° 2θ), observação consistente com a interação dos catiões de Li⁺ com a estrutura da argila (através da espaço interlamelar). Os picos característicos da fração de montmorilonite da K10 (d₀₀₁) desaparecem quando esta é tratada com hidróxido de lítio. Os picos correspondentes aos minerais não montmoriloníticos não são afetados nos materiais tratados com a solução básica.

Para a amostra calcinada a temperatura mais elevada (Li-K10 650°C, Figura 13f), verifica-se o aparecimento de picos identificados como silicato de alumínio e lítio (Li(AlSi₂O₆)), o que deve corresponder à migração dos catiões de Li⁺ para o folheto octaédrico da argila (picos a 19,6 e a 25,6° 2θ). Esta migração de catiões de lítio é consistente com a perda de água de hidratação, observada por espectroscopia de infravermelho (ver secção 5.2.4) e reflete-se na perda da atividade catalítica da argila calcinada a esta temperatura. Os indicadores de Hammett confirmam a perda da força básica do catalisador (ver secção 5.2.2).

Os resultados são consistentes com os apresentados por Ayoub [62], o que confirma a eficácia do método de modificação do pH da K10 utilizado.

O padrão difratométrico da argila SD na forma sódica (Figura 14a) já foi analisado por Fernandes [4]. O material apresenta-se bem purificado e o difratograma é típico de uma esmectite. Os picos intensos que surgem a 31,9 e 45,5 °2θ, aproximadamente,

correspondem a cloreto de sódio remanescente, resultante dos tratamentos de homogeneização iônica aplicados.

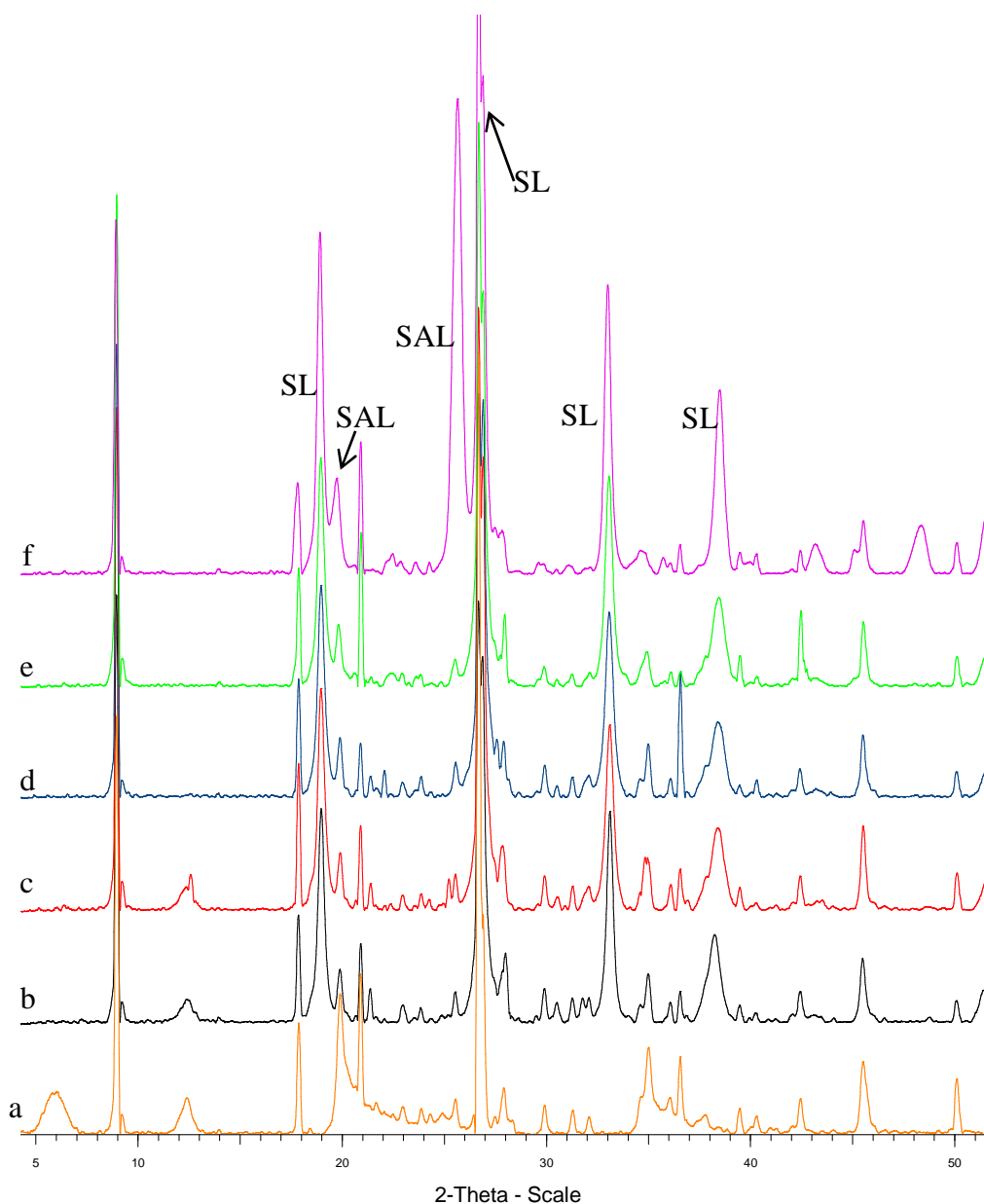


Figura 13: Difratograma de raios X da K10 (a), da amostra intercalada com Li^+ sem calcinação (b) e após calcinação a 350 (c), 450 (d), 550 (e) e 650°C (f). (SL-silicato de lítio; SAL – silicato de alumínio e lítio).

De acordo com o que foi demonstrado noutra trabalho [4], o material recolhido na Serra de Dentro apresenta baixa cristalinidade, atribuída à pequena dimensão dos cristais argilosos.

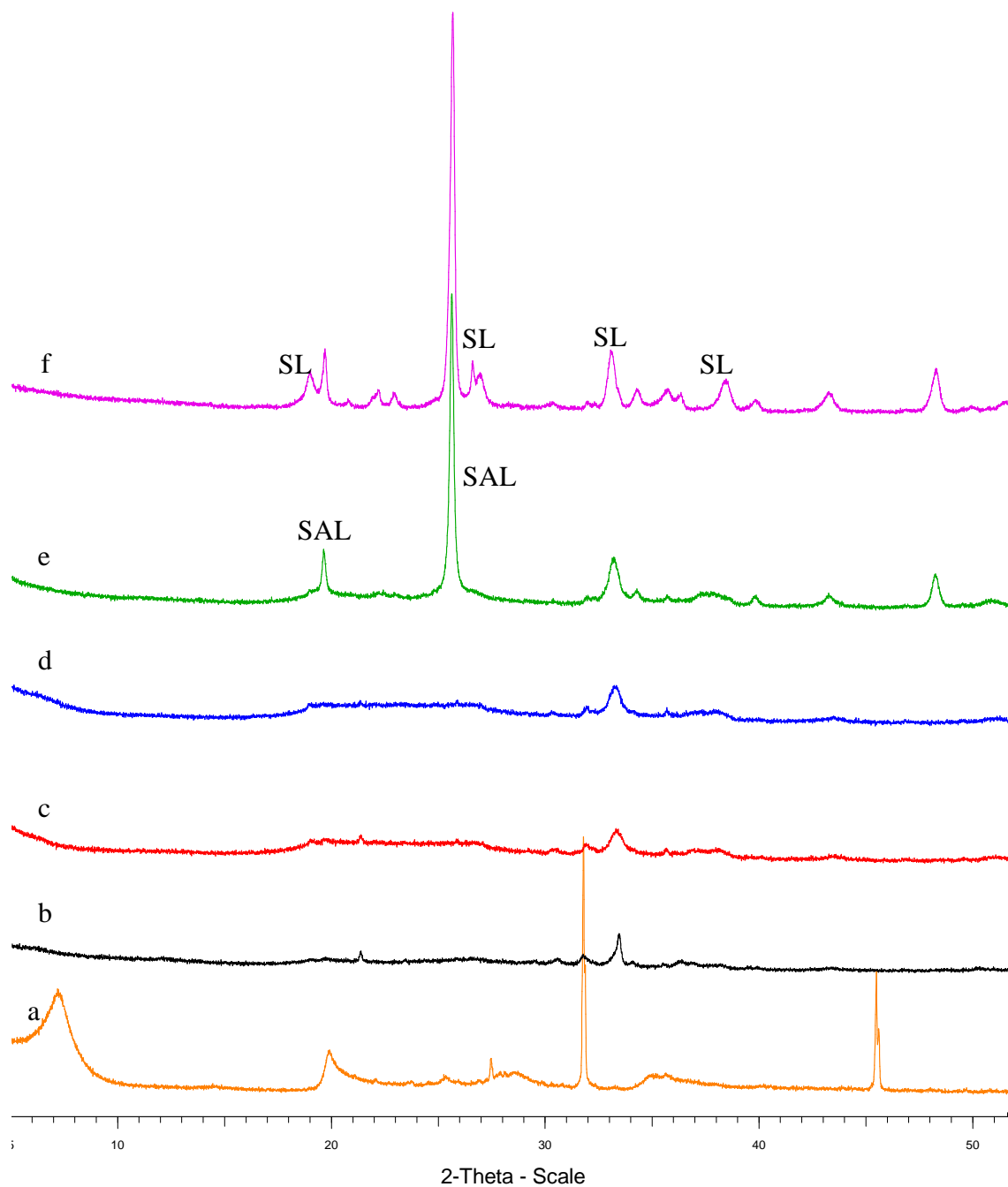


Figura 14: Difratograma de raios X da SD sódica (a), da amostra intercalada com Li^+ sem calcinação (b) e após calcinação a 350 (c), 450 (d), 550 (e) e 650°C (f). (SL - silicato de lítio; SAL – silicato de alumínio e lítio).

À semelhança do observado para os materiais baseados na K10, os difratogramas obtidos para todas as amostras tratadas com Li^+ , independentemente da sua calcinação ou não

(Figuras 14b-f), não exibem quaisquer picos indicativos da retenção de qualquer estrutura lamelar, típica das argilas.

As evidências da interação sistemática e/ou organizada do Li^+ com o silício tetraédrico e os catiões octaédricos só surgem a temperaturas de calcinação mais elevadas. A 550 °C surgem alguns picos típicos de um silicato de alumínio e lítio (Figura 14e) e a 650°C surgem picos já identificados como pertencendo a silicato de lítio (Figura 14f). Os motivos para o “acrécimo” de cristalinidade dos materiais calcinados a altas temperaturas não são claros, mas poderão estar relacionados com a migração de Li^+ para a vizinhança de centros contendo silício e alumínio.

Conclui-se, assim, que o tratamento de modificação das argilas com LiOH produziu materiais com características estruturais marcadamente diferentes. No caso da K10, as evidências da interação dos iões Li^+ com os iões tetraédricos (Si) e octaédricos (Al) surgem, de forma sistemática, a temperaturas de calcinação muito baixas do que para a SD.

5.2.2 Indicadores de Hammett aplicados aos catalisadores heterogêneos básicos

Inicialmente o pH das diferentes argilas modificadas foi verificado recorrendo a um método colorimétrico utilizando indicadores de Hammett.

Como se pode observar na Figura 15, o material Li-K10 reage de forma positiva aos indicadores, ou seja, confirma-se através dos indicadores de Hammett que o catalisador possui um caráter básico, estando os valores da força da base (H_-) situados entre 9,3 e 15,0. Uma vez que a argila K10, argila de partida, possui um pH na zona ácida (Figura 15a), são evidentes as mudanças de cor dos restantes materiais tratados com LiOH e calcinados a diferentes temperaturas (Figuras 15 a) b), c), d), e), e f)). O material calcinado à temperatura mais elevada (650°C) confere uma tonalidade mais clara à solução, mas ainda exhibe propriedades básicas.

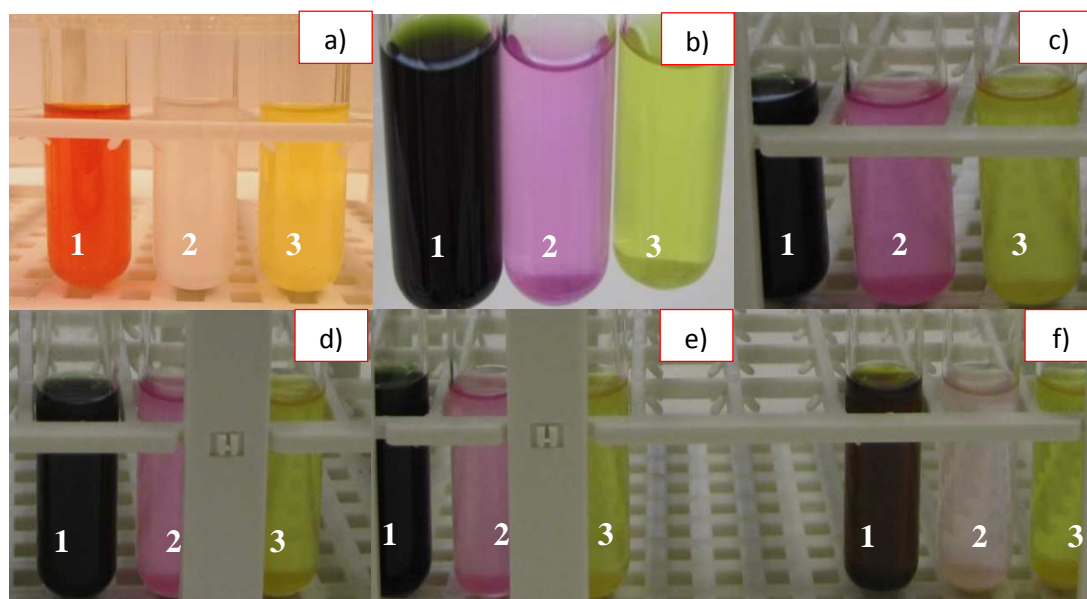


Figura 15: Indicadores de Hammett aplicado à argila Li-K10. a) Argila Li-K10; b) Argila Li-K10 calcinada a 350°C; c) Argila Li-K10 calcinada a 450°C; d) Argila Li-K10 calcinada a 550°C; e) Argila Li-K10 calcinada a 650°C (Tubo 1: Azul de Bromotimol; Tubo 2: Fenolftaleína; Tubo 3: 2,4- dinitroanilina).

