

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

248

P

P

E

Q



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PROCESSO DE CETALIZAÇÃO DA GLICERINA  
PARA OBTENÇÃO DO SOLKETAL (2,2-DIMETIL-1,3-  
DIOXOLANO-4-IL)METANOL**

***Karina Guimarães Primo de  
Carvalho***

***Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu  
Prof. Dr. Sebastião José de Melo***

**Recife/PE**

**Abril/2016**

**KARINA GUIMARÃES PRIMO DE CARVALHO**

**PROCESSO DE CETALIZAÇÃO DA GLICERINA PARA OBTENÇÃO  
DO SOLKETAL (2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-IL)METANOL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores:

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Prof. Dr. Sebastião José de Melo

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Valdicêa Alves, CRB-4 / 1260

V331p Carvalho, Karina Guimarães Primo de.  
Processo de cetalização da glicerina para obtenção do solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il) metanol/ Karina Guimarães Primo de Carvalho.  
- Recife: O Autor, 2016.  
71folhas, il., abr., sigl., simb., e tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.  
Coorientador: Prof. Dr. Sebastião José de Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação Engenharia Química, 2016.  
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Glicerina. 4. Solketal. 5 Síntese.  
6. Cinética. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de. (Orientador). Melo,  
Sebastião José de (Coorientador) II. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-269

**KARINA GUIMARÃES PRIMO DE CARVALHO**

**PROCESSO DE CETALIZAÇÃO DA GLICERINA PARA OBTENÇÃO DO  
SOLKETAL (2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-IL) METANOL**

**Linha de Pesquisa:** Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado ou Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 05 de Abril de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu/DEQ-UFPE  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Sebastião José de Melo/Antibióticos-UFPE  
(Co-Orientador)

---

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler/DEQ-UFPE  
(Examinador Externo)

---

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE  
(Examinador Interno)

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE  
(Examinador Interno)

*A George, com amor, por seu  
companheirismo, amor e incansável apoio  
durante a realização deste trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Sebastião José de Melo e ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu pelo apoio e valiosos ensinamentos como orientadores e por tornarem possível a realização deste trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Ricardo Oliveira da Silva pela sua ajuda nas análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Ao coordenador da Pós-graduação em Engenharia Química (PPEQ), Prof<sup>o</sup>. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Ao colega Pérsio Alexandre pela amizade e pela realização, repetição e resultado das análises de GC-MS.

A Prof<sup>a</sup>. Janaína Versiani dos Anjos por sua valiosa ajuda acadêmica e seus conselhos desde o tempo de iniciação científica.

Aos meus pais, irmão e meu marido pelo amor, apoio e compreensão na fase de realização deste trabalho assim como ao longo destes anos de estudo.

Expresso também meu agradecimento a todos os Professores e funcionários e colegas do Departamento de Engenharia Química e do Departamento de Antibióticos que ajudaram no desenvolvimento da minha formação acadêmica.

*“Noventa por cento do sucesso se baseia simplesmente em insistir”*

*Woody Allen*

## RESUMO

A crescente necessidade de combustíveis renováveis tem exigido iniciativas voltadas à produção de combustíveis desta natureza. Neste contexto, inserem-se as atividades industriais de criação de unidades de fabricação do produto biodiesel, obtido via transesterificação de óleos vegetais, método no qual um triglicérido reage com um álcool, em presença de ácido ou base forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Atualmente, o setor de biodiesel vem buscando um mercado para absorver a glicerina produzida no processo industrial. Nesta direção, torna-se necessário o desenvolvimento de pesquisas e processos de conversão da glicerina em novos compostos com valor agregado e aplicações interessantes, contribuindo com a viabilização comercial do biodiesel. Dentro desta realidade, focando-se sobre o principal subproduto da produção do biodiesel, tem-se a síntese do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il) metanol ou Solketal, procedente da reação de cetalização da glicerina com acetona, catalisada por um ácido. O Solketal é um composto oxigenado, com sua principal aplicação voltada para o seu uso como aditivo de combustíveis. O alvo deste trabalho foi o acompanhamento da síntese do Solketal mediante: (I) Análise do meio reacional por cromatografia gasosa, tendo o produto (solketal) e a glicerina que não reagiu aparecido no cromatograma nos tempos de retenção de aproximadamente 4,3 minutos e de 4,6 minutos, respectivamente; (II) Identificação do produto via espectrometria de massa, sendo os picos de relação massa/carga ( $m/z$ ) 43 (pico base), 59, 101 e 117 os principais fragmentos observados, e sua estrutura comprovada via espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ; (III) Estudos estatísticos com relação aos fatores que influenciam a reação, obtendo-se resultados satisfatórios em relação à quantidade e tipo de catalisador, temperatura e do dispensável uso excessivo de reagentes no sistema operacional; (IV) A cinética do processo de cetalização na presença do ácido p-toluenossulfônico foi determinada segundo a evolução da conversão do glicerol e a produção do Solketal, sendo alcançada uma conversão de cerca de 90%, admitida como de equilíbrio, considerando sua constância a partir de aproximadamente 15 minutos, não se fazendo necessário o uso de tempos mais longos de operação; (V) Evidências experimentais permitiram a elaboração de um esquema reacional baseado em um mecanismo proposto para o processo, proporcionando a descrição de sua cinética. Um modelo matemático foi formulado através de balanço de massa aplicado às operações em batelada, o qual foi ajustado aos dados das evoluções de concentração do glicerol e do Solketal. Tais resultados trazem, assim, a possibilidade da orientação da investigação científica no sentido da obtenção de novos produtos derivados da glicerina com aplicação em potencial.

Palavras-Chave: Biodiesel; Glicerina; Solketal; Síntese; Cinética.

## ABSTRACT

The growing need for renewable fuels has required initiatives to produce fuels of this nature. In this context, fall within the industrial activities to create biodiesel product manufacturing units obtained via the transesterification of vegetable oils, in which method a triglyceride is reacted with an alcohol in the presence of acid or strong base to produce a mixture of esters fatty acids and glycerol. Currently, the biodiesel industry has been searching for a market to absorb the glycerine produced in the industrial process. In this direction, it is necessary to develop research and glycerin conversion processes for new compounds with added value and interesting applications, contributing to the commercial viability of biodiesel. Within this fact, focusing on the main byproduct of biodiesel production, it is the synthesis of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methanol or Solketal, coming from the ketalization reaction of glycerin with acetone, catalyzed by an acid. The Solketal is an oxygenated compound, its main application directed to its use as a fuel additive. The aim of this study was the monitoring of the synthesis by Solketal: (I) From the reaction medium analysis by gas chromatography, the product (solketal) and glycerin unreacted appeared in the chromatogram in approximately 4.3 minute retention times and 4.6 minutes, respectively; (II) Identification of the product via mass spectrometry, and the mass ratio of peaks /charge ( $m/z$ ) 43 (base peak), 59, 101 and 117 the main observed fragments, and its structure confirmed via NMR spectra  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ; (III) Statistical studies regarding the factors that influence the reaction, obtaining satisfactory results in relation to the amount and type of catalyst, temperature and unnecessary excessive use of reagents in the operating system; (IV) The kinetics of ketalization process in the presence of p-toluenesulfonic acid was determined according to the progress of conversion of the glycerol and the production of Solketal, a conversion is achieved in about 90% admitted as a balance considering its constancy in from about 15 minutes being unnecessary to use longer times of operation; (V) Experimental evidence allowed the preparation of a reaction scheme based on a proposed mechanism for the process, providing the description of its kinetics. A mathematical model was formulated through mass balance applied to operations in batch, which was fitted to the data of the concentration changes of glycerol and Solketal. These results bring thus the possibility of orientation of scientific research in order to obtain new products derived from glycerin with potential application.

Keywords: Biodiesel; Glycerin; Solketal; Synthesis; Kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais. R1, R2 e R3 são cadeias de 7 a 19 átomos de carbono e R4 corresponde ao metanol ou etanol. ..17	
<b>Figura 2</b> Molécula de glicerol.....18	
<b>Figura 3</b> Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno. ....19	
<b>Figura 4</b> Principais setores industriais de utilização da glicerina. ....20	
<b>Figura 5</b> Representação esquemática do glicerol convertido em produtos químicos de valor agregado representado por setas (química verde) e os produtos químicos produzidos a partir de propeno, representados por setas tracejadas (fonte petroquímica) (PAGLIARO <i>et al.</i> , 2007).....21	
<b>Figura 6</b> Acetais e cetais cíclicos do glicerol com aldeídos ou cetonas, com 6 e 5 membros, respectivamente. ....23	
<b>Figura 7</b> Reação de formação do Solketal. ....25	
<b>Figura 8</b> Proposta de mecanismo para reação de formação do Solketal. ....25	
<b>Figura 9</b> Esquema operacional do processo com a utilização do Dean Stark. ....28	
<b>Figura 10</b> Forno de destilação Büchi® Glass Oven B-580. ....29	
<b>Figura 11</b> Esquema reacional sem a utilização de solvente. ....30	
<b>Figura 12</b> Cromatograma do meio de reação do processo de cetalização do glicerol com a acetona. ....36	
<b>Figura 13</b> Espectro de massa do produto da reação de cetalização do glicerol com a acetona.....36	
<b>Figura 14</b> Fragmentação do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal). ....37	

<b>Figura 15</b> (A) Estrutura 3D do Solketal com os hidrogênios especificados, (B) Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do Solketal, (C) Área expandida do espectro de 3,4 a 4,2 ppm. ....	38
<b>Figura 16</b> Área expandida do espectro de RMN de <sup>1</sup> H do Solketal de 0,9 a 2,2 ppm...	39
<b>Figura 17</b> Espectros de RMN de <sup>13</sup> C do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal). .....	40
<b>Figura 18</b> Diagrama de Pareto para estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre a Conversão (%) do glicerol em Sokeltal. ....	42
<b>Figura 19</b> Regressão da probabilidade normal dos resíduos. ....	44
<b>Figura 20</b> Cinética de cetalização do glicerol com o catalisador ácido p-toluenossulfônico. Condições: glicerina/acetona 1:4; 5 mol% catalisador; 55°C. ....	45
<b>Figura 21</b> Evolução da conversão da glicerina com o tempo de reação para diferentes razões molares glicerina/acetona. Condições: glicerina/acetona 1:2, 1:4 e 1:6; 5 mol% catalisador; 55°C. ....	46
<b>Figura 22</b> Evolução da conversão da glicerina com o tempo de reação para diferentes temperaturas. Condições: glicerina/acetona 1:4; 5 mol% catalisador; 40°C, 55°C e 70°C. .....	47
<b>Figura 23</b> Evolução da conversão da glicerina com o tempo de reação para diferentes cargas do catalisador. Condições: glicerina/acetona 1:4; 2,5mol%, 3,75mol% e 5mol% catalisador; 55°C. ....	48
<b>Figura 24</b> Esquema do mecanismo da cetalização do glicerol com acetona.....	49
<b>Figura 25</b> Evoluções das concentrações do glicerol e do SOLKETAL. ....	51

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 Solventes e reagentes utilizados no trabalho. ....	27
Tabela 2 Parâmetros de análise no GC-MS.....	31
Tabela 3 Variáveis (fatores) de estudo e níveis investigados.....	33
Tabela 4 Representação de um Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	34
Tabela 5 Matriz das variáveis independentes codificadas e variável de resposta para os ensaios da síntese do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal). ....	41
Tabela 6 Estimativa dos efeitos para a Conversão (%). ....	41
Tabela 7 Análise de variância (ANOVA) para os efeitos estimados. ....	42
Tabela 8 Resultados da análise de regressão - ANOVA. ....	43
Tabela 9. Constantes de velocidade do processo de cetalização do glicerol. Condições: glicerina/acetona 1:4; 2,5mol%; 40°C.....	51

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 O BIODIESEL.....	15
2.2 GLICEROL.....	18
2.2.1 Problemática da Glicerina.....	20
2.3 ACETAIS E CETAIS DO GLICEROL.....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 MATERIAIS.....	27
3.2 SÍNTESES DO 2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-METANOL (SOLKETAL) .	27
3.2.1 Produção do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol utilizando um Catalisador Homogêneo na presença de solvente.....	28
3.2.2 Produção do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol utilizando Catalisador Homogêneo sem a presença de solvente.....	29
3.2.3 Produção do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol utilizando Catalisador Heterogêneo com e sem a presença de solvente.....	30
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS REACIONAIS.....	31
3.3.1 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS).....	31
3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H (RMN de <sup>1</sup> H).....	32
3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MEIO REACIONAL DE PRODUÇÃO DO 2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-METANOL (SOLKETAL).....	35
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO 2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-METANOL (SOLKETAL).....	36
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.....	40
4.4 CINÉTICA DA PRODUÇÃO DO 2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-METANOL (SOLKETAL).....	45
4.4.1 Efeito da composição da alimentação.....	46
4.4.2 Efeito da temperatura de operação.....	47
4.4.3 Efeito da carga de catalisador.....	48

4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL .....	49
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	52
6.1 CONCLUSÕES .....	52
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
7 REFERÊNCIAS .....	56
APÊNDICE .....	65

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a constante preocupação com o aumento da demanda por fontes de energia, as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento global e o encaminhamento do uso das reservas de petróleo, tudo isso aliado a um intenso desenvolvimento socioeconômico, faz com que o mundo busque um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável.

As diversas questões ambientais não se limitam apenas à preservação do planeta. Estudos apontam para a necessidade de adoção imediata de medidas de reparação ou de reversão dos danos já causados ao meio-ambiente, sob pena de se reduzir as condições de existência de vida em nosso planeta em poucas décadas.

Inicialmente com o Protocolo de Kyoto (COP-3 - Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática), em 1997, foram estabelecidas metas de redução para gases de efeito estufa para os países desenvolvidos. O Brasil, apesar de não estar entre os países que compuseram o acordo, buscou repensar políticas que permitissem colaborar com os objetivos mundiais.

Em dezembro de 2015, com o Acordo de Paris, documento ratificado pelas 195 partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) e pela União Europeia, durante a 21ª Conferência das Partes (COP21), foi adotado um novo acordo global buscando combater os efeitos das mudanças climáticas, bem como reduzir as emissões de gases de efeito estufa. (ONU, 2015)

A redução absoluta das emissões é exigida apenas das economias desenvolvidas, mas será perseguida voluntariamente pelo governo brasileiro em todos os setores da economia como pecuária, agricultura e indústria (BRASIL, 2016).

Entre as medidas adotadas, o Brasil comprometeu-se pelo aperfeiçoamento da matriz energética com a fixação de prazos para maior uso de energia de fontes renováveis. Nessa busca, o objetivo é ampliar de 28% para 33% o uso de energia de fontes renováveis (eólica, solar, biomassa e biocombustíveis) em sua matriz de energia até 2030, além do uso da energia hídrica (BRASIL, 2016).

Além das questões globais, os biocombustíveis apresentam vantagens relativas ao meio ambiente local. Por não possuírem enxofre em sua composição, sua queima não provoca emissão de óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ), poluentes danosos à qualidade do ar e responsáveis pelas chuvas ácidas.

Acompanhando o movimento mundial e apoiado em suas experiências anteriores, o Brasil dirigiu sua atenção, no final do século passado, para os projetos destinados ao desenvolvimento da produção do biodiesel, que é um biocombustível substituto para o óleo diesel de petróleo. Este biocombustível é produzido a partir de fontes renováveis tais como óleos vegetais, gorduras animais e ainda óleos residuais de fritura (TORRES *et al.*, 2006). Trata-se de um combustível biodegradável e que apresenta níveis reduzidos de emissão de gases tóxicos por sua combustão, sendo desta forma ambientalmente aceitável (MA *et al.*, 1999).

Do ponto de vista econômico, entretanto, os biodieseis têm preços de mercado relativamente superiores ao diesel comercial (ANP, 2015). Todavia, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a sua produção pode ser obtida a um custo competitivo em relação ao preço comercial do óleo diesel, ou seja, aquele verificado nas bombas dos postos de abastecimento.

Segundo a America's Advanced Biofuel (2012) dos Estados Unidos, o biodiesel apresenta-se como o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2015, de 3,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada autorizada, no mesmo ano, para cerca de 7,3 milhões de metros cúbicos. Desde o início do uso obrigatório de biodiesel (2008), a capacidade instalada de produção cresceu 103% (ANP, 2016).

A glicerina, por sua vez, é o principal subproduto da produção do biodiesel, sendo gerados  $10\text{m}^3$  de glicerina a cada  $90\text{m}^3$  da fabricação do biocombustível. Em 2014, as usinas de biodiesel geraram cerca de 311,8 mil  $\text{m}^3$  de glicerina como subproduto na

produção de biodiesel (B100), 7,4% a mais que em 2013 (ANP, 2015). Portanto, existe hoje um estoque crescente de glicerina e constata-se a necessidade de organizar esse mercado, encontrando, inclusive, alternativas para sua utilização além da indústria farmacêutica (HU *et al.*, 2011).

