



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JONNY ERICK DOS SANTOS FERREIRA

**APLICAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES DE ALUMINA SUPORTADOS COM
ÓXIDO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA OBTENÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL**

São Luís
2017

Ferreira, Jonny Erick dos Santos.

Aplicação de novos catalisadores de alumina suportados com óxido de cálcio e magnésio na obtenção de carbonato de glicerol / Jonny Erick dos Santos Ferreira. - 2017.
96 f.

Orientador(a): Adailton Pereira Maciel.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, UFMA, 2017.

1. Carbonato de glicerol. 2. Catálise heterogênea. 3. Glicerol. I. Maciel, Adailton Pereira. II. Título.

JONNY ERICK DOS SANTOS FERREIRA

**APLICAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES DE ALUMINA SUPORTADOS
COM ÓXIDO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA OBTENÇÃO DE CARBONATO
DE GLICEROL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

São Luís
2017

JONNY ERICK DOS SANTOS FERREIRA

**APLICAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES SUPORTADOS COM ÓXIDO DE
CÁLCIO E MAGNÉSIO NA OBTENÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal do Maranhão, para
a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel
Orientador-DEQUI-UFMA

Prof. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira
PPGQ-IFMA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima
DEQUI-UFMA

*Dedico este trabalho a minha mãe,
Lenilza Ferreira e ao meu pai Joaquim
Martins, estes que sempre me inspiraram
a correr em busca dos meus objetivos e
ideais e nunca desistir.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as coisas boas que me aconteceram. Cada uma delas, ao seu modo, me fizeram chegar onde eu cheguei, e me fizeram ser quem eu sou, foi uma jornada de tropeços, vitórias e derrotas, que me fez enxergar o verdadeiro significado e beleza da vida;

Ao Professor Dr. Adeilton Maciel, pela inestimável orientação, motivação, dedicação e por tudo que me ensinou e contribuiu para cada obstáculo vencido;

Ao Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental da UFMA – NCCA/UFMA pelo espaço e estrutura física e material disponibilizados para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos meus pais, pelo estímulo na conquista de meus objetivos e por não medirem esforços para proporcionar condições para realizar e buscar de forma incondicional meus objetivos;

A minha namorada Yasnaia Oliveira, por encher a minha vida de alegria, carinho, compreensão, sempre com palavras de encorajamento e força;

Ao meu irmão Joaquim (Boyzinho), que me acompanhou e apoiou de forma incondicional em todas as etapas da minha vida;

A professora Dra. Cáritas de Jesus Silva Mendonça, por todo o apoio prestado e atenção dedicada a realização do meu trabalho e por ter suportado meus rastros deixados por diversas vezes pelo laboratório e a professora Dra Gilza Prazeres pelo tempo dedicado a correção e inúmeras contribuições realizadas.

Aos colegas do NCCA, pelo apoio, incentivo e compreensão fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho;

A meus colegas de turma, por todos os momentos vividos e compartilhados durante todo o curso;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFMA – PPGQUI/UFMA, pela oportunidade de desenvolver este trabalho e qualificação profissional.

À CAPES, pela concessão da bolsa a FAPEMA e CNPQ pelo financiamento dos projetos do laboratório do Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental.

E a todos que não mencionei o nome e que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, a minha mais profunda gratidão.

Obrigado!

“Em seu coração o homem planeja o seu caminho, mas o Senhor determina o seus passos.”

Provérbios 16:9

RESUMO

Este trabalho propõe a transformação do glicerol em um produto de maior valor agregado, o carbonato de glicerol. Para tanto, foram sintetizados catalisadores a base de alumina modificada com cálcio e magnésio, produzidos pelos métodos de precursor polimérico e impregnação via úmida. A caracterização dos catalisadores ocorreu por meio das análises de difração de raios X (DRX), Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva (MEV-EDS) e Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). A reação do glicerol com o carbonato de dimetila se processou a 95 °C com uma razão carbonato de dimetila / glicerol de 3,5 e 20% em massa do catalisador relativo ao glicerol. A análise espectroscópica na região do infravermelho do produto reacional indicou a formação do grupo carbonila (C=O), modo vibracional na região de 1770 cm^{-1} , aspecto característico do carbonato de glicerol. Os cromatogramas confirmaram a formação do carbonato de glicerol. Os valores de conversão de carbonatação do glicerol com a utilização dos catalisadores Al-Ca01 e Al-Ca02 foram 96,5 e 68,6%, respectivamente enquanto que para os sistemas Al-Mg01 e Al-Mg02, 50,9 e 39,6%, respectivamente, notando que o potencial de conversão de glicerol à carbonato de glicerol seguiu a sequência Al-Ca01 < Al-Ca02 < Al-Mg01 < Al-Mg02. A formação do glicidol foi observado no emprego do catalisador de Al-Ca01 como um produto minoritário. Foi realizado um planejamento fatorial 2^4 para avaliar os efeitos das variáveis, composição do catalisador, razão molar entre glicerol e carbonato dimetila, tempo e temperatura na reação de formação do carbonato de glicerol e determinar se as condições ideais do processo para melhores resultados de conversão e seletividade.

Palavras-chave: Catálise heterogênea; carbonato de glicerol; glicerol.

ABSTRACT

Therefore, this research proposes the glycerol transformation in a product with a larger value aggregated the glycerol carbonate. For this, catalysts were synthesized under the influence of modified alumina with calcium and magnesium, produced by methods of polymeric precursors and impregnating in a wet system. The X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), Scanning electron microscopy and dispersive energy spectrometry (SEM-EDS) and X-ray fluorescence spectroscopy (FRX). The glycerol reaction with the dimethyl carbonate was processed in 95° C, with 3.5 dimethyl carbonate/glycerol and 20% of the mass of the catalyst relative to glycerol. The spectrosopic analysis in the infared region of the reactional product suggested the formation of the carbonyl group (C = O), vibrational mode in the region 1770cm⁻¹, what is characteristic of a glycerol carbonate Chromatograms confirmed the formation of glycerol carbonate. The conversion values of carbonation of the glycerol with the Al-Ca01 and Al-Ca02 catalysts were 96.5 and 68.6%, respectively, whereas for Al-Mg01 and Al-Mg02, 50.9 and 39.6%, respectively, noting that the conversion potential of glycerol to glycerol carbonate followed the sequence Al-Ca01 <Al-Ca02 <Al-Mg01 <Al-Mg02. It was observed the formation of glycidol as a minor product. It was fulfilled a 2⁴ factorial planning to evaluate the effects of the variables, composition of the catalyst, molar ration between glycerol and dimethyl carbonate, time and temperature on the reaction of the formation of the glycerol carbonate and determine if the ideal conditions of the process for better results of conversion and selectivity.

Keywords: Heterogeneous catalysis; glycerol carbonate; glycerol.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Fórmula estrutural do glicerol.	20
FIGURA 2	Confôrmero mais estável do glicerol obtido através do GAUSSIAN	21
FIGURA 3	Utilizações industriais do glicerol	22
FIGURA 4	Reação de produção do propilenoglicol (1,2 propanodiol)	23
FIGURA 5	Reação de hidrogenólise de glicerina com produção de propeno	24
FIGURA 6	Reação de esterificação da glicerina com etanol	25
FIGURA 7	Reação de glicerina com aldeídos para produção de acetais cíclicos	26
FIGURA 8	Reação de glicerina com acetona	26
FIGURA 9	Produtos de oxidação da glicerina	27
FIGURA 10	Possíveis produtos da reação de desidratação do glicerol	28
FIGURA 11	Aplicações do Carbonato de Glicerol	30
FIGURA 12	Mecanismo da reação entre o CO ₂ e glicerol catalisada por La-Zn	31
FIGURA 13	Síntese do carbonato de glicerila a partir de glicerina e ureia, sendo (1) glicerina e (2) carbonato de glicerol	32
FIGURA 14	Reação de transterificação do glicerol entre o dietil carbonato	33
FIGURA 15	Síntese do carbonato de glicerol a parti do glicerol e dimetil carbonato	33
FIGURA 16	Fluxograma resumindo a aplicação catalítica	47
FIGURA 17	Difratograma de raios X da alumina (a) e do catalisador Al-Ca01 (b) ¹	50
FIGURA 18	Difratograma de raios X da alumina (a) e do catalisador Al-Ca02 (b)	50
FIGURA 19	Difratograma de raios X da alumina (a) e do catalisador Al-Mg01 (b)	51
FIGURA 20	Difratograma de raios X da alumina (a) e do catalisador Al-Mg02 (b)	52

FIGURA 21	Espectro de FTIR dos catalisadores (a) Al-Ca01 e (b) Al-Ca02 obtido na região entre 4000 e 400 cm^{-1}	53
FIGURA 22	Espectro de FTIR dos catalisadores (a) Al-Mg01 e (b) Al-Mg02 obtido na região entre 4000 e 400 cm^{-1}	54
FIGURA 23	Micrografia da alumina utilizada como suporte com ampliação de 3000X (a) EDS da alumina (b)	55
FIGURA 24	Micrografia do catalisador via precursor polimérico Al-Ca01, ampliação de 3000X (b) EDS do Al-Ca01	56
FIGURA 25	Micrografia do catalisador impregnação via úmida Al-Ca02, ampliação de 3000X (b) EDS do Al-Ca02	57
FIGURA 26	Micrografia do catalisador impregnação via úmida Al-Mg01, ampliação de 3000X (b) EDS do Al-Mg01	58
FIGURA 27	Micrografia do catalisador impregnação via úmida Al-Mg02, ampliação de 3000X (b) EDS do Al-Mg02	59
FIGURA 28	Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 670 cm^{-1} produto da reação catalisado por Al-Ca01 (a) padrão carbonato de glicerol (b) e do glicerol (c)	61
FIGURA 29	Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 670 cm^{-1} produto da reação catalisado por Al-Ca02 (a) padrão carbonato de glicerol (b) e do glicerol (c)	62
FIGURA 30	Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 670 cm^{-1} , produto da reação catalisado por Al-Mg01 (a) padrão carbonato de glicerol (b) e do glicerol (c)	63
FIGURA 31	Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 670 cm^{-1} , produto da reação catalisado por Al-Mg02 (a) padrão carbonato de glicerol (b) e do glicerol (c)	63
FIGURA 32	Cromatograma do produto reacional utilizando o catalisador Al- Ca01	64
FIGURA 33	Cromatograma do produto reacional utilizando o catalisador Al-Ca02	65
FIGURA 34	Cromatograma do produto reacional utilizando o catalisador Al-Mg01	65
FIGURA 35	Cromatograma do produto reacional utilizando o catalisador Al-Mg02	66
FIGURA 36	Espectro de massa do carbonato de glicerol obtido no tempo de 13,5 min	67

FIGURA 37	Espectro de massa do glicerol obtido no tempo de 9,8 min	68
FIGURA 38	Espectro de massa do glicidol obtido no tempo de 4,4 min	68
FIGURA 39	Ensaio reacionais para avaliar a variação de tempo reacional na taxa de conversão e seletividade para carbonato de glicerol	72
FIGURA 40	Diagrama de Pareto das variáveis e suas interações para reação entre glicerol e dimetil carbonato para produção de carbonato de glicerol	74
FIGURA 41	Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (temperatura x catalisador)	75
FIGURA 42	Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (razão molar x catalisador)	76
FIGURA 43	Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (tempo x catalisador)	76
FIGURA 44	Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (tempo x temperatura)	77
FIGURA 45	Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (razão molar x temperatura)	78
FIGURA 46	Variação da conversão de glicerol e seletividade para o carbonato de glicerol nos ensaios de reciclagem do catalisador Al-Ca01	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Propriedades físico-químicas do glicerol	21
TABELA 2	Proporções atômicas do alumínio e metal para os catalisadores determinada através do EDS	60
TABELA 3	Óxidos detectados por fluorescência de raios X para a alumina e Al-Ca01, AlCa02, Al-Mg01 e Al-Mg02.	60
TABELA 4	Taxas de conversão de glicerol, seletividade para carbonato de glicerol e glicidol	66
TABELA 5	ANOVA e resultados da regressão e falta de ajuste da análise fatorial completa para conversão de glicerol em carbonato de glicerol	70
TABELA 6	Ensaio catalítico do planejamento fatorial para produção de carbonato de glicerol	71

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Al-Ca01	Catalisador de alumina modificada com cálcio via precursor polimérico
Al-Ca02	Catalisador de alumina modificada com cálcio via impregnação úmida
Al-Mg01	Catalisador de alumina modificada com magnésio via precursor polimérico
Al-Mg02	Catalisador de alumina modificada com magnésio via impregnação úmida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Energia dispersiva de raios X
DRX	Difração de raios X
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
CG/MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
FRX	Fluorescência de raios X
ATR	Refletância total atenuada

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS.....	15
SUMÁRIO.....	14
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Glicerol	20
2.2. Aplicações tradicionais do glicerol	22
2.3. Rotas de valorização	23
2.3.1. Hidrogenólise	23
2.3.2. Eterificação.....	24
2.3.3. Acetilação.....	25
2.3.4. Oxidação	26
2.3.5. Desidratação	27
2.4. Carbonato de glicerol	28
2.4.1. Aplicações do carbonato de glicerol	29
2.4.2. Rotas de síntese de carbonato de glicerol	30
2.4.3. Síntese de carbonato de glicerol via dimetil carbonato (DMC)	31
2.5. Catalisadores	35
2.5.1. Catalisadores básicos homogêneos.....	35

2.5.2. Catalisadores básicos heterogêneos.....	36
2.6. Efeito temperatura	37
2.7. Efeito do tempo de reação	38
2.8. Efeito da razão molar	39
3. OBJETIVOS	41
3.1. Objetivo Geral	41
3.2. Objetivos específicos.....	41
4. PARTE EXPERIMENTAL	42
4.1. Síntese dos catalisadores	42
4.1.1. Precursor polimérico.....	42
4.1.1.1 Preparação da resina de cálcio	42
4.1.1.2. Preparação da resina de magnésio	42
4.1.1.3. Preparação dos catalisadores de cálcio e magnésio.....	42
4.1.2. Impregnação via úmida	43
4.1.2.1. Impregnação dos suportes	43
4.2. Caracterização dos catalisadores	43
4.2.1. Difração de raios X - (DRX)	44
4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – (FTIR).....	44
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva raios X	45
4.2.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X – (FRX)	46
4.3. Aplicação catalítica.....	46
4.4. Caracterização do carbonato de glicerol	47

4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho para os produtos da reação	47
4.4.2. Cromatografia gasosa	48
4.5. Tratamento estatístico	48
5. RESULTADOS E DISCUSÃO	49
5.1. Caracterização dos materiais	49
5.1.1. Análise por difração de raios X.....	49
5.1.2. Infravermelho com transformada de Fourier	52
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva raios X.....	54
5.1.4. Fluorescência de raios X.....	60
5.2. Caracterização da aplicação catalítica	61
5.2.1. Infravermelho com transformada de Fourier	61
5.2.2. Análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas	64
5.3. Planejamento fatorial	69
5.3.1. Diagrama de Pareto	72
5.3.2. Superfícies de resposta	74
6. CONCLUSÃO.....	80
7. REFERÊNCIAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel em larga escala teve início no Brasil em 2005, quando foram produzidos 736 mil litros do combustível. Hoje, o país é o segundo maior produtor mundial, tendo produzido 4,53 bilhões de litros em 2016, um crescimento de 15 % em relação a 2015 (ANP, 2017). Recente com a sanção pelo governo federal da Lei 3.834/2015, que eleva em 1 % a mistura de biodiesel ao diesel fóssil ao ano, a partir de março de 2017. O índice, que hoje é de 7 %, terá sua carga elevado para 8 % a partir do próximo ano e será aumentado até 2019, quando chegará a 10 %.

Em função do grande excedente, há necessidade de realizar tratamentos na glicerina, para que seja alcançado um determinado valor agregado. Existem alguns tratamentos, já em uso, em escala industrial, que utilizam para a neutralização da glicerina, oriunda do processo de transesterificação via catálise homogênea alcalina. A neutralização é usualmente com ácido clorídrico, fosfórico ou sulfúrico, e promove a sua purificação à “glicerina loira” que, depois de ser evaporada, pode atingir uma pureza de 60 a 80 % e aumentar para 99,5 %, se seguir para uma destilação a vácuo ou para uma adsorção contínua (MARÇON, 2010).

A abundância da glicerina bruta está prevista a exercer um grande impacto sobre o mercado do glicerol refinado. Como consequência, o preço do glicerol vem caindo drasticamente desde 2010 (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). No final de 2013, o preço do glicerol refinado foi de cerca de 900-965 US\$ / ton, dependendo da matéria prima do biodiesel, enquanto a glicerina bruta com pureza de 80 % obtida diretamente de usina de biodiesel tinha sido relatada com menor valor de 220 US\$ / tonelada em meados de 2016 (CIRIMINNA et al., 2014).