Também pode-se verificar que, à medida que o tratamento térmico (calcinação) ocorre, as cores das soluções vão-se tornando cada vez menos intensas, ou seja, a força da base vai diminuindo, sendo que a calcinação a 650°C (Figura 15f) provoca uma tonalidade muito clara da fenolftaleína (rosa claro) e o próprio azul de bromotimol apresenta uma tonalidade mais acastanhada, em vez de azul. O indicador 2,4-dinitroanilina não apresentou nenhuma mudança de cor para nenhuma das argilas estudadas visto o valor de H_{c} ser extremamente elevado. Os resultados obtidos estão de acordo com Wibowo [5]. Também para estes autores, os catalisadores Li-K10 calcinados a 350 e a 450°C exibem colorações mais intensas; os materiais calcinados a 550 e sobretudo a 650°C apresentam uma coloração menos intensa. Esta observação está relacionada diretamente com a diminuição do número de centros ativos (desidratação, desidroxilação, migração do lítio) durante os tratamentos térmicos mais agressivos. É de realçar, todavia, que i) todos os materiais produzidos possuem características básicas e ii) mesmo quando calcinado a 650°C, o material obtido ainda apresenta força básica suficiente para provocar a mudança dos indicadores relevantes.

No caso dos materiais baseados em argila Li-SD, verifica-se que, à exceção do Li-SD 650, todos possuem um carácter básico, estando os valores da força da base (H_{c}) situados entre 9,3 e 15,0, tal como acontecia nos catalisadores básicos provenientes da argila K10.

Observa-se que os indicadores de Hammett conferem uma coloração menos intensa às soluções para os materiais obtidos a partir da SD, o que pode ser atribuído i) ao menor número de centros ativos do material original (a capacidade de troca catiónica do NaSD é de aproximadamente 81 meq/100g e a da K10 situa-se entre 80 e 120 meq/100g) ou ii) a fenómenos superficiais, i.e. os pares ácido-base permanecem na superfície dos catalisadores, não sendo transferidos para a solução. A análise dos resultados apresentada adiante parece reforçar a segunda hipótese. A potencial inacessibilidade ou acessibilidade dificultada aos centros ativos da SD também não é de descartar. Apesar dos resultados de DRX evidenciarem a perda de cristalinidade dos materiais litiados, nada é possível concluir sobre a “arrumação” das camadas e, conseqüentemente, sobre o acesso das moléculas de indicador aos centros básicos.

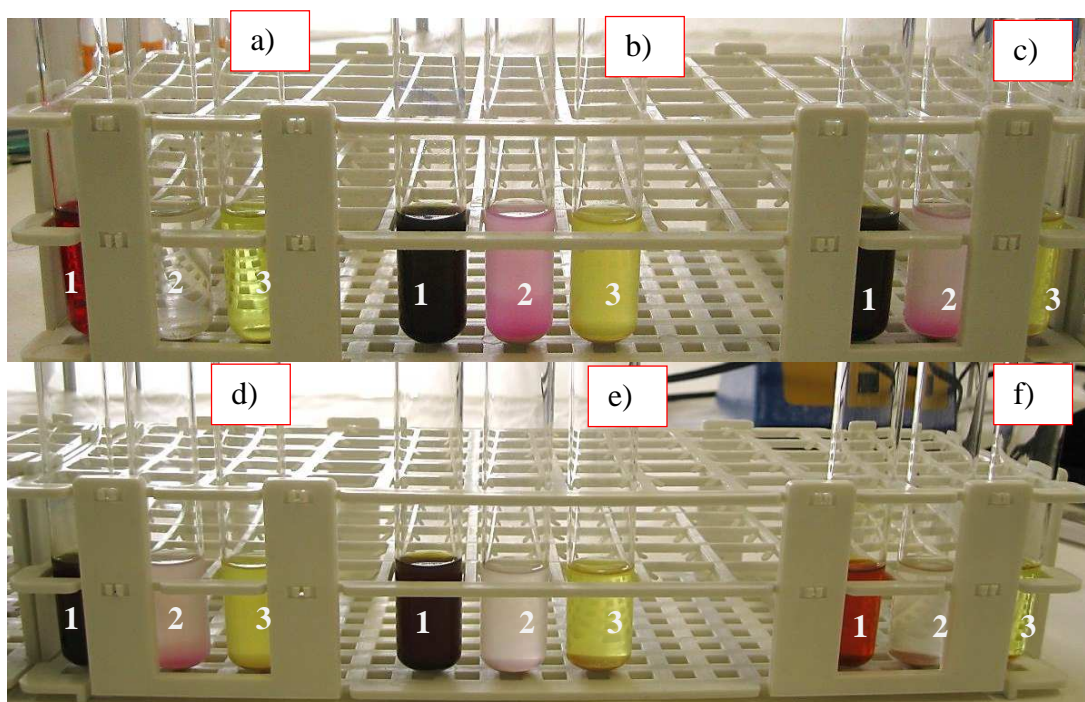


Figura 16: Indicadores de Hammett aplicado à argila Li-SD. a) Argila SD; b) Argila Li-SD; c) Argila Li-SD calcinada a 350°C; d) Argila Li-SD calcinada a 450°C; e) Argila Li-SD calcinada a 550°C; f) Argila Li-SD calcinada a 650°C (Tubo 1: Azul de Bromotimol; Tubo 2: Fenolftaleína; Tubo 3: 2,4- dinitroanilina).

Através da Figura 16, verifica-se que Li-SD, Li-SD calcinada a 350 e a 450°C apresentam uma tonalidade mais forte nos indicadores de fenolftaleína e no azul de bromotimol, indicando a presença de uma base. Já para a Li-SD calcinada a 550°C, apesar de manter o carácter básico, as intensidades de cor que confere às soluções diminui drasticamente.

O material calcinado a 650°C não apresenta carácter básico, de acordo com os indicadores de Hammett.

Também foi testado o indicador 4-Nitroanilina ($H_a=18.4$). No entanto, este não demonstrou qualquer alteração de cor quando em contacto com as diferentes argilas em estudo.

5.2.3 Titulação potenciométrica aplicada aos catalisadores heterogéneos básicos

Para determinar o número de sítios ácidos ou básicos presentes nos materiais Li-K10 e Li-SD calcinados a diferentes temperaturas recorreu-se à titulação potenciométrica. Após as 18 horas de agitação e depois de adicionar água e a solução de cloreto de sódio ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) para aumentar a força iónica, foi medido o pH inicial da argila na suspensão e no filtrado, antes da adição de qualquer ácido ou base. É com base no pH inicial da suspensão e do filtrado que é efetuada a estimativa dos sítios ácidos ou básicos, que é calculada através da diferença da concentração de H^+/OH^- em solução entre a suspensão e o filtrado em relação à quantidade de catalisador utilizada. Os resultados desta metodologia refletem a disponibilidade imediata dos protões e não traduzem, necessariamente a potencial interação entre os centros básicos e as moléculas de reagente. São correlacionáveis com os resultados obtidos com os indicadores de Hammett.

Como pode-se verificar através do Quadro 7, a argila K10 na sua forma natural, possui um pH inferior a 7 e uma densidade de sítios ácidos de 0,024 mmol/g.

Uma vez que todos os materiais K10 modificados com hidróxido de lítio possuem um pH inicial que se situa entre os 11,0 e os 11,6, então confirma-se, tal como concluído com os Indicadores de Hammett, que todos os materiais possuem características básicas, podendo ser utilizados como catalisadores básicos.

Globalmente, os resultados apresentam alguns problemas de consistência (por exemplo, a elevada concentração de sítios básicos do material calcinado a 650°C e a baixa concentração para o material calcinado a 550 °C) que não são fáceis de racionalizar.

No entanto, verifica-se que o Li-K10 calcinado a 450°C possui, de longe, a maior densidade de sítios básicos, 2,508 mmol/g. Este resultado está de acordo com os obtidos por Abdullah [10], que verificaram que o material calcinado a 450 °C era claramente o mais ativo na conversão de laurato de metilo, apesar de ser o menos seletivo. É provável que esta observação seja o reflexo uma maior disponibilidade de centros ativos na superfície da Li-K10 450°C, que favorecem a velocidade de conversão em detrimento de uma maior seletividade.

Quadro 7: pH inicial das suspensões e dos filtrados a diferentes temperaturas de calcinação para os catalisadores K10, Li-k10, e respetiva concentração de sítios ácidos/básicos (mmol/g).

Catalisador	pH Inicial	Teor Argila (g/L)	Concentração de Sítios Ácidos/Básicos (mmol/g)	
K10 (suspensão)	4,298	2,00	0,024	(H ₃ O ⁺)
K10 (Filtrado)	5,877	2,11		
Li-K10 (suspensão)	11,692	2,03	1,031	(OH ⁻)
Li-K10 (Filtrado)	11,456	2,04		
Li-K10 350°C (suspensão)	11,470	2,05	0,876	(OH ⁻)
Li-K10 350°C (Filtrado)	11,055	2,01		
Li-K10 450°C (suspensão)	11,393	2,01	2,508	(OH ⁻)
Li-K10 450°C (Filtrado)	11,458	2,06		
Li-K10 550°C (suspensão)	11,410	2,08	0,326	(OH ⁻)
Li-K10 550°C (Filtrado)	11,450	2,02		
Li-K10 650°C (suspensão)	11,469	2,02	0,929	(OH ⁻)
Li-K10 650°C (Filtrado)	11,059	2,16		

Para os materiais provenientes da Serra de Dentro (SD), as modificações foram efetuadas no material sódico. Como pode ser verificado no Quadro 8, os pH iniciais da argila SD são de 7,7 e 6,9 para suspensão e filtrado respetivamente, possuindo $1,94 \times 10^{-4}$ mmol/g de sítios básicos.

Já o catalisador Li-SD, para qualquer temperatura de calcinação apresenta um pH superior a 8. Por oposição aos resultados obtidos para a K10, os materiais com maior densidade de centros ativos são os que não sofreram tratamentos térmicos severos (LiSD sem calcinação e Li-SD 350°C). As intensidades das soluções dos testes com indicadores de

Hammett confirmam estes resultados. Novamente existem alguns problemas de consistência para os restantes materiais (aparentemente uma maior densidade de centros acídicos nos materiais Li-SD 550 e 650°C comparativamente ao Li-SD 450°C). Por outro lado, os difratogramas dos materiais baseados na NaSD mais severamente calcinados (550 e 650 °C) revelaram a presença de interações sistemáticas do Li com os iões dos folhetos octaédricos e tetraédricos. Apesar de não ser claro o motivo, parece que a interação do Li⁺ com os catiões estruturais da argila a altas temperaturas promove o desenvolvimento de basicidade acrescida nesses materiais. Essa basicidade acrescida não é detetável com os indicadores de Hammett, nem se traduz numa maior atividade catalítica (cf. secção 5.3.3).

Quadro 8: pH inicial das suspensões e dos filtrados a diferentes temperaturas de calcinação para a argila SD, Li-SD, e respetiva concentração de sítios ácidos/básicos (mmol/g).

Catalisador	pH Inicial	Concentração de Argila (g/L)	Concentração de Sítios Ácidos/Básicos (mmol/g)	
Na-SD (suspensão)	7,718	2,21	1,94E-04	(OH ⁻)
Na-SD (Filtrado)	6,998	2,35		
Li-SD (suspensão)	11,684	2,22	1,156	(OH ⁻)
Li-SD (Filtrado)	11,333	2,10		
Li-SD 350°C (suspensão)	11,606	2,05	0,966	(OH ⁻)
Li-SD 350°C (Filtrado)	11,316	2,06		
Li-SD 450°C (suspensão)	11,105	2,05	0,388	(OH ⁻)
Li-SD 450°C (Filtrado)	10,697	2,14		
Li-SD 550°C (suspensão)	11,243	2,01	0,451	(OH ⁻)
Li-SD 550°C (Filtrado)	10,951	2,13		
Li-SD 650°C (suspensão)	11,336	2,02	0,446	(OH ⁻)
Li-SD 650°C (Filtrado)	11,103	2,02		

Os resultados obtidos nesta metodologia que consiste em determinar o número de sítios ácidos/básicos recorrendo apenas ao pH e à quantidade de catalisador utilizada são mais facilmente comparáveis através da visualização do gráfico da Figura 17. Apesar dos problemas de consistência já referidos, de uma forma geral, parecem correlacionar-se

razoavelmente com as intensidades de cores observadas com os testes dos indicadores de Hammett.