De um modo geral, várias rotas químicas podem ser identificadas na linha de valorização química do glicerol, as quais merecem destaque no contexto atual de coprodução do biodiesel. Assim, processamentos de hidrogenólise (CHAMINAND *et al.*, 2004; MIYAZAWA *et al.*, 2006), acetalização (MATSUMOTO *et al.*, 1996; KRIEF *et al.*, 1998; SAHAI *et al.*, 1997), purificação (SENA, 2008), oxidação (LIMA *et al.*, 2015; NETO, 2012; BAUER; HEKMAT, 2006; BIANCHI *et al.*, 2005; LUNA; SCHUCHARDT, 2001), eterificação (KARINEN; KRAUSE, 2006; KLEPACOVA; MRAVEC; BAJUS, 2005; KOSHCHII, 2002), desidratação (WATANABE *et al.*, 2007; CHAI *et al.*, 2007; CHAI *et al.*, 2008), e a conversão da glicerina por via biotecnológica (AMARAL *et al.*, 2009; TAVARES *et al.*, 2015; NOGUEIRA; RIBEIRO; BURKERT, 2015) se apresentam como viáveis, produzindo compostos de uso intermediário ou final, e de interesse industrial.

Dentre estes compostos, destacam-se os acetais e cetais derivados do glicerol, por possuírem aplicações diversas, como o seu uso enquanto aditivo para combustíveis (DELFORT *et al.*, 2003; DUBOIS, 2008)), surfactantes (PIASECKI *et al.*, 1997), flavorizantes (CLIMENT *et al.*, 2002) e solventes para uso em medicina (SARI *et al.*, 2004). Pode-se destacar também o seu uso como intermediário da reação de síntese do 6-hidroxi-metil-1,4-dioxan-2-ona, um monômero percussor do poli(1,4-dioxan-2-ona), polímero biodegradável largamente utilizado na fabricação de monofilamentos para material cirúrgico de sutura (YU *et al.*, 2005).

No presente trabalho, constituindo esta Dissertação de Mestrado, no âmbito de inúmeras pesquisas e trabalhos realizados sobre as alternativas para a utilização da glicerina oriunda da fabricação do biodiesel, abordou-se a possibilidade de sua transformação em compostos oxigenados empregados como aditivos para combustíveis. Procedeu-se, de forma experimental, a análise da síntese, da caracterização e do desenvolvimento do processo de cetalização da glicerina com acetona com vistas à produção do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol, também conhecido como Solketal.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O BIODIESEL

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância (SHUCHRDT; SERCHELI; VARGAS, 1999).

As crescentes emissões de dióxido de carbono provenientes da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Se nada for feito para conter o aquecimento da atmosfera, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irá afetar toda a vida na Terra. Uma das alternativas mais prementes para minimizar este problema são os bicomcombustíveis. Por terem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera e por isso são considerados renováveis, já que o CO<sub>2</sub> emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois no balanço total diminuem as emissões de CO<sub>2</sub>. O Brasil é um dos pioneiros no uso deste tipo de combustível já utilizando o álcool etílico, oriundo da fermentação da cana, desde a década de 1970.

Além das questões globais, os biocombustíveis apresentam vantagens relativas ao meio ambiente local. Por não possuírem enxofre em sua composição, sua queima não provoca emissão de óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>), poluentes danosos à qualidade do ar e responsáveis pela chamada chuvas ácidas (MOTA *et al.*, 2009).

Biodiesel é o nome de um biocombustível derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Diferentes espécies de oleaginosas existentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, como a mamona, o dendê, a canola, o girassol, o algodão, o amendoim e a soja. Gorduras animais, como o sebo bovino e a gordura suína também podem ser utilizadas na fabricação do biodiesel.

Essa mistura de óleo vegetal e álcool anidro é capaz de reduzir a presença de gases poluentes no meio ambiente, gerar renda e trazer desenvolvimento econômico, tornando

o cenário do biodiesel no Brasil cada vez mais competitivo diante da inevitável escassez futura de combustíveis fósseis, bem como das ações sistemáticas voltadas ao combate do aquecimento global.

Acompanhando o movimento mundial, o Brasil dirigiu sua atenção no final da década de 1990 aos projetos destinados à pesquisa do biodiesel. No entanto, foi a partir do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em dezembro de 2004, pelo Governo Federal, que o biodiesel avançou significativamente, tornando-se um valioso instrumento de geração de riqueza e inclusão social (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, 2012).

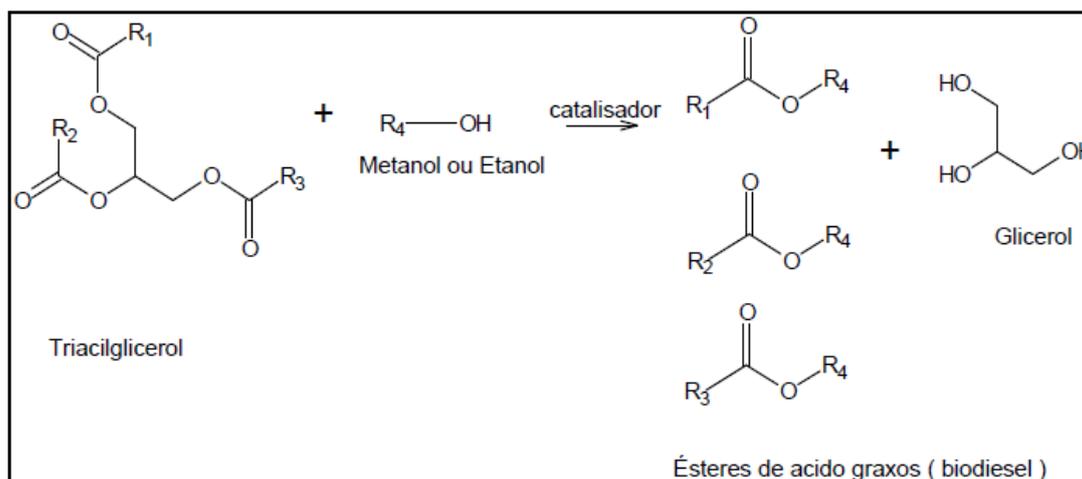
Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), desde novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética, que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2015).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2015, de 3,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada autorizada, no mesmo ano, para cerca de 7,3 milhões de metros cúbicos. Desde o início do uso obrigatório de biodiesel (2008), a capacidade instalada de produção cresceu 103% (ANP, 2015).

Atualmente existem 52 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.310,11 m<sup>3</sup>/dia. Há ainda 2 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 1 planta de biodiesel autorizada para aumento da capacidade de produção. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 2.005 m<sup>3</sup>/dia, que representa um acréscimo de 9,87% na capacidade atual. (ANP, 2016).

A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica.

Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado da glicerina. Sob a ação de um catalisador básico e na presença de metanol ou etanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol ou glicerina (Figura 1).



**Figura 1** Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são cadeias de ácidos graxos de 7 a 19 átomos de carbono e R<sub>4</sub> corresponde ao grupo metílico ou ao grupo etílico.

Fonte: MOTA *et al.*, 2009.

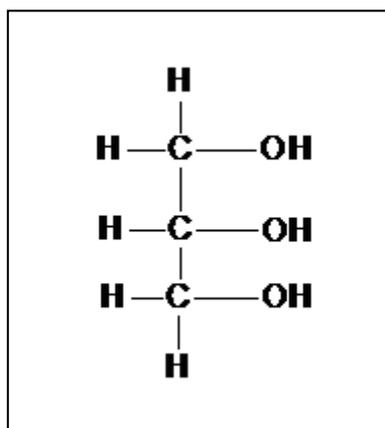
Com equipamentos específicos (decantadores ou centrifugas) a glicerina é separada do biodiesel. Neste ponto tem-se biodiesel e glicerina ainda com a presença de álcool. Por meio de evaporadores, condensadores, sistemas de lavagem e secagem o biodiesel será purificado. A glicerina já sem álcool poderá ser vendida bruta ou passar por uma purificação específica e ser utilizada na indústria.

A glicerina derivada da produção do biodiesel possui baixo valor agregado, pois contém resíduos de metanol, hidróxido de sódio, ácidos graxos livres, sais de ácido graxo, ésteres, compostos de enxofre, proteínas e minerais (THOMPSON *et al.*, 2006). A possibilidade de purificação depende da disponibilidade de métodos viáveis e, geralmente, plantas de pequenos e médios portes não são capazes de purificar, com baixo custo, a glicerina destinada a aplicações mais nobres, como nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos (PACHAURI *et al.*, 2006). Com isso, surge a importância

de estudos que viabilizem a utilização dessa glicerina proveniente da produção do biodiesel em processos que não necessitem de um alto grau de pureza.

## 2.2 GLICEROL

O primeiro relato de obtenção da molécula do glicerol foi realizado por Geoffrey, em 1742, que descreveu um novo material solúvel em água, provindo da saponificação de ácidos graxos. Posteriormente, Carl Wilhelm Scheele, em 1779, isolou esse material de diferentes tipos de óleos, e somente após 40 anos (1811), Michel Eugene Chevreul notou que a saponificação de gorduras gerava sabão e o componente líquido, anteriormente isolado por Scheele, que foi nomeado de glicerol (ARESTA *et al.*, 2006). Somente em 1855 é que Charles-Adolphe Würtz propôs a fórmula correta do glicerol cuja estrutura contém três carbonos e três hidroxilas (Figura 2) (KENAR, 2007).



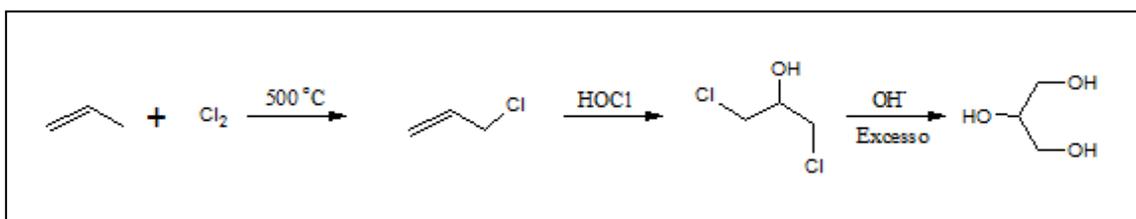
**Figura 2** Molécula de glicerol.

Fonte: Autor.

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, é um álcool que se apresenta como um líquido viscoso, inodoro, incolor e com sabor doce. É solúvel em água e etanol, pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos (MORRISON, 1994). O nome glicerol é somente aplicado ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que os produtos comerciais contendo uma porcentagem igual ou superior a 95%

de glicerol são denominados de glicerina, que, por sua vez, devido à intensificação da produção mundial do biodiesel, frações com cerca de 80% de glicerol são chamadas de glicerina loira ou bruta (MOTA, 2011).

O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões. Desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente pela síntese do propeno (Figura 3). A etapa inicial é a cloração a alta temperatura, envolvendo radicais livres como intermediários, para formar o cloreto de alila. Este é então reagido com ácido hipocloroso (água sanitária) dando um produto de adição à dupla (haloidrina). Por fim, o tratamento da haloidrina com excesso de base leva ao glicerol (MOTA, 2009).

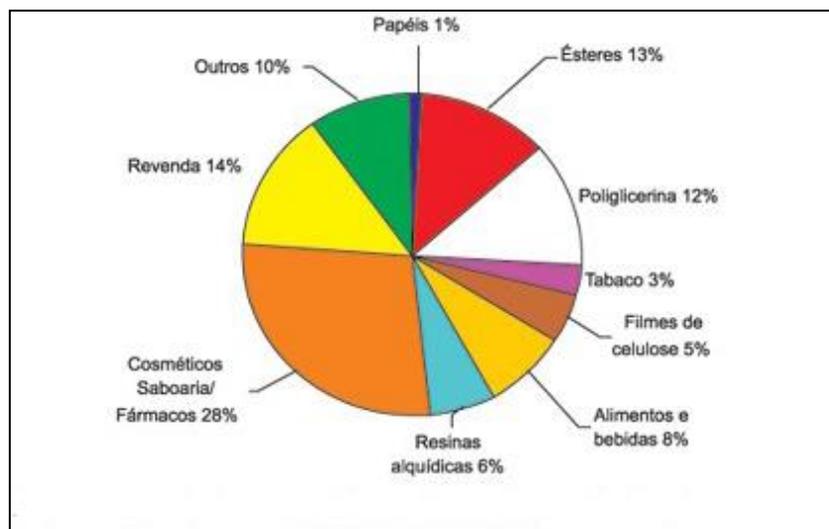


**Figura 3** Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno.

Fonte: Autor.

Esta rota representa atualmente 25% da capacidade de produção dos EUA e 12,5% da capacidade de produção mundial, mas muitas unidades estão sendo desativadas em virtude da grande oferta de glicerol oriundo da produção de biodiesel.

Devido às características como não toxicidade e ausência de cor e odor, o glicerol tem uma ampla aplicação na indústria, como apresentado na Figura 4.



**Figura 4** Principais setores industriais de utilização da glicerina.

Fonte: MOTA *et al.*, 2009.

### 2.2.1 Problemática da Glicerina

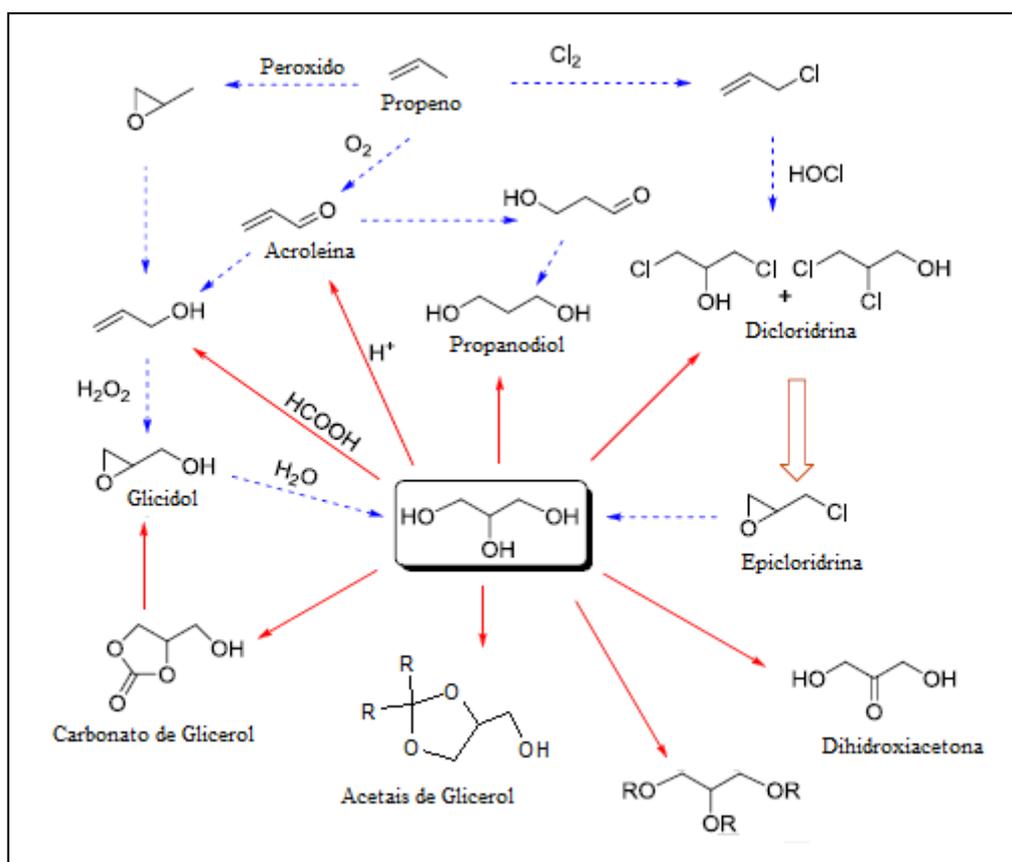
A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos (MOTA *et al.*, 2009).

O aumento da produção de biodiesel nos últimos anos levou a uma superprodução de glicerina. Para cada 90m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos são gerados 10m<sup>3</sup> de glicerina (ANP, 2015). Com o aumento da produção de biodiesel o mercado tem reagido ao crescimento da produção de glicerina, causando um decréscimo drástico no seu preço de mercado, devido à oferta ser superior à demanda.