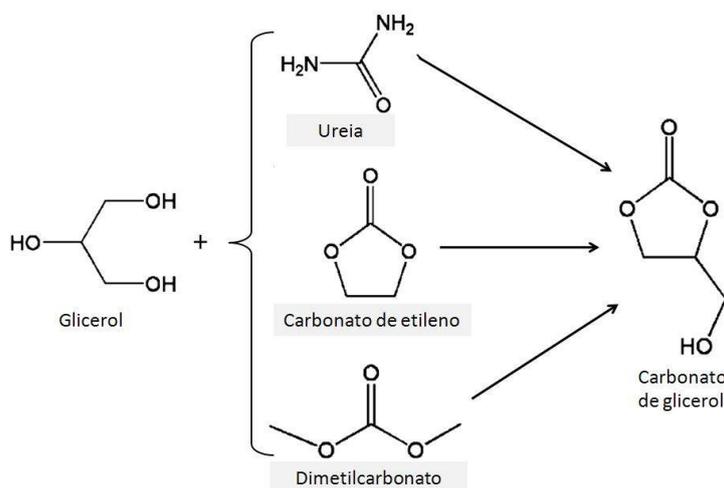
Inevitavelmente, esta mudança de paradigma tem atraído muita atenção de pesquisadores para explorar as possibilidades de conversão de glicerol em produtos químicos de maior valor agregado, devido à presença do grupo hidroxila, diversas reações, tais como, esterificação (FERREIRA et al., 2011), oxidação (CARDONA; POSADA; MONTTOYA, 2007), eterificação e hidrogenólise (SCHOLS, 2014), desidratação, pirólise, dentre outras, transformam a glicerina

em diversos produtos com aplicações interessantes (OH; PARK, 2015; TENG et al., 2014; TURNEY et al., 2013).

Estes derivados da glicerina são utilizados em diversos campos da indústria, como alimentos, cosméticos e químicos (OH; PARK, 2015), existindo inclusive estudos acerca do aproveitamento da glicerina crua obtida do biodiesel (RATHORE et al., 2015; DOU et al., 2014; TUDORACHE et al., 2014).

Uma opção bastante interessante de aproveitamento deste subproduto e que vem atraindo crescentes estudos, é a síntese de carbonato de glicerol (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona). Este composto talvez seja um dos derivados da glicerina que atraia maiores interesses das indústrias e do meio acadêmico (RUBIO-MARCOS et al., 2010), sendo ambientalmente atrativo, biodegradável, solvente polar de baixa toxicidade e com boa miscibilidade em água (TURNEY et al., 2013). Existe ao menos uma dezena de rotas para se obter carbonato de glicerol, essas se baseiam desde a reação direta entre glicerina e CO₂ (ZHANG; HE, 2014) ou ureia (CHEN et al., 2015) até o uso de carbonatos orgânicos, tais como, dimetilcarbonato (SIMANJUNTAK et al., 2015) e carbonato de etileno (ÁLVAREZ et al., 2012) vide Figura 1.

Figura 1. Rotas de síntese de carbonato de glicerol.



Fonte: Elaborada pelo autor

O desenvolvimento de catalisadores nos últimos anos vem apresentando uma crescente, objetivando o melhoramento de processos e redução de custos. Os catalisadores apresentam características como atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica, e cada uma dessas

características está diretamente ligada à composição dos catalisadores e a tecnologia usada no preparo dos mesmos.

Os catalisadores ácidos em ambas as formas homogêneas e heterogêneas, não são adequados para a síntese de carbonato de glicerol, apresentando atividades catalíticas baixas (OCHOA-GÓMEZ et al., 2012). Sistemas catalíticos utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos básicos têm sido investigados para a síntese de carbonato de glicerol tais como enzimas (SANCHEZ; VASUDEVAN, 2006), óxidos e oxossais, (KAWASHIMA; MATSUBARA; HONDA, 2008), óxidos impregnados (HUAPING et al., 2006), complexos inorgânicos (ABREU et al, 2004), hidróxidos duplos lamelares (LIU et al., 2007), zeólitas (LECLERCQ; FINIELS; MOREAU, 2001) e resinas fortemente trocadoras de ânions (LÓPEZ; GOODWIN; BRUCE, 2007).

Os catalisadores heterogêneos são classificados em dois grandes grupos: os catalisadores mássicos e os suportados. Os primeiros apresentam sua massa constituída de substâncias ativas, enquanto que nos catalisadores heterogêneos suportados a fase ativa é dispersa e em um suporte poroso que tem como finalidade aumentar a área de contato do agente ativo (FOGLER, 2009), sendo que a reação ocorre na superfície ou interface entre as fases. Sendo assim, uma forma interessante de desenvolver novos catalisadores é a modificação de superfície de substâncias pouco ativas e até inativas como catalisadores (MACIEL et al., 2014).

O Brasil é um grande produtor de alumina, porém a maior produção é de aluminas que não apresenta boa atividade catalítica ou até nenhuma. Por isso, propõe-se a modificação da alumina no intuito de torná-la um bom catalisador heterogêneo, dessa forma pode-se agregar valor também a esse produto, além da glicerina que tem sido produzida em larga escala no processo de transesterificação de óleos e gorduras para produção de biodiesel.

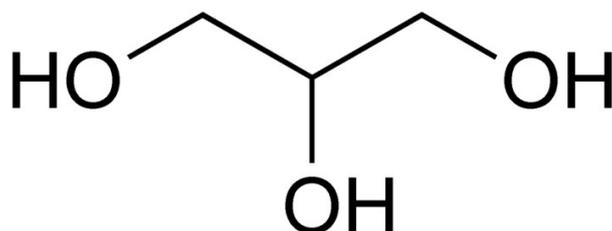
Neste contexto, modificou-se a superfície de partículas de alumina com metais alcalinos terrosos, preparados pelo método Pechini e por impregnação via úmida, no intuito de melhorar a atividade catalítica desses materiais na reação de conversão de glicerol em carbonato de glicerol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Glicerol

O glicerol é o nome comum do poliálcool propan-1,2,3-triol (Figura 1), cuja fórmula molecular é $C_3H_8O_3$. A presença de três grupos hidroxilas na molécula confere capacidade higroscópica, solubilidade em água e etanol e insolubilidade em éteres e clorofórmio (MORRISON; BOYD, 2010). O glicerol apresenta-se como um líquido viscoso, inodoro, incolor e com sabor doce.

Figura 1. Fórmula estrutural do glicerol.

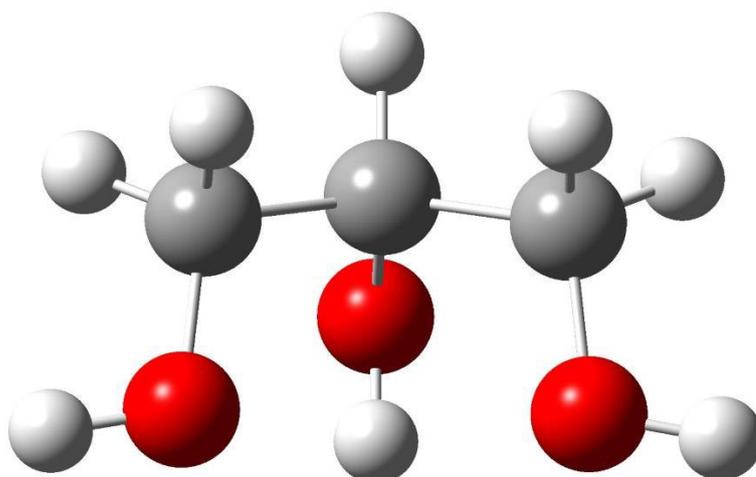


Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com os métodos de teoria de densidade funcional (DFT), existem 126 possíveis confômeros para o glicerol e as contribuições entálpicas e entrópicas para a energia livre de Gibbs são de suma importância para uma determinação precisa das preferências conformacionais e energéticas do glicerol (ARAUJO; LIMA 2011).

No confômero de menor energia (Figura 2), denominado $gG'g,g'Gg(gg)$, os grupos hidroxilas formam uma estrutura cíclica em três ligações de hidrogênios. Esta geometria fornece o ponto de partida para mecanismos de várias reações químicas com aplicações práticas. Na fase aquosa, a molécula de glicerol é estabilizada por uma combinação e ligações de hidrogênios intramoleculares e solvatação intermolecular das hidroxilas.

Figura 2. Confômero mais estável do glicerol obtido através do GAUSSIAN



Fonte: Elaborada pelo autor

A presença de três hidroxilas na estrutura da molécula torna o glicerol bastante higroscópico (MOHAMMAD; INAMUDDIN, 2012) permitindo formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (ARAUJO; LIMA 2011). Assim é difícil purificar e obtê-lo isento de água. Na Tabela 1 encontram-se as principais propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol

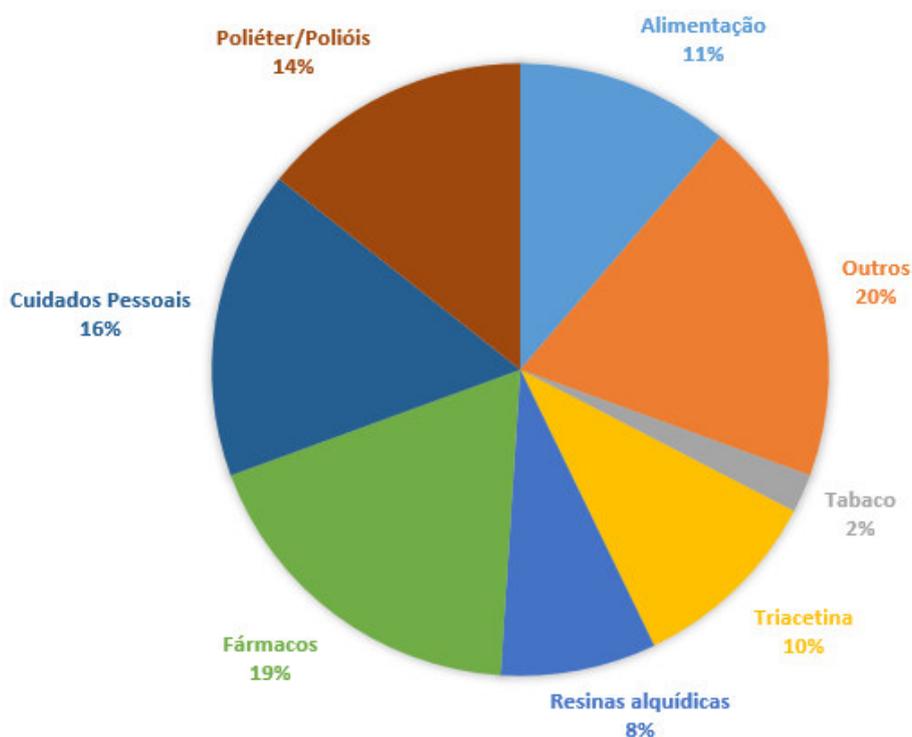
Peso molecular	92,09 g/mol
Densidade (glicerol 100%) 25 °C	1,262 g/mL
Viscosidade 20 °C	939 cps
Ponto de ebulição (101,3 kPa)	290 °C
Ponto de inflamação	177 °C
Calor específico 25 °C	2,435 J.g ⁻¹
Calor de evaporação 55 °C	88,12 J.mol ⁻¹
Condutividade térmica	0,28 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Tensão superficial 20 °C	63,4 mN.m ⁻¹

Fonte: Elaborada pelo autor

2.2. Aplicações tradicionais do glicerol

Devido às características como baixa toxicidade e ausência de cor e odor o glicerol, vem sendo comumente empregado em diferentes processos químicos e bioquímicos para produção de compostos químicos com valor agregado (KATRYNIOK et al., 2011). Conhece-se mais de 1500 aplicações diretas para o glicerol, principalmente, nas indústrias alimentícia, de bebidas, farmacêutica e cosméticas, além dos diversos processos químicos e bioquímicos para obtenção de outros produtos químicos. A Figura 3 exibe algumas aplicações do glicerol no setor industrial.

Figura 3. Utilizações industriais do glicerol.



Fonte: Adaptado de ARAUJO; LIMA; LIMA, 2011

Na indústria farmacêutica a glicerina pura é utilizada na formulação de vários produtos, pois por ser uma substância umectante, encontrada em muitos cosméticos, produtos de hidratação, como xampus e condicionadores de cabelo,

tônicos capilares, loções, protetores solares, cremes pós-sol, géis, loções de barbear, desodorante e maquiagem (bases, batons, etc.) (PAGLIARO et al., 2007). Na indústria alimentícia é utilizado como espessante de molhos e sobremesas, muito utilizado como umectante na fabricação de balas, refrigerantes e doces (SANTOS; PINTO, 2009). A glicerina possui também diferentes aplicações na indústria têxtil sendo empregado na fabricação de tintas e resinas. Na indústria de tecidos, é usado para ajustar, amaciar fios e tecidos, e na lubrificação do processamento de fibras (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005).

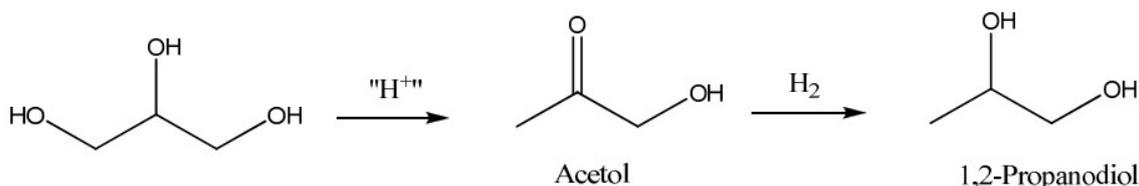
Outras aplicações incluem o emprego como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, na fabricação de dinamite, no processamento de tabaco e como lubrificante na indústria têxtil (MORRISON, 1994; BRISSON et al., 2001). Um mercado importante que está se desenvolvendo com a maior oferta de glicerol é a aplicação deste para a síntese de moléculas de alto valor agregado por fermentação, como o propanodiol, empregado na fabricação de plásticos (WANG et al., 2001; MU et al., 2006; YAZDANI; PAPANIKOLAOU et al., 2008).

2.3. Rotas para valorização do glicerol

2.3.1. Hidrogenólise

A reação de hidrogenólise do glicerol produz, principalmente, 1,2 propanodiol (Figura 4), que pode ser usado como aditivo anti-congelante para combustíveis, e 1,3 propanodiol, utilizado na produção de fibras sintéticas.

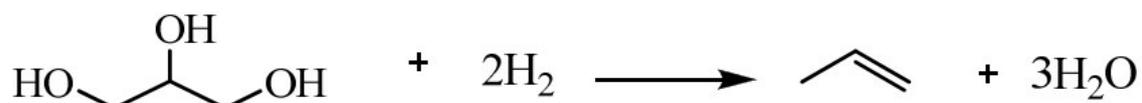
Figura 4. Reação de produção do propilenoglicol (1,2 propanodiol)



Fonte: MOTA et al. (2009, p. 645).

A hidrogenólise mais branda da glicerina pode produzir n-propanol e isopropanol, além de propeno e propano (Figura 5). Um processo para produção de propeno por meio de glicerina foi desenvolvido e se mostra interessante como rota de produção de plásticos verdes, produzidos a partir de matéria-prima renovável, proveniente da cadeia do biodiesel (MOTA et al., 2009).

Figura 5. Reação de hidrogenólise de glicerina com produção de propeno

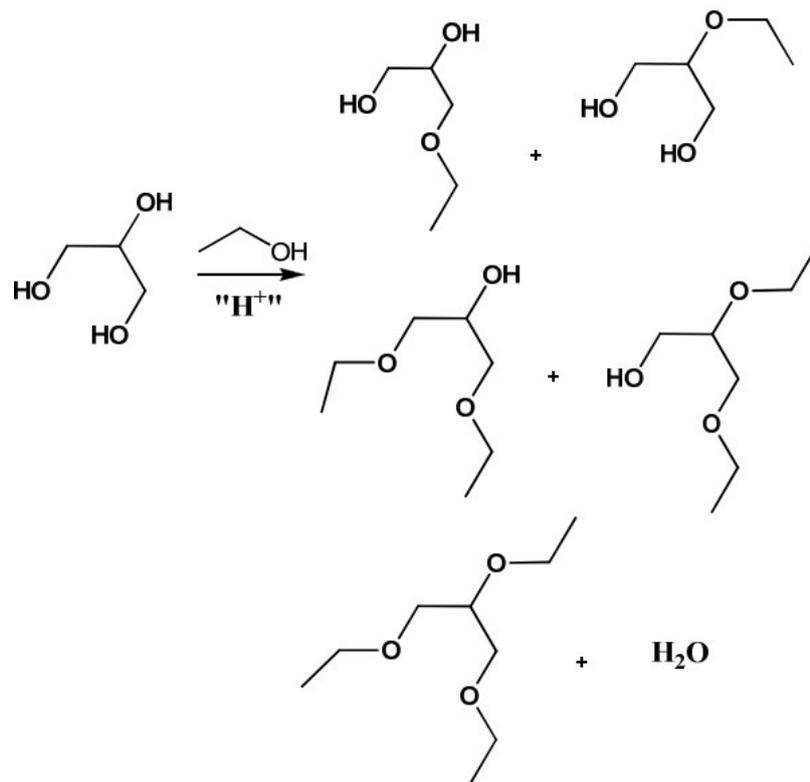


Fonte: Elaborada pelo Autor

2.3.2. Eterificação

A eterificação do glicerol produz compostos de menor polaridade e viscosidade. A produção de éteres de glicerina pode ocorrer pela reação com álcoois, como metanol, etanol e álcool benzílico, podendo formar mono, di ou tri éteres (Figura 6).

Figura 6. Reação de eterificação da glicerina com etanol



Fonte: MOTA et al. (2009, p. 644).