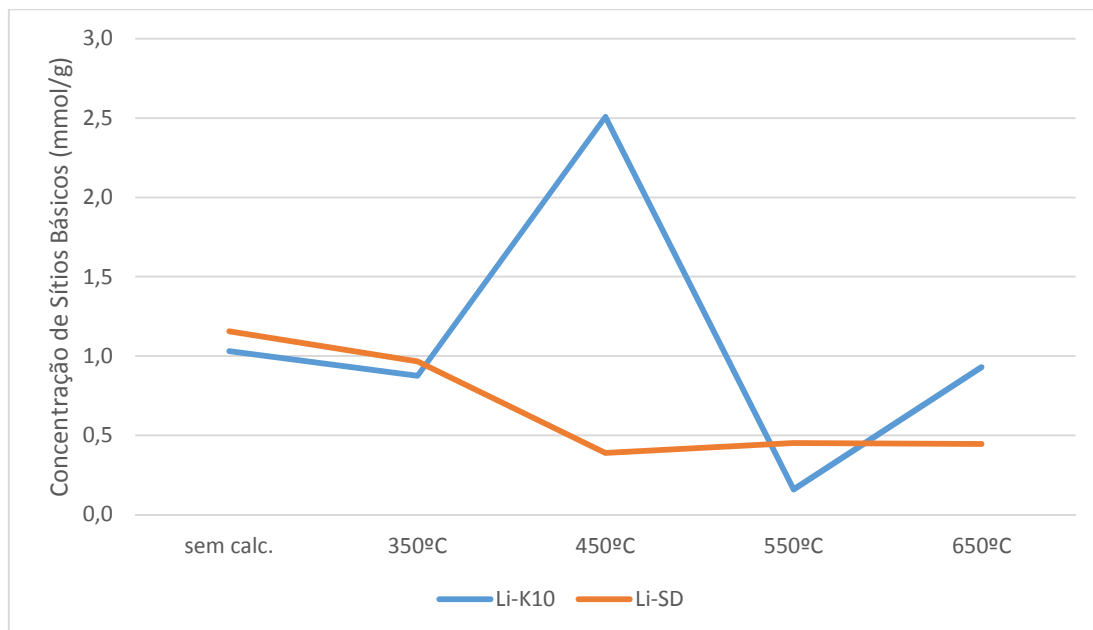


Figura 17: Comparação do número de sítios básicos (mmol/g) dos catalisadores de origem nas argilas K10 e SD, consoante as diferentes temperaturas de calcinação aplicadas e consoante o pH obtido.

No que concerne à adição de prótons e conseqüente adsorção dos mesmos nos sítios básicos da superfície da argila, estes prótons ficam “retidos”, e em seguida são neutralizados com a solução de hidróxido de sódio. Este tipo de medição de sítios básicos (Quadro 9 e 10) parece fornecer uma noção mais realista da quantidade de sítios básicos que estes materiais possuem, visto a solução de ácido clorídrico provocar a interação entre os prótons e os centros básicos dos materiais baseados em argila.

As curvas de titulação da argila revelam uma atividade ácido-base da suspensão e do filtrado, sendo o ponto de equivalência atingido em concentrações elevadas de hidróxido de sódio. Assim sendo, pode-se concluir que os catalisadores em suspensão possuem um carácter mais ativo, o que indica uma importante quantidade de prótons que foram absorvidos pelos sítios básicos da argila modificada com hidróxido de lítio.

Após a análise da concentração de sítios ácidos ou básicos das argilas em estudo e de acordo com o pH inicial, foi efetuada uma titulação com uma solução de hidróxido de sódio após a adição de uma solução de ácido clorídrico até pH 3,0. Deste modo, os resultados obtidos relativamente ao número de sítios ácidos/ ou básicos para a argila K10

(Quadro 9), demonstram que o número de sítios básicos é maior quando o catalisador Li-K10 é calcinado a 450°C, 4,4086 mmol/g, sendo os catalisadores Li-K10 e Li-K10 calcinado a 550°C, que apresentam menor número de sítios básicos. Já a argila K10 sem modificação, conforme esperado, apresenta sítios ácidos (0,4936 mmol/g).

Quadro 9: Concentração de Sítios ácidos/básicos para a argila K10, Li-K10 a diferentes temperaturas de calcinação.

Catalisador	Hs: Sítios ácidos ou básicos (mmol/g)	Correção de Hs (mmol/g)
K10 (suspensão)	0,5822	0,4936
K10 (Filtrado)	0,0886	
Li-K10 (suspensão)	3,0631	2,0975
Li-K10 (Filtrado)	0,9656	
Li-K10 350°C (suspensão)	3,7087	2,8652
Li-K10 350°C (Filtrado)	0,8435	
Li-K10 450°C (suspensão)	4,9202	4,4086
Li-K10 450°C (Filtrado)	0,5116	
Li-K10 550°C (suspensão)	3,7933	2,0873
Li-K10 550°C (Filtrado)	1,7060	
Li-K10 650°C (suspensão)	3,2856	2,7077
Li-K10 650°C (Filtrado)	0,5779	

Relativamente à bentonite SD (Quadro 10), pode-se verificar que a concentração de sítios básicos é maior, quando a argila SD é modificada com hidróxido de lítio e sem qualquer tipo de tratamento térmico, isto é, sem calcinação. Novamente tal como na argila K10, a concentração de sítios ácidos/ básicos é mais baixa para a argila SD na forma sódica (Na-SD antes da modificação), e para os catalisadores Li-SD calcinados a 550 e 650°C (como foi verificado aquando a aplicação dos catalisadores de Hammett).

Quando efetuada a comparação entre o número de sítios ácidos/ básicos para estes catalisadores após a titulação dos catalisadores, verifica-se na Figura 18, contrariamente ao observado na Figura 17, que os catalisadores provenientes da argila SD possuem um maior número de sítios básicos, que confirmam até à temperatura de calcinação de 450°C o maior rendimento obtido na reação de esterificação do glicerol.

Quadro 10: Concentração de Sítios ácidos/básicos para a argila K10, Li-K10 a diferentes temperaturas de calcinação.

Catalisador	Hs: Sítios ácidos ou básicos (mmol/g)	Correção de Hs (mmol.g)
Na-SD (suspensão)	0,5961	0,5077
Na-SD (Filtrado)	0,0883	
Li-SD (suspensão)	6,5040	5,4963
Li-SD (Filtrado)	1,0076	
Li-SD 350°C (suspensão)	5,4184	4,3775
Li-SD 350°C (Filtrado)	1,0409	
Li-SD 450°C (suspensão)	5,7210	4,8167
Li-SD 450°C (Filtrado)	0,9043	
Li-SD 550°C (suspensão)	5,0193	3,8168
Li-SD 550°C (Filtrado)	1,2025	
Li-SD 650°C (suspensão)	4,2095	3,3503
Li-SD 650°C (Filtrado)	0,8592	

Assim sendo, comparando de forma direta o número de sítios ácidos/ básicos da argila K10 e respetiva modificação com hidróxido de lítio e calcinação, com a argila SD nas mesmas condições, pode-se afirmar que aparentemente a argila SD possui características para se tornar um catalisador mais reativo do que a argila K10, visto o número de sítios ácidos/ básicos ser maior, supostamente existem mais sítios para acontecer reações.

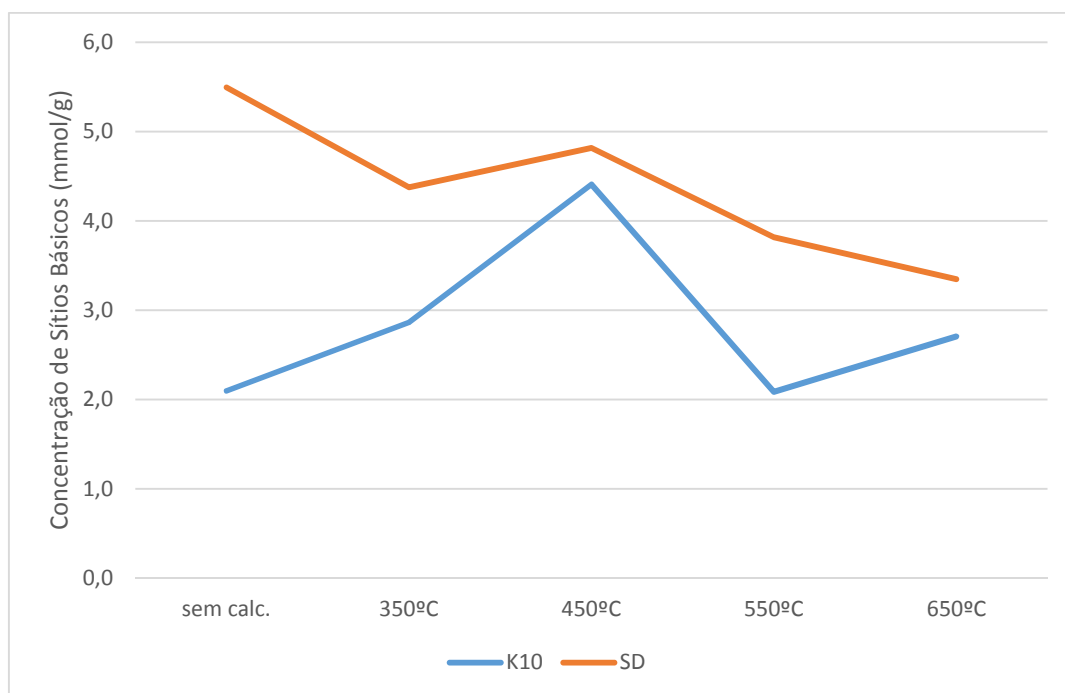


Figura 18: Comparação do número de sítios básicos (mmol/g) dos materiais de origem nas argilas K10 e SD, consoante as diferentes temperaturas de calcinação aplicadas após titulação dos catalisadores.

5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho aplicada aos catalisadores heterogêneos básicos

O espectro obtido para a K10 (Figura 19) apresenta as bandas típicas desta montmorilonite comercial (Quadro 11). Assim, as bandas a 3630 e 3430 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos OH de grupos hidroxilo estruturais e de moléculas de água, respetivamente. A 1640 cm^{-1} aparece a banda de deformação OH da água. A 1035 , 520 e 465 cm^{-1} surgem as bandas correspondentes ao Si-O tetraédrico. A 920 cm^{-1} surge a banda de deformação do grupo Al_2OH (alumínio octaédrico). Deteta-se também a presença de sílica amorfa (ombro a ca. 1100 cm^{-1} e pico a 800 cm^{-1}).

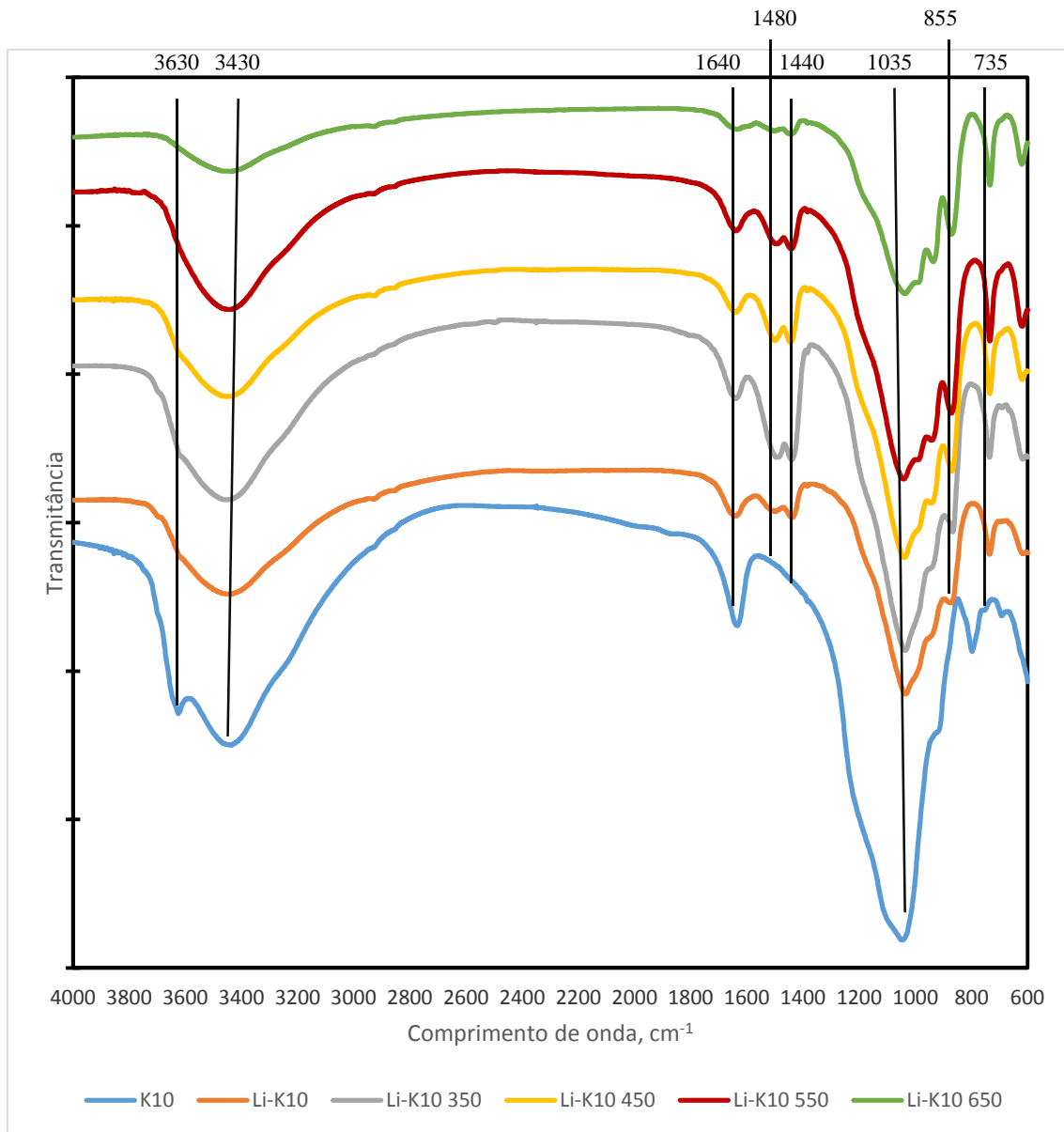


Figura 19: Espectros de Infravermelho da argila K10 e Li-K10 com diferentes temperaturas de calcinação.