Nos últimos anos, muitos trabalhos sobre o aproveitamento do glicerol têm aparecido na literatura. A eterificação do glicerol com isobuteno ou t-butanol fornece um éster que tem potencial de utilização como aditivo para o óleo diesel, diminuindo a emissão de particulados (KARINEN *et al.*, 2006; KLEPACOVA *et al.*, 2005; KOSHCHII *et al.*, 2002). Outra potencial aplicação do glicerol é na produção de gás de síntese. Também foi relatada a reforma do glicerol a baixa temperatura, sobre catalisadores de

CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (DAVDA *et al.*, 2005). Reações do glicerol com carbonato de dimetila, de dietila e CO<sub>2</sub> produzem o carbonato de glicerol, um produto relativamente novo, que tem sido estudado como aditivo para combustíveis (ARESTA *et al.*, 2006; KENAR *et al.*, 2008; PAGLIARO *et al.*, 2007; ROKICKI *et al.*, 2005).

Pesquisas estão sendo realizadas no mundo inteiro em busca de métodos de utilização para o excedente de glicerina no mercado, gerada como co-produto do processo de produção de biodiesel e suas transformações em produtos de maior valor agregado. O esquema mostrado na Figura 5 descreve alguns produtos químicos importantes derivados da química do glicerol.



**Figura 5** Representação esquemática do glicerol convertido em produtos químicos de valor agregado representado por setas (química verde) e os produtos químicos produzidos a partir de propeno, representados por setas tracejadas (fonte petroquímica). Fonte: PAGLIARO *et al.*, 2007.

Atualmente, a maioria dos produtos químicos acima mencionados (Figura 5) é produzida a partir do propeno. A utilização de glicerol para a produção destes e outros

compostos oferece a possibilidade da redução do consumo de combustíveis fósseis, trazendo assim, vantagens ambientais importantíssimas.

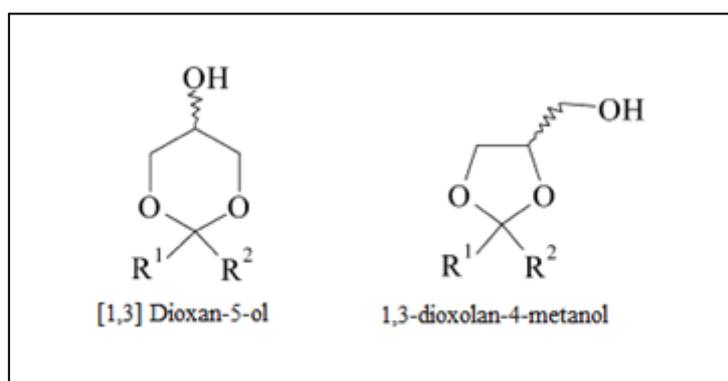
O fato de a molécula da glicerina possuir 52% de sua massa em átomos de oxigênio a torna uma candidata potencial, inclusive seus derivados, para ser usada como aditivo oxigenado para combustíveis. Uma vez que o glicerol é um composto rico em oxigênio, a maneira mais eficaz para utilizá-lo como aditivo de combustível é a produção de derivados oxigenados. Aditivos oxigenados são componentes (principalmente álcoois, éteres e ésteres) que são adicionados ao combustível de base, em menos de 2% em massa para melhorar as propriedades do combustível e também reduzir suas emissões. Ao diesel, geralmente, é adicionado compostos oxigenados para reduzir os malefícios da queima incompleta de hidrocarbonetos, as emissões de sólidos particulados e as emissões de monóxido de carbono. Um novo conceito foi introduzido no âmbito dos aditivos de combustível, são os chamados "aditivos verdes". Esses aditivos são compostos derivados de fontes renováveis, como por exemplo, a partir de glicerol ou derivados do glicerol. Eles reduzem as emissões e são parcialmente livres de carbono, o que os fazem mais promissores em relação aos aditivos de combustível convencionais (EFOA, 2012).

Além disso, produtos derivados da glicerina possuem várias outras aplicações como produtos farmacêuticos, cosméticos, polímeros, plásticos, aditivos, tecidos e etc. Os acetatos de glicerol também são produtos com potenciais aplicações, como líquidos usados em criogenia, até a produção de plásticos biodegradáveis (NIKOLENKO *et al.*, 1995; TAGUCHI *et al.*, 2000).

Outros derivados importantes do glicerol são os acetais e cetais, tais compostos são biodegradáveis e quimicamente estáveis, contribuindo com aplicações diversas, que vão desde o uso em medicamentos (GREENSHIELDS *et al.*, 1980; DELFORT *et al.*, 2003) até o seu emprego como aditivos para combustíveis (DELFORT *et al.*, 2003).

## 2.3 ACETAIS E CETAIS DO GLICEROL

Acetais e cetais são substâncias obtidas a partir da reação de acetalização / cetalização, onde se faz reagir álcoois com aldeídos ou cetonas, respectivamente, sob a ação de catalisadores ácidos. Sendo o glicerol um triol, ao ser acetalizado, produzirá uma estrutura cíclica e deixará uma hidroxila livre. Quando o glicerol reage com aldeídos há a possibilidade de formação tanto de dioxanas (anéis com seis átomos), ou dioxolanas (anéis com cinco átomos), conforme mostrados na Figura 6.



**Figura 6** Acetais e cetais cíclicos do glicerol com aldeídos ou cetonas, com 6 e 5 membros, respectivamente.

Os acetais cíclicos com anéis de 6 membros são conhecidos como potenciais precursores para derivados do 1,3-dihidroxiacetona (DHA) e do 1,3-propanodiol (SHOWLER *et al.*, 1967).

De acordo com a literatura, a reação de condensação do glicerol com aldeídos produz uma mistura de produtos onde há quase sempre excesso do 1,3-dioxolan-4-metanol (anéis dioxolana) e em alguns casos, pode-se chegar á uma proporção equimolar de 1,3-Dioxan-5-ol (anéis dioxana) e 1,3-dioxolan-4-metanol (anéis dioxolana) (DEUTSCH *et al.*, 2007; HE *et al.*, 1992).

Na reação de cetalização do glicerol com a acetona tem-se a formação apenas de anéis dioxolanas (MATSUMOTO *et al.*, 1996; KRIEF *et al.*, 1998; SAHAI *et al.*, 1997). A não formação de anéis dioxana (6 membros) possivelmente se deve ao fato de a interação 1,3 que ocorre entre os carbonos de cadeia hidrocarbônica, provenientes da

cetona e o hidrogênio do carbono  $\beta$ , ser mais intensa que a interação do 1,1-dimetil-cicloexano, devido ao menor comprimento da ligação C-O (GELAS *et al.*, 1970).

Os acetais e cetais derivados do glicerol têm aplicações diversas, destacando-se o uso como aditivo para combustíveis (DELFORT *et al.*, 2003; DUBOIS, 2008)), surfactantes (PIASECKI *et al.*, 1997), flavorizantes (CLIMENT *et al.*, 2002) e solventes para uso em medicina (SARI *et al.*, 2004). Pode-se destacar, também, o seu uso como intermediário da reação de síntese do 6-hidroxi-metil-1,4-dioxan-2-ona, um monômero precursor do poli(1,4-dioxan-2-ona), polímero biodegradável largamente utilizado na fabricação de monofilamentos para material cirúrgico de sutura (YU *et al.*, 2005).

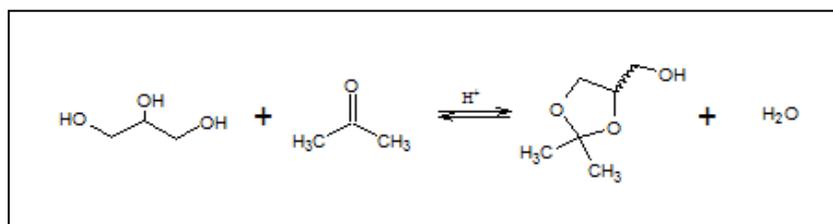
Uma das principais aplicações dos cetais do glicerol recentemente apresentadas na literatura é a de seu uso como aditivo para formulação de combustíveis, a exemplo da gasolina, do diesel e do próprio biodiesel. Sendo considerada uma questão de grande importância devido à demanda por novos aditivos, especialmente para o biodiesel, por ser um combustível biodegradável, renovável e atóxico.

Estes compostos oxigenados quando incorporados ao diesel levaram a uma diminuição da emissão de partículas, monóxido de carbono e hidrocarbonetos (DELFORT *et al.*, 2006). Podem atuar também como fluido de resfriamento para uso em biodiesel, diminuindo sua viscosidade (DELGADO *et al.*, 2002). Em um trabalho proposto por Miller (2006), estudou-se a adição de acetais derivados de glicerol com aldeído na síntese de biodiesel. Segundo estudos publicados por Garcia *et al.* (2008), foi confirmado que a adição de acetais do glicerol no biodiesel melhorou sua viscosidade, além de satisfazer os requisitos estabelecidos para o ponto de fulgor (*flash point*) e para a estabilidade à oxidação. Ainda, é oportuno citar o estudo realizado por Barros *et al.* (2011), onde os acetais oriundos do glicerol são usados na formulação de potenciais fluidos de perfuração.

Hillion *et al.* (2007) patentearam um processo para produção de bicombustíveis pela transformação de triglicerídeos em mono-ésteres de ácidos graxos e éteres ou acetais do glicerol. Também estudaram a reação de acetalização do glicerol com aldeído ou cetona, na presença de catalisadores sólidos ácidos, sem tratamento prévio do glicerol oriundo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

O (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol, também conhecido como Soketal, é a dioxolana obtida através da reação do glicerol com a acetona (propanona), conforme

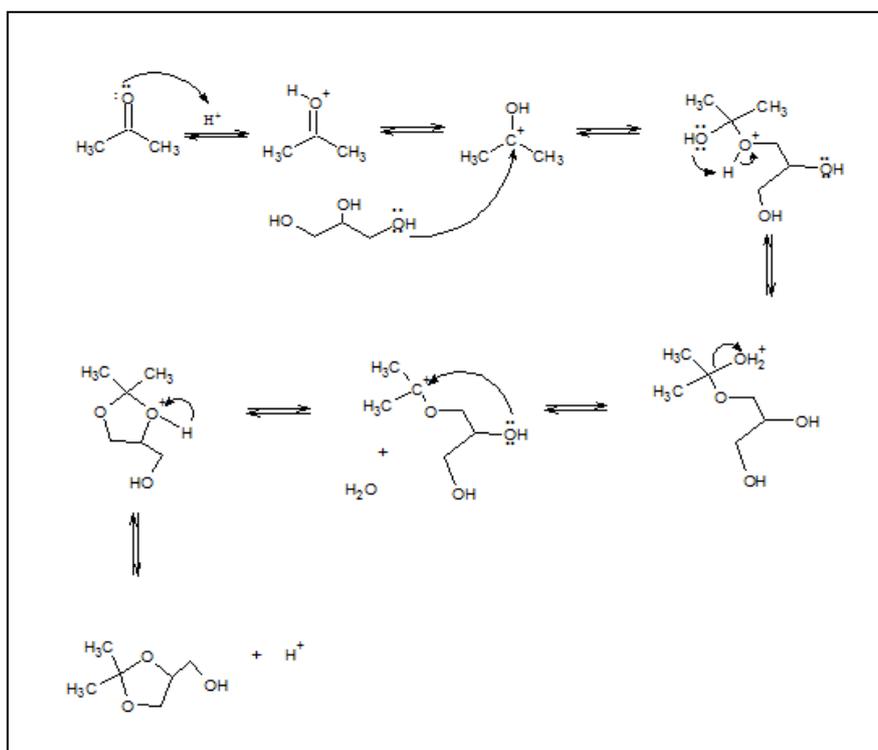
mostrado no esquema representado na Figura 7. Nesta reação formam-se dois isômeros uma vez que há um centro quiral, porém não há formação de anéis dioxana.



**Figura 7** Reação de formação do Solketal.

Fonte: Autor.

Para o processo de cetalização do glicerol com acetona foi sugerido o mecanismo abaixo descrito (Figura 8), tomando como base os mecanismos descritos por Kautz (2015) e March (1977). Tal mecanismo sugere um processo catalítico do ácido através da protonação do oxigênio carbonílico da molécula da acetona com a intensificação da carga positiva em seu carbono, um ataque nucleofílico da hidroxila da glicerina com posterior eliminação de água e uma ciclização intramolecular, dando a formação do anel 1,3-dioxolano (com cinco membros).



**Figura 8** Proposta de mecanismo para reação de formação do Solketal.

Fonte: Autor.

A reação de formação de cetais cíclicos, como o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, fazendo reagir o glicerol com a acetona já é conhecida na literatura. O grande problema desse processo de preparação é a remoção da água da reação e a prevenção de uma reação intermolecular do álcool com a acetona. A presença da água pode interferir no equilíbrio da reação, assim como alterar a acidez do catalisador.

Em algumas publicações, tem-se que os removedores da água dessa reação são benzeno, éter de petróleo ou clorofórmio (NEWMAN *et al.*, 1945). Entretanto, a eficiência desses solventes não é particularmente proveitosa, pois eles são bastante miscíveis em acetona, além de serem nocivos ao meio ambiente. Isso prejudica consideravelmente a separação da fase aquosa da mistura orgânica e resulta numa incompleta remoção da água da reação, o que é evidente na longa reação (43h no caso do éter de petróleo) proposta por Newman *et al.* (1945).

Dentro desse contexto, Bruchmann *et al.* (1999) publicaram uma patente onde a síntese do solketal é realizada, preferencialmente em regime de batelada, fazendo-se reagir um polioliol com um excesso de acetona tendo de 1 à 6 átomos de carbono, onde essa acetona é destilada e retirada da reação. A acetona será continuamente repostada por uma nova acetona com percentual de água  $\leq 1\%$ . Como resultado desta invenção, o produto foi obtido com um alto grau de pureza, de 95 à 99,5%, além de uma considerável redução no tempo de reação quando comparada ao procedimento proposto por Newman *et al.* (1945).

A síntese do solketal também foi investigada tendo como ponto principal a utilização de certa variedade de catalisadores heterogêneos, como resinas da família Amberlist (SILVA *et al.*, 2009), catalisadores suportados em zircônia, como o  $WO_x/ZrO_2$ ,  $MoO_x/ZrO_2$  e  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  (REDDY *et al.*, 2011), além de heteropoliácidos (DEUTSCH *et al.*, 2007) e zeólitas (FERREIRA *et al.*, 2010). O uso de catalisadores heterogêneos para a reação de acetalização/cetalização é fundamentado na necessidade de se obter produtos por meio de processos limpos, já que apresentam características ácidas (sítios de Brønsted) necessárias para catalisar a reação, além de fácil remoção do meio reacional e sua manipulação simples e segura.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os principais solventes e reagentes utilizados neste trabalho, suas respectivas procedências e teores de pureza estão listados na Tabela 1. Os reagentes foram utilizados como recebidos, sem tratamentos prévios.