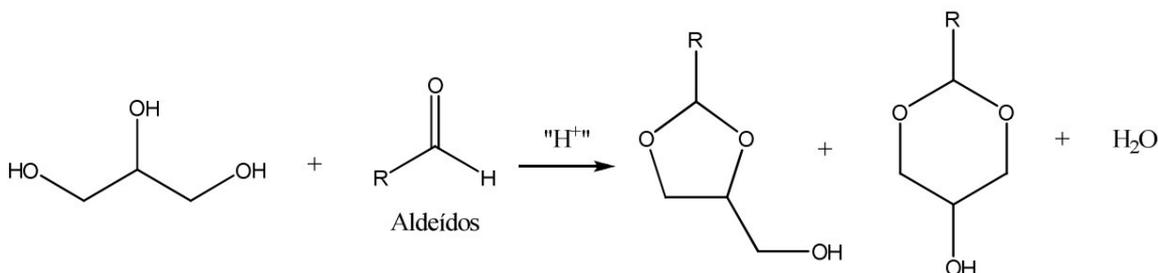
Os éteres etílicos de glicerina são capazes de diminuir o ponto de congelamento do biodiesel, portanto se apresentam como promissores aditivos para esta função (SILVA, 2009). A produção de mono, di e triacetatos de glicerol, também conhecidos como mono, di ou triacetina, é obtida pela esterificação, onde ocorre a reação de glicerina com ácido acético, em presença de catalisadores ácidos, como mostrado na Figura 6 (GONÇALVES et al., 2008).

2.3.3. Acetilação

Reações de acetalização do glicerol com aldeído formam, em geral, acetais cíclicos com anéis de 5 ou 6 membros (Figura 7). Tais produtos melhoram as propriedades de fluxo a frio do biodiesel, como o ponto de névoa e o ponto de fluidez (MOTA, 2010A). Quando esta mesma reação é realizada com acetona forma-se como único produto o 2,2-Dimetil-1,3-dioxolane-4-metanol

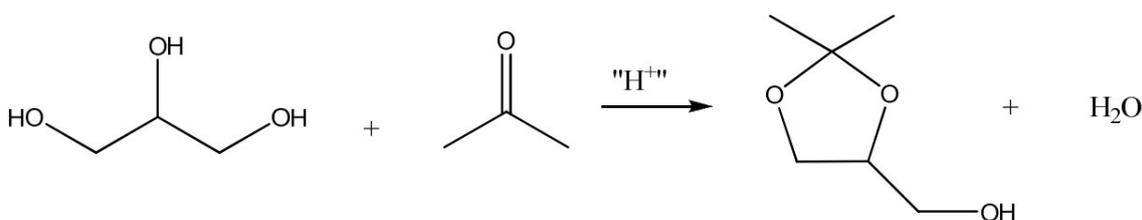
(Figura 8), que adicionado à gasolina, é capaz de diminuir a formação de goma e aumentar a octanagem (MOTA, 2010B).

Figura 7. Reação de glicerina com aldeídos para produção de acetais cíclicos



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 8. Reação de glicerina com acetona



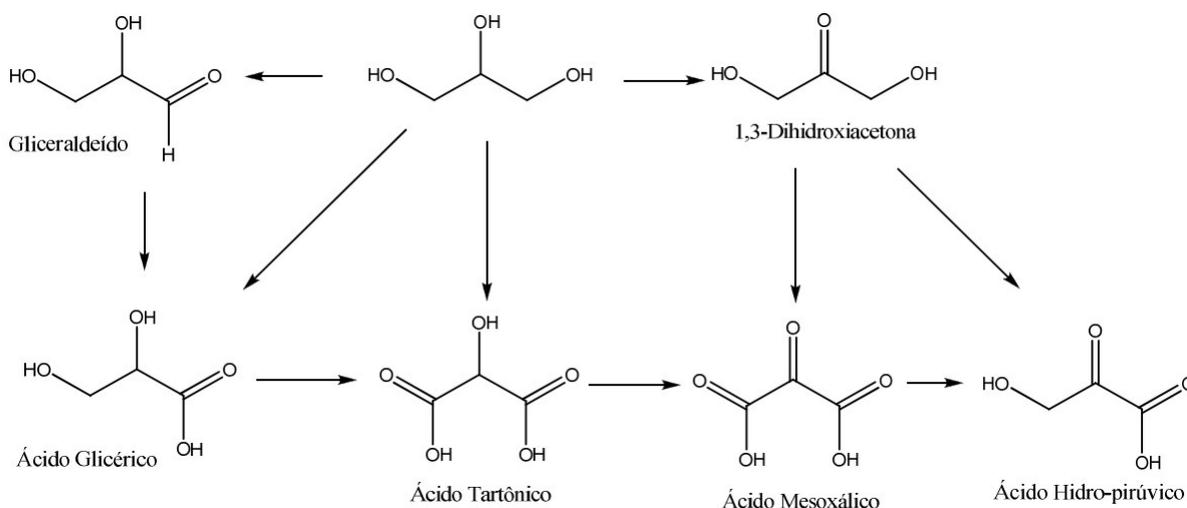
Fonte: Elaborada pelo autor

A formação de acetais pode ocorrer através da reação do glicerol com butanal, pentanal e hexanal, porém a conversão vai reduzindo conforme a cadeia do aldeído aumenta (SILVA et al., 2010).

2.3.4. Oxidação

Muitos são os possíveis produtos da reação de oxidação do glicerol (Figura 9). A oxidação catalítica da hidroxila terminal do glicerol forma ácido glicérico e ácido tartrônico. A oxidação da hidroxila central produz dihidroxiacetona, enquanto a oxidação de ambas as hidroxilas produz ácido hidroxipirúvico e ácido mesoxálico. Além desses produtos, podem ser formados, com quebra de ligação carbono-carbono, ácido oxálico, hidroxietanóico e fórmico (UMPIERRE; MACHADO, 2013).

Figura 9. Produtos de oxidação da glicerina



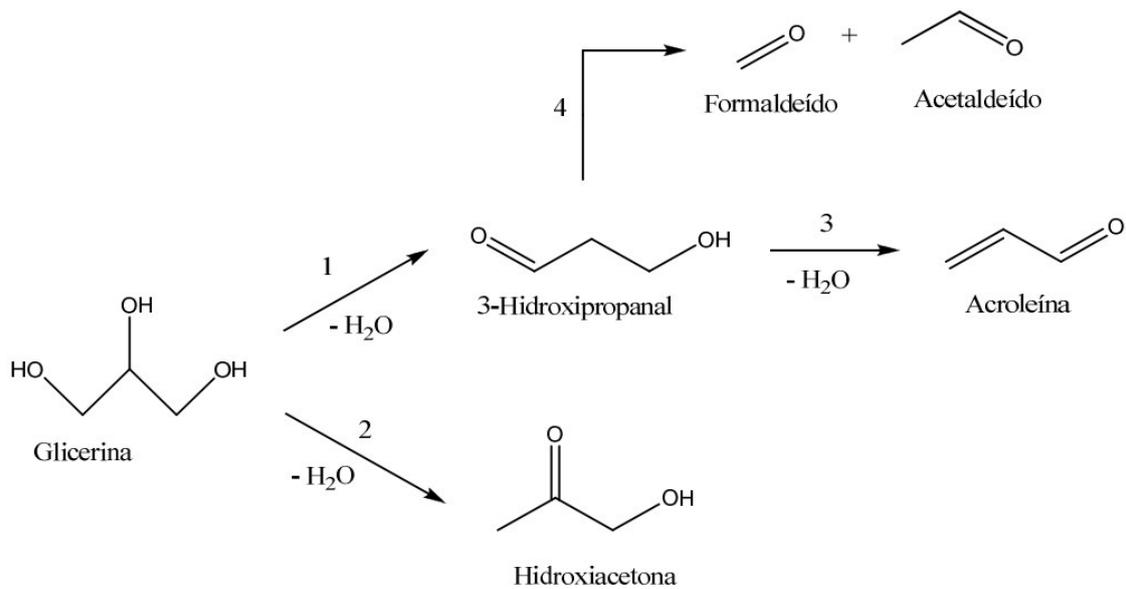
Fonte: Adaptado de Umpierre e Machado, 2013.

2.3.5. Desidratação

Desidratação é a reação de eliminação de uma ou mais moléculas de água de um determinado composto. A desidratação catalítica do glicerol é uma rota alternativa para a produção de acroleína. Normalmente, esta reação é realizada sobre catalisadores com características ácidas e temperaturas até 400 °C. Esta reação pode ocorrer em fase líquida ou em fase gasosa, com utilização de catalisador homogêneo ou heterogêneo (ZHOU, 2013).

A reação de desidratação do glicerol em acroleína é geralmente acompanhada de reações secundárias com formação de subprodutos como hidroxiacetona, propanal, acetaldeído, formaldeído, acetona, e produtos da policondensação do glicerol e ésteres cíclicos do glicerol (ARKEMA, 2006).

Figura 10. Possíveis produtos da reação de desidratação do glicerol



Fonte: Adaptado de Zhou, 2012.

2.4. Carbonato de glicerol

O carbonato de glicerol 4-hidroximetil-1,3-dioxalan-2-ona, tem fórmula molecular C₄H₆O₄. É um líquido polar e incolor, que tem se destacado na “química verde” como um dos derivados de glicerol com maior valor agregado (PAGLIARO, 2013).

Industrialmente o carbonato de glicerol é obtido pela reação de carbonatos com o glicerol sob temperaturas entre 100 e 150 °C (HUNTSMAN, 2001). Este produto tem uma grande aplicabilidade e é relativamente novo no mercado, o que eleva o preço a valores superiores a 8.141 US\$/ton (MARAKATTI, HALGERI, 2015; SCHOLS, 2014; TENG et al., 2014; BAI et al., 2013).

O preço elevado do glicerol dificulta o desenvolvimento de novas aplicações, assim nos últimos anos a depreciação do seu valor no mercado relatada pelas pesquisas têm levado a cada vez mais pesquisas voltadas a novas rotas para a carbonatação do glicerol em condições leves e economicamente viáveis (ESTEBAN et al., 2015; SIMANJUNTAK et al., 2015).

O carbonato de glicerol é um interessante material na indústria química, talvez um dos mais interessantes produtos obtidos a partir do glicerol (BAI et al., 2013), pois, além de possuir amplas aplicações, apresenta diversas vantagens. Sua primeira patente ocorreu em 1957, sendo que após essa data observou-se um número crescente de estudos que visam a obtenção e aplicação do carbonato de glicerol.

2.4.1. Aplicações do carbonato de glicerol

O carbonato de glicerol apresenta inúmeras aplicações dentro do ramo industrial, podendo ser um componente de membranas de afinidade para gases (RANDALL; DEVOS, 1991) ou até um surfactante (WEUTHEN; HEES, 1995) podendo também ser solvente reativo não volátil, material polimérico para a produção de policarbonatos e poliuretanos (PLASMAN; CAULIER; BOULOS, 2005).

O carbonato de glicerol tem uma aplicação muito importante que é ser agente químico de reações com fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos, que levam a formação de ésteres e éteres a partir de suas reações esterificação e eterificação, respectivamente (PLASMAN, CAULIER, BOULOS, 2005). Outra aplicação é na indústria de adubos que também é um setor beneficiado com o carbonato de glicerol, onde ele pode ser usado com fertilizante, combinado com surfactante e ativador de plantas (SONNATI et al., 2013).

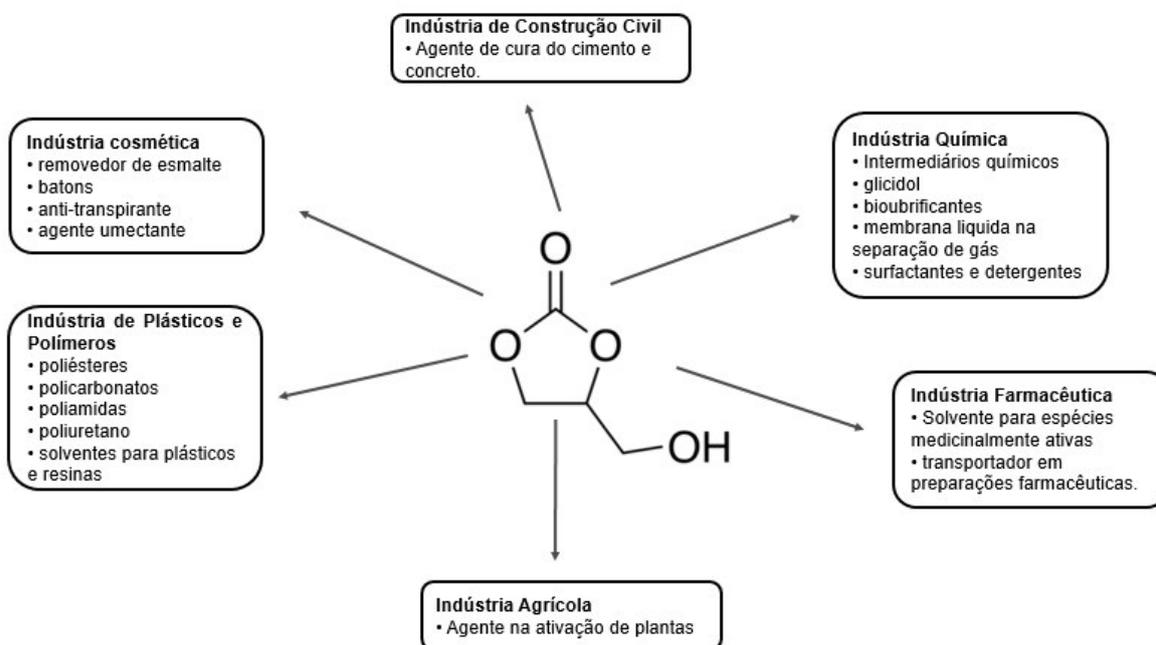
Outra indústria beneficiada é a de detergentes onde o carbonato de glicerol pode ser aplicado para a produção de detergente (BROOKER, 2011), sendo ainda aplicado como agente de sopro na indústria de poliuretanas, quando aquecido com isocianato gera gás CO₂ que expande facilmente (GILLIS et al., 1997).

A indústria cosmética é a que tem a maior participação do carbonato de glicerol e sua aplicação destaca-se na promoção de um toque seco na pele e a promoção de uma sensação sedosa e aveludada, devido a sua capacidade de deslizamento e seu brilho (BELL et al., 1957). O carbonato de glicerol é aplicado, por exemplo, em formulações de loções hidratantes, pois previne a perda de

água transepidérmica, além de ser um ótimo agente desengordurante, sendo usado em sabonetes líquidos e xampus (KLEIN; MARQUIS, 1997).

O carbonato de glicerol tem uma grande aplicabilidade como intermediário na síntese de alguns compostos, esta utilização é designada como aplicação indireta na indústria. Uma dessas é a síntese de polímeros hiper-ramificados, onde o carbonato de glicerol é aplicado como surfactante para a formação de micelas e controlar o crescimento dos polímeros (ROKICKI et al., 2005). A Figura 11 demonstra as diversas aplicações do carbonato de glicerol na indústria.

Figura 11. Aplicações do Carbonato de Glicerol

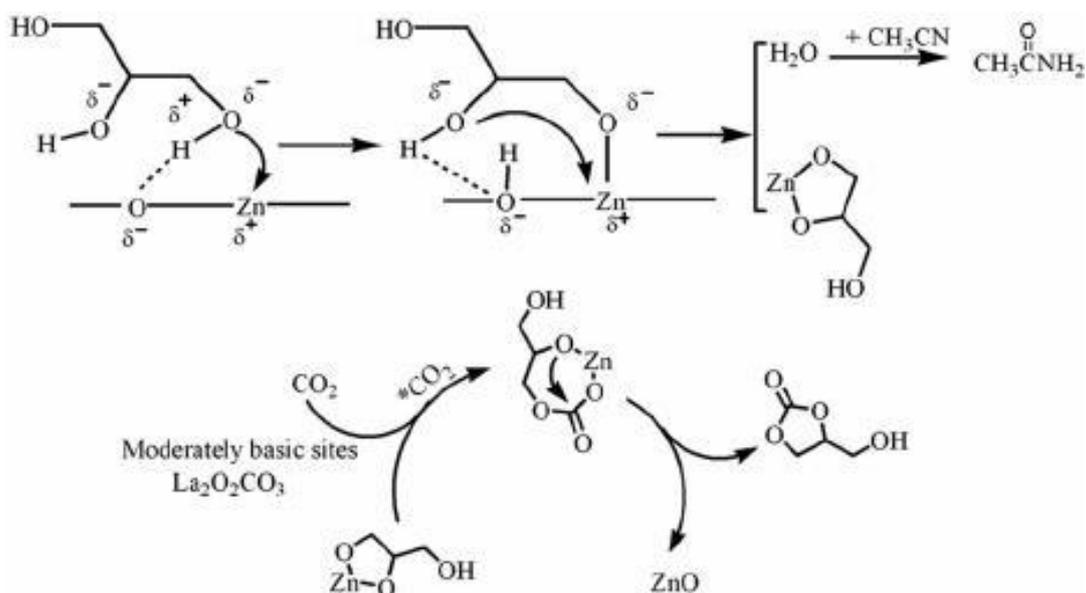


Fonte: Elaborado pelo autor

2.4.2. Rotas de síntese de carbonato de glicerol

Zhang e He (2014) descreveram a carboxilação direta do glicerol via CO_2 utilizando catalisadores à base de cobre modificados com óxido de lantânio $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$ (Figura 12) que apresentou taxa de conversão de 45,4 % à temperatura de 150 °C e tempo reacional de 12 h.