O espectro infravermelho da NaSD (Figura 20) apresenta uma banda a 3630 cm^{-1} , típica de um folheto octaédrico rico em alumínio. O ombro observado a aproximadamente 3691 cm^{-1} sugere a presença de caulinite. As bandas de deformação OH a 912 , 880 e 835 cm^{-1} (esta última muito fraca) podem ser atribuídos a grupos Al_2OH , AlFeOH e AlMgOH respetivamente e são um reflexo da substituição parcial de Al por Fe e Mg nos folhetos octaédricos. O ombro observado a aproximadamente 620 cm^{-1} pode ser atribuído a uma vibração Al-O-R (R = Al, Mg) de átomos octaédricos. As bandas fortes a 1030 cm^{-1} (estiramentos Si-O) e 520 e 463 cm^{-1} (Deformações Si-O-Al e Si-O-Si, respetivamente)

são indicativos da forte absorção Si-O do folheto tetraédrico. As bandas largas a 3430 e 1640 cm^{-1} são atribuídos as vibrações das moléculas de água.

Quadro 11: Bandas de infravermelhas características para as argilas K10 e NaSD.

Atribuição	K10	NaSD
	Comprimento de onda (cm^{-1})	
Estiramento OH caulinite	---	3691
Estiramento OH estrutural	3630	3630
Estiramento OH água	3430	3430
Deformação OH água	1640	1640
Estiramento Si-O (sílica amorfa)	1100	---
Estiramento Si-O (tetraédrico)	1035	1030
Deformação AlAlOH	920	912
Deformação AlFeOH	---	880
Deformação AlMgOH	---	835
Estiramento Si-O (sílica amorfa)	800	---
Deformação Al-O-R (R=Al,Mg)	---	620
Deformação Al-O-Si	520	520
Deformação Si-O-Si	465	463

Obtiveram-se espectros das argilas intercaladas com LiOH e calcinadas a diferentes temperaturas (Figura 19 e Figura 20) e a sua análise permite tirar algumas conclusões sobre a eficácia da intercalação.

Em primeiro lugar, confirma-se o aumento do carácter hidrofílico das argilas, visto que, as bandas atribuídas às vibrações moleculares da água (3430 e 1640 cm^{-1}) registam absorções elevadas mesmo para temperaturas de calcinação elevadas (só a partir dos 550 °C para a SD e 650 °C para a K10 é que se observam decréscimos acentuados).

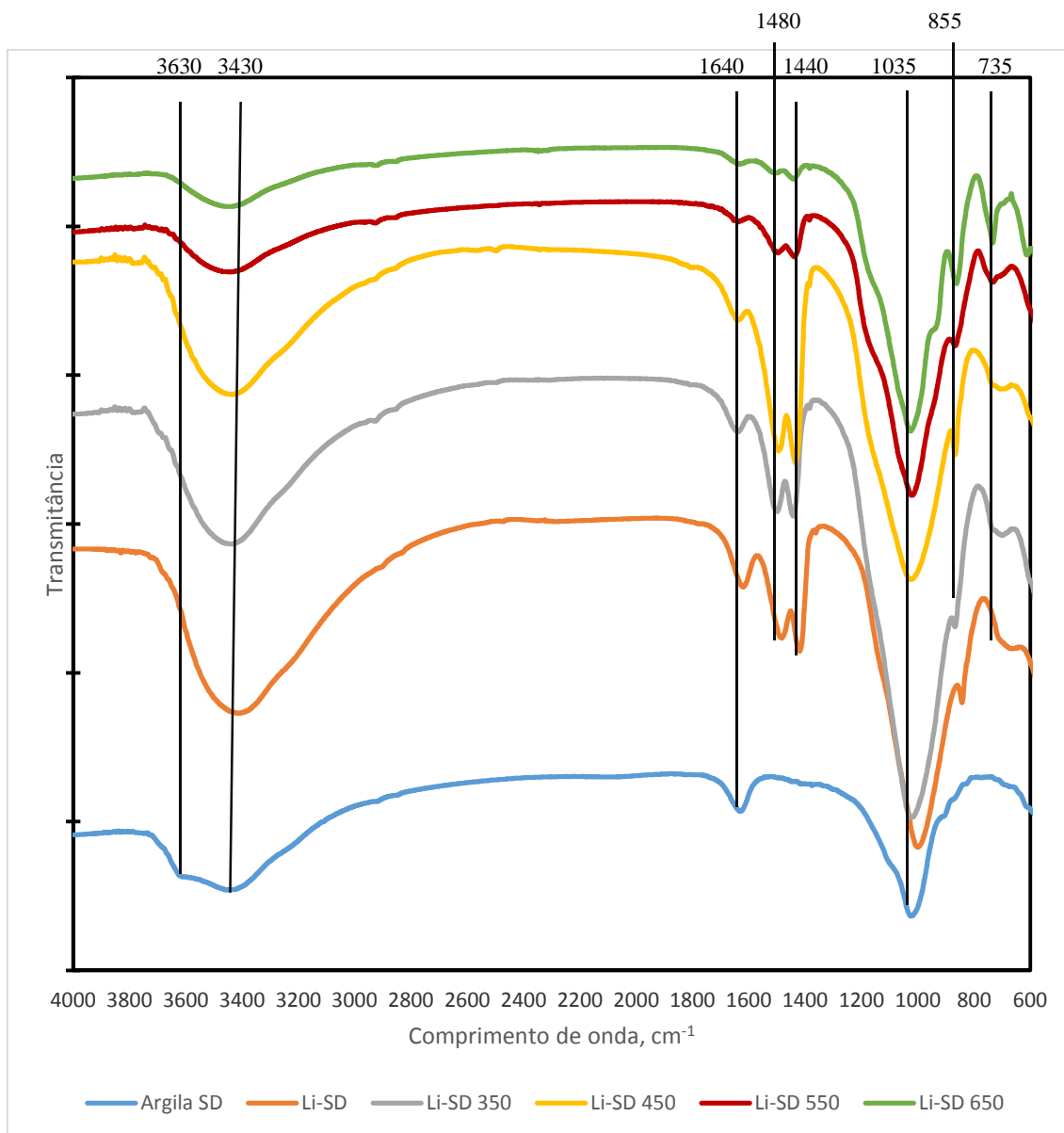


Figura 20: Espectros de Infravermelho da argila SD e Li-SD com diferentes temperaturas de calcinação.

O LiOH intercalado parece interagir fortemente com os iões do folheto octaédrico visto que as bandas atribuídas às elongações Al-OH (ca. 3630 cm^{-1}) e deformações Al_2OH , AlFeOH e AlMgOH (entre 835 e 920 cm^{-1}) são fortemente afetadas pela introdução do lítio. A primeira praticamente desaparece no caso da SD e diminui fortemente de intensidade no caso da K10. As segundas dão lugar a uma banda forte a aproximadamente 967 cm^{-1} . Este resultado é consistente com o obtido na análise por difração de raios X, onde foi evidenciado a interação do lítio com o folheto octaédrico da argila (Figura 16).

Finalmente, o aparecimento de bandas a 1480 e 1440 cm^{-1} para todas as amostras intercaladas com LiOH. Abdullah [10] atribuíram o aparecimento destas bandas à

formação de complexos de Li-K10, resultado de interações ácido-base de Brønsted (1480 cm^{-1}) e Lewis (1440 cm^{-1}). Para ambas as argilas, verificou-se que estas bandas apresentavam intensidades máximas a 350 e a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e sem calcinação, no caso da SD), resultado que é consistente com as atividades catalíticas mais elevadas verificadas a estas temperaturas (vd. Secção 5.3.3) e também com os resultados dos testes colorimétricos e potenciométricos.

Uma conclusão adicional é passível de ser retirada dos resultados obtidos para os materiais baseados em ambas as argilas. Apesar da perda da estrutura argilosa induzida pelo tratamento básico (cf. discussão dos resultados de DRX, secção 5.2.1), os materiais ainda apresentam bandas típicas de centros de Lewis e Brønsted, o que permite antecipar que apresentem propriedades catalíticas. Os resultados são consistentes com os obtidos com os indicadores de Hammett.

5.3 Testes catalíticos

5.3.1 Adsorção de glicerol na estrutura da Argila

A adsorção do glicerol na estrutura de argila foi confirmada por difração de raios X (Figura 21). A argila K10, seca a 55°C até massa constante, apresenta um espaçamento basal (d_{001}) de aproximadamente $13,9\text{Å}$, e após adsorção do glicerol, observa-se um aumento no espaçamento basal (d_{001}) para $17,4\text{Å}$.

Segundo Chen [65] uma molécula de glicerol possui um tamanho de $3,6\text{Å}$, logo verifica-se que como o espaçamento basal passa de $13,9\text{Å}$ para $17,4\text{Å}$, este aumento corresponde à adsorção de glicerol na estrutura da argila.

Verificou-se também a capacidade da argila SD na forma sódica, reter a molécula de glicerol na sua estrutura, para tal, procedendo de igual forma como na argila K10, verificou-se a alteração do espaçamento basal (Figura 22).

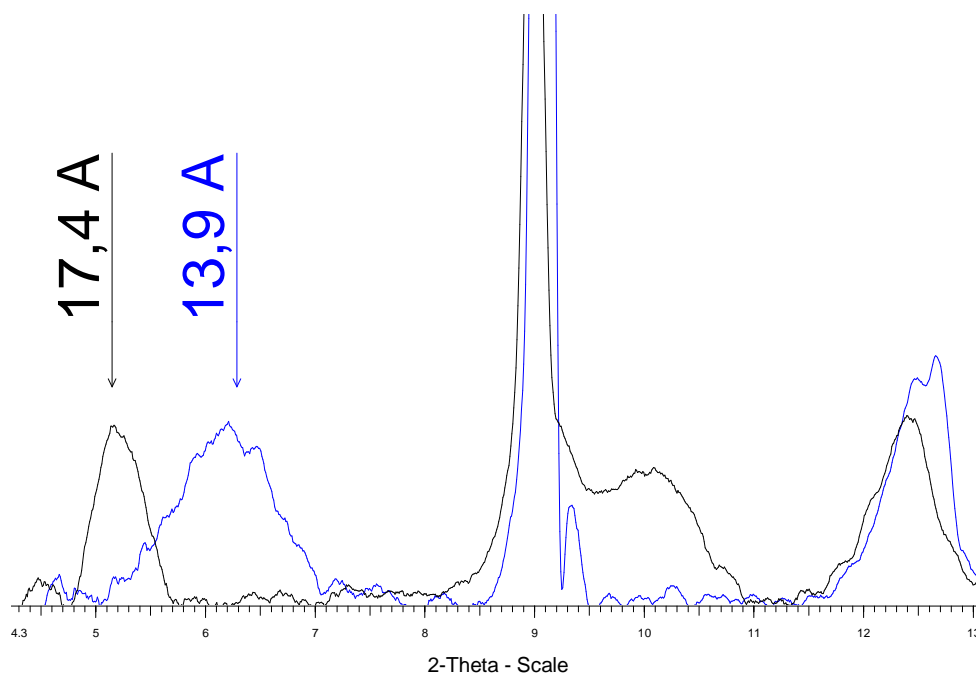


Figura 21: Difractograma de adsorção de glicerol na estrutura da argila K10. A linha a azul corresponde à argila K10 seca sem glicerol ($d_{001}=13.9\text{\AA}$), e a linha a preto corresponde à K10 após adsorção de glicerol ($d_{001}=17.4\text{\AA}$).

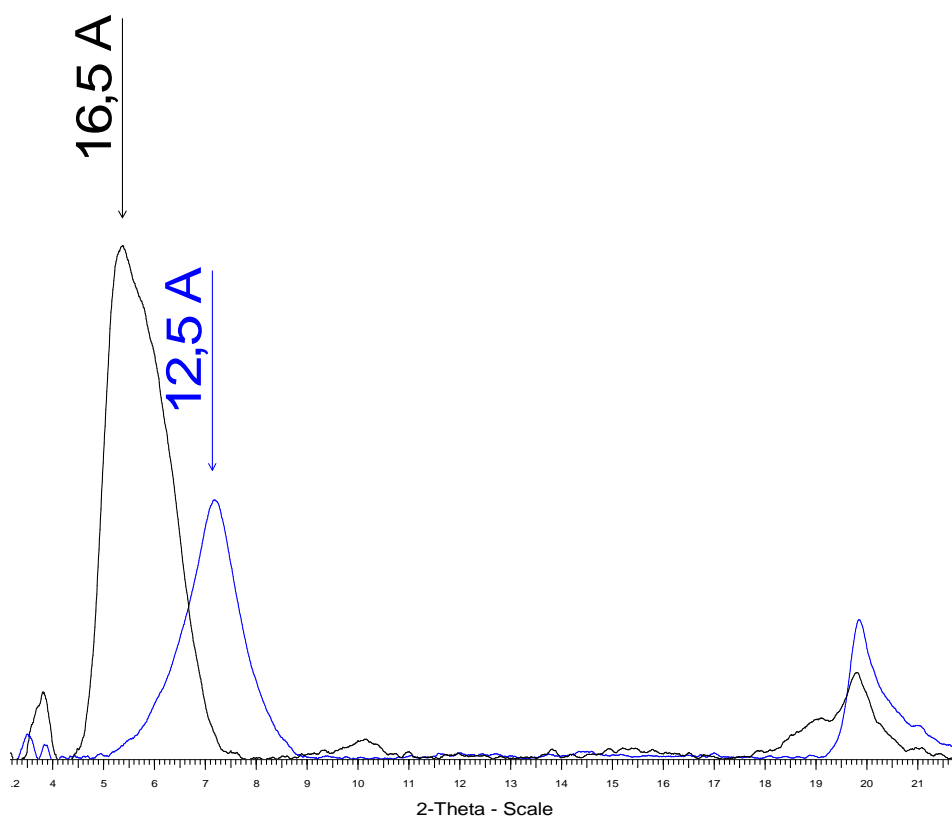


Figura 22: Difractograma de adsorção de glicerol na estrutura da argila Na-SD. A azul corresponde à argila Na-SD seca sem glicerol ($d_{001}=12.5\text{\AA}$), e a preto corresponde à adsorção de glicerol na Na-SD ($d_{001}=16.5\text{\AA}$).