**Tabela 1** Solventes e reagentes utilizados no trabalho.

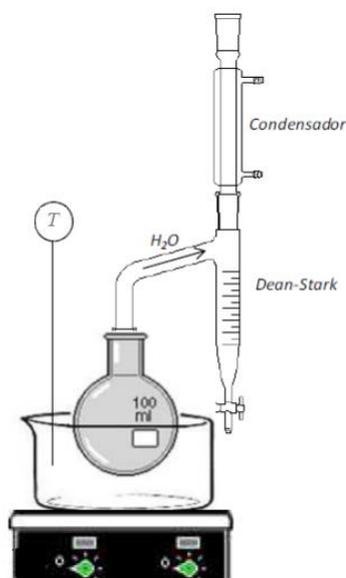
<b>Material</b>	<b>Nome IUPAC</b>	<b>Procedência</b>	<b>Teor(%)</b>	<b>Uso</b>
<b>Glicerina P.A.</b>	Propano-1,2,3-triol	F. MAIA	99,5	Reagente
<b>Acetona P.A.</b>	Propanona	F. MAIA	99,5	Reagente
<b>Tolueno</b>	Metilbenzeno	F. MAIA	99,5	Solvente
<b>Ácido p-toluenossulfônico</b>	Ácido p-toluenossulfônico	VETEC S.A	98,5	Catalisador
<b>Montmorilonita K-10</b>	Montmorilonita K-10	SIGMA-ALDRICH	-	Catalisador
<b>Carbonato de Sódio Anidro</b>	Carbonato de Sódio	F. MAIA	-	Neutralização do catalisador.
<b>Diclorometano</b>	Diclorometano	F. MAIA	-	Análise GC/MS

#### 3.2 SÍNTESES DO 2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-METANOL (SOLKETAL)

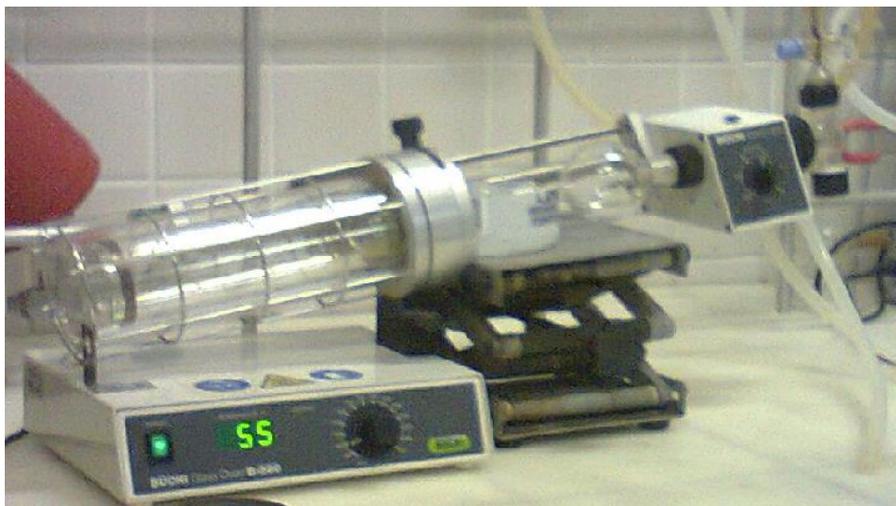
Para fins de posterior análise crítica e de dados, o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal) foi sintetizado utilizando quatro diferentes maneiras:

### 3.2.1 Produção do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol utilizando um Catalisador Homogêneo na presença de solvente

A síntese aqui apresentada foi uma adaptação ao método descrito por Newman *et al.* (1945). O procedimento realizado constou da adição a um balão de fundo redondo (de duas bocas angulares) da glicerina, da acetona, do catalisador homogêneo ácido *p*-toluenossulfônico e do solvente tolueno. O tolueno foi utilizado visando unicamente à formação de uma mistura azeotrópica tolueno-água, tendo como objetivo remover a água durante a reação e assim favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção da formação do produto. Ao balão foi adaptado um dispositivo *Dean Stark* (aparato utilizado para recolher a água produzida em reações de síntese realizadas sob refluxo) e um condensador de refluxo, conforme representado na Figura 9. A reação foi conduzida sob refluxo, a temperaturas fixas e por intervalos de tempo determinados para cada finalidade de análise apresentada neste trabalho. Para a necessidade de se obter a purificação do produto final, ao término da reação o catalisador ácido foi neutralizado adicionando-se carbonato de sódio anidro até o pH atingir a faixa de neutralidade, o carbonato de sódio e o sal do catalisador foram eliminados via filtração a vácuo e o produto posto em um rotaevaporador para retirada do tolueno e da acetona ainda presentes. O produto final foi então destilado em um forno de destilação modelo Büchi® Glass Oven B-580, a uma temperatura igual a 55°C e rotação de 30 rpm, conforme Figura 10.



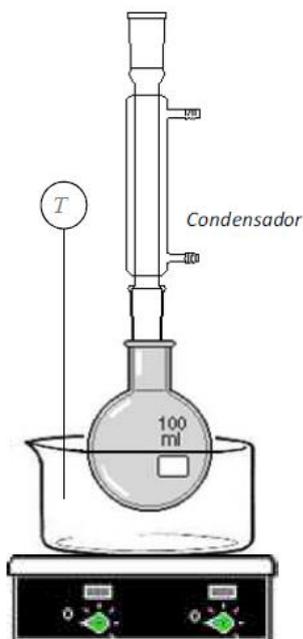
**Figura 9** Ilustração de um esquema operacional com a utilização de um *Dean Stark*.



**Figura 10** Forno de destilação Büchi® Glass Oven B-580.

### **3.2.2 Produção do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol utilizando Catalisador Homogêneo sem a presença de solvente**

Para a preparação do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal) sem a presença de solvente, o procedimento foi realizado adicionando-se o glicerol, a acetona e o ácido *p*-toluenossulfônico em um balão de fundo redondo (de duas bocas angulares) acoplado a um condensador de refluxo, conforme indicado na Figura 11. A reação foi posta sob refluxo. As condições de temperatura, tempos de reação, razão molar glicerol/acetona e quantidade de catalisador foram previamente determinadas para cada finalidade de análise apresentada neste trabalho. O acompanhamento da conversão foi realizado pela remoção de alíquotas em intervalos de tempo regulares, a fim de se estabelecer a cinética da reação durante o tempo predeterminado para cada estudo cinético. Os gráficos das curvas cinéticas foram produzidos com o auxílio do Software Origin®, versão 8.0724 (B724). As análises foram realizadas por um cromatógrafo de fase gasosa com detector de massas (GC-MS).



**Figura 11** Ilustração do esquema reacional sem a utilização de solvente.

### **3.2.3 Produção do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol utilizando Catalisador Heterogêneo com e sem a presença de solvente**

A formação do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal) através da utilização do catalisador heterogêneo Montmorilonita K-10 com a presença de solvente se deu através da adição em um balão de fundo redondo (de duas bocas angulares), do glicerol, da acetona, do catalisador heterogêneo Montmorilonita K-10 e do solvente tolueno. Para tanto, recorreu-se à formação de uma mistura azeotrópica solvente-água com o objetivo de deslocar o equilíbrio no sentido do produto. Ao balão foi acoplado um dispositivo Dean-Stark com a finalidade de se retirar água da mistura reacional. Ao sistema, foi então inserido um condensador de refluxo e a operação foi posta em andamento. As temperaturas e intervalos de tempo de reação foram predeterminados de acordo com a finalidade proposta para cada estudo. Ao final da operação, o catalisador heterogêneo foi descartado do meio através de filtração a vácuo.

Na realização da citada síntese sem a utilização de solvente, o glicerol, a acetona e o catalisador heterogêneo Montmorilonita K-10 foram adicionados em um balão de

fundo redondo (de duas bocas angulares) acoplado apenas a um condensador de refluxo. A operação foi posta em andamento, com temperaturas e intervalos de tempo predeterminados. A exemplo do procedimento descrito no parágrafo anterior, o catalisador foi inteiramente removido da mistura reacional através de filtração a vácuo.

### 3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS REACIONAIS

#### 3.3.1 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)

**Todas as operações reacionais foram monitoradas a partir de análises cromatográficas da fase líquida, realizadas em cromatógrafo de fase gasosa com detector de massas em equipamento GCMS Shimadzu 17A/QP 5050A, espectrofotômetro de massa com ionização elétrica e detector do tipo Multiplicador Secundário de Elétrons (70EV). Os parâmetros de análise estão dispostos na**

Tabela 2. As soluções das amostras foram preparadas em diclorometano.

**Tabela 2** Parâmetros de análise no GC-MS.

---

<u>GC</u>	<u>Coluna</u>
<i>Temperatura do injetor: 250°C</i> <i>Temperatura da interface: 250°C</i>	<i>Marca: Valcobond VB-05 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano)</i> <i>Comprimento: 30m</i> <i>Diâmetro: 0,25mm</i> <i>Diâmetro interno: 0,25 micrometro</i> <i>Temperatura máxima: 325°C</i>
<u>Forno</u>	<u>MS</u>
<i>Temperatura inicial: 60°C</i> <i>Temperatura final: 200°C</i> <i>Taxa de variação: 10°C</i> <i>Tempo de análise: 14 min</i> <i>Volume injetado: 1 micro litro</i>	<i>Modo de aquisição de dados: Scan</i> <i>Corte de solvente: 2 min</i> <i>Varredura início: 40 m/z</i> <i>Varredura final: 350 m/z</i>
<u>Fluxo de Gás</u>	
<i>Modo de injeção: Split</i> <i>Pressão interna na coluna: 48,9 KPa</i> <i>Fluxo da coluna: 0,9 mL/min</i> <i>Velocidade linear: 34,7 cm/seg</i> <i>Razão de Split: 1/100</i> <i>Fluxo total: 92,1 mL/min</i>	

---

### 3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ (RMN de $^1\text{H}$ )

O espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro Varian Unity Plus 300, dotado de sonda multinuclear PFG 5 mm, operando a 300 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$  e 75 MHz para o núcleo de  $^{13}\text{C}$  (APT). Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos em temperatura de 25°C, usando 16 repetições, pulso de RF de 45°, tempo de aquisição igual a 3.64 segundos, janela espectral igual 4.5 kHz e rotação de 20Hz.

### 3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS

O planejamento fatorial experimental foi utilizado como ferramenta estatística visando avaliar as condições reacionais mais influentes na síntese do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal), sendo realizado um planejamento  $2^3$  total. Nesse tipo de abordagem, deseja-se avaliar como  $k$  variáveis independentes (fatores) influenciam a

resposta do sistema. Para um planejamento fatorial  $2^k$ , onde neste trabalho faz-se  $k = 3$ , foi estudado o comportamento da resposta (conversão em produto %) em função dos  $k$  fatores, fixando-os em apenas dois níveis. Portanto, para um planejamento fatorial  $2^3$ , é necessário a realização de  $2 \times 2 \times 2 = 8$  experimentos. Para melhorar a qualidade dos estudos estatísticos, os experimentos foram realizados aleatoriamente e em replicata.

Neste tipo de planejamento experimental, os níveis dos fatores são codificados como (-) (nível inferior) e (+) (nível superior)

A Tabela 3 dispõe os fatores e níveis avaliados no planejamento.

**Tabela 3** Variáveis (fatores) de estudo e níveis investigados.

Fator	Nome	Tipo	Nível	
			(-)	(+)
A	Catalisador	Qualitativo	Montmorilonita K-10	Ácido p-toluenossulfônico
B	Concentração do Catalisador	Quantitativo	2,5mol% (ácido p-toluenossulfônico) ou 10% p/p (Montmorilonita K-10)	5mol% (ácido p-toluenossulfônico) ou 20% p/p (Montmorilonita K-10)
C	Solvente	Qualitativo	Sem Solvente	Com Solvente

Os resultados da porcentagem de formação dos produtos foram obtidos através de análises em GC-MS. Tais resultados são representados pela variável dependente (resposta). Para a avaliação desses resultados foi utilizado o programa *Statística*® de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$ . Na Tabela 4 é apresentada a matriz que representa o planejamento fatorial  $2^3$  com as possíveis combinações entre os níveis dos fatores e suas respectivas respostas em y.

**Tabela 4** Representação de um Planejamento Fatorial  $2^3$ .

<b>Experimentos</b>	<b>Fatores</b>			<b>Resposta</b> <b>y</b>
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	
1	-	-	-	y <sub>1</sub>
2	+	-	-	y <sub>2</sub>
3	-	+	-	y <sub>3</sub>
4	+	+	-	y <sub>4</sub>
5	-	-	+	y <sub>5</sub>
6	+	-	+	y <sub>6</sub>
7	-	+	+	y <sub>7</sub>
8	+	+	+	y <sub>8</sub>

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento do processo de produção do Solketal foi realizado com vistas à valorização da glicerina, co-produto da produção do biodiesel. Para tanto, foi preparado o cetel do glicerol utilizando acetona com dois tipos de catalisadores ácidos, o ácido p-toluenossulfônico e a argila montmorilonita K-10. Para cada tipo de catalisador, homogêneo e heterogêneo, a operação foi conduzida de duas maneiras, com a utilização do solvente tolueno para retirada da água através da formação de um azeótropo, e sem a utilização de solvente.

A caracterização do Solketal sintetizado pelas citadas rotas foi realizada por espectrometria de massas e, no caso da operação reacional utilizando-se o catalisador ácido p-toluenossulfônico em presença de solvente, por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  da amostra purificada. Com base nas identificações químicas formulou-se uma proposta de mecanismo para o processo, indicando-se as principais etapas de reação.

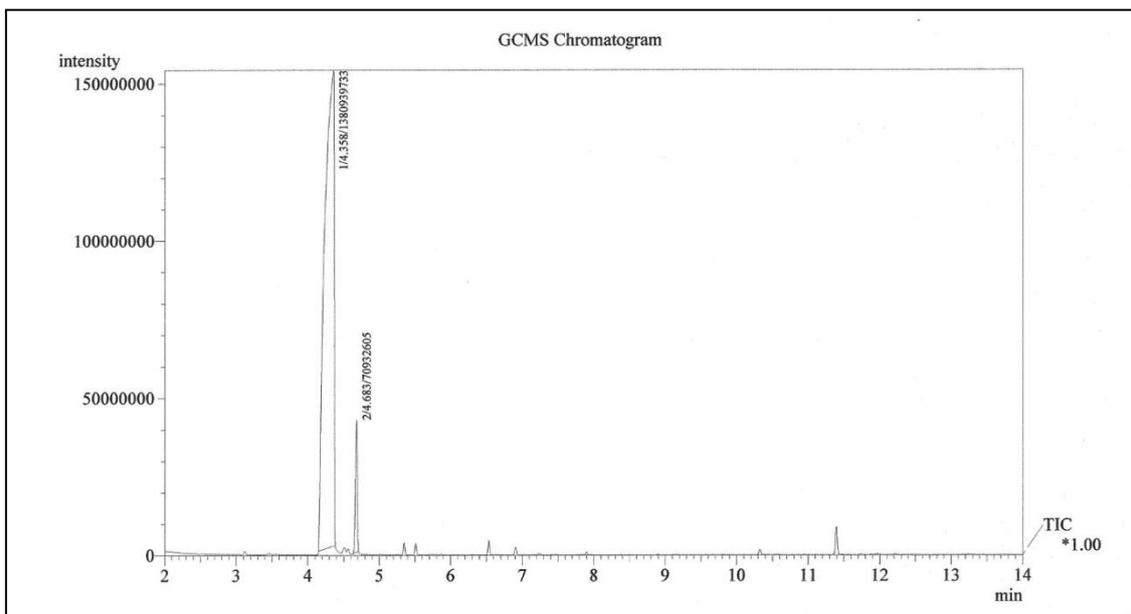
Para fins de produção do Solketal procedeu-se o planejamento experimental das operações reativas, levando-se em conta os efeitos das variáveis operacionais solvente, temperatura e catalisador. Na sequência, a avaliação cinética do processo foi empreendida, estabelecendo-se evoluções e tempo de convergência para as conversões do glicerol e rendimentos em Solketal.

O comportamento cinético foi modelado com base mecanística, referindo-se à rota química estabelecida pelas etapas de reação propostas. Balanços de massa incluindo as taxas de consumo do glicerol e de produção do Solketal permitiram a formulação das equações diferenciais cujas soluções descreveram as evoluções temporais do processo.

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MEIO REACIONAL DE PRODUÇÃO DO 2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-METANOL (SOLKETAL)

A análise composicional do meio de reação do processo de produção do Solketal foi inicialmente feita por cromatografia gasosa. O produto da reação (Solketal) aparece

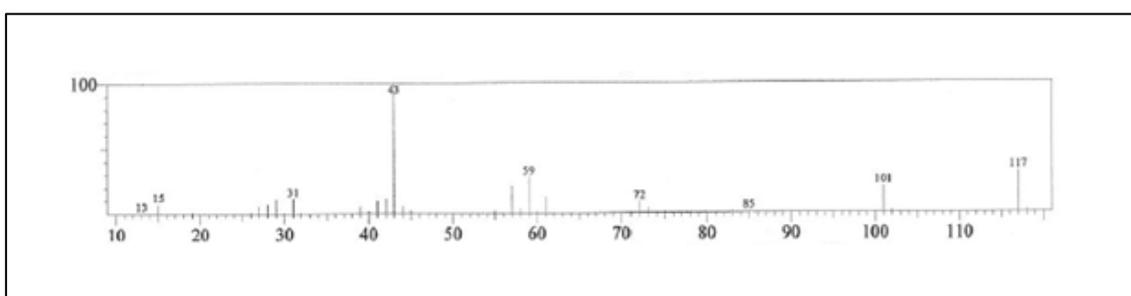
no cromatograma (Figura 12), no tempo de retenção de aproximadamente 4,3 minutos (pico1) e a glicerina que não reagiu em aproximadamente 4,6 minutos (pico 2).