Figura 12. Mecanismo da reação entre o CO₂ e glicerol catalisada por La-Zn.



Fonte: Adaptado de Zhang e He, 2014.

Li et al. (2015) prepararam os óxidos mistos de Zn-Al-La modificados com aniões de halogênio para a síntese de carbonato de glicerol a partir da reação entre o glicerol e CO₂, conseguindo atingir um resultado de 35 % de conversão em um tempo de 120 minutos e temperatura de 80 °C.

Portanto a proposta de produção de carbonato de glicerol com a utilização de CO₂ é de alto interesse ambiental, pois irá reduzir a quantidade deste gás no ambiente. Contudo, existem diversas limitações para esta rota, em especial no que diz respeito ao equilíbrio termodinâmico desfavorável, pois há necessidade de altas temperaturas e pressões para melhorar os rendimentos reacionais devido à grande estabilidade do gás carbônico (ARAÚJO, 2016).

A produção de carbonato de glicerol via glicerólise, processo oriundo da reação entre o glicerol e a ureia, foi descrita por Okutsu e Kitsuki (2002), que avaliaram catalisadores de caráter básico, como sulfato de zinco (ZnSO₄), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sulfato de magnésio (MgSO₄), no qual obtiveram valores de conversão acima de 80 % para tempos reacionais de 6 horas e temperaturas entre 100 e 140 °C.

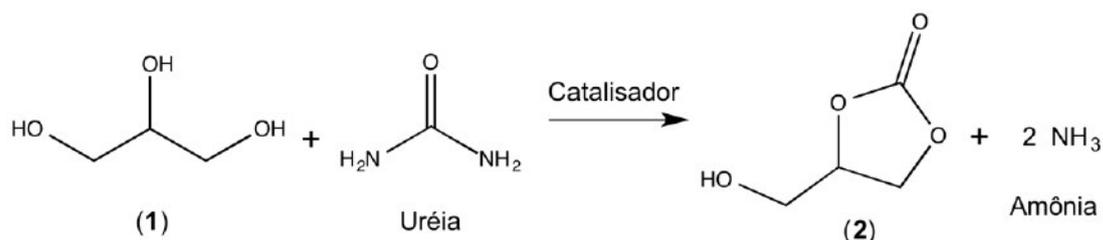
Turney et al. (2013) também estudaram a síntese do carbonato de glicerol via glicerólise e utilizaram como catalisador o monoglicerolato de zinco e

óxido de zinco, conseguindo atingir valores de conversão iguais a 83 % e 98 %, respectivamente, a temperatura utilizada foi igual a 140 °C e tempo de 120 minutos.

Jagadeeswaraiyah et al. (2014) utilizaram catalisadores de óxido misto com estanho e tungstênio com proporções molares variáveis, para sintetizar o carbonato de glicerol via glicerólise. Neste contexto, o que apresentou a melhor atividade atingiu uma taxa de conversão de glicerol igual a 52 % e apresentou uma seletividade de 95,3 % em relação ao carbonato de glicerol em um tempo de 120 minutos e temperaturas de 140 °C.

Chen et al. (2015) utilizaram como catalisadores líquidos iônicos de natureza ácida e básica na síntese de carbonato de glicerol via glicerólise, conseguindo obter uma taxa de conversão de 76 % com uma seletividade de 40 % em tempos de 4 horas e 150 °C. A Figura 13 abaixo mostra um esquema simplificado da reação:

Figura 13. Síntese do carbonato de glicerila a partir de glicerina e ureia, sendo (1) glicerina e (2) carbonato de glicerol.

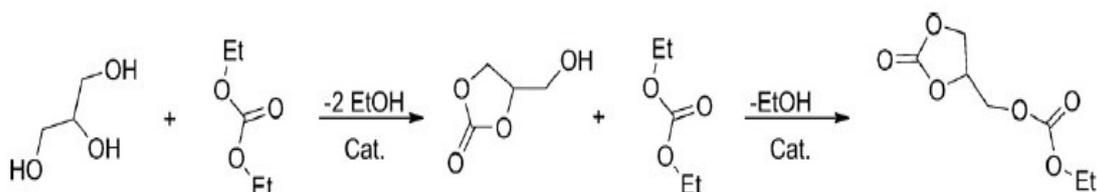


Fonte: Adaptado de Yoo e Moulougui, 2003.

Climent et al. (2010) utilizaram o MgO como catalisador e obtiveram uma conversão de 85 % à temperatura de 50 °C, utilizando o dietil carbonato como solvente para converter o glicerol em carbonato de glicerol, adotando tempo reacional de 5 horas.

Álvarez et al. (2012) modificaram γ -Al₂O₃ com alumínio e magnésio em proporções diferentes para catalisar a reação entre o glicerol e o dietil carbonato para produzir carbonato de glicerol, atingindo um valor de conversão de 99,7 % em um tempo de 8 horas, o que proporcionou uma queda significativa na seletividade do carbonato de glicerol (76,4 %) em temperatura de 130 °C.

Figura 14. Reação de transterificação do glicerol entre o dietil carbonato.



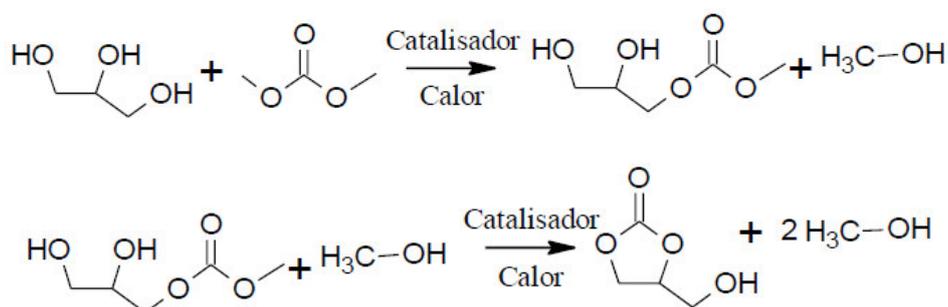
Fonte: Álvarez et al. (2012)

2.4.3. Síntese de carbonato de glicerol via dimetil carbonato (DMC)

Para resolver as limitações citadas nos casos anteriores, propôs-se a produção do carbonato de glicerol via reação direta com dimetil carbonato, que é considerada promissora para a aplicação industrial devido às condições de reações suaves de separação fácil, processo simples e de alto rendimento de carbonato de glicerol.

Na Figura 15 é mostrado o esquema da reação do glicerol com DMC, na qual o glicerol reage com o DMC, tendo como resultado a produção de metanol. O estudo da reação do glicerol com o DMC vem apresentando uma evolução significativa nos últimos anos, pois o DMC possui alta reatividade, baixa solubilidade em água e boa miscibilidade na maioria dos solventes orgânicos (JUNG et al., 2012).

Figura 15. Síntese do carbonato de glicerol a parti do glicerol e dimetil carbonato



Fonte: Elaborada pelo autor

Du et al. (2012) utilizaram como catalisador o carbonato de potássio modificado com óxido de magnésio na reação para produzir carbonato de glicerol

via reação com dimetil carbonato, conseguindo atingir um rendimento de aproximadamente 99 % sob o condições reacionais de 120 minutos e temperatura de 80 °C.

Pan et al. (2012) utilizaram como catalisadores zeólitas à base de sódio, sendo a zeólita NaY a que apresentou a maior de conversão do glicerol de 54 % com seletividade de 100 %. Liu et al. (2013) realizaram reações entre o glicerol e o DMC, tendo como catalisador uma hidrocalcita de Al-Mg, sendo utilizada em diferentes quantidades e obtendo valores de conversões menores ou iguais a 50 % em tempo de 60 % e temperatura de 100°C.

Bai et al. (2013), por sua vez, afirmam ter atingido uma conversão de 97 % de glicerol a 78° C, com um excesso razão molar de 1:5 (glicerol/DMC) em tempo de 60 minutos usando no máximo 3 % de NaOH, suportado em γ -Al₂O₃.

Já Yadav e Chandan (2014) analisaram a conversão do glicerol utilizando hidrocalcitas de magnésio e cálcio como catalisadores, tendo o glicerol como reagente limitante em razão molar de 1:3 (glicerol/DMC), obtendo taxas de conversão de glicerol \geq 80%. Os testes foram realizados em temperatura de 170 °C e tempos de 90 min.

Liu et al. (2014), através da modificação da γ -Al₂O₃ com diferentes proporções de KF (5 %,10 %,30 % e 45 %), conseguiram atingir a conversão máxima de glicerol a partir da dopagem de 15 %, sendo que nas dopagens de 30 e 45 % houve uma queda significativa da seletividade para o carbonato de glicerol, uilizando o dimetil carbontato como solvente em tempo fixo de 90 minutos e temperatura de 80 °C.

Simanjuntak et al. (2015) propôs a transesterificação de carbonato de dimetila com glicerol para produzir carbonato de glicerol, utilizando como catalisador uma resina Merrifield modificada com o 1,4 diazabicyclo [2.2.2] octano, atingindo uma conversão próxima de 70 %. Essa conversão é atribuída à capacidade de ativar o glicerol por meio de uma forte formação de ligação do grupo hidroxila do glicerol e o grupo amino. A seletividade foi de 98 % em tempo de 60 minutos e uma temperatura de 80 °C.

2.5. Catalisadores

Uma vasta gama de catalisadores com diferentes combinações de propriedades, sendo alcalino ou ácido ou de espécie homogênea ou heterogênea pode ser empregada. Porém, tem sido relatado que os catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos, não são adequados para a síntese de carbonato de glicerol, pois suas atividades catalíticas são baixas (OCHOA-GÓMEZ et al, 2012). Os rendimentos encontrados são de 5 % de conversão de glicerol obtidos com o emprego de ácido sulfúrico e p-toluenossulfônico.

Catalisadores heterogêneos ácidos proporcionam um desempenho de reação baixo devido à limitação de transporte de massa. Isto é explicado pela superfície hidrofóbica das resinas, fator que impede a difusão dos reagentes hidrofílicos, como DMC, para com os sítios catalíticos no interior das resinas.

Por outro lado, os catalisadores homogêneos ácidos não encontram o problema da difusão e com altas quantidades de catalisador (catalisador/glicerol) conseguiu alcançar rendimentos próximos ou iguais a 50 % com tempos reacionais acima de 30 horas.

Diferente dos catalisadores ácidos, inúmeros catalisadores básicos de forma homogênea ou heterogênea vêm apresentando resultados satisfatórios, provando a sua eficácia na síntese de carbonato de glicerol, apesar de possuírem individualmente certos méritos e deméritos.

2.5.1. Catalisadores básicos homogêneos

Os catalisadores básicos homogêneos (hidróxidos, carbonatos ou alcóxidos de sódio e potássio), ou seja, aqueles que se dissolvem no meio reacional, têm apresentado alta atividade catalítica, sendo valores significativos de rendimento para a síntese de carbonato de glicerol.

Os trabalhos pioneiros na utilização de catalisadores homogêneos básicos relataram valores de conversão de glicerol acima de 62 % em condições reacionais leves, temperatura de 75 °C e tempo de 180 minutos (ROKICKI, 2005; HERSECZKI, 2009). Outros estudos sobre as conversões elevadas de glicerol utilizando NaOH e K₂CO₃ (PAN et al., 2012) relataram a formação de grandes

quantidades de glicidol.

Embora catalisadores homogêneos básicos tenham uma elevada atividade catalítica, o problema está associado com a separação do catalisador do produto reacional, pois o mesmo fica dissolvido. Ao contrário da reação de biodiesel, a água não pode ser usado para lavar o catalisador dissolvido no produto reacional, pois o carbonato de glicerol e a água são miscíveis. Como resultado, isso pode acarretar custos de separação adicional. Por exemplo: o polímero de troca iônica tal como Amberlit IR 120 que foi usado para remover K_2CO_3 a partir das misturas reacionais (ROKICKI et al., 2005). Em vista disso, catalisadores heterogêneos apresentam elevada atividade e podem ser facilmente separados do meio reacional.

2.5.2. Catalisadores básicos heterogêneos

Catalisadores tais como os óxidos de metais alcalino terrosos, zeólitas básicas e óxidos metálicos mistos derivados de hidrocalcitas, são candidatos adequados a serem utilizados como catalisadores heterogêneos com alta eficiência.

Os catalisadores mais estudados têm sido os óxidos de metais alcalinos terrosos, como CaO e MgO. Estes catalisadores possuem uma forte basicidade e estão disponíveis a partir de fontes comerciais de custos relativamente baixos, tais como carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio. Sintetizar carbonato de glicerol via CaO tem sido relatado por vários grupos de pesquisadores (OCHOA-GÓMEZ, 2009; SIMANJUNTAK, 2011; WANG, 2011; CLIMENT, 2010).

As atividades catalíticas de MgO e ZnO têm produzido apenas 10,2 % e 0,5 % de rendimento de carbonato de glicerol, enquanto que a taxa de Na_2O é de 92,6 % de carbonato de glicerol. Neste último, a grande limitação é a alta reatividade do sódio, mesmo apresentando alta basicidade. No entanto, MgO tem sido utilizado como suporte de catalisadores e conseguido apresentar altos valores de conversão. Lam et al. (2010) obtiveram uma conversão de 99 % utilizando o MgO como suporte modificado com K_2CO_3 .

Notavelmente, a basicidade do catalisador Mg contido pode ser melhorado através da combinação de Mg com outros tipos de metais, tais como Ca, Al, Li e Zn através do método de co-precipitação. Muitos investigadores têm preparado misto de magnésio e óxido de alumina (Al/Mg) usando hidrotalcites ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) como precursor e calcinado a temperatura elevada (LIU et al., 2014; ÁLVAREZ et al., 2012).

2.6. Efeito da temperatura

A temperatura é obviamente, um parâmetro crítico para a conversão de glicerol, pois este processo é reversível e favorável termodinamicamente na produção de carbonato de glicerol (LI; WANG, 2011). No entanto, a temperatura de reação é exclusivamente dependente do solvente, pois estes apresentam pontos de ebulição relativamente baixos e isto acaba se tornando um fator limitante para altos valores de temperatura.

Turney et al. (2013) estudaram a síntese do carbonato de glicerol para uma determinada faixa de temperatura, variando entre 100 e 150 °C para um tempo reacional fixo de 7 horas de reação. Os pesquisadores verificaram aumentos significativos na taxa de conversão de glicerol na medida em que a temperatura aumentava. Para uma temperatura de 100°C obteve-se apenas 12 % de conversão, enquanto a 150 °C a conversão subiu para 71 %. Mesmo resultado alcançado por Li e Wang (2011), que em seus estudos observaram que aumentos de temperatura elevam o valor da constante de equilíbrio químico que, por sua vez, aumenta a velocidade da reação do glicerol à ureia.

Contudo, esta tendência não é aplicável para a reação de síntese do carbonato de glicerol com o dimetil carbonato ou o carbonato de dietilo, que segundo Li e Wang (2015) através do seu cálculo da constante de equilíbrio químico, sugeriram que a constante de equilíbrio químico diminui quando a temperatura aumenta dentro da faixa 25 a 80 °C. A reação desloca-se para o sentido dos reagentes na proporção em que a temperatura é elevada, levando assim a uma redução na produção de carbonato de glicerol.

Park et al. (2012) estudaram temperaturas entre 100 °C e 170 °C, sendo que em temperatura de 150 °C foi alcançada uma conversão próxima a 80 %, apesar de a maior conversão do glicerol ter sido atingido em 130 °C. Kim

et al. (2014) chegaram à mesma conclusão ao avaliarem as reações em uma faixa de temperaturas entre 100 e 160 °C com tempo fixo de 6 horas, sendo que a maior taxa de conversão do glicerol foi em 140 °C, reduzindo drasticamente para temperaturas superiores a 150 °C.

2.7. Efeito do tempo de reação,

O tempo de reação tem efeito significativo na síntese de carbonato de glicerol, pois curtos tempos reacionais são muito atraentes para a fabricação industrial de carbonato de glicerol. Prolongar o tempo de reação em alguns casos não beneficia a conversão de glicerol e a seletividade para o carbonato de glicerol, pois pode levar a ocorrência de reações secundárias (intermediárias), tais como a decomposição de carbonatos cíclicos (CLIMENT et al., 2010) e da descarboxilação de carbonato de glicerol para glicidol (PARAMESWARAM, 2013).

Indran et al. (2014) avaliaram a influência do tempo reacional nos rendimentos e chegaram à conclusão de que um tempo de 4 horas proporciona a melhor seletividade. Verifica-se ainda que houve uma queda significativa de 84,3 % para 63,1 % em 4 horas de reação, isto ocorreu com Parameswaram et al. que utilizaram um tempo de 8 horas na transesterificação do glicerol, levando a um aumento na quantidade de glicidol e uma diminuição na seletividade de carbonato de glicerol (PARAMESWARAM, 2013).

Chen et al. (2015) também avaliaram a influência do tempo reacional, determinando como ponto ótimo 4 horas para uma temperatura de 150 °C e conversão de 71 % e seletividade próxima de 50 %. Nos estudos de Marakatti e Algeri (2015), foi observada uma redução significativa na seletividade com o aumento do tempo reacional. Em tempos acima de 90 minutos o efeito acaba se tornando mais brando.