Tal como aconteceu na argila K10, o glicerol consegue penetrar na estrutura da argila SD, onde o espaçamento basal passa de 12.5Å para 16.5Å. Desta forma, existe a certeza que o glicerol consegue penetrar na estrutura da argila SD.

Como nas duas argilas existe a alteração nos valores dos espaçamentos basais, devido à adsorção do glicerol, fica demonstrada a acessibilidade do glicerol à região intercamadas das argilas e conseqüentemente, aos potenciais centros catalíticos de produção de monoglicéridos.

5.3.2 Produção de um acetal cíclico (solketal)

Observou-se que a reação de acetalização do glicerol nas condições experimentais utilizadas, conforme secção 2.11, origina apenas a formação do solketal, ou seja a reação é seletiva, como pode ser verificado na Figura 23.

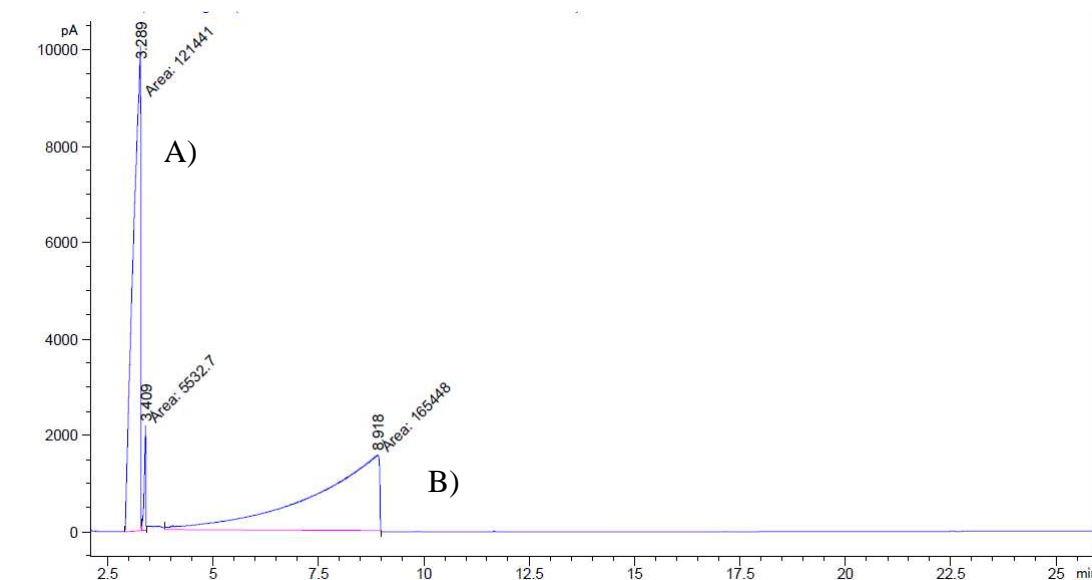


Figura 23: Cromatograma de GC aplicado à reação de acetalização do glicerol na presença do catalisador SD 1M 5% a 30 minutos de reação (A- corresponde ao pico de solketal com tempo de retenção de 3.289 minutos e B- corresponde ao pico de glicerol com tempo de retenção de 8.918 minutos).

O pico com tempo de retenção de 3,409 minutos (Figura 23) existe no cromatograma do solketal padrão. No entanto, para o cálculo da curva de calibração e do rendimento do

solketal não foi contabilizado. Desta forma, a curva de calibração e rendimento do solketal é baseada no pico A) da Figura 23 visto este ser o pico maioritário existente no cromatograma do padrão do solketal.

Para a determinação da quantidade de Solketal formado no decorrer da reação química traçou-se uma curva de calibração, em mol/dm³ do Solketal padrão (Figura 24). A concentração de Solketal obtida foi determinada através de curva de calibração, visto não ser possível utilizar um padrão interno compatível com esta reação. Foram testados vários padrões como o decano (tempo de retenção de 3,379), o 1,4 dioxano (tempo de retenção de 2,109) e o benzoato de metilo (tempo de retenção de 4,535). Como verificado, os padrões testados não conseguem ser enquadrados nesta reação de acetalização do glicerol, porque sobrepõem-se aos picos do glicerol, do solketal ou do solvente.

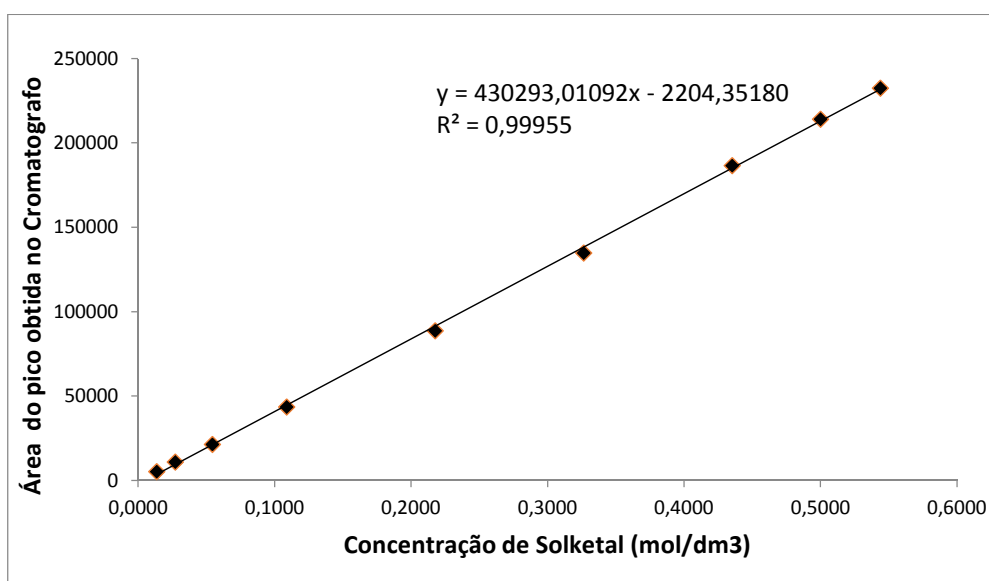


Figura 24: Curva de calibração do Solketal padrão.

Nesta reação, foram testados catalisadores homogêneos e heterogêneos em diferentes condições, mas manteve-se constante a razão glicerol/acetona (seção 4.4.2).

Os catalisadores utilizados foram o iodo e o ácido sulfúrico - catalisadores homogêneos e (H⁺) K10, SD 1M, 2M e 6M e a Amberlyst®15 - catalisadores heterogêneos.

O catalisador homogêneo I_2 é utilizado nesta reação por ser um ácido de Lewis modelar, já o catalisador de ácido sulfúrico¹⁵ é utilizado como sendo um ácido de Brønsted.

A argila K10 é uma argila de referência e já foi estudada nesta reação [42]. A resina Amberlyst®15 é usada neste trabalho por possuir características ácidas e pela sua atividade como catalisador já ter sido utilizada na reação da produção do solketal a partir da acetalização do glicerol [42].

Os materiais provenientes da argila SD tratados com HCl 1M, 2M e 6M foram utilizados como catalisadores nesta reação para aferir o efeito da delapidação estrutural causada pelo tratamento ácido na atividade catalítica.

O efeito da razão catalisador/reagente foi estudado para a argila (H^+) K10.

As condições experimentais para a reação de acetalização do glicerol foram efetuadas de acordo com Silva [42] utilizando 1,5 mmol de sítios ácidos do catalisador Amberlyst®15 em relação ao glicerol. Na reação de acetalização do glicerol, utilizando a Amberlyst®15 os resultados obtidos por Silva [42] demonstram que este catalisador origina uma produção de solketal de 95% ao fim de 15 minutos de reação. Já para a argila K10, o rendimento é de 70% para os primeiros 25 minutos de reação subindo gradualmente até 85% ao fim de 40 minutos.

Os rendimentos em solketal, utilizando Amberlyst®15 como catalisador em função do tempo estão apresentados na Figura 25. Verifica-se que ocorre a formação máxima de solketal ao fim de 10 minutos (cerca de 86%). No entanto, a taxa de conversão baixa gradualmente e mantém-se constante, à volta de 50%, para as restantes alíquotas. O motivo para esta diminuição do rendimento poderá estar relacionado com a evaporação da acetona durante o processo de obtenção das alíquotas. De facto, a remoção da acetona por evaporação provoca a deslocação do equilíbrio químico no sentido inverso (Figura 10), promovendo a diminuição da concentração de solketal. Assim, o que se observa no gráfico da Figura 25 refere-se a dois fenómenos distintos: i) até aos 10 minutos, observa-se a produção catalítica de solketal, conseguindo reproduzir razoavelmente os resultados

¹⁵ Após a reação de acetalização com o catalisador H_2SO_4 e antes da injeção no cromatografo, foi efetuada a neutralização do catalisador H_2SO_4 recorrendo à adição de algumas gotas de uma solução de hidróxido de sódio 0,1M até pH neutro. A água resultante da reação de neutralização foi removida através da adição de sulfato de sódio anidro. Posteriormente o produto resultante foi filtrado em filtro de celulose de 0.45 μm .

por Silva [42] e ii) a partir dos 10 minutos observa-se o estabelecimento de um equilíbrio químico, que compensa a perda de acetona. Não foi possível quantificar, por GC, a acetona presente nas alíquotas, dada a sua volatilidade e consequente arrastamento em conjunto com o metanol.

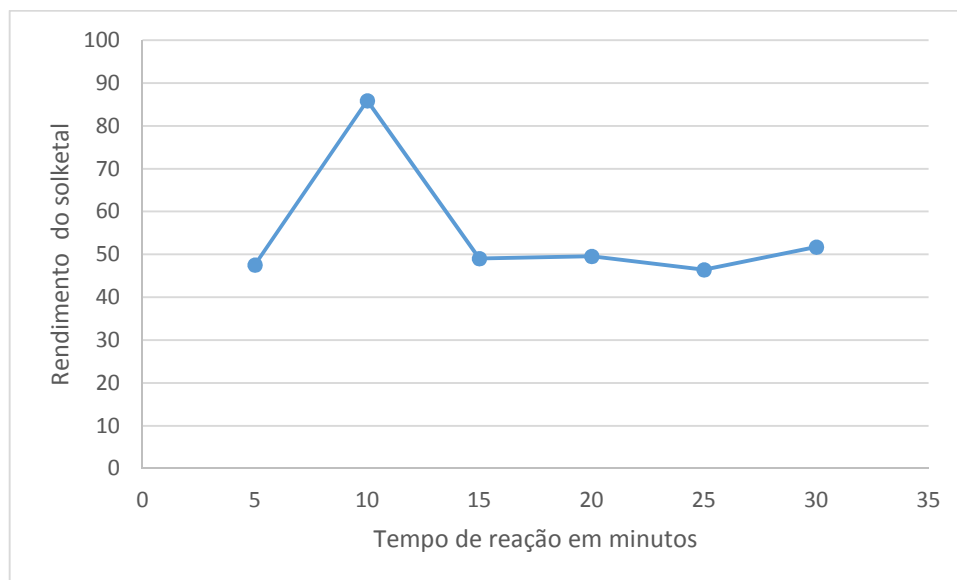


Figura 25: Representação do rendimento do solketal utilizando a Amberlyst®15 como catalisador, com análise de alíquotas de 5 em 5 minutos.

Para contornar a possível perda de acetona ocorrida durante a amostragem, em vez de retirar alíquotas da reação de acetalização do glicerol, foram efetuadas 3 reações distintas, utilizando a Amberlyst®15 como catalisador (Figura 26) e tempos de reação de 30 minutos, 1 hora e 1 hora e 30 minutos.

Como se pode verificar, mesmo em reações distintas, o rendimento em solketal mantém-se aproximadamente constante com o aumento do tempo de reação e apresenta valores muito inferiores aos apresentados por Silva [42]. Esta situação parece confirmar a hipótese referida sobre a evaporação de acetona que ocorre durante a etapa da formação do solketal, mesmo utilizando o condensador. A mesma situação é verificada quando se utiliza o catalisador SD 6M e quando se utiliza o catalisador (H⁺) K10 independentemente da razão catalisador/glicerol utilizada (Figura 27).

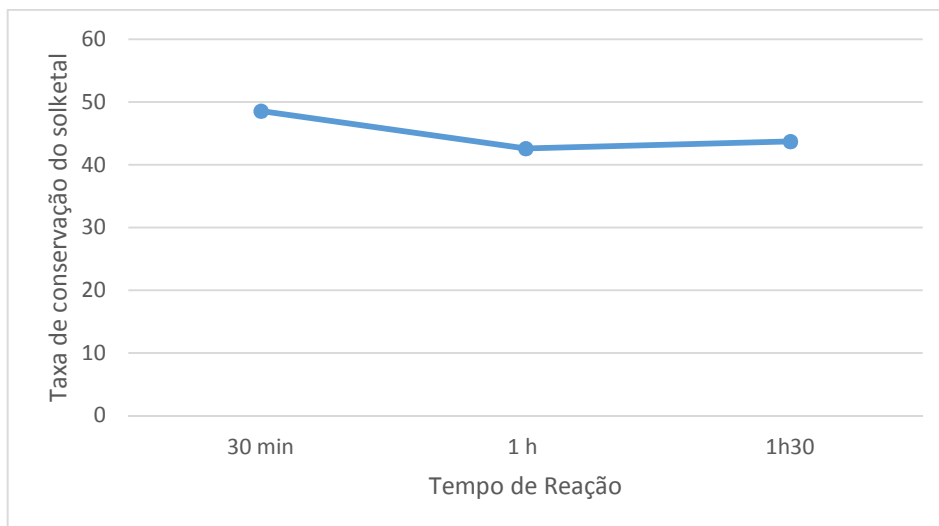


Figura 26: Rendimento do solketal utilizando o catalisador Amberlyst®15 em 3 reações distintas de acetalização do glicerol.