**Figura 12** Cromatograma do meio de reação do processo de cetalização do glicerol com a acetona.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO 2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-METANOL (SOLKETAL)

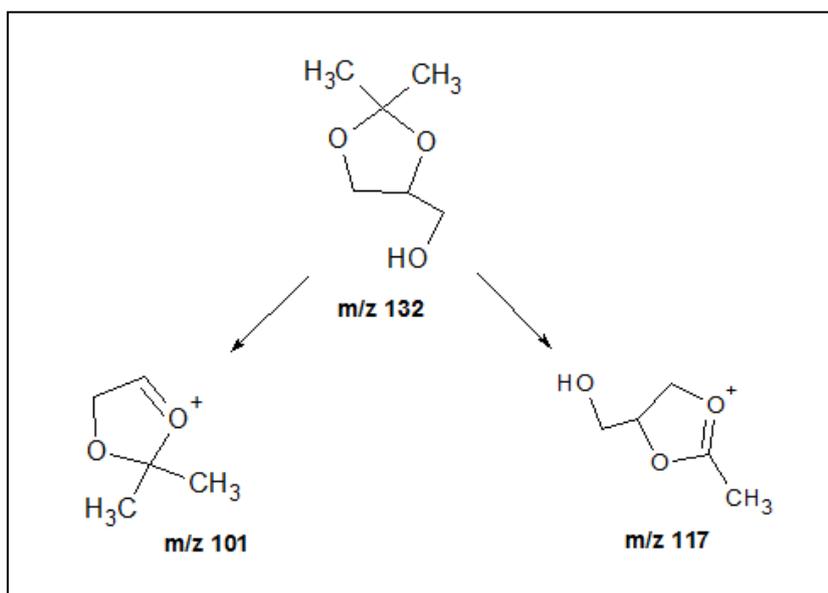
As confirmações de identificação do produto foram elaboradas por espectrometria de massa. No espectro de massa (Figura 13), os principais fragmentos observados foram os picos de relação massa/carga ( $m/z$ ) 43 (pico base), 59, 101 e 117.



**Figura 13** Espectro de massa do produto da reação de cetalização do glicerol com a acetona.

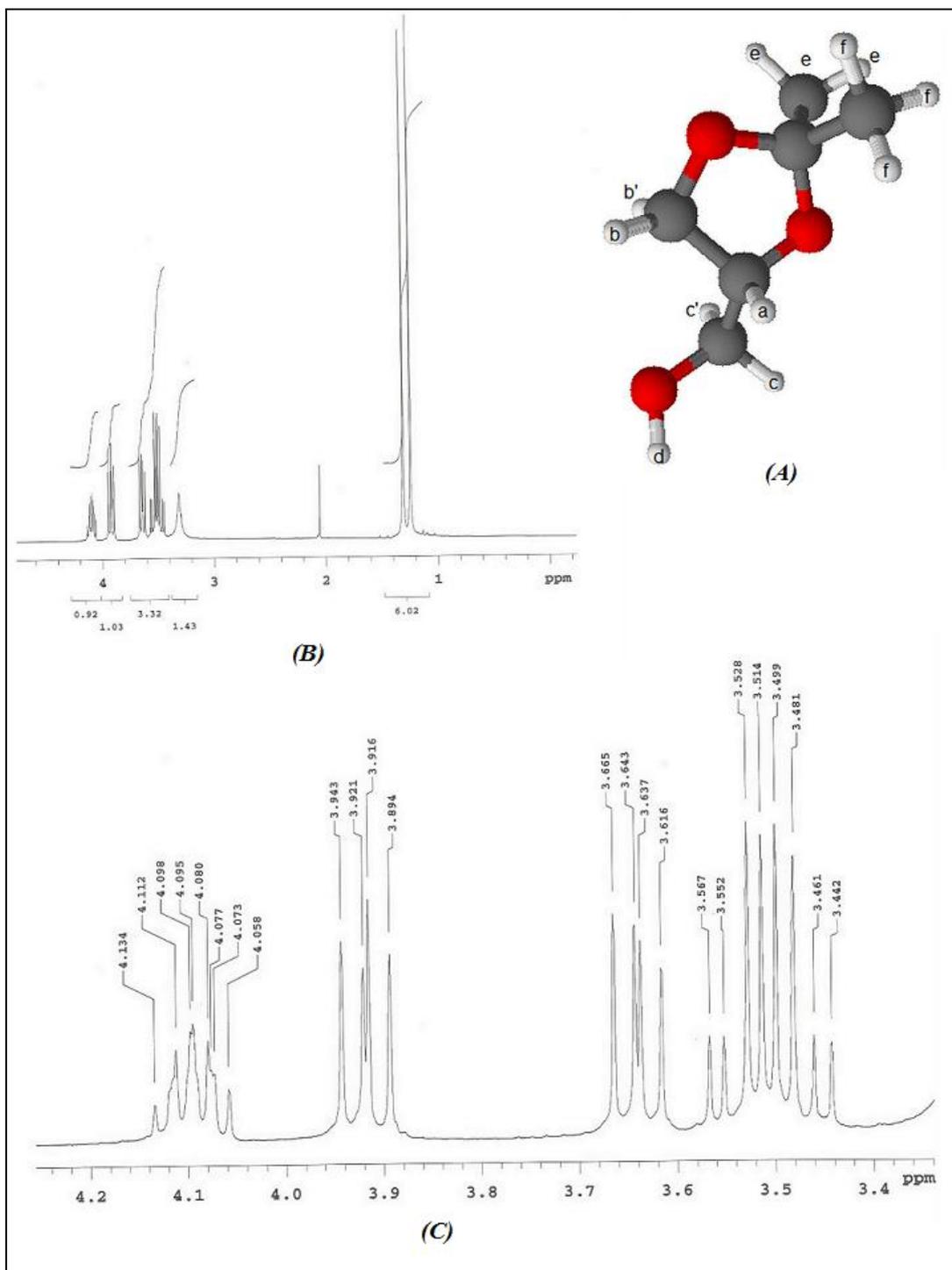
Estudos realizados por De Jongh *et al.* (1964) e posteriormente confirmados por Ekerberg *et al.* (2004) revelaram que a existência de dois picos proeminentes na faixa de menor massa, de  $m/z$  43 e 59, são comuns a todos os derivados do isopropilideno e representam íons formados a partir do anel 1,3-dioxolano. A formação do íon de massa 59 envolve a eliminação da acetona com um hidrogênio adicional na forma de uma acetona protonada ( $C_3H_7O$ ). O pico de  $m/z$  43 corresponde ao íon acetil  $CH_3CO^+$  e possui uma alta incidência em espectros de anéis dioxolanos derivados de acetona com pentoses e hexoses.

A formação dos fragmentos  $m/z$  101 e 117 (Figura 14) pode ser justificada pela ionização de um dos oxigênios do anel dioxolano onde, então, as ligações dos carbonos adjacentes são quebradas.



**Figura 14** Fragmentação do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal).

Os espectros de RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$  do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal) obtidos em solução de  $CDCl_3$  estão apresentados nas Figura 15, Figura 16 e Figura 17 e comprovam a estrutura do Solketal formado a partir da reação do glicerol com acetona na presença de catalisador ácido.

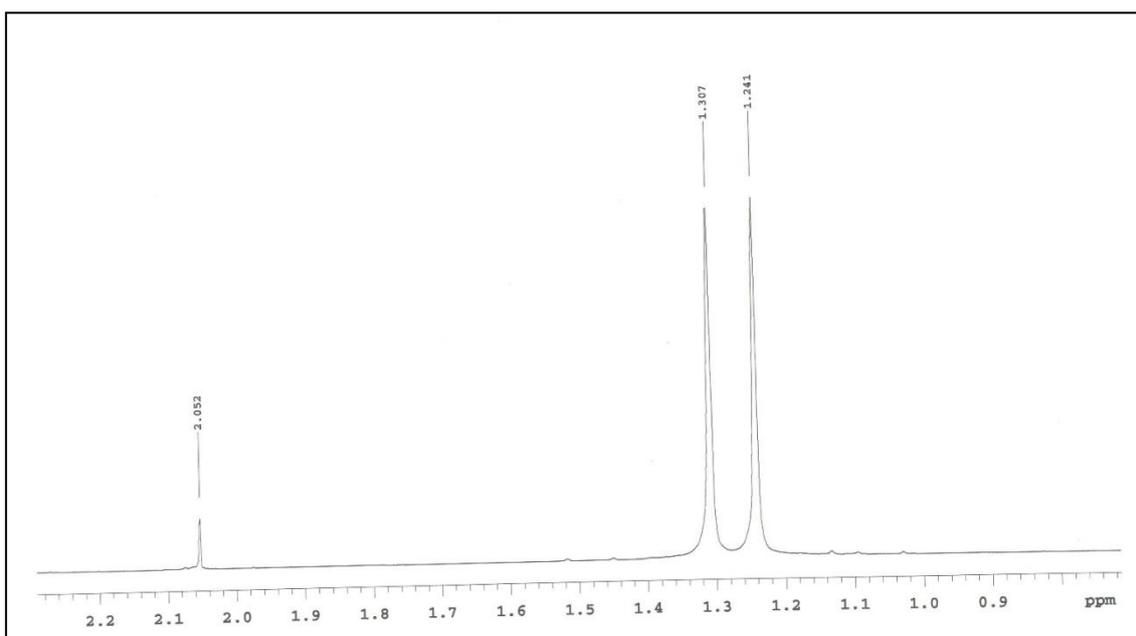


**Figura 15** (A) Estrutura 3D do Solketal com os hidrogênios especificados, (B) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Solketal, (C) Área expandida do espectro de 3,4 a 4,2 ppm.

Estando os espectros de acordo com a literatura, observa-se que, no espectro de  $^1\text{H}$ , o hidrogênio metínico (**a**), em  $\delta = 4,06 - 4,13$  ppm, ressona como um multipletto, tendo em vista seus acoplamentos com (**b**), (**b'**), (**c**) e (**c'**). Os hidrogênios metilênicos (**b**), em  $\delta = 3,89 - 3,94$  ppm e (**b'**), em  $\delta = 3,61 - 3,66$ , ressonam como duplo dupletos, oriundos

dos acoplamentos geminais com **(a)**. Os hidrogênios metilênicos **(c)** e **(c')**, em  $\delta = 3,44 - 3,57$  ppm, ressonam como multipletos, provenientes dos acoplamentos geminais com **(a)** e com **(d)**.

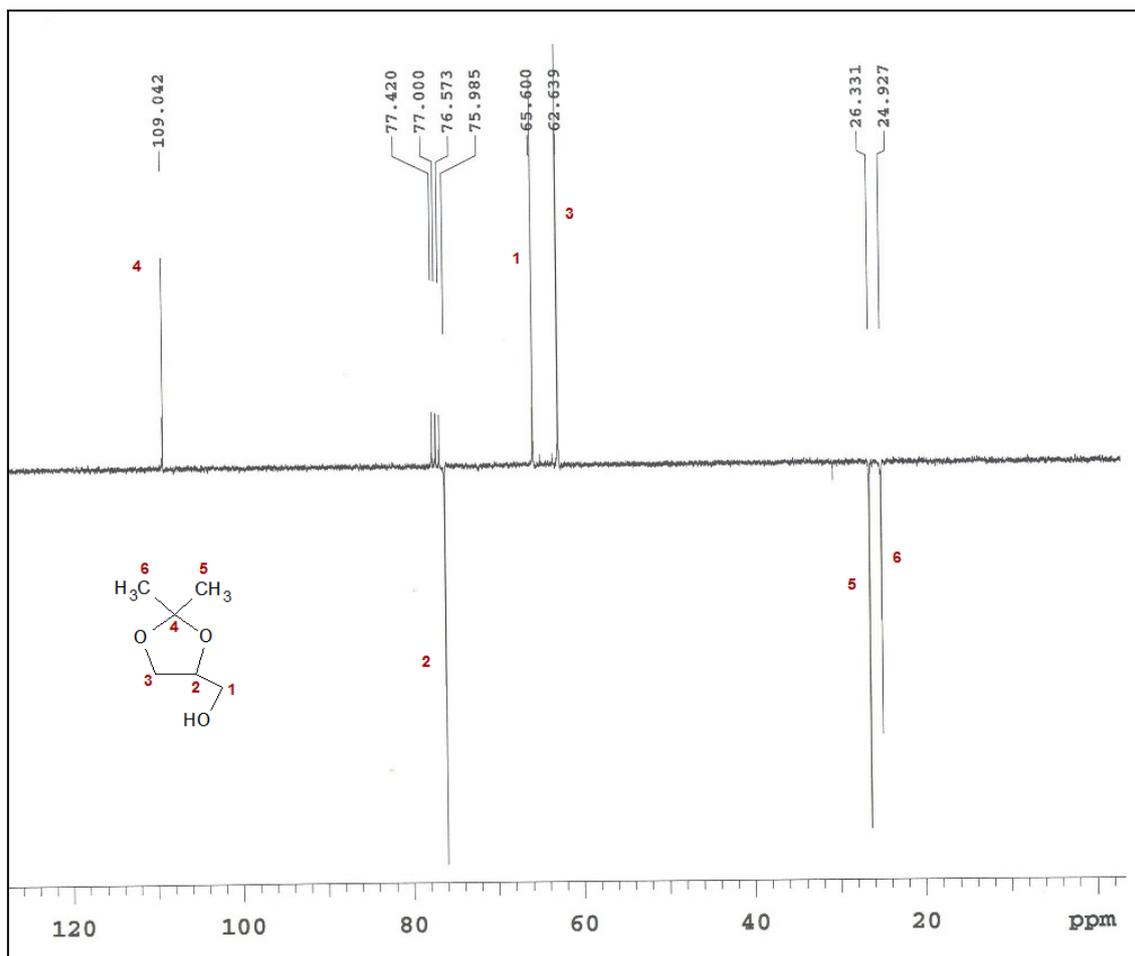
Por fim, como mostrado com mais detalhe na Figura 16, os hidrogênios **(e)**, em  $\delta = 1,30$  ppm e os hidrogênios **(f)**,  $\delta = 1,24$  ressonam ambos como simpletos, assim como o hidrogênio de álcool **(d)** em  $\delta = 2,05$  ppm também ressona como simpleto.



**Figura 16** Área expandida do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Solketal de 0,9 a 2,2 ppm.

Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal), mostrados na Figura 17, tem-se, em  $\delta = 109$  ppm, o carbono quaternário **(4)** desblindado pelos efeitos dos dois átomos de oxigênio em  $\alpha$ .

Em  $\delta = 76$  ppm, tem-se o carbono terciário **(2)** desblindado pelos efeitos de um oxigênio em  $\alpha$  e dois em  $\beta$ . Observa-se também o carbono terciário **(3)**, em  $\delta = 66$  ppm, assim como em  $\delta = 63$  ppm, o carbono terciário **(1)** e em  $\delta = 26$  ppm e  $\delta = 25$  ppm, os carbonos primários do grupo metila **(5)** e **(6)** respectivamente.



**Figura 17** Espectros de RMN de <sup>13</sup>C do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal).

### 4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Na direção do planejamento dos experimentos reacionais que conduziram a transformação do glicerol por cetalização foi executada uma análise do processo reativo experimental expressa em termos da conversão (%) do glicerol com vistas à formação do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal). Para tal fim, foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$ , recorrente a uma metodologia estatística, utilizando-se o programa Statística®. A matriz estatística correspondente e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** Matriz das variáveis independentes codificadas e variável de resposta para os ensaios da síntese do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal).

Exp	A	B	C	CONVERSÃO (%)	CONVERSÃO*	MÉDIA $\bar{Y}$
1	-	-	-	87,82	89,98	88,9
2	+	-	-	92,07	86,29	89,18
3	-	+	-	91,79	82,57	87,18
4	+	+	-	93,03	82,2	87,615
5	-	-	+	98,5	92,37	95,435
6	+	-	+	97,61	98,45	98,03
7	-	+	+	92,47	99,34	95,905
8	+	+	+	98,03	100	99,015

\* Resultados oriundos das repetições dos 8 experimentos.

Na sequência de aplicação dos dados da Tabela 5, foram obtidos os valores dos efeitos principais e aqueles devidos às interações das variáveis, Tabela 6. A análise de variância (ou simplesmente ANOVA, um acrônimo de *Analysis of Variance*) para os efeitos está apresentada na Tabela 7.