A utilização de catalisadores que apresentam uma alta basicidade leva à redução do tempo reacional, fato evidenciado por Cho et al. (2006), que conseguiram o menor tempo para produção de carbonato de glicerol cerca de 15 minutos, obtendo uma conversão de glicerol de 81 % utilizando o carbonato de etileno como solvente e CaO como catalisador. Park et al. (2012) conseguiram uma taxa de conversão de 89 % em 30 minutos de reação já para 120 minutos,

esta aumentou para 99 %, mantendo-se constante para tempos superiores a 180 minutos.

2.8. Efeito da razão molar

Teoricamente, a razão para a reação de conversão do glicerol em carbonato de glicerol, segundo a sua estequiometria, requer apenas um mol de solvente para um mol de glicerol para produzir um mol de carbonato de glicerol e um ou dois mols de subproduto.

Conforme relatado na literatura, as reações normalmente variam a razão molar em uma faixa de 2-5 (glicerol/solventes) para deslocar o equilíbrio químico em relação à formação de carbonato de glicerol numa maior conversão de glicerol em tempos mais curtos. Li et al. (2010) observaram baixas taxas de conversão de glicerol quando foram adotadas quantidades equimolares de reagentes na síntese de carbonato de glicerol.

A conversão de glicerol é nitidamente aumentada quando a proporção de carbonato é elevada para além de 2 e atingindo uma relação molar máxima de 5 (MALYAADRI, 2011). Um aumento adicional na quantidade de carbonato para além da proporção ideal tem um efeito adverso sobre o rendimento e poderia acarretar em custos adicionais. Chen et al. (2015) trabalharam em uma faixa de razão molar entre 1:1,5 até 1:2,5, observando que os melhores resultados foram de 75 % de conversão e 45 % de seletividade, conseguindo salientar que, embora as taxas de conversão aumentem com este excesso de ureia, no decorrer da reação a seletividade em relação ao carbonato de glicerol diminui devido à presença de subprodutos.

Park et al. (2012) avaliaram várias razões molares que partiram de 1:1,5 até 1:3, observando que a conversão do glicerol aumentou à medida em que a proporção molar entre glicerol e o solvente foi elevada, chegando ao máximo de 90,4 % de conversão para uma proporção de 1:3. Em contrapartida, a seletividade reduziu com o aumento desta proporção molar devido à maior geração de subprodutos.

Além disso, a proporção molar sofre uma influência significativa do reagente adotado pelo tipo de catalisador utilizado. Quando o catalisador

homogêneo é aplicado, a proporção molar varia entre 2 e 5 e obtém-se taxas de conversão de 90 a 100 % de rendimento de carbonato de glicerol (OCHOA-GÓMEZ, 2009; ROKICKI, 2005; CHIAPPE, 2012).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Obter catalisadores heterogêneos a partir da modificação da superfície de alumina com óxidos de metais alcalinos terrosos, CaO e MgO, com morfologia controlada, obtidas pela aplicação de revestimento superficial em escala nanométrica.

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Empregar o método de precursores poliméricos e impregnação úmida para obtenção de catalisadores de cálcio e magnésio, suportados em óxido de alumínio (Al_2O_3);
- ✓ Melhorar a atividade catalítica desses materiais na reação de conversão de glicerol em carbonato de glicerol.
- ✓ Estudar o efeito do tipo de metais alcalinos terrosos na atividade catalítica desses materiais na reação de conversão de glicerol em carbonato de glicerol;
- ✓ Otimizar os parâmetros de reação a partir da quantificação dos produtos de reação pelo método de cromatografia a gás (CG);
- ✓ Realizar um planejamento fatorial com o catalisador que apresentar melhor desempenho utilizando o software Statística 10.0, variando os parâmetros tempo, temperatura, quantidade de catalisador e razão molar;

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos catalisadores

4.1.1. Precursor polimérico

4.1.1.1. Preparação do precursor de cálcio

O precursor de cálcio foi preparado pela adição de 10 g de nitrato de cálcio (Cromoline, $\geq 99,5\%$) em água destilada, em seguida foi adicionado ácido cítrico (ISO FAR, $\geq 99,0\%$) na proporção 3:1 em mol de ácido para cálcio, mantendo a mistura sob agitação constante, a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ até apresentar uma consistência viscosa. Após a completa dissolução do ácido, adicionou-se etilenoglicol (ISO FAR, $\geq 99,5\%$) em uma proporção de 1:1 em massa, relativo ao ácido cítrico. Após ocorrer a completa dissolução, obteve-se a resina precursora de cálcio (MACIEL et al., 2014)

4.1.1.2. Preparação do precursor de magnésio

O precursor de magnésio foi obtido pelo mesmo procedimento descrito para obtenção do precursor de cálcio, entretanto, foi utilizado nitrato de magnésio (VETEC, $\geq 99\%$).

4.1.1.3. Preparação dos catalisadores de cálcio e magnésio

A alumina utilizada como suporte foi peneirada em peneiras com aberturas de 150 *mesh*, objetivando uma melhor distribuição granulométrica do material e facilitando assim a modificação superficial. Foi feita a dispersão ultrassônica da alumina em água destilada, a 6000 rpm por cinco minutos com

um dispersor ULTRA TURRAX IKA® T 25 Digital, em seguida adicionou-se a massa das resinas precursoras de Ca^{2+} e Mg^{2+} na composição nominal 4:1 (Al:Ca e Al:Mg). Após o processo de deposição, a mistura foi seca em banho Maria com temperatura em torno de 90 °C. O compósito foi pré-calcinado a temperatura de 400 °C por 2 horas em forno mufla, onde ocorreu a eliminação da matéria orgânica. Após resfriamento o material carbonizado foi desaglomerado em um almofariz de ágata e submetido a calcinação a 700 °C por 6 horas, os quais serão denominados de Al-Ca01 e Al-Mg01 para cálcio e magnésio respectivamente.

4.1.2. Impregnação via úmida

Para obtenção dos catalisadores por esse método recorreu-se a metodologia descrita por Scroccaro (2009).

4.1.2.1. Impregnação dos suportes

Foi adicionado em um Becker 20 mL de metanol e 20 mL de água destilada, após inseriu-se 10 g de suporte (alumina) e nitrato de cálcio e magnésio com relação suporte:metal 4:1. Essa solução foi agitada em uma chapa aquecedora com agitação a temperatura ambiente durante 24 horas. Após essa etapa de impregnação, o material foi seco por 8 horas (2 horas na temperatura de 120 °C). Após essa etapa, os compósitos foram tratados termicamente a 700 °C por 6 horas, os quais serão denominados de Al-Ca02 e Al-Mg02 para cálcio e magnésio respectivamente.

4.2. Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores foram usadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR).

4.2.1. Difração de raios X - (DRX)

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização de microestruturas de matérias, pois consegue caracterizar a formação de planos cristalográficos assim como tamanho e orientações dos cristais. É uma técnica bastante difundida e possui uma vasta literatura disponível (MATSUBARA, 2011; MCMORROW, 2011).

A cristalinidade dos catalisadores sintetizados foi determinada por difração de raios X (DRX) em um Difrátômetro Rigaku®, Miniflex 300. As amostras foram submetidas à radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em um intervalo angular de 5 a 70° com variação de 2θ por minuto em temperatura ambiente. O tamanho de cristalito foi calculado a partir da equação Scherrer (equação 1):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde,

D = tamanho médio dos cristalitos (nm);

K = fator de forma ($K = 0,9$);

λ = comprimento de onda de radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$);

β = largura à meia altura, é a linha de ampliação na metade da máxima intensidade (FWHM), depois de subtrair a linha de alargamento instrumental, em radianos e

θ = ângulo de difração.

4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - (FTIR)

Esta técnica de análise é utilizada para determinar o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz infravermelha é guiada por

meio de um interferômetro. Depois de passar através da amostra, obtém-se o interferograma, que é o sinal medido. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia de infravermelho convencional. Outra vantagem, é que os espectrofotômetros FTIR são mais baratos do que os convencionais, já que é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. E, ainda, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica, pois as informações de todas as frequências são determinadas simultaneamente. Isso permite que sejam realizadas múltiplas leituras de uma mesma amostra, fazendo-se uma média, aumentando, assim, a sensibilidade da análise.

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro de IV com transformada de Fourier- FTIR. Para as análises foi usado um aparelho da Shimadzu modelo IRPrestige21 com resolução de 4 cm^{-1} na região entre $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e 40 varreduras. As amostras sólidas foram preparadas pela mistura do brometo de potássio KBr com o catalisador e prensadas para a formação de pastilhas.

4.2.3. Microscopia eletrônica por varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X

A técnica de microscopia eletrônica é muito empregada na caracterização de microestruturas de materiais. Uma vantagem deste método é o fácil preparo das amostras e a possibilidade da visualização tridimensional da amostra. As amostras foram preparadas em uma porta amostra de alumínio recoberto com uma fita de carbono dupla face, PELCO Tabs™ da Tedpella, aonde foi depositada a amostra a ser analisada e levada para um jato de gás (nitrogênio) para remoção de partículas não aderidas a fita. As amostras foram levadas para a análise num sample holder com redutor de carga da Phenon®.

As análises foram realizadas num microscópio eletrônico de varredura operando entre 5 keV e 15 keV acoplado ao detector de energia dispersiva de raios X, modelo Phenon ProX®, da Phenon Word (Figura 16).

4.2.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X - (FRX)

A FRX baseia-se na produção e detecção de raios X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3 nm, característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG et al., 2009).

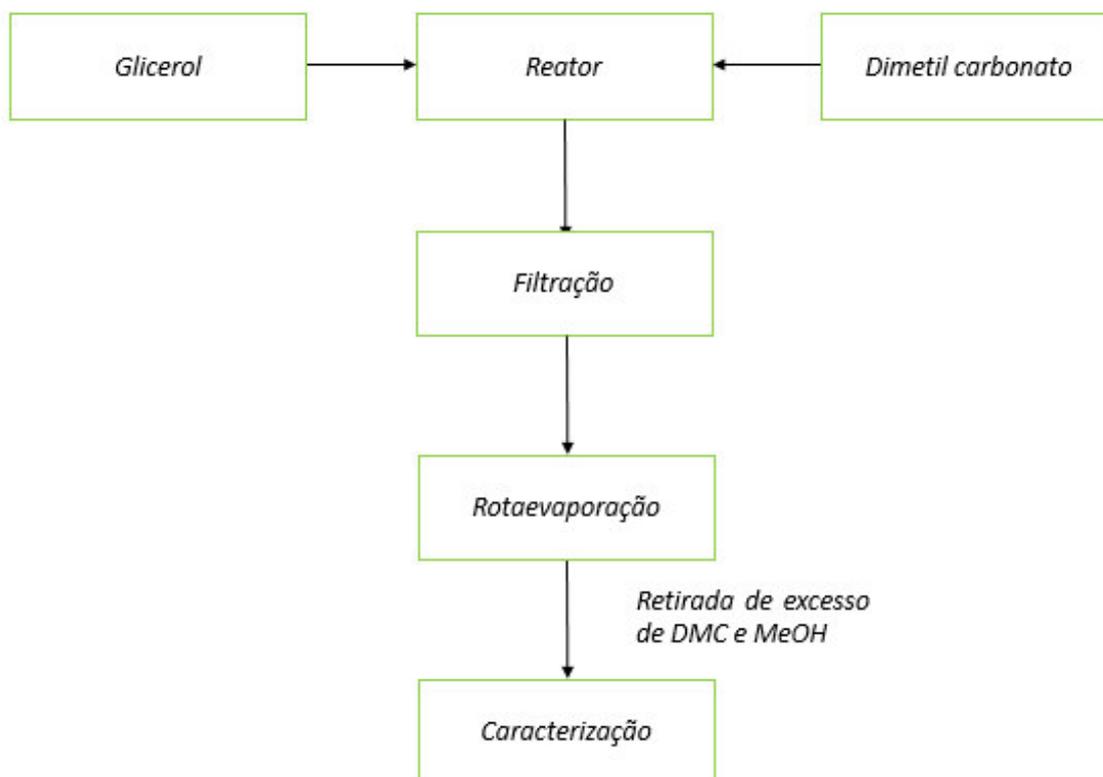
Quando os elétrons da camada mais interna do átomo (por exemplo, K e L) interagem com fótons com energia na região dos raios X, pode ocorrer a foto ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas.

As análises de espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) por Dispersão de Comprimento de Onda, foi realizada utilizando um S8 Tiger (Bruker) com tubo de Ródio (Rh), o qual foi operado entre 30 – 50 kV/20 - 33 mA, cristais de XS-55, PET, LiF200, XS-GE-55 e colimador de 0,23° e 0,40°, além da utilização de filmes Myler® (3,6 µm) e recipientes de teflon.

4.3. Aplicação catalítica

A reação do glicerol (VETEC, 99,5 %) com o DMC (Sigma-Aldrich, ≥ 99%) em proporção 1:3,5 foi realizada num reator autoclave PARR® modelo 4560, com vaso em aço inox, equipado com agitador mecânico, sensores de temperatura e pressão, sendo o resumo do ensaio apresentado na Figura 16.

Figura 16. Fluxograma resumindo a aplicação catalítico



Fonte: Elaborado pelo autor

A reação foi realizada a 95 °C por 3 horas e agitação mecânica de 500 rpm, com 20 % em massa do catalisador em relação ao glicerol. Ao término da reação o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e a mistura reacional foi filtrada para a remoção do catalisador do meio. Os produtos filtrados foram separados em um rotaevaporador a uma pressão reduzida de 350 mbar e temperatura de 90 °C.

4.4. Caracterização do carbonato de glicerol

4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho para os produtos da reação

Para identificação dos produtos formados foi empregada a técnica espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR) na faixa de 4000 a 670 cm^{-1} com resolução 4

cm⁻¹. As amostras líquidas foram aplicadas no cristal de seleneto de zinco (ZnSe) para a identificação dos grupos funcionais característicos do produto reacional.

4.4.2. Cromatografia gasosa

Os produtos reacionais também foram caracterizados pela técnica de cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa (CG/EM). A coluna capilar utilizada para as análises no cromatógrafo, foi a ZB-FFAP de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme, Hélio foi usado como gás de arraste, numa velocidade linear de 30 cm/sec. O injetor operou com uma temperatura de 250 °C, sendo a mesma temperatura da interface. A programação do forno foi de 100 °C por 1 min e em seguida aquecido com uma taxa de 15 °C min⁻¹ até 180 °C e permaneceu por 0,5 min, sendo aquecido novamente com uma taxa de 30 °C min⁻¹ até 250 °C, onde permaneceu por seis minutos finalizando a análise.

4.5. Tratamento estatístico

Foi empregado o método de planejamento fatorial em dois níveis com quatro fatores (2⁴) também conhecido como Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para o catalisador Al-Ca01, utilizando-se o programa Statistica 10.0, com quatro repetições no ponto central (C). Com isto foi possível avaliar os efeitos das variáveis, composição do catalisador, razão molar entre glicerol e carbonato dimetila, tempo e temperatura na reação de formação do carbonato de glicerol, e determinar as condições ideais do processo aplicando a Metodologia de Superfície de Respostas (MSR) e o ajuste dos modelos por análise de variância (ANOVA).

5. RESULTADOS E DISCUSÃO

5.1. Caracterização dos materiais

5.1.1. Análise por difração de raios X

Os resultados da difração de raios X, ilustrados nas Figuras de 17 à 20 mostram que a alumina (suporte) é principalmente composta pelas estruturas romboédrica (ficha JCPDS N° 01-075-1865) e monoclinica (ficha JCPDS N° 00-035-0121), a γ -Al₂O₃ apresentou as estruturas romboédrica e monoclinica estáveis, pois foi possível observar que a modificação não alterou de forma expressiva a posição dos picos característicos de ambas estruturas podendo assim concluir que não ocorreu transição de fase.

A presença do óxido de cálcio é observada nos padrões de difração dos catalisadores Al-Ca01 e AlCa02 (Figura 17 e 18). Indicando a presença da fase calcita na forma cúbica ($2\theta \approx 32,1^\circ$; $39,1^\circ$; $50,6^\circ$; $53,4^\circ$; $57,2^\circ$ e $63,9^\circ$) indexada pela ficha JCPDS N° 00-037-1497. A fase portlandita ($2\theta \approx 34,3^\circ$) indexada pela ficha JCPDS N° 01-087-0673 foi observada para os ambos os catalisadores, devido à alta capacidade higroscópica do óxido de cálcio.

O catalisador Al-Ca02 apresentou maior quantidade de hidróxido de cálcio, fato explicado devido à grande quantidade de água utilizado no método de preparo do catalisador (impregnação via úmida).

O carbonato de cálcio ($2\theta \approx 24,1^\circ$; $28,6^\circ$; $29,7^\circ$; $41,9^\circ$; $47,5^\circ$ e $49,6^\circ$) na fase calcita foi indexado pela ficha JCPDS N° 00-001-0837) em ambos catalisadores, foi oriunda da atmosfera pouco oxidante na qual foi realizada a calcinação, sua presença tende a reduzir o poder de conversão do glicerol em carbonato de glicerol, pois como observado por Ochoa-Gómez (2012) o carbonato é menos ativo que seus hidróxidos e óxidos (PAN, 2012; SIMANJUNTAK, 2011; LU, 2013), sugerindo que uma calcinação em maiores tempos pode levar a formação do óxido de cálcio e conseqüentemente aumentar a atividade catalítica.