Para a argila (H⁺) K10 a 10%, o decréscimo no rendimento do solketal é semelhante ao que ocorreu na Amberlyst®15. Desta forma, os resultados apresentados por Silva [42] foram de 85%, mas o resultado obtido experimentalmente foi de 60% utilizando a argila (H⁺) K10 a 10% ao fim de 30 minutos de reação (Figura 27). Observa-se, também, que os rendimentos reacionais são semelhantes ao fim de 1 hora e 1 hora 30 minutos para as reações com maiores razões catalisador/reagente.

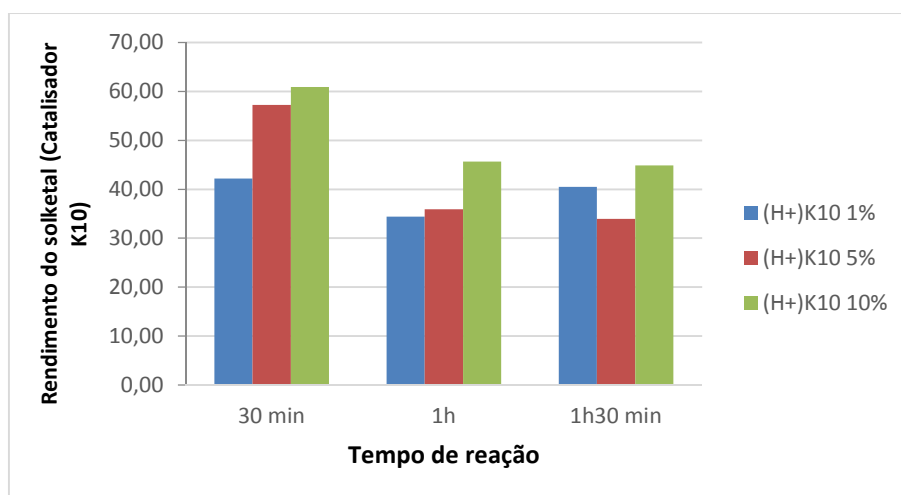


Figura 27: Taxas de conversão do glicerol em solketal utilizando a argila (H⁺) K10 em diferentes percentagens, e com diferentes tempos de reação.

Estas constatações mostram que os resultados obtidos estão, na sua maioria, afetados pelo problema de evaporação da acetona e, por isso, não permitem aferir a efetiva atividade catalítica dos materiais testados. No entanto, é possível retirar algumas conclusões sobre tendências.

Por observação da Figura 28, verifica-se que os catalisadores homogêneos são os que originam menores taxas de conversão, sendo o ácido de Lewis (iodo) ligeiramente mais ativo que o de Brønsted (ácido sulfúrico). Esta menor atividade pode estar relacionada com as condições de ativação, tradicionalmente mais agressivas para catalisadores homogêneos e que no contexto desta reação não se revelam adequadas.

Relativamente aos resultados obtidos com a argila (H^+) K10, cujo objetivo passava por estudar efeito da razão entre o catalisador e o reagente, optou-se por usar os resultados a 30 minutos, visto serem, provavelmente, os menos afetados pelo problema da evaporação da acetona referido anteriormente. Verifica-se, que quanto maior a razão catalisador/glicerol, maior é o rendimento e maior é a concentração de solketal (61%, 57% e 42% ao fim de 30 minutos de reação, para razões de 10, 5 e 1%, respetivamente).

Os resultados obtidos para a argila SD tratada com HCl 1, 2 e 6 M (ao fim de 30 minutos de reação) parecem indicar que, por um lado, as atividades das duas primeiras são semelhantes e, por outro, a SD 6M é a mais ativa. Estas observações são consistentes com os dados de caracterização apresentados anteriormente (secção 5.1.2), em que as alterações estruturais resultantes do tratamento ácido são muito mais acentuadas para a SD 6M do que para as restantes. Os motivos para esta maior reatividade poderão estar relacionados com a sua maior área superficial e com a maior exposição dos protões dos centros reativos às moléculas de reagente.

Estes resultados oferecem uma estimativa do rendimento em solketal, dado que apesar das limitações do método nomeadamente na possível perda de acetona do meio reacional, verifica-se a elevada seletividade dos catalisadores heterogêneos para o produto pretendido.

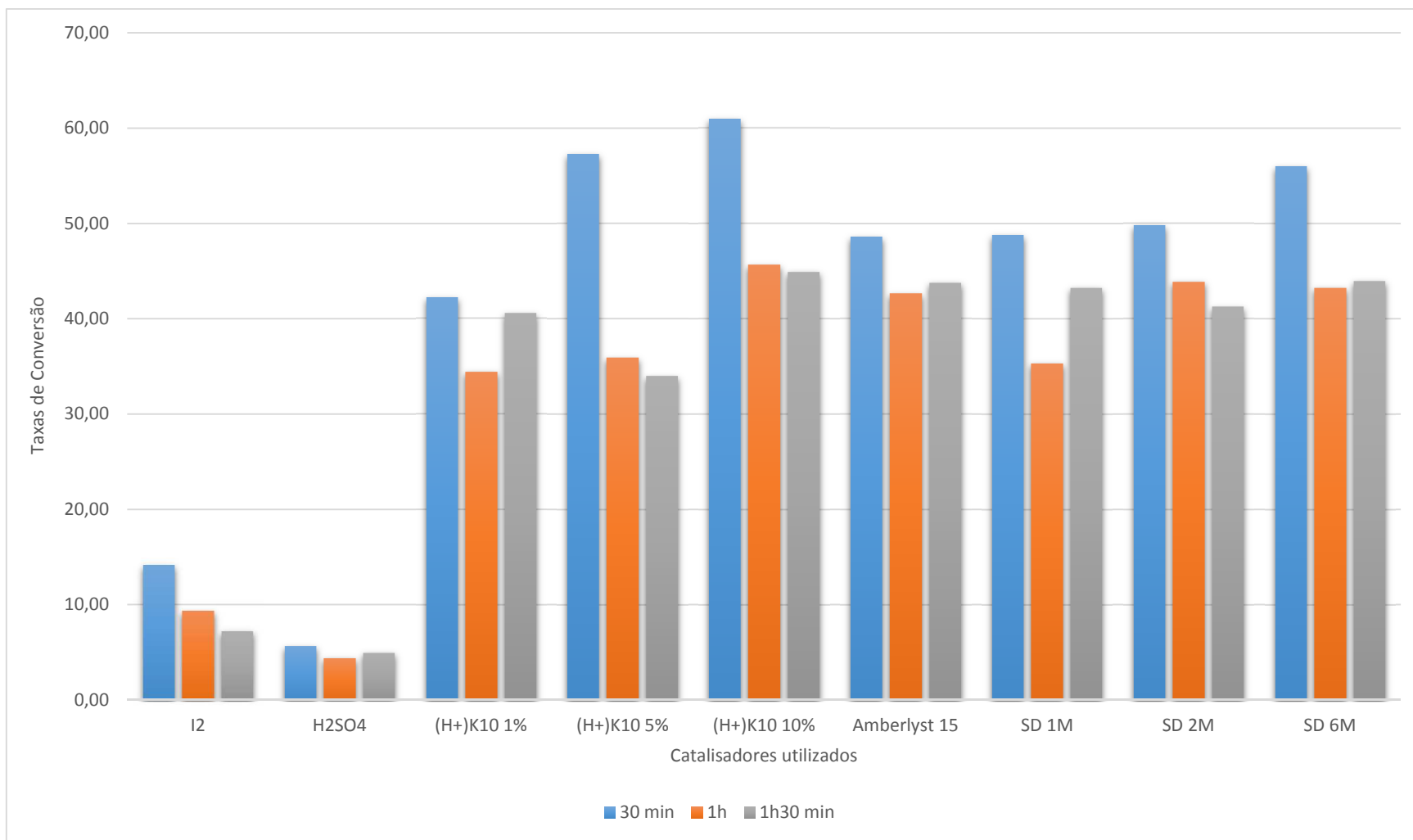


Figura 28: Taxas de conversão do glicerol em solketal, utilizando diferentes catalisadores e diferentes tempos de reação.

5.3.3 Produção de Monoglicéridos (monolaurina)

O padrão de monolaurina quando analisado no GC (Figura 29) apresenta 5 picos¹⁶ com diferentes tempos de retenção (4,035; 5,164; 36,616; 39,660; 40,650 minutos), sendo o pico com o tempo de retenção de 40,650 minutos o que apresenta maior área. Por conseguinte, todos os cálculos relativos à existência de monolaurina nas reações entre o glicerol e o laurato de metilo são efetuados, tendo por base o pico com este tempo de retenção, dado ser o pico maioritário do padrão.

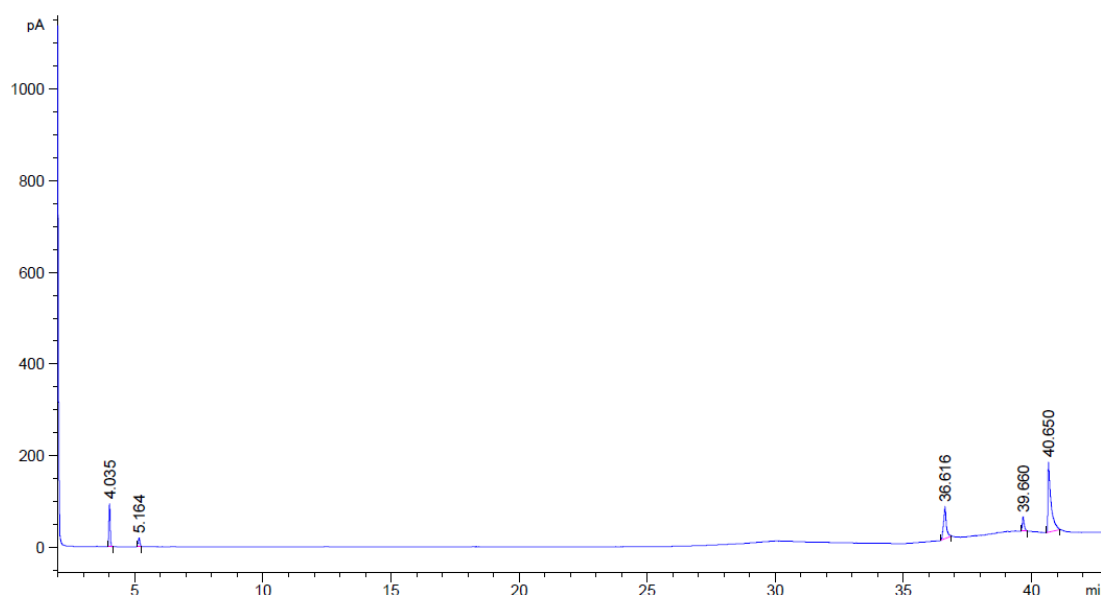


Figura 29: Cromatograma do padrão de monolaurina (concentração de monolaurina de 0,0182 mol/L).

Para ter a certeza que o pico aos 40,650 minutos corresponde realmente à monolaurina nas amostras, uma alíquota 40 μ l de uma solução de concentração 0,0182 mol/L deste padrão foi adicionado a uma amostra, com o intuito de avaliar se o pico aumentaria com a concentração adicionada. Assim sendo, um pico que originava uma concentração de 0,0018 mol/L no vial passa para uma concentração 0,0029 mol/L. Logo, os 40 μ l da solução de concentração 0,0182 mol/L provocam a adição de 0,0012. Comprova-se desta forma que o pico aos 40,350 minutos do padrão corresponde à monolaurina nas amostras e pode ser utilizado, de forma fiável, para as operações de quantificação.

¹⁶Foram testados vários solventes para verificar a possibilidade de existir apenas um pico, nomeadamente metanol, acetona, hexano e clorofórmio, no entanto, todos os solventes com o padrão de monolaurina apresentam 5 picos, sendo que foi utilizado a acetona como o solvente utilizado tanto na reação, como no padrão [44].

A contabilização da conversão do laurato de metilo foi efetuada com base na quantificação de monolaurina e não do desaparecimento de laurato de metilo, porque o pico de laurato de metilo, tal como acontecia com o glicerol na formação do solketal é de difícil quantificação. Paralelamente, devido à inexistência de padrões adequados e à indisponibilidade de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa, não foi possível identificar e quantificar eventuais outros produtos da reação (e.g. di e trilaurina, polímeros, etc.). Face ao exposto, a avaliação dos catalisadores em termos de seletividade e taxas de conversão não foi possível e baseou-se apenas nos rendimentos em monolaurina.

No quadro 12 e Figura 30, apresentam-se os resultados obtidos para a reação de produção de monolaurina. A concentração de monolaurina foi determinada recorrendo a um Padrão Interno (100 µl de decano de concentração 0,2 mol/L).

Quadro 12: Concentração de Monolaurina obtida na reação do glicerol e laurato de metilo com diferentes catalisadores.