**Tabela 6** Estimativa dos efeitos para a Conversão (%).

Efeitos	Erros	-95% Lim Conf	+95% Lim Conf	
Média	92,66	1,135	90,04040	95,27460
(1) Catalisador [A]	1,605	2,27	-3,62920	6,83920
(2) Concentração Catalisador [B]	-0,458	2,27	-5,69170	4,77670
(3) Solvente [C]	8,878	2,27	3,64330	14,11170
12	0,168	2,27	-5,06670	5,40170
13	1,248	2,27	-3,98670	6,48170
23	1,185	2,27	-4,04920	6,41920
123	0,09	2,27	-5,14420	5,32420

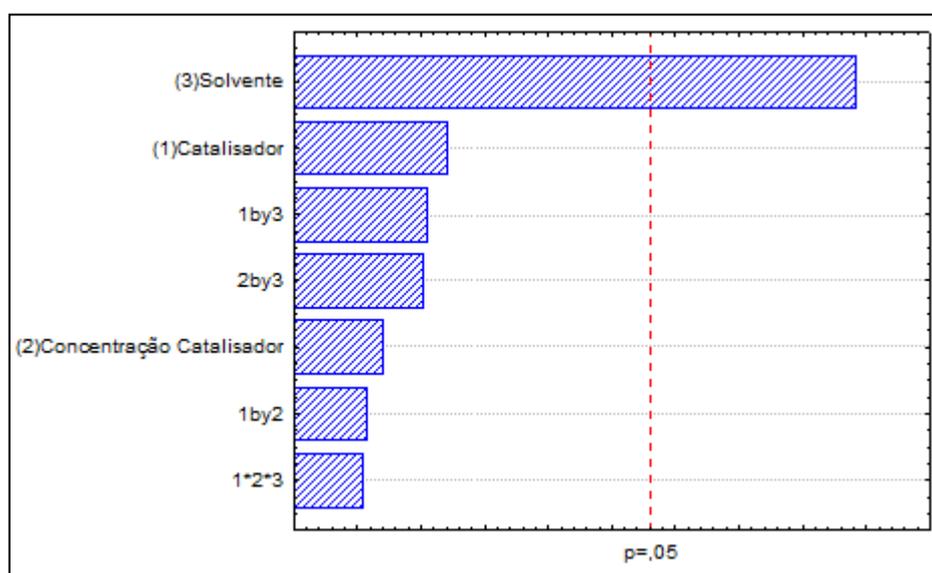
Como mostrado na Tabela 6, observa-se que apenas a variável independente Solvente [C] apresenta efeito de significância estatística sobre a variável resposta, a Conversão (%). Os efeitos da presença do Catalisador [A] e de sua Quantidade [B] não são estatisticamente significativos, assim como todas as interações entre os efeitos analisadas.

**Tabela 7** Análise de variância (ANOVA) para os efeitos estimados.

Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	P
(1) Catalisador [A]	10,304	1	10,304	0,500	0,499
(2) Concent. Catalisador [B]	0,837	1	0,837	0,041	0,845
(3) Solvente [C]	315,240	1	315,240	15,297	0,004
12	0,112	1	0,112	0,005	0,943
13	6,225	1	6,225	0,302	0,598
23	5,617	1	5,617	0,272	0,616
123	0,032	1	0,032	0,002	0,969
Resíduo	164,866	8	20,608		
Total	503,234	15			

Tendo em vista as informações da Tabela 7, tem-se que o valor de P é menor que 0,05 apenas para o efeito do Solvente [C], o que corrobora a afirmação anterior de que este é a única variável independente com significância estatística. Todos os demais efeitos e as interações possuem  $P > 0,05$ , o que significa que existe uma probabilidade maior que 5 % de que a hipótese nula seja verdadeira, logo não possuem significância estatística.

Para melhor ilustrar os efeitos dessas variáveis independentes, a Figura 18 apresenta o Diagrama de Pareto, mostrando os efeitos significativos sobre a Conversão (%) da glicerina para a formação do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal).



**Figura 18** Diagrama de Pareto para estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre a Conversão (%) do glicerol em Solketal.

O efeito positivo e significativo provocado pela presença do Solvente mostra que quando a reação é realizada fazendo o uso do solvente a fim de se obter a remoção da água no meio reacional, seu rendimento aumenta aproximadamente 9% em relação à reação realizada sem a utilização de solventes. Não há evidências de que esse aumento depende dos níveis das outras variáveis na faixa experimental analisada.

No tocante às demais variáveis independentes estudadas, observa-se que não há diferença significativa entre as naturezas dos catalisadores utilizados para um melhor rendimento da reação. Assim, a escolha entre o catalisador homogêneo ácido p-toluenossulfônico e o catalisador heterogêneo Montmorilonita K-10 não é evidente em termos de conversão, que se assemelham nos dois casos, podendo ser realizada principalmente com relação a vantagens econômicas e ambientais. Tais vantagens também são de grande importância na decisão da quantidade de catalisador usada para a reação de síntese do Solketal.

Para a análise da regressão dos modelos estatísticos para a variável resposta Conversão (%), os termos não significativos foram excluídos. A significância estatística foi determinada pela análise de variância, cujos resultados são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8** Resultados da análise de regressão - ANOVA.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	F <sub>calc</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão	326,381	3	108,794	7,382	3,49	2,12
Resíduos	176,852	12	14,738			
Falta de Ajuste	23,128	6	3,855	0,187	3,58	0,05
Erro Puro	164,866	8	20,608			
Total	503,234	15				

$$R^2 = \frac{SQ_{Reg}}{SQ_T} ; F_{calc} = \frac{MQ_{Faj}}{MQ_{EP}}$$

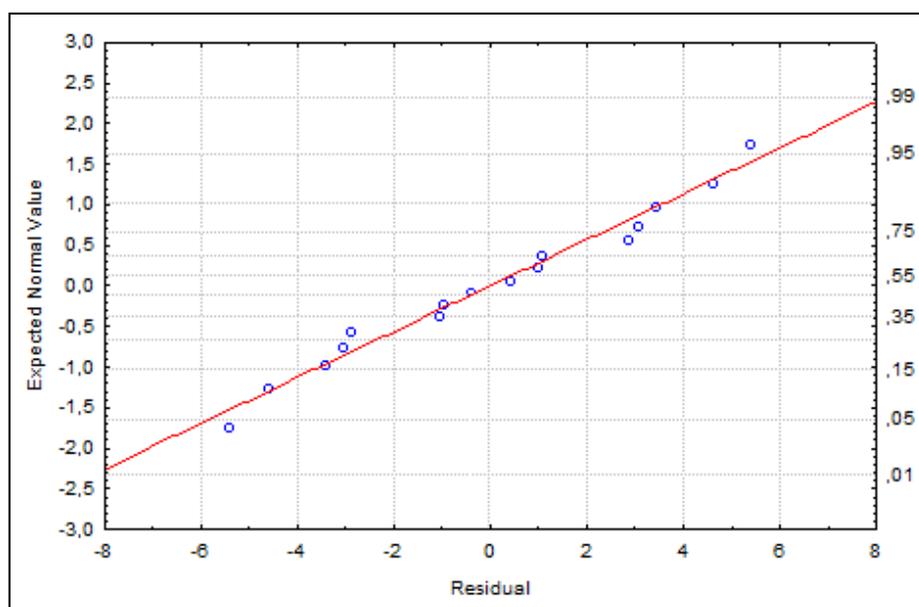
\* SQ<sub>Reg</sub> = Soma dos Quadrados da Regressão; SQ<sub>T</sub> = Soma dos Quadrados Total.

\*\* MQ<sub>Faj</sub> = Média dos Quadrados da Falta de Ajuste; MQ<sub>EP</sub> = Média dos Quadrados do Erro Puro.

Levando em consideração a existência de variáveis de natureza qualitativa (Catalisador [A] e Solvente [C]) avaliadas, os modelos não foram apresentados na forma de equações. Observando-se os dados mostrados na Tabela 8, tem-se que R<sup>2</sup> = 0,649 o

que significa que modelo ajustado apresenta uma qualidade de ajuste em torno de 64.86% da variação em torno da média explicada pela regressão.

A Figura 19 mostra o gráfico da probabilidade normal dos resíduos e a partir dele, pode-se observar claramente a proximidade dos dados à linha da normalidade, caracterizando um bom ajuste do modelo aos dados obtidos experimentalmente, o que também representa a evidência de que os únicos efeitos significativos são os modelados, e que as premissas do teste estão satisfeitas.



**Figura 19** Regressão da probabilidade normal dos resíduos.

Para consolidar a avaliação do ajuste do modelo às observações experimentais foi realizado uma verificação via teste F da razão  $MQ_{Faj}/MQ_{EP}$ . Verificou-se, através de dados da Tabela 8, que  $\frac{MQ_{Faj}}{MQ_{EP}} = 0,187$  significou um valor inferior ao F tabelado ( $F_{Tab} = 3,58$ ). Portanto, o ajuste do modelo às observações experimentais foi satisfatório, o que revela a possibilidade de se considerar a regressão como útil para fins de previsão.

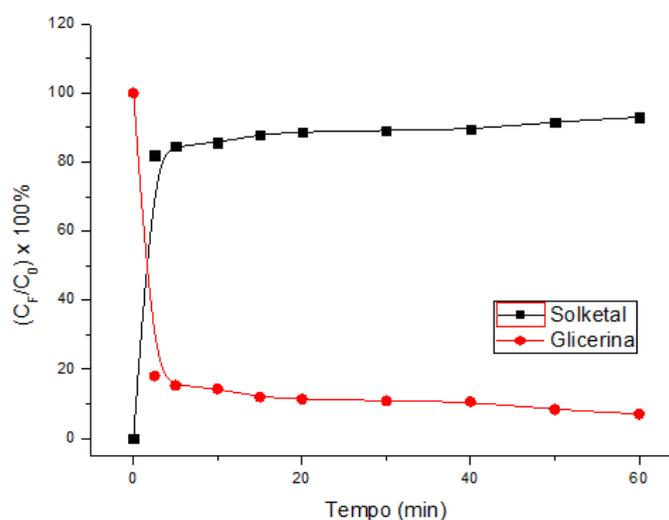
Conclui-se agora que o processo deve apresentar conversões significantes do glicerol para produzir o Sokeltal, operando em presença de um solvente e com um catalisador.

#### 4.4 CINÉTICA DA PRODUÇÃO DO 2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-METANOL (SOLKETAL)

Constatações evidenciadas no processamento do glicerol por cetalização com acetona, em presença de catalisadores ácidos, indicaram apenas a formação do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (Solketal). Na ausência de catalisador não foi observada a formação do produto referido.

Ensaio cinéticos preliminares foram realizados para determinar a evolução da conversão do glicerol com o tempo de reação. O catalisador utilizado para tal fim foi o ácido p-toluenossulfônico 98,5%, indicado na literatura (YU *et al*, 2005) como possuidor de boa atividade para esta reação, além de não requerer de tratamento prévio para sua utilização.

A Figura 20 mostra os resultados da avaliação cinética em termos da conversão da reação de cetalização do glicerol, segundo uma razão molar glicerol/acetona de 1:4, a 55°C e concentração do catalisador 5% molar. Os valores referentes à conversão foram obtidos através de análises cromatográficas em fase gasosa e expressam as conversões do produto em relação ao glicerol ( $X_G = 100 \cdot [AG_0 - AG] / AG_0$ ; AG, área do pico do cromatograma correspondente ao glicerol).

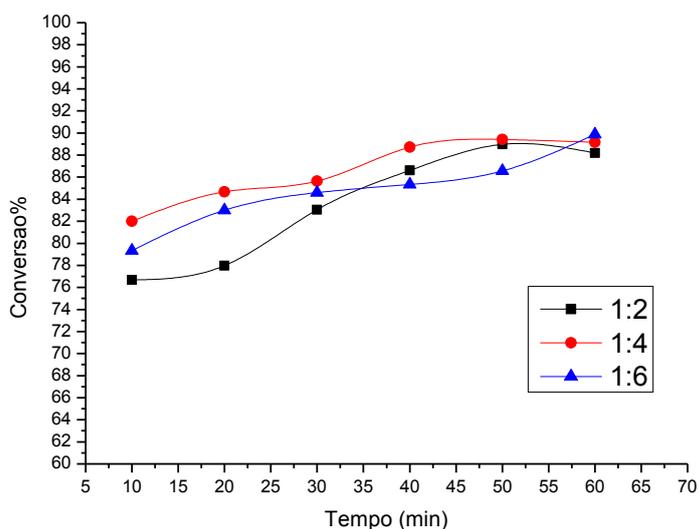


**Figura 20** Cinética de cetalização do glicerol com o catalisador ácido p-toluenossulfônico. Condições: glicerina/acetona 1:4; 5 mol% catalisador; 55°C.

Das avaliações, observa-se que logo após 5 minutos de reação a conversão do glicerol já ultrapassava os 80%. A conversão do glicerol em Solketal alcançou um valor constante de aproximadamente 90% em apenas 10 - 15 minutos, indicando que nesse tempo a reação alcançou o equilíbrio. Portanto, não se fez necessário o uso de tempos mais longos de operação.

#### 4.4.1 Efeito da composição da alimentação

A Figura 21 apresenta o resultado da cinética da cetalização do glicerol (55°C, 5 mol% de catalisador) obtido com diferentes concentrações de reagentes, isto é, foram estudados os efeitos das razões molares glicerol/acetona de 1:2, 1:4 e 1:6.

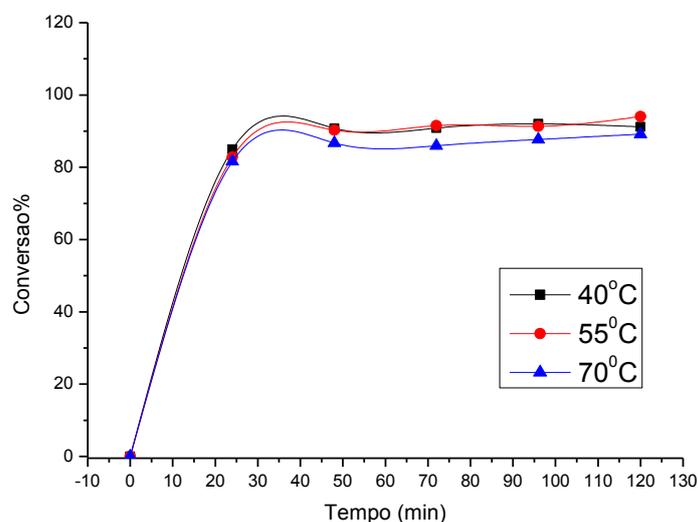


**Figura 21** Evolução da conversão da glicerina com o tempo de reação para diferentes razões molares glicerina/acetona. Condições: glicerina/acetona 1:2, 1:4 e 1:6; 5 mol% catalisador; 55°C.

Observa-se que o aumento da quantidade de acetona na alimentação, significando uma razão maior que 1:4, não apresenta influência para uma melhor conversão do produto. A partir de 50 minutos de reação não houve diferenças significativas com relação as diferentes razões molares glicerol/acetona. Assim, a operação fornece bons resultados sem a necessidade de uso excessivo de reagentes.

#### 4.4.2 Efeito da temperatura de operação

O processo de cetalização foi também conduzido sob diferentes temperaturas a fim de se comparar seus efeitos na conversão da glicerina, situação resultante devidamente ilustrada na Figura 22.

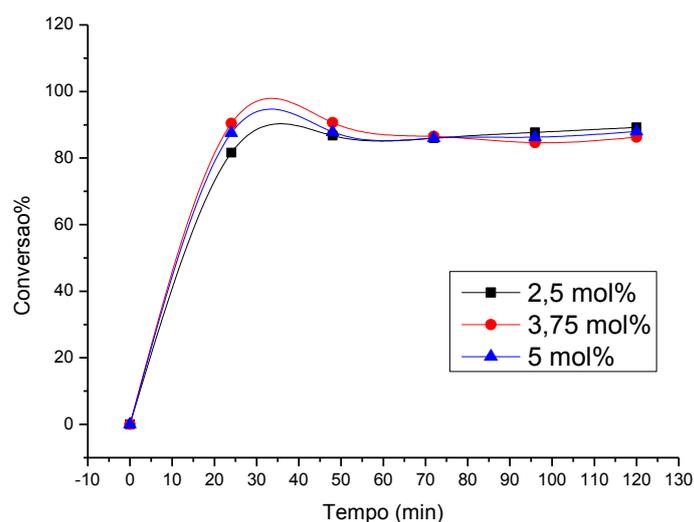


**Figura 22** Evolução da conversão da glicerina com o tempo de reação para diferentes temperaturas. Condições: glicerina/acetona 1:4; 5 mol% catalisador; 40°C, 55°C e 70°C.

Taxas de conversão semelhantes e significativas já são observadas a partir de 25 minutos de reação para todas as temperaturas estudadas. Ficou indicado que para alcançar boas conversões se faz dispensável o uso excessivo de calor, evitando gastos energéticos desnecessários.

### 4.4.3 Efeito da carga de catalisador

A fim de estudar o efeito da carga de catalisador utilizada sobre a conversão do glicerol, foram utilizadas diferentes quantidades do catalisador ácido p-toluenossulfônico. Na Figura 23, estão apresentadas as evoluções obtidas nos três casos.