Figura 17. Difratoograma de raios X da alumina (a) e do catalisador Al-Ca01 (b).

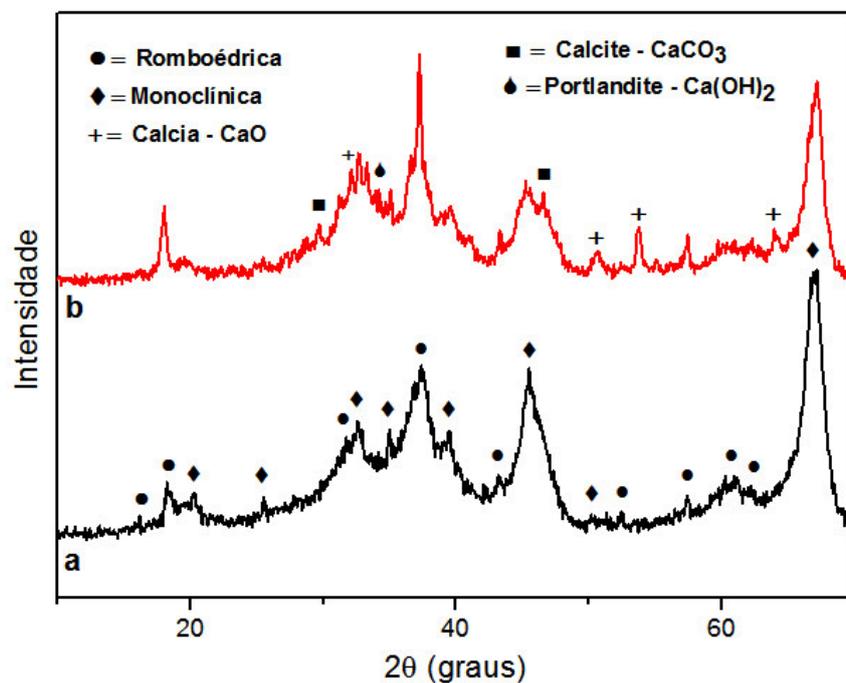
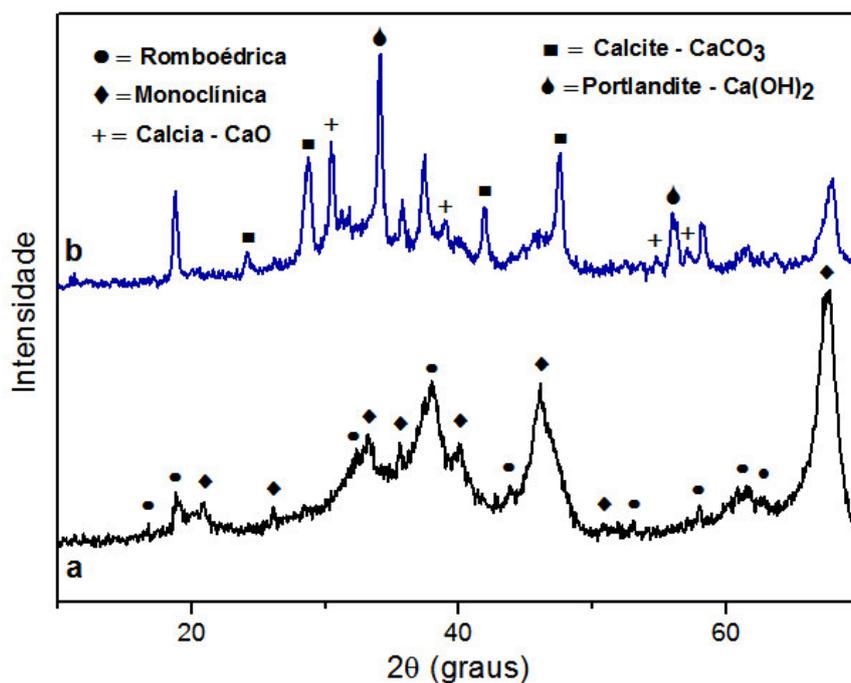


Figura 18. Difratoograma de raios X da alumina (a) e do catalisador Al-Ca02 (b).



Os resultados da difração para os catalisadores suportados com magnésio Al-Mg01 e Al-Mg02 (Figuras 19 e 20), mostrou a formação do óxido de magnésio na fase cúbica ($2\theta \approx 22,9^\circ$ e $39,2^\circ$) sendo indexado pela ficha JCPDS N° 00-004-0829, ou seja, demonstrando que a calcinação levou a

formação do óxido em ambos compósitos. A presença da estrutura hidróxido de magnésio ($2\theta \approx 19,6^\circ; 31,4^\circ$ e $39,7^\circ$) foi indexada pela ficha JCPDS N° 00-007-0239 para os catalisadores Al-Mg01 e Al-Mg02, sendo que o catalisador Al-Ca02 sintetizado pelo método de impregnação apresentou maior quantidade do hidróxido. O fato que explica a presença do hidróxido de magnésio ou brucita, resultante da hidratação do MgO que é cristalino e pode ser detectado por meio de difração de raios X ou espectroscopia de infravermelho. O óxido de magnésio é muito higroscópico e o próprio magnésio leva a sua hidratação.

A problemática encontrada nos catalisadores de cálcio acerca da presença de carbonato foi recorrente para os compósitos de magnésio ($2\theta \approx 11,3^\circ$ e $34,9^\circ$) na fase magnesita (ficha JCPDS N° 00-001-0837), pois o CO₂ oriundo da atmosfera pouco oxidante onde se realizou o tratamento térmico, leva a formação do carbonato.

Figura 19. Difratograma de raios X da alumina (a) e do catalisador Al-Mg01 (b).

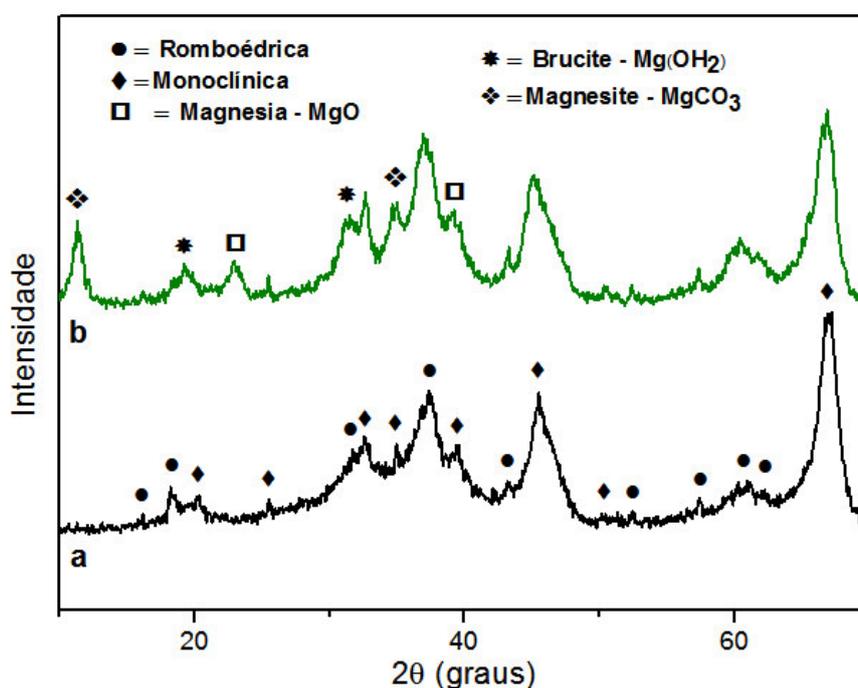
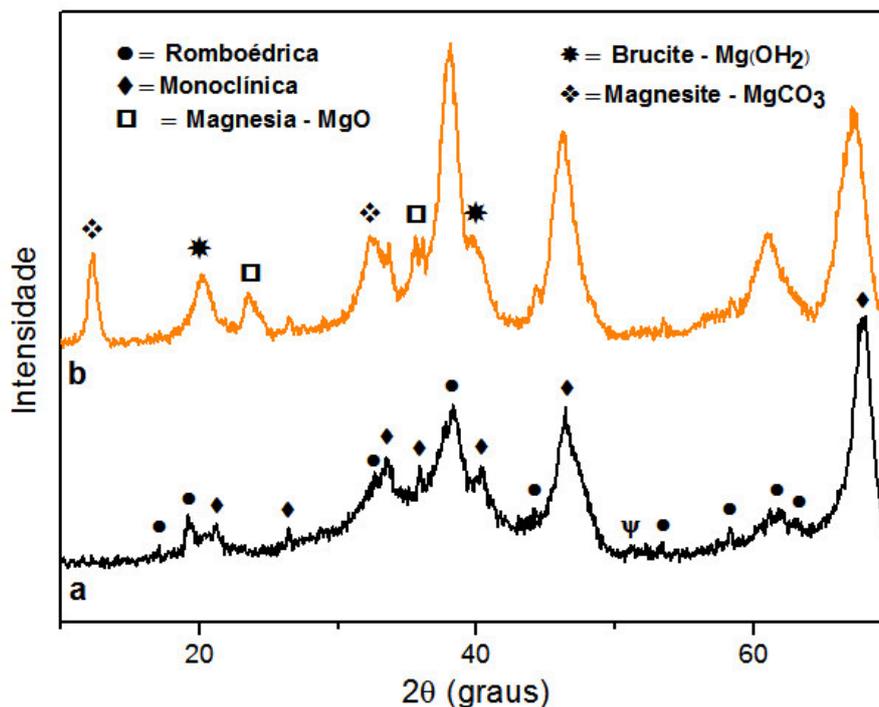


Figura 20. Difratograma de raios X da alumina (a) e do catalisador Al-Mg02 (b).



5.1.2. Infravermelho com transformada de Fourier

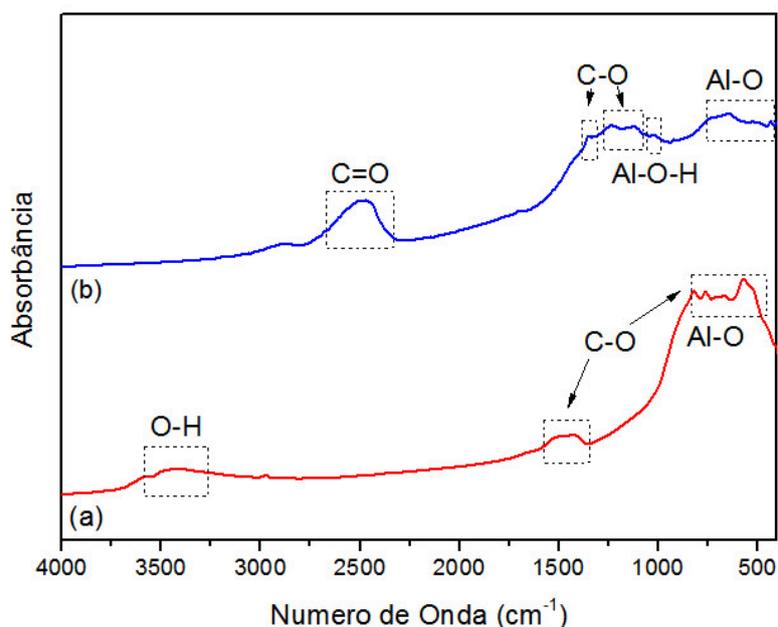
Os modos vibracionais dos catalisadores modificados com cálcio Al-Ca01 e Al-Ca02, foram analisados pelos espectros de infravermelho (Figura 21). Por meio da análise dos espectros foi sugerida a formação do carbonato de cálcio, pois foi identificado os modos vibracionais característicos que estão na região entre 1370 e 1480 cm^{-1} , que são referentes a presença do grupamento C-O que confirma a presença dos carbonatos de cálcio, resultantes da pré calcinação e calcinação realizada no processo de preparo dos catalisadores (DELMASTRO, 1992; MARCOS, 2006; PHILLIPPI, 1971; ZOU, 2004), corroborando assim com os resultados apresentados pelo DRX, onde identificou-se a fase calcita para os catalisadores suportados com cálcio.

Os modos vibracionais na banda que abrange a região de 3465 cm^{-1} compreendem o estiramento O-H (Figura 21a) oriunda das fases hidróxidos determinadas através da análise de DRX podendo haver contribuição de espécies H_2O adsorvidas fisicamente na superfície do catalisador junto com o KBr. A explicação para o aparecimento dessa banda está no uso do KBr para a

preparação das pastilhas. Mesmo tendo passado por um pré-tratamento para secagem, ele absorve água rapidamente na temperatura ambiente, colaborando para a existência da referida banda.

O modo vibracional em torno de 1004 cm^{-1} no catalisador Al-Ca01 (Figura 21b) compreende a ligação do tipo Al-O-H. Isso porque a região de 1300 cm^{-1} é respectiva ao grupo OH presente na superfície e a região abaixo de 1000 cm^{-1} é característica por ligações metal – oxigênio (BRITO, 2009; MARCOS, 2008; BOUMAZA, 2009)

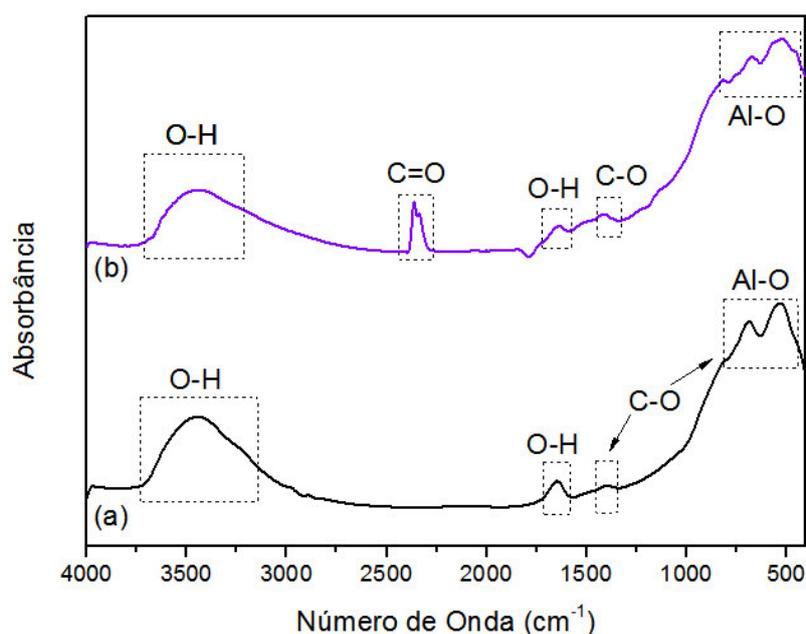
Figura 21. Espectro de FTIR dos catalisadores (a) Al-Ca01 e (b) Al-Ca02 obtido na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .



Os modos vibracionais na banda que abrange a região em torno de 3465 cm^{-1} compreendem o estiramento O-H (Figura 22) oriunda das fases hidróxidos presentes nos catalisadores modificados com magnésio, podendo notar que o catalisador sintetizado pelo método de impregnação via úmida (Figura 22b) apresentando o pico mais intenso nessa região, havendo uma contribuição de espécies H_2O adsorvidas fisicamente na superfície do catalisador junto com o KBr. Fenômeno comum em medidas de FTIR, pois o KBr apresenta uma alta capacidade higroscópica em temperatura ambiente.

Os modos vibracionais na região de 1400 cm^{-1} são característicos da ligação C-O o que sugere a presença da fase magnesita que foi determinada através da análise de DRX nos catalisadores modificados com magnésio, assim apresentando-se em consonância com a análise de FTIR.

Figura 22. Espectro de FTIR dos catalisadores (a) Al-Mg01 e (b) Al-Mg02 obtido na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .



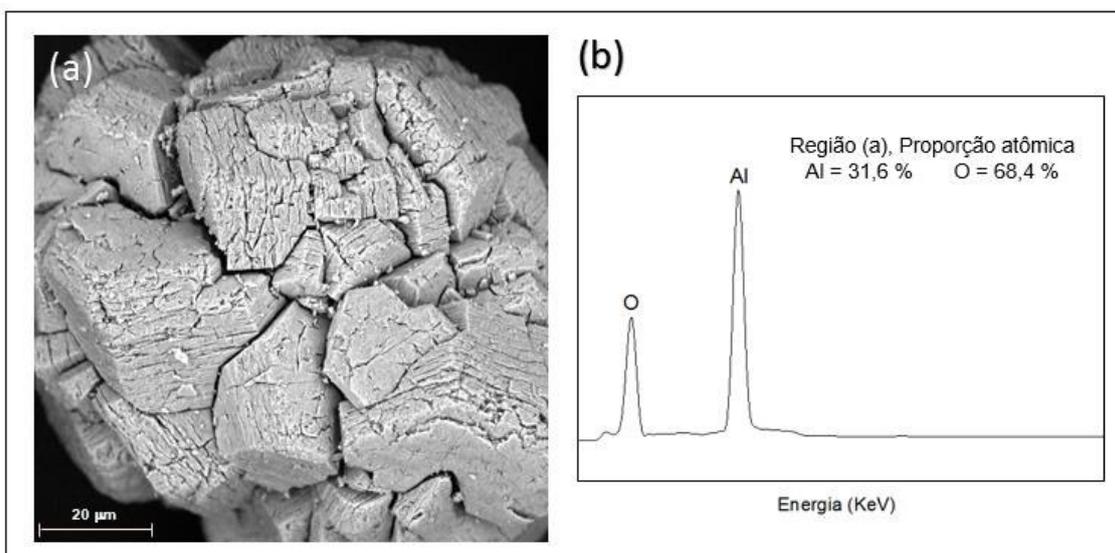
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X

Foram obtidas micrografias da alumina utilizada como suporte para obtenção do catalisador, bem como dos catalisadores. Foi também empregada a técnica de EDS para identificar a presença dos elementos no material.