Catalisador	C _{Monolaurina} (mmol/l)	Rendimento em Monolaurina (%)
Li-K10 (Solketal)	0,00	-
K10	0,00	-
Li-K10	126,32	10,0
Li-K10 350°C	55,35	4,6
Li-K10 450°C	201,83	16,9
Li-K10 550°C	205,99	17,3
Li-K10 650°C	97,43	8,2
SD	0,000	-
Li-SD	419,42	35,1
Li-SD 350°C	419,11	35,1
Li-SD 450°C	524,79	44,0
Li-SD 550°C	153,83	12,9
Li-SD 650°C	71,27	6,0

Como esperado, nos casos em que se utilizaram as argilas originais (a ácida K10 e a quase neutra NaSD) como catalisadores da reação, não ocorreu a produção de monolaurina.

A tentativa de produzir monolaurina a partir do solketal, utilizando um catalisador básico (Li-K10) também revelou-se infrutífera. No entanto, na reação do solketal para produzir a monolaurina reportado na literatura [66], é utilizado ácido láurico em vez do laurato de metilo e catalisador ácido em vez de básico. A argila K10 na sua forma natural, utilizada como catalisador desta reação não forma a monolaurina, muito provavelmente devido ao pH da argila que é de 4,3 (titulação potenciométrica – secção 5.2.3). Verifica-se então que a esterificação do glicerol não ocorre através de catalisadores ácidos.

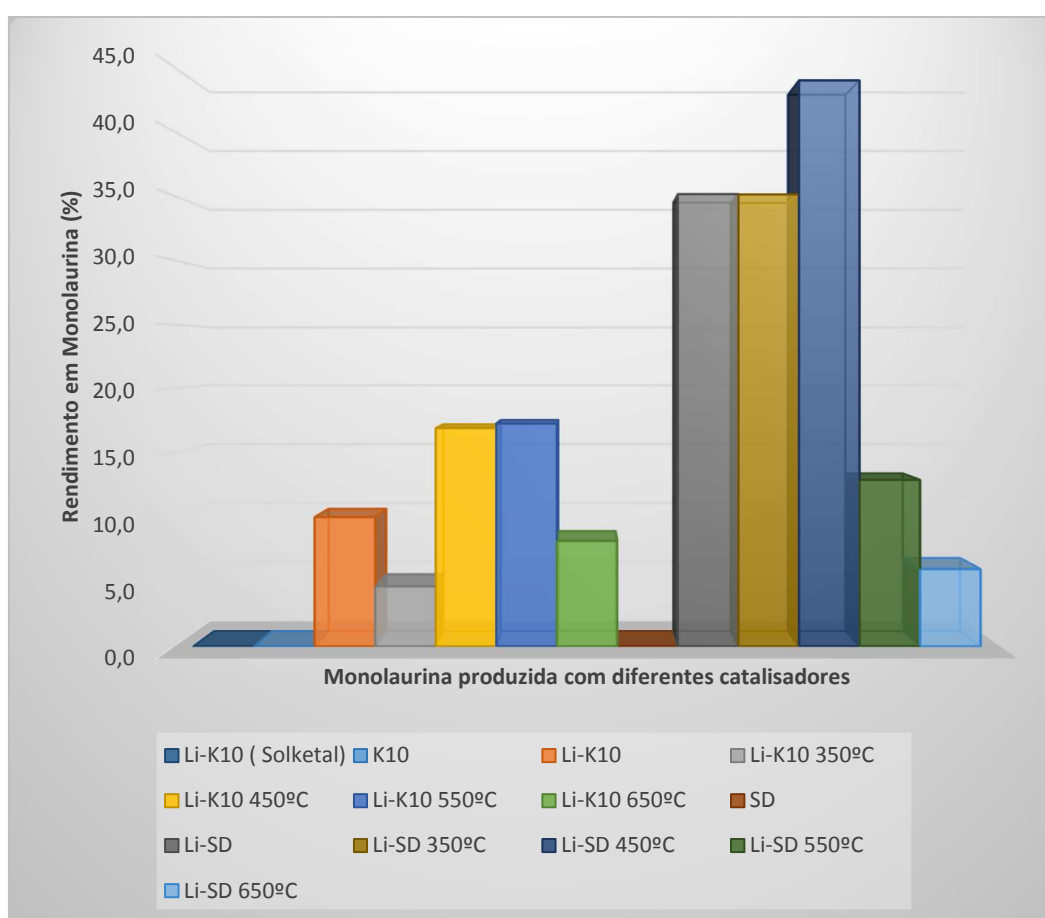


Figura 30: Gráfico representativo do rendimento em monolaurina com diferentes catalisadores.

Observou-se que, da reação do glicerol com o laurato de metilo, utilizando os restantes catalisadores ocorre a formação de monolaurina. Os materiais obtidos a partir da SD e intercalados com Li^+ (não calcinado e calcinados a 350 e 450 °C) são os que apresentam um maior rendimento em monolaurina (Quadro 12). O material calcinado a 450°C é o que

produz mais monolaurina (44 %), o que pode ser indicativo de uma elevada seletividade para o monoglicérido pretendido. Os resultados apresentam boa concordância com os ensaios de basicidade referidos anteriormente, visto que os materiais mais ativos foram, também os que apresentaram maiores valores de basicidade.

Recorde-se que os catalisadores baseados na K10 e calcinados a diferentes temperaturas já foram objeto de estudo [10], tendo já sido demonstrado nesta monografia a boa correlação entre os resultados da caracterização dos produtos obtidos neste trabalho com os publicados. Os resultados dos testes catalíticos obtidos nesse trabalho estão resumidamente apresentados no Quadro 13. Para efeitos comparativos, apenas pode-se utilizar os dados de rendimento em monolaurina e nesse comparativo, os resultados obtidos neste trabalho são claramente inferiores aos obtidos no trabalho referenciado (50% ou menos). As razões para este desfasamento não são claras¹⁷. Paralelamente ao trabalho publicado, os catalisadores com maior rentabilidade em monolaurina são os calcinados a 450 e 550°C. Curiosamente, o resultado obtido para o material calcinado a 350°C é anormalmente baixo, atendendo aos dados obtidos na avaliação da sua acidez e da análise dos espectros de infravermelho.

Quadro 13: Resultados dos testes catalíticos de conversão do laurato de metilo em monolaurina utilizando montmorilonites K10 intercaladas com LiOH [10]. Comparação dos resultados do rendimento em monolaurina com os do presente trabalho.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento monolaurina (%)	
			Abdullah et al. (2011) [10]	Presente trabalho
K10	5,3	85,6	4,5	0,0
Li-K10 350°C	35,6	87,6	31,2	4,6
Li-K10 450°C	60,1	56,5	34,0	16,9
Li-K10 550°C	45,6	80,2	36,6	17,3
Li-K10 650°C	23,5	89,3	21,0	8,2

¹⁷ Fizeram-se várias tentativas de contacto com o autor do artigo para esclarecer pormenores da execução experimental, mas não se obteve resposta do mesmo.

Conforme já foi referido, os catalisadores litiados derivados da SD são, para os materiais não calcinado e calcinados a 350°C e 450°C, os que produzem mais monolaurina (Quadro 12). Adicionalmente, e por comparação com os resultados obtidos por Abdullah [10], os rendimentos em monolaurina são semelhantes (Li-SD Tamb e Li-SD 350°C, ca. 35%) ou superiores (Li-SD 450°C, 44%) aos mais produtivos baseados na K10 (Quadro 13).

Os resultados obtidos para os catalisadores SD correlacionam-se razoavelmente bem com os dados de basicidade (indicadores de Hammett) e de espectroscopia de infravermelhos. No caso dos valores de basicidade, os baixos níveis de coloração dos indicadores (Li-SD 550°C) ou ausência de mudança de cor (Li-SD 650°C) acompanham as descidas abruptas de rendimento em monolaurina observadas (12,9 e 6,0, respetivamente).

Os resultados, numa primeira análise, revelaram-se surpreendentes quando comparados com os dados de caracterização já referidos. De facto, a aparente maior força básica dos materiais à base de K10 (indicadores de Hammett) poderiam indiciar uma maior atividade catalítica. No entanto, os dados obtidos através das titulações potenciométricas, apesar de apresentarem alguns problemas de consistência ao longo das séries, são claramente indicativos das diferenças de densidades de centros ativos da SD e K10, após litação¹⁸.

Os cromatogramas do monoglicéridos produzidos através dos catalisadores Li-K10 calcinada a 350°C e a 450°C apresentam um pico de área relativamente elevada (2048), com o tempo de retenção de 42,5 de razão de áreas de 1:2,17 (monolaurina: pico desconhecido), sendo que este pico poderá corresponder provavelmente à dilaurina ou à trilaurina, visto não fazer parte do padrão monolaurina. Desta forma, seria importante analisar a possibilidade de aplicar os sais de tetrametilamónio a estas duas reações. Não foi possível aplicar os sais de tetrametilamónio, devido à falta de padrões de GC da dilaurina e da trilaurina, para confirmar que este pico realmente pode ser um di- ou triglicérido. Só depois de confirmar realmente a presença destes compostos a aplicação dos sais de tetrametilamónio poderia ser útil na comparação dos rendimentos em monoglicéridos antes e após a aplicação destes sais.

¹⁸ As condições em que se obtêm os dados de acidez (titulações potenciométricas, indicadores de Hammett) não são as mesmas em que se desenvolve a atividade reacional e, por isso, a correlação dos dados nem sempre é linear.

Capítulo 6: Conclusão

Através dos resultados obtidos por difração de raios X confirmaram-se as propriedades expansivas e a afinidade para o glicerol das argilas K10 e SD (aumento dos espaçamentos basais (d_{001}) devido à adsorção de glicerol.

Os materiais de origem (K10 e NaSD) foram sujeitos a diversos tratamentos no sentido de adaptar as suas propriedades às das reações em estudo. O material obtido na Serra de Dentro foi sujeito a tratamentos ácidos, recorrendo a metodologias e obtendo materiais com propriedades descritas anteriormente. O objetivo foi aferir a atividade catalítica na reação de produção de solketal. Quer a K10, quer a SD foram tratadas com hidróxido de lítio e calcinadas a temperaturas diferentes para produzir catalisadores com propriedades básicas, ativos na reação de produção de monolaurina a partir de laurato de metilo e glicerina.

Os materiais obtidos por modificação básica das argilas K10 e SD deram origem a materiais com propriedades diferentes.

Os catalisadores baseados na K10 apresentaram propriedades semelhantes aos descritos por outros autores. De forma resumida:

- i) os difratogramas obtidos a diferentes temperaturas de calcinação são elucidativos sobre a perda das propriedades lamelares do material original e da interação dos cátions de lítio com os centros acídicos da argila;
- ii) os indicadores de Hammett confirmam o carácter básico dos materiais obtidos ($9,3 < H_0 < 15,0$) e, com base na intensidade das cores das soluções, os materiais calcinados a 350 e 450°C apresentam um maior número de centros básicos. Os dados de potenciometria confirmam o maior número de centros básicos do Li-K10 450°C.
- iii) nos espetros de infravermelho, verifica-se o aparecimento de bandas típicas de interações com centros de Brønsted e Lewis e, para temperaturas de calcinação mais elevadas, verifica-se o desaparecimento de bandas de hidratação, consistente com a perda de propriedades básicas.

Os materiais baseados na SD apresentam algumas propriedades que diferem substancialmente das obtidas para a K10. As evidências das interações entre o Li^+ e a argilas (DRX) ocorrem a temperaturas diferentes, o número de centros ativos decresce

continuamente com o aumento da temperatura de calcinação (indicadores de Hammett e titulação potenciométrica) e, apesar dos ensaios com indicadores de Hammett originarem colorações menos intensas para os catalisadores baseados na SD, os resultados obtidos com titulações potenciométricas revelaram uma maior densidade de centros básicos nestes materiais.

Na tentativa de produção de um acetal cíclico, solketal, recorreu-se a catalisadores homogêneos e heterogêneos com características ácidas. Nestas reações, parecem ocorrer fugas de acetona que provocam um desequilíbrio na reação de acetalização do solketal, visto ao longo do tempo haver um decréscimo do rendimento verificada na maioria dos catalisadores. Assim sendo, os rendimentos obtidos representam uma mera estimativa das taxas de conversão obtidas no decorrer da reação química.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que os catalisadores homogêneos originam um rendimento muito mais baixo dos que os catalisadores heterogêneos, atribuível à insuficiência das condições de ativação.

No estudo do efeito da razão entre o catalisador (H^+) K10 e o glicerol, verifica-se que ao fim de 30 minutos de reação, a conversão aumenta com o aumento da razão catalisador/reagente.

A Amberlyst®15 foi testada como catalisador modelo da reação de acetalização do glicerol, visto existirem dados publicados. Não foi possível reproduzir os dados da literatura, possivelmente devido aos problemas já referidos de evaporação da acetona. No entanto, uma das alíquotas retiradas numa fase inicial da reação (10 minutos) originou conversões semelhantes ao reportado na literatura (ca. 86%).

No que concerne às argilas SD (1, 2 e 6M) os resultados obtidos parecem indicar que, as atividades catalíticas das argilas SD 1M e 2M são muito semelhantes, sendo a argila SD 6M a que apresenta maior atividade catalítica, devido a um aumento da área superficial e uma maior exposição dos protões dos centros reativos às moléculas de reagente.

Os monoglicéridos produzidos através da reação do laurato de metilo com o glicerol, nomeadamente a monolaurina, foram analisados recorrendo a cromatografia gasosa com detetor FID e quantificados com base num padrão de monolaurina.

Na reação do laurato de metilo com Solketal utilizado em substituição do glicerol, esta reação quando catalisada pela argila Li-K10, provou não produzir qualquer quantidade de monolaurina. Para esta reação possivelmente será necessário, utilizar catalisadores heterogêneos ácidos, e o ácido laúrico em vez do laurato de metilo, ou testar outros catalisadores de argila básicos calcinados a 450°C, visto esta temperatura de calcinação originar um maior rendimento de monolaurina.