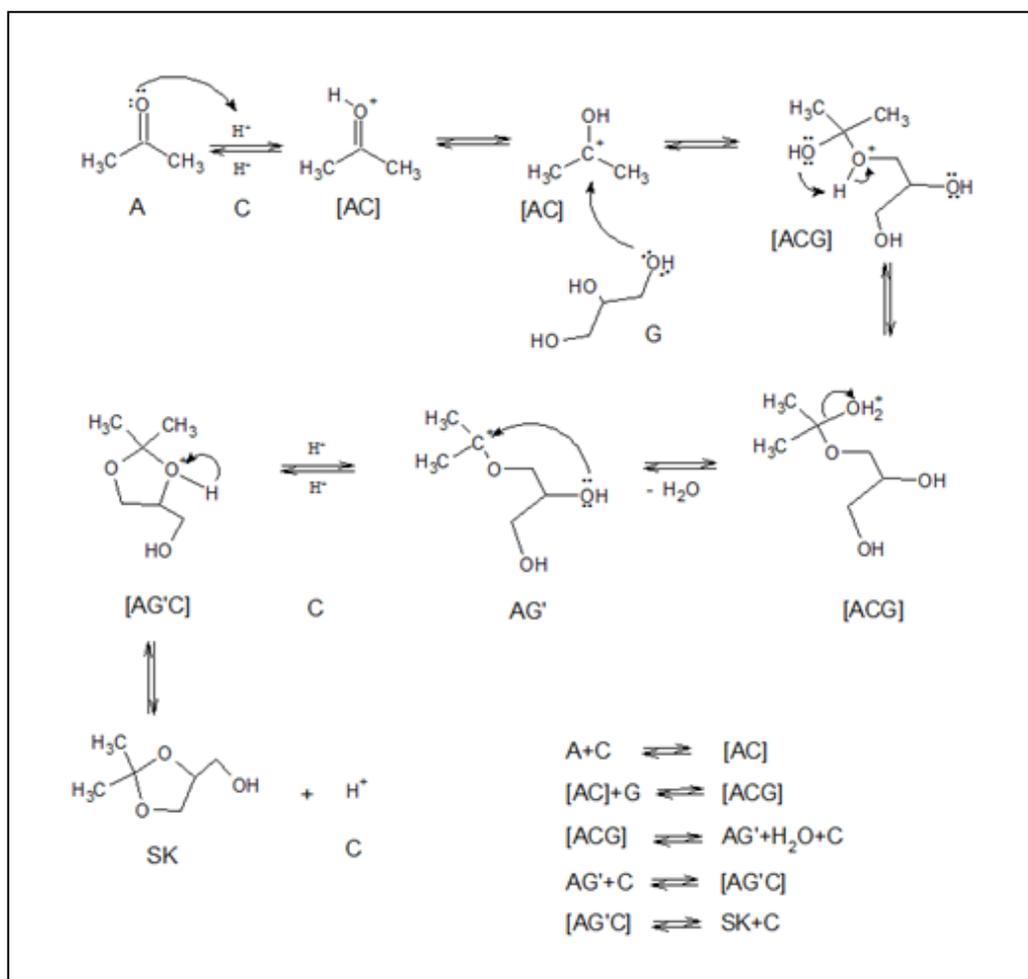


**Figura 23** Evolução da conversão da glicerina com o tempo de reação para diferentes cargas do catalisador. Condições: glicerina/acetona 1:4; 2,5mol%, 3,75mol% e 5mol% catalisador; 55°C.

Observa-se que o aumento da carga de catalisador não apresentou diferenças significativas sobre a conversão do glicerol. Portanto, visto que a reação ocorre de maneira bastante satisfatória com a utilização da menor quantidade de catalisador, conclui-se pela aplicação 2,5 mol% em relação à quantidade de glicerina.

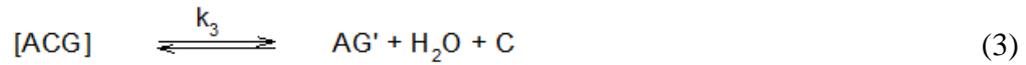
## 4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL

A modelagem matemática abordada neste trabalho está relacionada com a cinética do processo homogêneo de cetalização, cujo mecanismo foi esquematizado na Figura 24 a seguir.



**Figura 24** Esquema do mecanismo da cetalização do glicerol com acetona.

Evidências experimentais destacadas segundo as evoluções do processo de cetalização do glicerol com a acetona, considerando o mecanismo elaborado, permitiram a elaboração do esquema reacional com vistas à descrição da cinética do processo, representado pelas seguintes etapas de reação:



Ao se considerar as etapas da reação de (1) a (5), foram formulados balanços de massa dos principais componentes do processo, os quais podem ser descritos pelas equações diferenciais escritas a seguir, sendo que seu desenvolvimento detalhado encontra-se no Apêndice A deste trabalho.

$$-\frac{dC_G}{dt} = \frac{k_2 C_G}{1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{SK}}{dt} = \frac{k_5 C_{AG'}}{1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}} \quad (7)$$

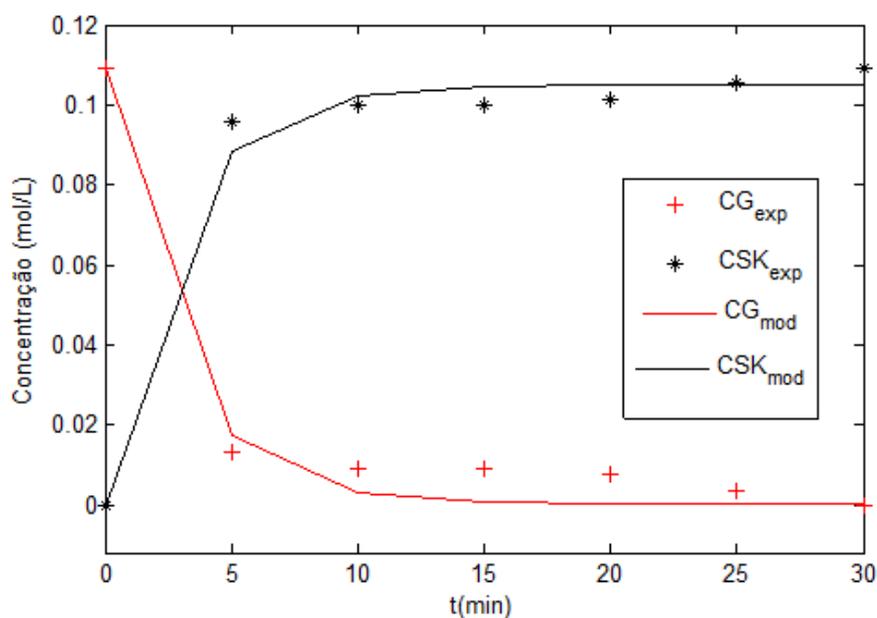
As equações diferenciais (6) e (7) tiveram suas soluções implementadas via software MATLAB® R2012b, associado ao método de Gauss Newton aplicado para minimização de uma função objetivo. Os valores das constantes de velocidades foram estimados a partir da comparação entre os valores das soluções das equações dos modelos implementados com valores experimentais das concentrações dos componentes envolvidos nas etapas de reação do processo.

Na Figura 25 estão representadas as evoluções das concentrações do glicerol e do Solketal com intuito de evidenciar a similaridade dos dados gerados a partir do modelo cinético proposto com os dados obtidos experimentalmente.

Na Tabela 9 estão relacionados os valores das constantes de velocidade de reação avaliados na temperatura de 40 °C.

**Tabela 9.** Constantes de velocidade do processo de cetalização do glicerol. Condições: glicerina/acetona 1:4; 2,5mol%; 40°C.

CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO	
$k_2$	0.5022
$k_5$	0.4781
$K_1$	0.4940
$K_2$	0.4962



**Figura 25** Evoluções das concentrações do glicerol e do SOLKETAL.

As evoluções das concentrações estão destacadas segundo boas correlações entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo cinético proposto, verificando-se assim a adequação do modelo aos dados experimentais, quantificada segundo valores da função objetivo nas ordens de grandeza de  $f_0 = [2.83 - 8.79] \times 10^{-2}$ .

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho de pesquisa, considerando as alternativas para a utilização da glicerina oriunda da fabricação do biodiesel, foi abordado a possibilidade de sua transformação em compostos oxigenados empregados como aditivos para combustíveis ou intermediários para o desenvolvimento de outros produtos de maiores valores agregados. Procedeu-se de forma experimental a síntese, a caracterização e o desenvolvimento do processo de de cetilização da glicerina com acetona na presença de catalisador ácido p-toluenossulfônico com vistas à produção do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol, também conhecido como Solketal.

A formação do produto (solketal) foi realizada a partir da análise composicional do meio reacional por meio de cromatografia gasosa, tendo o produto (solketal) e a glicerina que não reagiu aparecido no cromatograma nos tempos de retenção de aproximadamente 4,3 minutos e de 4,6 minutos, respectivamente.

A identificação do produto foi elaborada por espectrometria de massa, sendo os picos de relação massa/carga ( $m/z$ ) 43 (pico base), 59, 101 e 117 os principais fragmentos observados, e sua estrutura comprovada via espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol.

O efeito provocado pela presença do solvente tolueno mostrou que quando o processo é realizado fazendo o uso deste, a fim de se obter a remoção da água no meio reacional, a conversão aumenta aproximadamente 9% em relação à operação realizada sem a utilização de solvente.

Catalisadores utilizados do tipo homogêneo ácido p-toluenossulfônico e o do tipo heterogêneo Montmorilonita K-10 apresentaram atividades semelhantes em termos de conversão, mas com destaque para o sistema homogêneo capaz de permitir a produção seletiva do Solketal.

A avaliação do comportamento operacional do processo catalítico homogêneo de cetalização foi conduzida em termos da alimentação dos reagentes, da concentração do catalisador e da temperatura. Neste contexto, foi possível concluir que:

- Foi possível operar com os reagentes glicerol e acetona alimentados em uma razão molar estequiométrica, não havendo em decorrência a necessidade de uso excessivo dos citados reagentes;
- Uma quantidade mínima do catalisador ácido p-toluenossulfônico foi suficiente para conduzir o processo, aplicando-se 2,5 % molar em relação ao glicerol;
- Temperaturas operacionais de 40°C a 70°C, promoveram conversões do glicerol e rendimentos em Solketal similares, havendo indicação do uso da menor temperatura, fazendo-se dispensável o uso excessivo de calor.

De mais, relativamente aos resultados obtidos a partir de uma concentração variável de reagentes no meio reacional, averiguou-se que, a partir de 50 minutos de reação, não houve diferenças significativas com relação as diferentes razões molares glicerol/acetona. Assim, a operação forneceu bons resultados.

A cinética do processo de cetalização na presença do ácido p-toluenossulfônico foi determinada segundo a evolução da conversão do glicerol e a produção do Solketal. Foi alcançada uma conversão de cerca de 90%, admitida como de equilíbrio, considerando sua constância a partir de aproximadamente 15 minutos, não se fazendo necessário o uso de tempos mais longos de operação. Neste tempo, obteve-se um rendimento em Solketal de aproximadamente 85%, significando uma elevada seletividade no processo catalítico homogêneo.

Evidências experimentais permitiram a elaboração de um esquema reacional baseado em um mecanismo proposto para o processo, proporcionando a descrição da cinética do processo. Um modelo matemático foi formulado através de balanço de massa aplicado às operações em batelada, o qual foi ajustado aos dados das evoluções de concentração do glicerol e do Solketal.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre citadas aplicações para o solketal, pode-se destacar também o seu uso como intermediário da reação de síntese do 6-hidroxi-metil-1,4-dioxan-2-ona, um monômero percussor do poli(1,4-dioxan-2-ona), polímero biodegradável largamente utilizado na fabricação de monofilamentos para material cirúrgico de sutura (YU *et al.*, 2005).

Nas últimas décadas, os polímeros biodegradáveis têm atraído muita atenção no campo biomédico, assim como em aplicações diárias (NISHIDA *et al.*, 2000; NIEKRASZEWICZ *et al.*, 2007). Na cirurgia médica, suas funções são de ligação (monofilamento de suturas, parafusos), encerramento (cobertura e oclusão), andaimos (proliferação celular e o guia de tecido), a separação (isolamento e inibição de contato) e em medicamentos (NAIR; LAURENCIN, 2007).

Esses polímeros têm a vantagem de serem biocompatíveis e reabsorvíveis, por exemplo, degradados em produtos de baixo peso molecular, que podem ser excretados ou metabolizados pelo organismo. Além disso, polímeros biodegradáveis podem ser também substitutos valiosos para polímeros de uso comum, tais como o polietileno (PE) e polipropileno (PP) em aplicações de curto prazo como o de embalagens plásticas (IKADA; TSUJI, 2000).

O polímero biodegradável poli(1,4-dioxan-2-ona) (PPDX) pode ser obtido por polimerização por abertura do anel do monômero 1,4-dioxano-2-ona (PDX). Esse polímero é um forte candidato a um substituto biodegradável para polímeros de uso comum (RAQUEZ *et al.*, 2009).

Recentemente, polímeros hiper-ramificados derivados do 1,4-dioxano-2-ona (PDX) funcionalizado foram seletivamente obtidos por polimerização de condensação do 6-hidroxi-metil-1,4-dioxano-2-ona (HDON). O principal atributo de tais poli(6-hidroxi-metil-1,4-dioxano-2-ona) (PHDON) é a presença exclusiva de hidroxilas primárias. O monômero do polímero obtido (HDON) consiste de resíduos de glicerol e de ácido glicólico, que o torna potencialmente biodegradável (YU; FENG; ZHUO, 2005).

Portanto, como proposta para trabalhos futuros, sugerem-se estudos visando processar a conversão do subproduto glicerina, da produção do biodiesel, em 6-hidroxi-metil-1,4-dioxan-2-ona, disponibilizando tecnologia para obtenção do precursor poli(1,4-dioxan-2-ona) funcionalizada, com potencial para diferentes aplicações industriais..

As quantificações cinéticas das etapas reacionais estarão como resultados inéditos, os quais poderão proporcionar o desenvolvimento do processo de produção dos intermediários e do monômero final.

## 7 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 9 mar. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim mensal de biodiesel**, fevereiro de 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <[www.anp.gov.br/doc/dadosestatisticos/VendasdeCombustiveism3.xls](http://www.anp.gov.br/doc/dadosestatisticos/VendasdeCombustiveism3.xls)>. Acesso em: 9 mar. 2016.

AMARAL, P. F. F.; FERREIRA, T. F.; FONTES, G. C.; COELHO, M. A. Z. Glycerol valorization: New biotechnological routes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, p. 179-186, 2009.

AMERICA'S ADVANCED BIOFUEL. **Biodiesel Definitions**. Disponível em: <[www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org)>. Acesso em: 05 mar. 2012.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; PASTORES, C. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: the role of the catalyst, solvent and reactions conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 257, p. 149-153, 2006

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; PASTORE, C. Direct Carboxylation of Alcohols to Organic Carbonates. **Catalysis Today**, v. 115 (1-4), p. 88-84, 2006.

BARROS, A. O.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. Acetalization of hexanal with 2-ethyl hexanol catalyzed by solid acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 2, p. 359-363, 2011.

BAUER, R.; HEKMAT, D. Development of a transient segregated mathematical model of the semicontinuous microbial production process of dihydroxyacetone. **Biotechnology Progress**, v. 22, n. 1, p. 278-84, 2006.

BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v. 102-103, p. 203–212, 2005.

NETO, J. E. B. Biorrefino da glicerina para a produção de ácido glicérico e propileno glicol. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia Química, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <[www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2015/11/](http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2015/11/)>. Acesso em: 9 mar. 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Resolução Nº 6, de 16 de setembro de 2009. Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), Brasília, DF, 2009.

BRUCHMANN, B.; HABERLE, K.; GRUNER, H.; HIRN, M. **Preparation of cyclic acetals or ketals**. U.S. Patent 5917059, 29 jun. 1999.

CHAI, S. H.; HANG, H. P.; LIANG, Y.; XU, B. Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, 10 (10), 1087-1093, 2008.

CHAI, S. H.; HANG, H. P.; LIANG, Y.; XU, B. Q. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. **Green Chemistry**, 9 (10), 1130-1136, 2007.

CHAMINAND, J.; DJAKOVITCH, L.; GALLETOT, P.; MARION, P.; PINEL, C. ROSIERB, C. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, 6, 359-361, 2004.

CLIMENT, M. J.; VELTRY, A.; CORMA, A. Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent. **Green Chemistry**, v. 4, p. 565-569, 2002.

COSENZA, C. A. N. Estudo de localização de pólos de produção de biodiesel no semiárido nordestino. **Relatório técnico**, COPPE, 2005.

SENA, R. S.; MORAES DE ABREU, C. A. Purificação adsortiva da glicerina proveniente da produção de biodiesel. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

DAVDA, R. R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis, B: Environmental**, v. 56, p. 171-186, 2005.

DE JONGH, D. C.; BIEMANN, K. Mass spectra of O-isopropylidene Derivatives of Pentoses and Hexoses. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, p. 67-86, 1964.

DELFORT, B.; DURAN, I.; JAECKER, A.; LACOME, T.; MONTAGNE, X.; PAILLE, F. **Diesel fuel compositions that contain glycerol acetal carbonates**. U.S. Patent 7097674, 29 ago. 2006.