A micrografia da partícula de alumina apresentada na Figura 23, apresenta pouca distinção em sua topografia, pois algumas áreas são mais ricas em fissuras enquanto que em outras regiões apresenta uma estrutura mais plana com poucas fissuras.

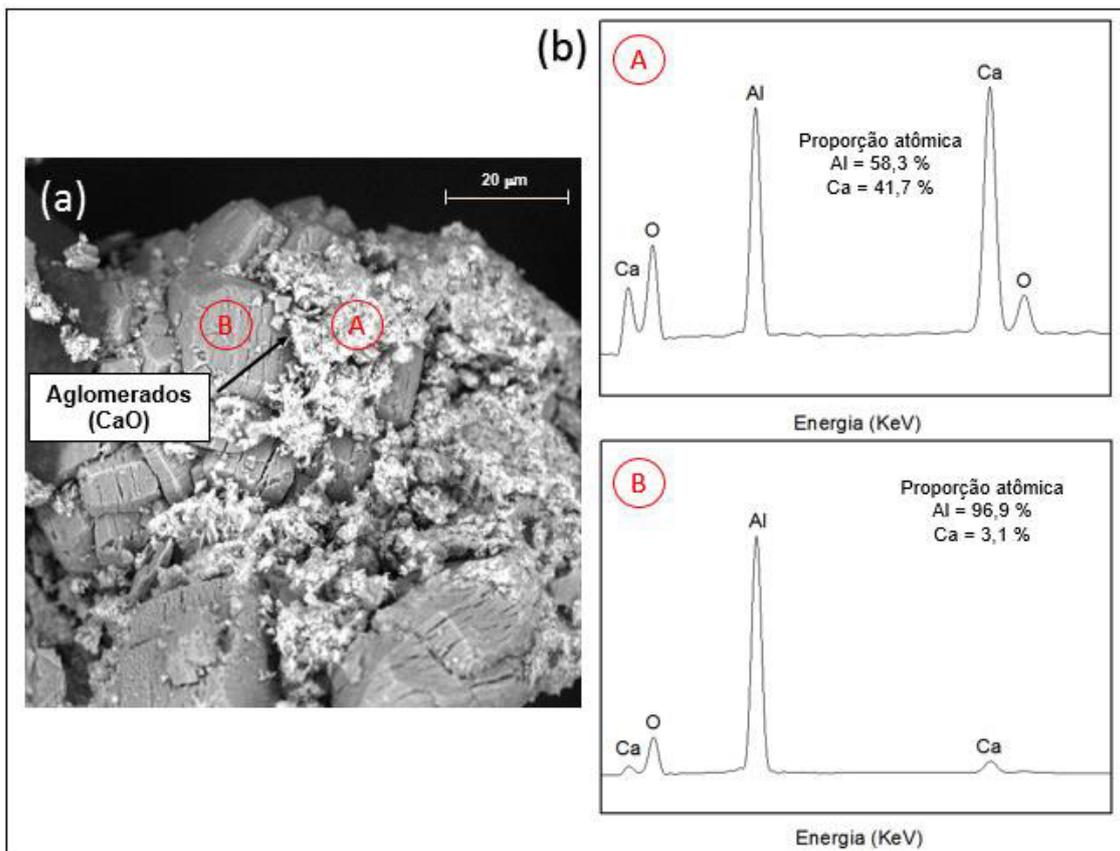
A análise de EDS realizada em ambas regiões da alumina mostrou uma pequena diferença na composição indicando a presença de fases distintas como é visto na análise de DRX que indica a presença das estruturas romboédrica e monoclinica como principais na composição da alumina.

Figura 23. Micrografia da alumina utilizada como suporte com ampliação de 3000X (a) EDS da alumina (b).



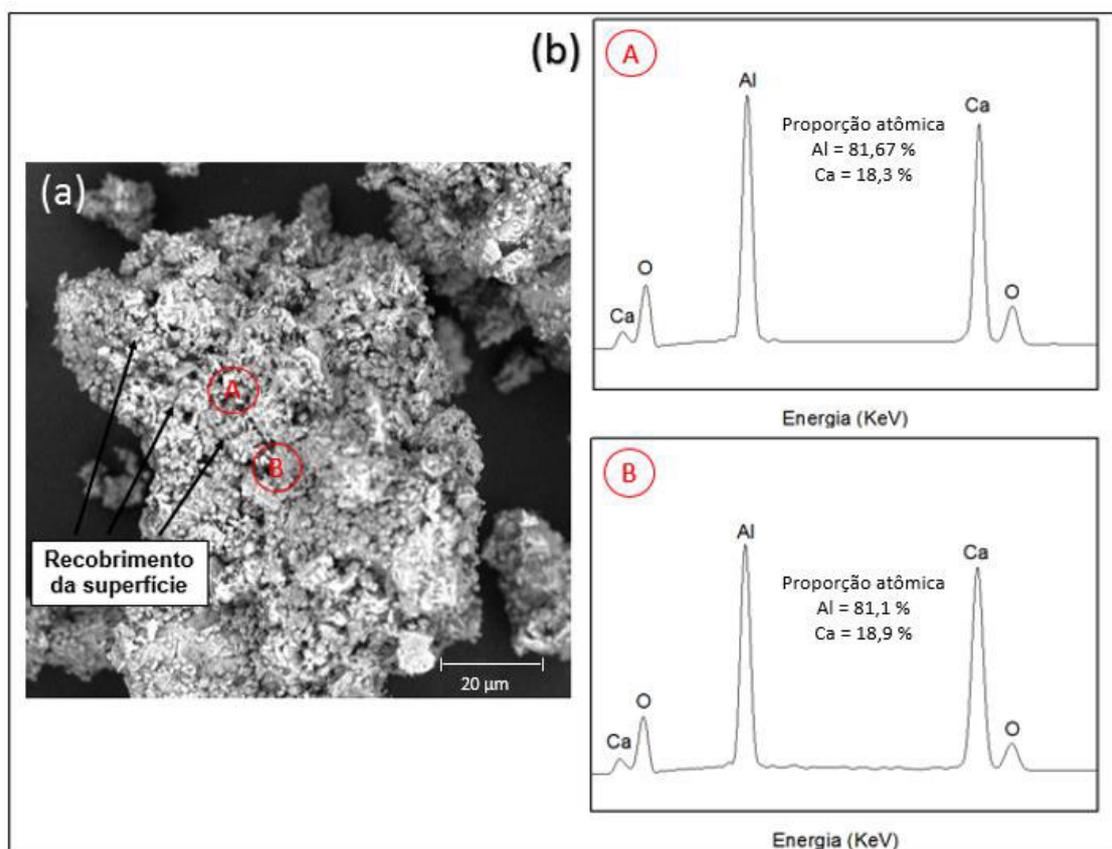
A partir das micrografias do catalisador modificado com cálcio via precursor polimérico o Al-Ca01 (Figura 24) foi possível detectar a formação de aglomerados com aspecto esponjoso e visivelmente poroso, apresentando diversos tamanhos variando de alguns micrometros a centenas de nanômetros. Esses aglomerados são regiões mais ricas em cálcio, pois como mostrado na Figura 24 (b) a proporção atômica entre alumínio e cálcio é de 41,7 % para o cálcio, enquanto em B mostra uma proporção de apenas 3,1 %, ou seja, apresentando quantidades de cálcio maior em relação as áreas pouco recobertas ou não recoberta do suporte.

Figura 24. Micrografia do catalisador via precursor polimérico Al-Ca01, ampliação de 3000X (b) EDS do Al-Ca01.



O catalisador Al-Ca02 sintetizado via impregnação apresentou morfologia superficial rugosa (Figura 25), observando que o suporte foi totalmente recoberto sem a formação de grandes aglomerados distribuindo-se de forma homogênea ao longo da superfície. Tal fenômeno é explicado pelo tempo de agitação utilizado pelo método de impregnação via úmida, no qual o suporte e modificante ficaram 24 horas sob constante agitação, assim possibilitando uma maior interação do suporte com o modificante.

Figura 25. Micrografia do catalisador impregnação via úmida Al-CaO₂, ampliação de 3000X (b) EDS do Al-CaO₂.



No catalisador Al-MgO₁, notou-se o preenchimento das fissuras presentes no suporte pelo óxido de magnésio, resultado comprovado pela análise de EDS (Figura 26b), verificou-se maiores quantidades de magnésio nas fissuras preenchidas do suporte (39,5 %) em relação a superfície não recoberta (3,7 %), apresentando uma morfologia em certos pontos lamelar.

No entanto, o catalisador Al-MgO₂ apresentou o recobrimento total do suporte (Figura 27) e uma quantidade de magnésio com pouca variação ao longo da superfície caso semelhante ao Al-CaO₂. Tal fato é característico do método de impregnação a formação de uma camada em volta do suporte, fenômeno explicado pelo tempo de agitação utilizado pelo método de impregnação via úmida, no qual o suporte e modificante ficaram 24 horas sob constante agitação.

Figura 26. Micrografia do catalisador impregnação via úmida Al-Mg01, ampliação de 3000X (b) EDS do Al-Mg01.

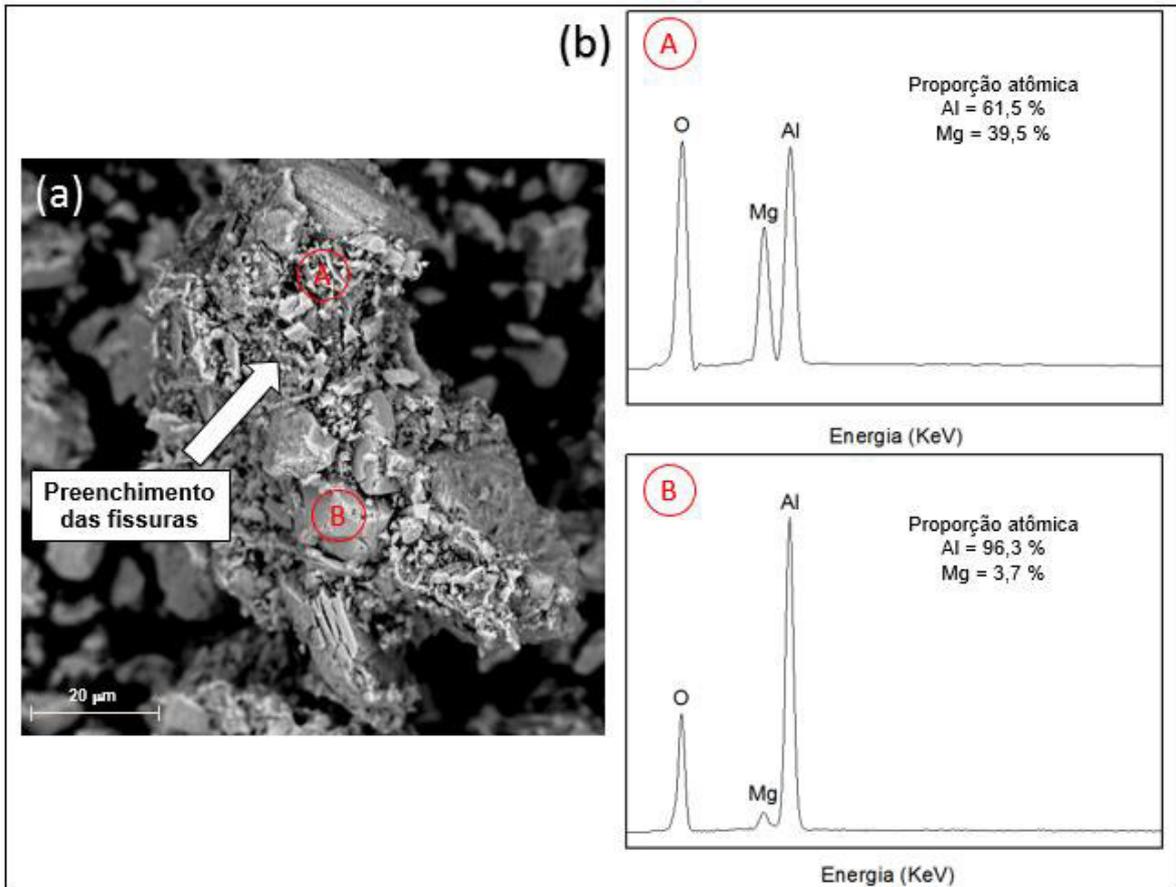
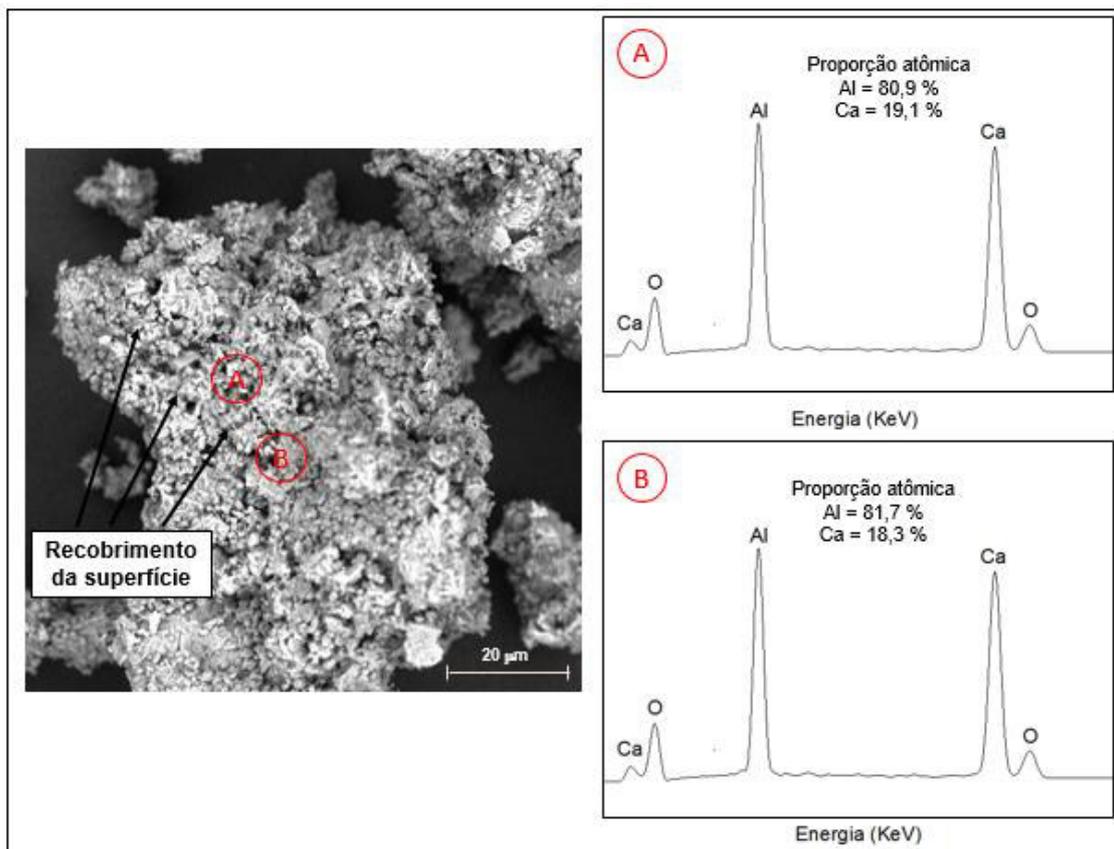


Figura 27. Micrografia do catalisador impregnação via úmida Al-MgO₂, ampliação de 3000X (b) EDS do Al-MgO₂.



Os resultados de EDS determinaram proporções atômicas de cálcio Al-Ca01 \approx 4:1 e Al-Ca02 \approx 4:1 (Al:Ca), e para os catalisadores modificados com magnésio \approx 4:1 (Tabela 2). A presença de óxido nos catalisadores via impregnação úmida foi menor, devido a considerável fase carbonato observado nos resultados de DRX para os catalisadores, assim reduzindo a atividade catalítica devido o carbonato apresentar basicidade menor em relação ao óxido.

Tabela 2. Proporções atômicas do alumínio e metal para os catalisadores determinada através do EDS.

Catalisador	% atômica de Al	% atômica de metal	Erro	Proporção atômica
Al-Ca01	77,6	22,4	± 2,1	≈ 4:1
Al-Ca02	81,3	18,7	± 1,9	≈ 4:1
Al-Mg01	78,4	21,6	± 2,3	≈ 4:1
Al-Mg02	81,5	18,5	± 2,0	≈ 4:1

5.1.4. Fluorescência de raios X

Através do FRX foi possível determinar a presença de pequenos traços de impurezas como os óxidos de enxofre, ferro, gálio e fósforo, tanto no suporte quanto nos catalisadores, corroborando assim com a análise de EDS que não consegue detectar elementos com percentuais abaixo de 1% (Tabela 3).