Na análise dos cromatogramas dos monoglicéridos produzidos com diferentes catalisadores heterogêneos, só foi detetado outro produto da reação que não o monoglicérido, no caso das reações catalisadas com Li-K10 calcinadas a 350 e a 450°C. A sua identificação não foi possível. A possibilidade de retenção na coluna de outros produtos reacionais (para todos os catalisadores) não é de excluir.

Finalmente, pode-se concluir que os materiais que foram produzidos a partir da argila SD calcinados a temperaturas até 450 °C, possuem uma maior capacidade de catalisar a reação de esterificação do glicerol do que os materiais provenientes da argila K10.

Da mesma forma, pode-se concluir que para a produção de monoglicéridos, as argilas K10 e SD, na sua forma natural, não promovem a formação de monoglicéridos, sendo então indispensável recorrer à modificação da argila K10 e SD com hidróxido de lítio.

6.1 Indicações para estudos futuros

Como estudos futuros sugere-se o seguinte:

- i. Tentar otimizar a reação de acetalização do glicerol para a produção do solketal.
- ii. Obter mais informação da reação dos monoglicéridos e identificar outros possíveis produtos da reação (quer seja no recurso a padrões ou no recurso a GC-MS).
- iii. Proceder à acelilação dos grupos OH do glicerol antes da cromatografia.
- iv. Aplicar os sais de tetrametilamónio para provocar uma maior seletividade de monoglicéridos no intuito de minimizar a produção de di- e triglicéridos.

- v. Na produção de monoglicéridos, utilizando o solketal em substituição do glicerol, recorrer a um ácido gordo e a um catalisador heterogéneo ácido.

Referências Bibliográficas

1. Padhi S., Panda AK, Singh RK. Value Added Derivatives Of Glycerol Obtained From Biodiesel Industry: A Review. *Int. J. Eng. Res. Technol.* 2013;2(8):1119–69.
2. Katryniok B, Kimura H, Skrzyńska E, Girardon J-S, Fongarland P, Capron M, et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chem.* 2011;13(8): 1960–1979.
3. Mota C, Silva C, Gonçalves V. *Quim. Nova* 2009;32(3):639–48.
4. Fernandes C. Argilas Modificadas como Catalisadores Ácidos Sólidos. 2007; p. 224. Tese de Doutorado-Universidade da Madeira, Madeira.
5. Wibowo T, Abdullah A, Zakaria R. Effect of Calcination Temperature and Tmaoh on Catalytic Activity of Basic Clay. *J. Appl. Sci.* 2011;11(21):3619–24.
6. Yang Y, Vali SR, Ju Y. A Process for Synthesizing High Purity Monoglyceride. *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, 2003;34(6):617–23.
7. Holtz R, Kovacs W. *An Introduction to Geotechnical Engineering*. Prentice Hall, editor. New Jersey, 1981. p. 77–100.
8. Grim R, Kulbicki G. Montmorillonite: High Temperature Reaction and classification. *Am. Mineral.* 1961;46:1329–69.
9. Guggenheim S, Martin RT. Definition of clay and clay mineral; joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays Clay Miner.* 1995;43(2):255–6.
10. Abdullah AZ, Wibowo TY, Zakaria R. Effect of tetramethyl ammonium hydroxide on the activity of LiOH-intercalated montmorillonite catalyst in the transesterification of methyl laurate with glycerol. *Chem. Eng. J.* 2011;167(1):328–34.

11. Mitchell J, Soga K. Fundamentals of Soil Behavior. In John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, editor. New Jersey, 1993. p. 52–80.
12. Deer W, Howie R, Zussman J. Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução. In Fundação Caloust Gulbenkien, editor. 3ª Edição, Lisboa. 2008 p.383-390.
13. Kaur N, Kishore D. Montmorillonite: An efficient , heterogeneous and green catalyst for organic synthesis. J. Chem. Pharm. Res. 2012;4(2):991–1015.
14. Dintzner MR, Wucka PR, Lyons TW. Microwave-Assisted Synthesis of a Natural Insecticide on Basic Montmorillonite K10 Clay. Green Chemistry in the Undergraduate Organic Laboratory. J. Chem. Educ. 2006;83(2):270–2.
15. Beavers W, Culp R. Basic Clay Catalyst for the production of glycol monoester. US Patent 20050113242 A1, 2004.
16. Antunes J, Galhano C, Martins N, Naudin J, Silva J, Almeida F, Rocha F, Gomes C. Geology and Technological properties of bentonite from Porto Santo Island (Madeira Archipelago, Portugal). 2nd Mediterranean Clay Meeting, Aveiro, 1998. p186-190.
17. Catrinescu C, Fernandes C, Castilho P, Breen C. Influence of exchange cations on the catalytic conversion of limonene over Serra de Dentro (SD) and SAz-1 clays. Appl. Catal. A-Gen. 2006;311:172–84.
18. Kunze G, Dixon J. Pretreatment for mineralogical analysis. In: A. Klute (ed.). Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods. 1986. p. 91–100.
19. Douglas L, Fie F. Degradation of clay minerals by H₂O₂ treatments to oxidize organic matter. Clays Clay Miner. 1971; 19(1):67–68.
20. Mehra OP, Jackson M. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner. 1986;7(1):317–327.

21. Stokes G. On the effect of the lateral friction of fluids on the motion of pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*. 1851;9:8–108.
22. Jackson M, Soil Chemical Analysis – Advanced Course. In: A. Klute (ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 1 – Physical and Mineralogical Methods*. 1979. p. 101–50.
23. Svedberg T, Nichols J. Determination of size and distribution of particle by centrifugal methods. *J. Am. Chem. Soc.* 1923;45(12):2910–7.
24. Pouilloux Y, Abro S, Vanhove C, Barrault J. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999;149(1-2):243–54.
25. Corma A, Hamid S, Iborra S, Velty A. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *J. Catal.* 2005;234(2):340–7.
26. Hattori H. Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.* 1995;95(3):537–58.
27. Garcia H, Garcia J, Fraile J, Mayoral J. Solketal: Green and catalytic synthesis and its classification as a solvent - 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane, an interesting green solvent produced through heterogeneous catalysis. *Suppl. to Chim. Oggi/Chemistry Today*. 2008;26(3):10-12.
28. Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.* 2008;10:13–30.
29. Beatriz A, Araújo Y, Lima D. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quim. Nova*. 2011;34:306–19.
30. Ferretti CA, Soldano A, Apesteguía CR, Di Cosimo JI. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid–base catalysts. *Chem. Eng. J.* 2010;161(3):346–54.

31. Rahmat N, Abdullah AZ, Mohamed AR. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2010;14(3):987–1000.
32. Christie W. Monoacylglycerols (Including 2-Arachinoylglycerol): Structure, Composition, Function and Analysis. <http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/mg/index.htm>. 2010, consultado a 26-08-2013.
33. Lauridsen J. Food emulsifiers: Surface Activity, Edibility, Manufacture, Composition, and Application. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1976;53(6):400–7.
34. Mao L, O’Kennedy BT, Roos YH, Hannon JA, Miao S. Effect of monoglyceride self-assembled structure on emulsion properties and subsequent flavor release. *Food Res. Int.* 2012;48(1):233–40.
35. Buňková L, Buňka F, Janiš R, Krejčí J, Doležálková I, Pospíšil Z, et al. Comparison of antibacterial effect of seven 1-monoglycerides on food-borne pathogens or spoilage bacteria. *Acta Vet. Brno.* 2011;80(1):29–39.
36. Thormar H, Hilmarsson H. The role of microbicidal lipids in host defense against pathogens and their potential as therapeutic agents. *Chem. Phys. Lipids.* 2007;150(1):1–11.
37. Dufour M, Manson J, Bremer P, Dufour J, Cook G, Simmonds R. Characterization of Monolaurin Resistance in *Enterococcus faecalis*. *Appl Environ. Microbiol.* 2007;73(17):5507–15.
38. Tokarsky O, Marshall D. Mechanism of Synergistic Inhibition of *Listeria monocytogenes* Growth by Lactic Acid, Monolaurin, and Nisin. *Appl. Environ. Microbiol.* 2008;74(23):7126–9.
39. Branen JK, Davidson P. Enhancement of nisin, lysozyme, and monolaurin antimicrobial activities by ethylenediaminetetraacetic acid and lactoferrin. *Int. J. Food Microbiol.* 2004;9(1):63–74.
40. Sonntag N. Glycerolysis of fats and methyl esters — Status, review and critique. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1982;59(10):795A – 802A.

41. Fregolente LV, Fregolente PBL, Chicuta AM, Batistella CB, Maciel Filho R, Wolf-Maciel MR. Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2007;85(11):1524–8.
42. Silva C, Goncalves V, Mota C. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. *Green Chem.* 2009;11(1):38–41.
43. Hashemizadeh I, Abdullah A. Influence of Process Conditions on Glycerol Esterification Catalyzed by Tetra-N-Butylammonium-Modified Montmorillonite Catalyst. *Online J. Sci. Technol.* 2012;2(4):47–51.
44. Aggaputri LS. Production and separation of monoglycerides of coconut oil through thermal process. <http://www.sgu.ac.id/library/garuda/swf/PE/2009/Wandia.swf>. 2009. p. 1–190, consultado a 15-08-2014.
45. Blaszyk M. Interaction of monolaurin, eugenol and sodium citrate on growth of common meat spoilage and pathogenic organisms. *Int. J. Food Microbiol.* 1998;39(3):175–83.
46. Kabara J. Health Oils From the Tree of Life (Nutricional and Health aspects of coconut oil). Univ. Gov. Agencies. 1978. p.1–10.
47. Trotter T-N, Marshall DL. Influence of pH and NaCl on monolaurin inactivation of *Streptococcus iniae*. *Food Microbiol.* 2003;20(2):187–92.
48. Preuss HG, Echard B, Dadgar A, Talpur N, Manohar V, Enig M, et al. Effects of Essential Oils and Monolaurin on *Staphylococcus aureus*: In Vitro and In Vivo Studies. *Toxicol. Mech. Methods.* 2005;15(4):279–85.
49. Hierholzer J, Kabara J. In vitro effects of Monolaurin compounds on enveloped RNA end DNS Viruses. *J. Food Saf.* 1982;4(1):1–12.
50. Pereira C, Silva M, Langone M. Enzymatic synthesis of monolaurin. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2004;113(1-3):433–45.
51. Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Poirier M-A, Xu CC. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel.* 2014 Jan;117:470–7.
52. Vicente G, Melero J, Morales G, Paniagua M, Martin E. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. *Green Chem.* 2010;12:899–907.
53. Kijenski J, Zielinski B, Zadrozny R, Malinowski S. A new Method for Poisoning Surface Active Sites: Adsorption of Hammett Indicators. *J. Res. Inst. Catal.* 1979;27(3):145–56.
54. Ammann L. Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals. Dissertação de “Dr. rer. nat.”, Christian-Albrechts-Universität. Kiel, 2003. p. 1–119.

55. Duc M, Thomas F, Gaboriaud F. Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface: a batch titration study of Na-montmorillonites. *J. Colloid Interface Sci.* 2006;300(2):616–25.
56. Duc M, Gaboriaud F, Thomas F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 2. Evidence from continuous potentiometric titrations. *J. Colloid Interface Sci.* 2005;289(1):148–56.
57. Kriaa A, Hamdi N, Srasra E. Surface properties and modeling potentiometric titration of aqueous illite suspensions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008;44(3):217–29.
58. George WO, McIntyre PS. Infrared spectroscopy. In: John Wiley & Sons, editores. 1991. p. 537.
59. Skoog D., West D., Holler FJ, Stanley RC. Fundamentos da Química Analítica. Tradução da 8ª edição norte americana. São Paulo, Ed.Thomson, 2007.
60. Fernandes C, Catrinescu C, Castilho P, Russo PA, Carrott MR, Breen C. Catalytic conversion of limonene over acid activated Serra de Dentro (SD) bentonite. *Appl. Catal. A-Gen.* 2007;318:108–20.
61. Wei Z, Michael Moldowan J, Dahl J, Goldstein TP, Jarvie DM. The catalytic effects of minerals on the formation of diamondoids from kerogen macromolecules. *Org. Geochem.* 2006;37(11):1421–36.
62. Ayoub M, Abdullah AZ. LiOH-modified montmorillonite K-10 as catalyst for selective glycerol etherification to diglycerol. *Catal. Commun.* 2013;34:22–5.
63. Lim B, Hamid S. Biodiesel from Adsorbed Waste Oil on Spent Bleaching Clay using CaO as a Heterogeneous Catalyst. *Eur. J. Sci. Res.* 2009;33(2):347.
64. Kinter E, Diamond S. Gravimetric Determination of Monolayer Glycerol Complexes of Clay Minerals. *Clays Clay Miner.* 1956;5:318–33.
65. Chen LY. Glycerol modulates water permeation through Escherichia coli aquaglyceroporin GlpF. *Biochim. Biophys. Acta.* 2013;1828(8):1786–93.
66. Barbosa SL, Lopes A, Lopes NP, Hurtado GR, Klein SI, Rampin MA, et al. Síntese de um α -monoglicerídeo a partir do glicerol, subproduto da transesterificação de óleos vegetais empregando catalisador heterogêneo. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Soc. Bras. Química 2003; p.1
67. Kaufhold S, Dohrmann R, Ufer K, Meyer F. Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. *Appl. Clay Sci.* 2002;22(3):145–151.
68. Gomes C, Silva J. Minerals and clay minerals in medical geology. *Appl. Clay Sci.* 2007;36(1-3):4–21.

69. Sousa A. Híbridos de gel polimérico em sílica mesoporosa estruturalmente ordenada para liberação controlada de fármacos Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. <http://hdl.handle.net/1843/BUBD-8E5MCA>, consultado a 15-05-2014.