DELFORT, B.; DURAND, I.; JAECKER, A.; LACOME, T.; MONTAGNE, X.; PAILLE, F. **Diesel fuel compositions containing glycerol acetals for particulate emission reduction**. US6890364 B2, 19 dez. 2002, 10 maio 2005.

DELGADO, J. **Use of glycerine tri-acetate as additive of biodiesel fuel compositions**. Spanish Patent 1331260, 18 jan. 2002.

DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, p. 428-435, 2007.

DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, p. 428-435, 2007.

DUBOIS, J. L.; CHORNET, S.; VELTY, A.; CANOS, A. **Diesel fuel containing long-chain glycerol acetals**. WO 2008/050030, 15 out. 2007, 02 maio 2008.

EKEBERG, D. E.; MORGEENLIE, S. Formation of 3-hexuloses in aldol reactions, analysis of the products as their O-isopropylidene derivatives by GC-MS. **Carbohydrate Reserach**, v. 339, p. 2171-2176, 2004.

EUROPEAN FUEL OXYGENATES ASSOCIATION (EFOA). Disponível em: <[www.efoa.eu/index.html](http://www.efoa.eu/index.html), 11/2012>. Acesso em: 06 mar. 2012.

FERREIRA, P.; FONSECA I. M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO J. A. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 94-99, 2010.

GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Selective catalytic oxidation of glyceric acid to tartronic and hydroxypyruvic acids. **Applied Catalysis**, v. 133, p. L179–L184, 1995.

GARCIA, E.; LACA, M.; PEREZ, E.; GARRIDO, A.; PEINADO, J. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 4274–4280, 2008.

GELAS, J. Acetals cycliques derives de la glycerine. **Bulletin de la Société chimique de France**, v. 6, p. 2341-2353, 1970.

GREENSHIELDS, J. N.; SHERMAN, A. H. Acetals and ketals and their use as emollients. **European Patent Applications**, 1980.

HE, D.Y.; ZHAN, J.; LI, Z.J.; LIU, Y.Q.; XIU, D.X.; CAI, M.S. Studies on Carbohydrates X. A New Method for the Preparation of Isopropylidene Saccharides. **Synth Commun**, v. 22, p. 2653-2658, 1992.

HILLION, G.; DELFORT, B.; DURAND, I. **Method for producing biofuels, transforming triglycerides into least two biofuel families: fatty acid monoesters and ethers and/or soluble glycerol acetals**. U.S. Patent 2007/0283619 A1, 13 dez. 2007.

IKADA, Y.; TSUJI, H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, p. 117-132, 2000.

KARINEN, R. S.; KRAUSE A. O. I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 128-133, 2006.

KAUTZ, J.; FELTRIN, W.; SALES, E. S.; LIMA, E.; MERLO, V. L.; ALOIR A. Reação de condensação do glicerol com compostos carbonílicos. Síntese, caracterização e aplicação em cristais líquidos, **Química Nova**, v. 38 n. 8, São Paulo, 2015.

KENAR JA, KNOTHE G. 1,2-Isopropylidene Glycerol Carbonate: Preparation, Characterization, and Hydrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 365-372, 2008.

KENAR, J.A. Glycerol as a platform chemical: sweet opportunities on the horizon. **Lipid Technology**, v. 19, p. 249-253, 2007

KLEPACOVA, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. Tert-Butylation of glycerol catalyzed by ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, v. 294, p. 141-147, 2005.

KOSHCHII S. V. Optimization of Synthesis of Mono-O-methylglycerol Isomers. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 75, p. 1434-1437, 2002.

KRIEF, A.; PROVINS, L.; FROIDBISE, A. Diastereoselective Synthesis of Dimethyl Cyclopropane-1,1-Dicarboxylates from a  $\gamma$ - Alkoxy-Alkylidene Malonate and Sulfur and Phosphorus Ylides. **Tetrahedron Letters**, v. 39, p. 1437-1440, 1998.

LIMA, A. C. C.; NETO, J. E. B.; LIMA FILHO, N. M.; MARANHÃO, L. C. A.; MORAES DE ABREU, C. A. Processo de Conversão de Glicerol em Ácidos Orgânicos sob Catalisador de Pd-Bi/C. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014**. São Paulo: Blucher, 2015.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanism, and Structure**, 2ª Edição, MCGRAW-HILL KOGAKUSHA, LTD, pg. 811, 1979.

MATSUMOTO, K.; FUWA, S.; SHIMOJO, M.; KITAJIMA, H. Preparation of Optically Active Diol Derivatives by the Enzymatic Hydrolysis of Cyclic Carbonates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 69, n. 10, p. 2977-2987, 1996.

MILLER, D. J.; PEEREBOOM, L.; KOLAH, A.K.; ASTHANA; N. S.; LIRA; C. T. **Process for production of a composition useful as a fuel**. U.S. Patent 20060199970, 7 set. 2006.

MIYAZAWA, T.; KUSUNOKI, Y.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, 240, 213-221, 2006.

MORRISON, L.R. Glycerol. In: Encyclopedia of Chemical Technology, New York: **Wiley**, 1994. v.11, p. 921-932.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 416-425, 2011.

MOTA, CLAUDIO J. A.; SILVA, CAROLINA X. A. DA; GONCALVES, VALTER L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v.32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NAIR, L.; LAURENCIN, C. Biodegradable Polymers as Biomaterials. **Polymers in Biomedical Applications**, v. 32, p. 762-798, 2007.

NEWMAN, M. S.; RENOLL, M. W. Improved Preparation of Isopropylidene Glycerol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, p. 1621-1621, 1945.

NIEKRASZEWICZ, A.; CIECHAŃSKA, D.; WIŚNIEWSKA-WRONA, M.; STROBIN, G.; POSPIESZNY, H.; ORLIKOWSKI, L. B. Studies of application possibilities of the products of microcrystalline chitosan biodegradation. **Polimery Journal**, v. 52, p. 217-220, 2007.

NIKOLENKO, A. V.; KOMPANIETS, A. M.; LOUGOVOY, V. I. Cryoprotective properties of polyols and their derivatives during freezing of platelets. **Problemy Kriobiologii**, v. 4, p. 36-41, 1995.

NISHIDA H, YAMASHITA M, ENDO T; TOKIWA Y. Equilibrium polymerization behavior of 1,4-dioxan-2-one in bulk. **Macromolecules**, v. 33, p. 6982-6986, 2000.

NOGUEIRA, D. A.; RIBEIRO, N. T.; BURKERT, C. A. V. Produção de Lipídios Através da Bioconversão da Glicerina pela Microalga *Skeletonema Costatum*. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014**. São Paulo: Blucher, 2015.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Disponível em: <[www.nacoesunidas.org/cop21](http://www.nacoesunidas.org/cop21)>. Acesso em: 20 fev. 2016.

PACHAURI, N.; HE, B.B. Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities. In: **Asabe Annual International Meeting**, 2006. Portland, Oregon. p. 9-12.

PAGLIARO, M. R.; CIRIMINNA, H.; KIMURA, M.; ROSSI, C. D. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 119, p. 4516-4522, 2007.

PIASECKI, A.; SOKOLOWSKI, A.; BURCZYK, B.; KOTLEWSKA U. Synthesis and surface properties of chemodegradable anionic surfactants: Sodium (2-*n*-alkyl-1,3-dioxan-5-yl)sulfates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 33-37, 1997.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o\\_biodiesel.html](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html)>. Acesso em: 9 mar. 2016.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>>. Acesso em: 29 nov. 2012.

RAQUEZ, J.M.; COULEMBIER, O.; DUDA, A.; NARAYAN, R. Recent advances in the synthesis and applications of poly(1,4-dioxan-2-one)based copolymers. **Polimery**, v. 54, p. 163-178, 2009.

REDDY, P. S.; SUDARSANAM, P.; MALLESHAM, B.; RAJU, G.; REDDY, B. M. Acetalisation of glycerol with acetone over zirconia and promoted zirconia catalysts under mild reaction conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, p. 377-381, 2011.

ROKICKI, G.; RAKOCZY, P.; PARZUCHOWSKI, P.; SOBIECKI, M. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. **Green Chemistry**, v. 7, p. 529-539, 2005.

SAHAI, P.; VISHWAKARMA, R. A. Phospholipase-A2-mediated stereoselective synthesis of (*R*)-1-Oalkylglycero-3-phosphate and alkyl-acyl analogues: application for synthesis of radiolabelled biosynthetic precursors of cell surface glycoconjugates of *Leishmania donovani*. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, v. 12, p. 1845-1850, 1997.

SARI, P.; RAZZAK, M.; TUCKER, I. G. Isotropic systems of medium-chain mono- and diglycerides for solubilization of lipophilic and hydrophilic drugs. **Pharmaceutical Development and Technology**, v. 9, p. 97-106, 2004.

SHOWLER, A.J.; DARLEY, P.A. Condensation products of glycerol with aldehydes and ketones. 2-Substituted m-dioxan-5-ols and 1,3-dioxolane-4-methanols. **Chemical Reviews**, v. 67, p. 427-440, 1967.

SHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 09, n. 1, p. 199-210, 1999.

SILVA, C.X.A.; GONCALVES, V.L.C.; MOTA, C.J.A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, p. 38-41, 2009.

TAGUCHI, Y.; OISHI, A.; IKEDA, Y.; FUJITA, K.; MASUDA, T. Preparation of poly(butylenes succinate) containing monoacyl glycerol unit. **Journal of Japan Oil Chemists' Society Nihon Yukagakkai**, v. 49, p. 825-830, 2000.

TAVARES, A. S.; MARTINS, F. F.; COELHO, M. A. Z.; FERREIRA, T. F. Produção de Ácido Butírico por *Clostridium Butyricum* a Partir de Glicerina. **Anais do XX**

**Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014.** São Paulo: Blucher, 2015.

THOMPSON, J.C.; HE, B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, n. 2, p. 261-265, 2006.

TORRES, E. A.; CHIRINOS, H. D.; ALVES, C. T.; SANTOS, D.C.; CAMELIER, L. A. Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise & Dados, Salvador**, v. 16, p. 89-95, 2006.

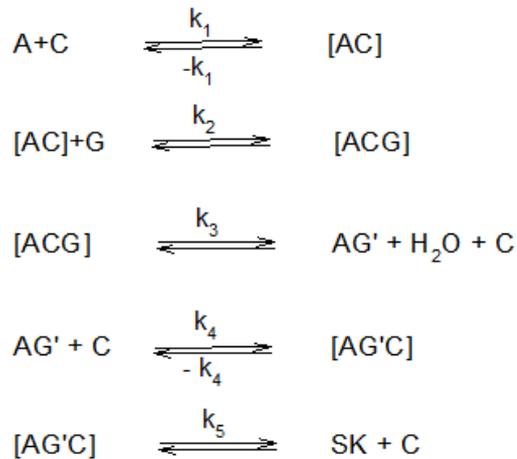
WATANABE, T.; IIDA, Y.; AIZAWA, T.; AINDA, M.; INOMATA, H. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1155-1332, 2007.

YU, X. H.; FENG, J.; ZHUO, R. X. Preparation of Hyperbranched Aliphatic Polyester Derived from Functionalized 1,4-Dioxan-2-one. **Macromolecules**, v. 38, p. 6244-6247, 2005.

## APÊNDICE

## APÊNDICE A – FORMULAÇÃO DO MODELO CINÉTICO

### 1. Etapas de Reação.



$$K_{eq1} = \frac{C_{[AC]}}{C_A C_C} ; C_{[AC]} = K_{eq1} C_A C_C \quad (1)$$

$$K_{eq4} = \frac{C_{[AG'C]}}{C_{AG'} C_C} ; C_{[AG'C]} = K_{eq4} C_{AG'} C_C \quad (2)$$

### 3. Balanço de Massa do Catalisador

$$C_{C0} = C_C + C_{[AC]} + C_{[ACG]} + C_{[AG'C]} \quad (3)$$

$$C_{C0} = C_C [1 + K'_{eq1} + K''_{eq1} C_G + K_{eq4} C_{AG'}] \quad (4)$$

$$K'_{eq1} = K_{eq1} C_A ; K''_{eq1} = \frac{k'_2 K_{eq1}}{k'_3} \quad (5)$$

### 4. Taxas de Reação

$$r_G = k'_2 C_{[AG]} C_G = k'_2 K_{eq1} C_A C_G C_C = \bar{k}_2 C_G C_C \quad (6)$$

$$r_{AG'} = k'_3 C_{[ACG]} = k'_2 K_{eq1} C_A C_G C_C = \bar{k}_2 C_G C_C \quad (7)$$

$$r_{SK} = k'_5 C_{[AG'C]} = k'_5 K_{eq4} C_{AG'} C_C = \bar{k}_5 C_{AG'} C_C \quad (8)$$

Nota:

$$\frac{dC_{[ACG]}}{dt} \approx 0 ; k_2 C_{[AC]} C_G - k_3 C_{[ACG]} \approx 0 ; \quad (9)$$

[ACG] → Complexo de Transição Cinética.

$$k_2 = k'_2 K_{eq1} C_A ; k_5 = k'_5 K_{eq4} \quad (10)$$

## 5. Taxas de Reação – Expressões Finais.

A concentração do catalisador é expressa de (3) da seguinte maneira:

$$C_C = C_{C_0} [1 + K'_{eq1} + K''_{eq1} C_G + K_{eq4} C_{AG'}]^{-1} \quad (11)$$

Substituindo (11) em (6), (7) e (8), obtém-se:

$$\begin{aligned} r_G &= r_{AG'} = \bar{k}_2 C_G C_{C_0} [1 + K'_{eq1} + K''_{eq1} C_G + K_{eq4} C_{AG'}]^{-1} \\ r_G &= r_{AG'} = \bar{k}_2 C_G C_{C_0} [(1 + K'_{eq1}) + K''_{eq1} C_G + K_{eq4} C_{AG'}]^{-1} \\ r_G &= r_{AG'} = \bar{k}_2 C_{C_0} (1 + K'_{eq1}) C_G [1 + (\frac{K''_{eq1}}{1 + K'_{eq1}}) C_G + (\frac{K_{eq4}}{1 + K'_{eq1}}) C_{AG'}]^{-1} \\ r_G &= r_{AG'} = k_2 C_G [1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}]^{-1} \\ k_2 &= \bar{k}_2 C_{C_0} (1 + K'_{eq1}) \\ K_1 &= (\frac{K'_{eq1}}{1 + K'_{eq1}}) \\ K_2 &= (\frac{K_{eq4}}{1 + K'_{eq1}}) \\ r_G &= r_{AG'} = \frac{k_2 C_G}{1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
r_{SK} &= \bar{k}_5 C_{AG'} C_C = \bar{k}_5 C_{AG'} C_{C_0} [1 + K'_{eq1} + K''_{eq1} C_G + K_{eq4} C_{AG'}]^{-1} \\
r_{SK} &= \bar{k}_5 C_{C_0} (1 + K'_{eq1}) C_{AG'} \left[ 1 + \left( \frac{K''_{eq1}}{1 + K'_{eq1}} \right) C_G + \left( \frac{K_{eq4}}{1 + K'_{eq1}} \right) C_{AG'} \right]^{-1} \\
r_{SK} &= k_5 C_{AG'} [1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}]^{-1} \\
r_{SK} &= \frac{k_5 C_{AG'}}{1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}} \quad (13)
\end{aligned}$$

## 6. Balanços de Massa da Operação no reator descontínuo.

$$-V_L r_G = \frac{dr_G}{dt} \quad (14)$$

$$+V_L r_{AG'} = \frac{dr_{AG'}}{dt} \quad (15)$$

$$+V_L r_{SK} = \frac{dr_{SK}}{dt} \quad (16)$$

$V_L$  é o volume da fase líquida

$$-\frac{dC_G}{dt} = r_G ; \quad +\frac{dC_{AG'}}{dt} = r_{AG'} ; \quad +\frac{dC_{SK}}{dt} = r_{SK} \quad (17)$$

## 7. Equações Diferenciais de Balanço de Massa e Ajuste dos Modelos com Estimação de Parâmetros.

$$-\frac{dC_G}{dt} = \frac{k_2 C_G}{1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}} \quad (18)$$

$$\frac{dC_{AG'}}{dt} = \frac{k_2 C_G}{1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{SK}}{dt} = \frac{k_5 C_{AG'}}{1 + K_1 C_G + K_2 C_{AG'}} \quad (20)$$

Os parâmetros  $k_2$ ,  $k_5$  e  $K_1$ ,  $K_2$  foram estimados quando do ajuste das equações dos resultados experimentais.

---

**CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO**

---

$$k_2 = 0.5022$$

$$k_5 = 0.4781$$

$$K_1 = 0.4940$$

$$K_2 = 0.4962$$

---