Observou-se que os catalisadores, sintetizados pelo método de impregnação via úmida (Al-Ca02 e Al-Mg02), apresentaram uma quantidade de metal modificante menor em relação aos catalisadores sintetizados via precursor polimérico, fato explicado devido à dissolução do sal do metal impregnante na solução para obtenção do catalisador.

Tabela 3. Porcentagem dos óxidos detectados por fluorescência de raios X para a alumina e Al-Ca01, AlCa02, Al-Mg01 e Al-Mg02.

Óxidos	Alumina	Al-Ca01	Al-Ca02	Al-Mg01	Al-Mg02
Al ₂ O ₃	99,01	77,52	82,70	78,20	82,68
CaO	-	21,7	16,42	-	-
MgO	-	-	-	20,53	16,07
Na ₂ O	0,680	0,621	0,427	0,615	0,571
SO ₃	0,062	0,072	0,065	0,041	0,068
Ga ₂ O ₃	0,064	0,016	0,008	0,026	0,019
Fe ₂ O ₃	0,143	0,042	0,380	0,322	0,292

Fonte: Elaborada pelo autor

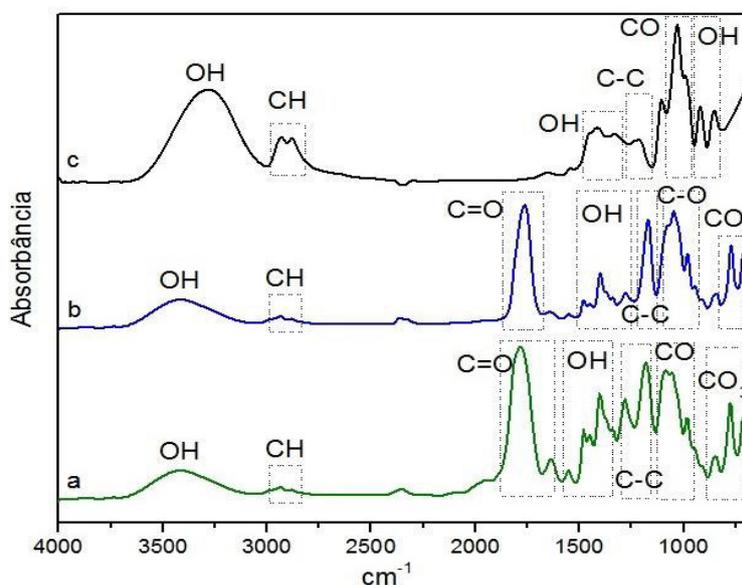
5.2. Caracterização da aplicação catalítica

5.2.1. Infravermelho com transformada de Fourier

Os produtos das reações do glicerol com dimetil carbonato nas quais foram utilizados os catalisadores obtidos, foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

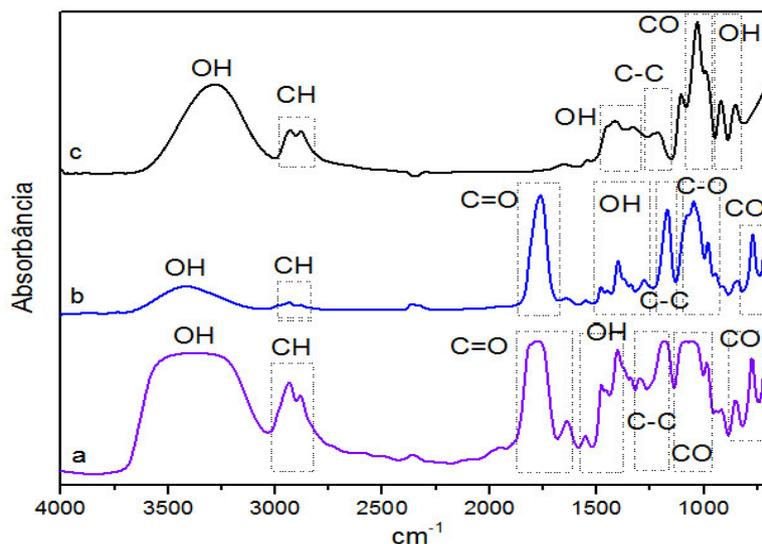
As Figuras 28 e 29 mostram os espectros de FTIR referentes ao reagente glicerol, ao padrão de carbonato de glicerol e ao produto da reação realizada com catalisadores alumina-cálcio, preparados através do método dos precursores poliméricos (Al-Ca01) e através de impregnação por via úmida (Al-Ca02), respectivamente.

Figura 28. Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 670 cm^{-1} (a) produto da reação com Al-Ca01, (b) padrão de carbonato de glicerol, (c) glicerol



A banda larga principal do glicerol está situada em 3310 cm^{-1} e corresponde ao alongamento do grupo OH os picos posicionados em 2940 cm^{-1} , 2880 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} representam as vibrações da ligação CH; os picos localizados em 1109 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação CO. Esses resultados são característicos da estrutura do glicerol e já foram descritos na literatura (PAVIA et al., 2009; NIEUWOUDT et al., 2004).

Figura 29. Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 670 cm^{-1} (a) reação catalisada por Al-Ca02, (b) padrão carbonato de glicerol e (c) glicerol



Tanto o produto da reação catalisada por Al-Ca01 quanto o produto da reação catalisada por Al-Ca02 apresentam modos vibracionais característicos da formação do carbonato de glicerol. Na Figura 28 e 29, são observadas as bandas 1770,7 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C=O cíclica e 1041,6 cm^{-1} devido ao alongamento da ligação C-O no carbonato (CALVINO-CASILDA et al., 2011).

O modo vibracional em 924 cm^{-1} presente nos espectros dos produtos é atribuído à hidroxila fora do plano presente no glicerol (OCHOA-GÓMEZ, 2009), evidenciando a presença de glicerol que não foi convertido em carbonato de glicerol ou de produtos intermediários. Esta observação é mais acentuada no produto obtido quando o catalisador utilizado é Al-Ca02 (Figura 31). Esse fato pode indicar a menor eficiência de conversão do catalisador.

Os modos vibracionais em 771 e 715 cm^{-1} são atribuídos à presença do grupo carbonato que geram modos vibracionais na região entre 700 e 1000 cm^{-1} (BELLAMY, 1980).

As Figuras 30 e 31 apresentam as bandas referentes ao glicerol, ao padrão de carbonato de glicerol e aos produtos das reações nas quais os catalisadores Al-Mg preparados pelo método dos precursores poliméricos (Al-Mg01) e por impregnação úmida (Al-Mg02).

Figura 30. Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 670 cm^{-1} , produto da reação catalisado por Al-Mg01 (a) padrão carbonato de glicerol (b) e do glicerol (c)

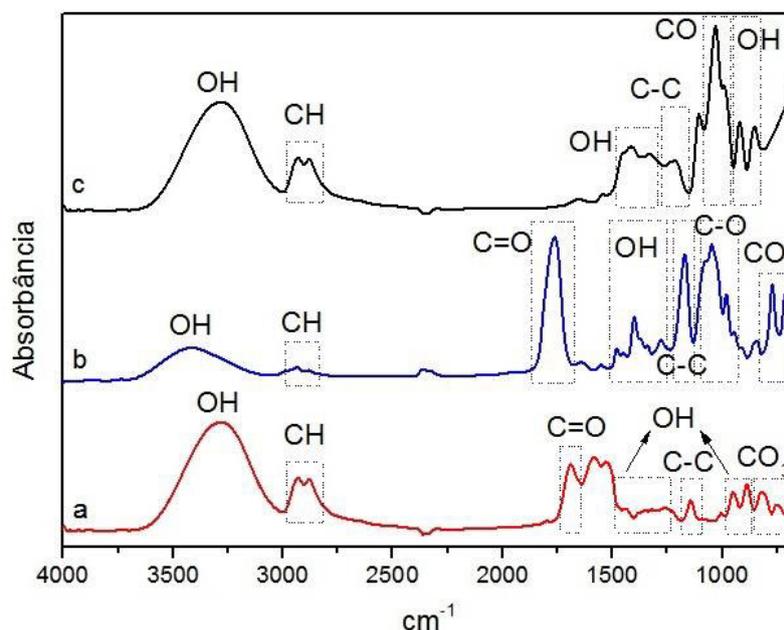
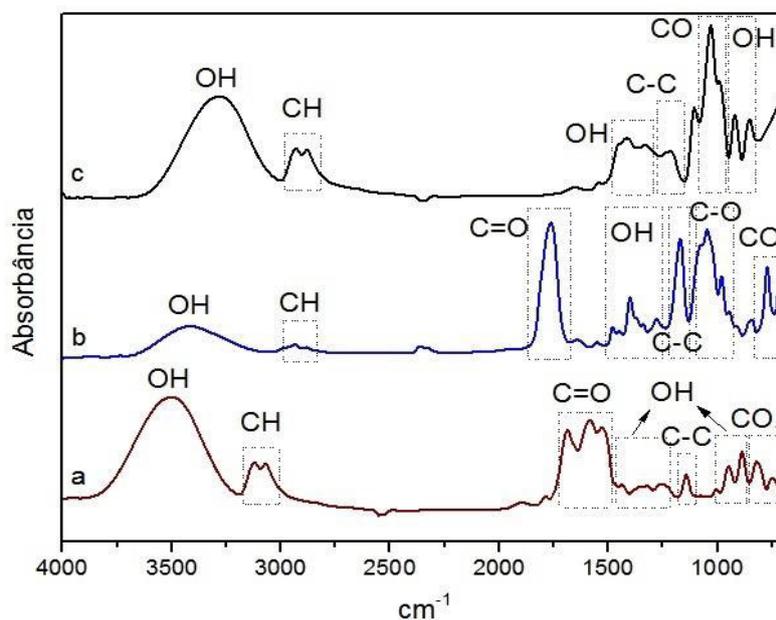


Figura 31. Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 670 cm^{-1} , produto da reação catalisado por Al-Mg02 (a) padrão carbonato de glicerol (b) e do glicerol (c)



Os espectros obtidos com os produtos reacionais utilizando catalisadores modificados com magnésio (Figuras 30 e 31) apresentam os modos vibracionais característicos do carbonato de glicerol: 1760,2 cm^{-1} correspondente a ligação C=O e 1038,1 cm^{-1} relacionado com a ligação C-O no carbonato cíclico. Essa observação evidencia a conversão do glicerol em carbonato de glicerol (CG).

Porém, é notório que a banda referente à carbonila apresenta baixa intensidade e que banda em 3352 cm^{-1} (característica do ao grupo hidroxila) é intensa. Essas observações sugerem que parte do glicerol não foi convertido em produto e que o catalisador Al-Mg é menos efetivo quando comparado com o catalisador Al-Ca.

5.2.2. Análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas

Os produtos da reação, após evaporação do solvente, foram quantificados através da técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-MS). A identificação dos produtos foi realizada pela comparação dos tempos de retenção dos analitos com os tempos de retenção dos padrões, onde foi observado um tempo de 4,4 min para o glicidol, 9,8 min glicerol (não convertido) e 13,5 min para o carbonato de glicerol.

As Figuras de 32 a 35 representam os cromatogramas referentes aos ensaios reacionais realizados com os catalisadores sintetizados. Pode-se notar que o potencial de conversão de glicerol à carbonato de glicerol seguiu a sequência Al-Ca01 < Al-Ca02 < Al-Mg01 < Al-Mg02.

Figura 32. Cromatograma do produto reacional utilizando o catalisador Al-Ca01

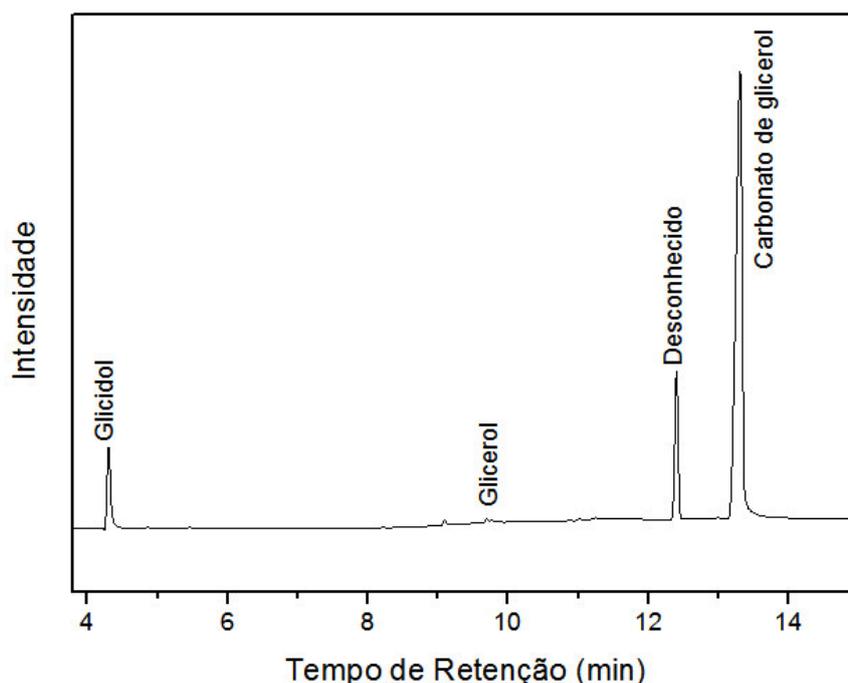


Figura 33. Cromatograma do produto reacional utilizando o catalisador Al-Ca02

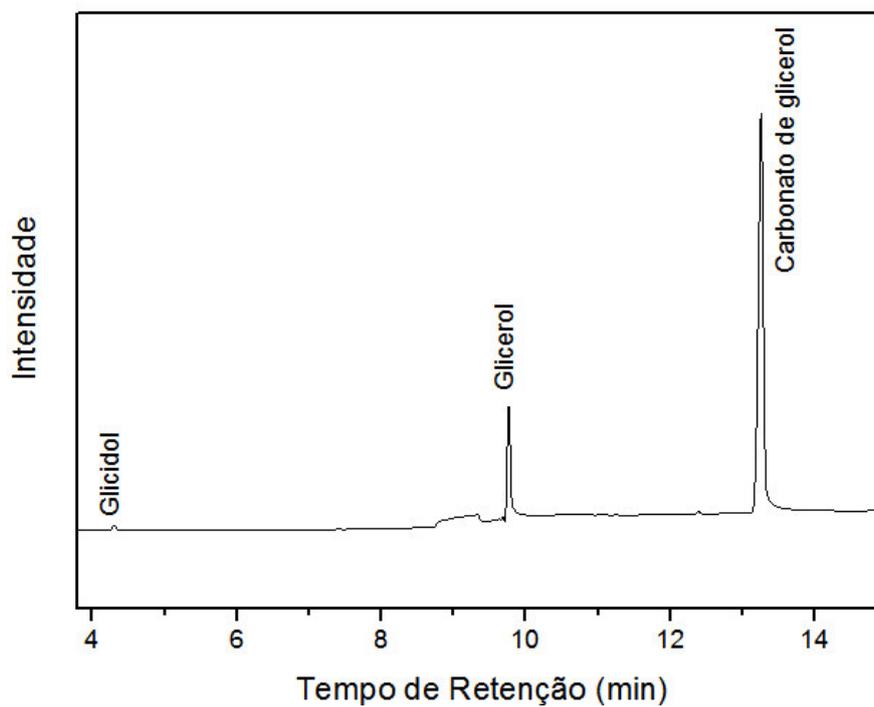


Figura 34. Cromatograma do produto reacional utilizando o catalisador Al-Mg01

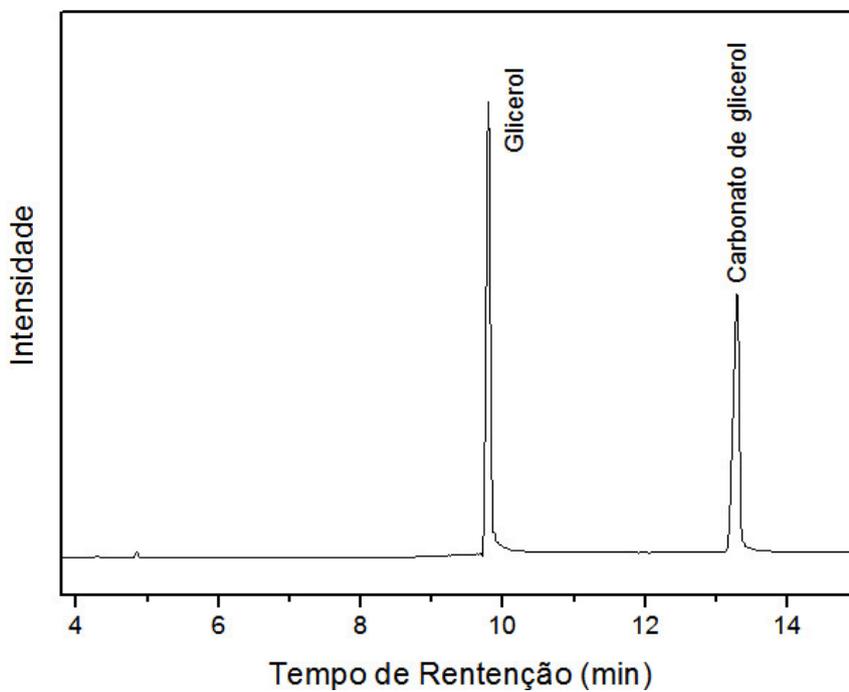
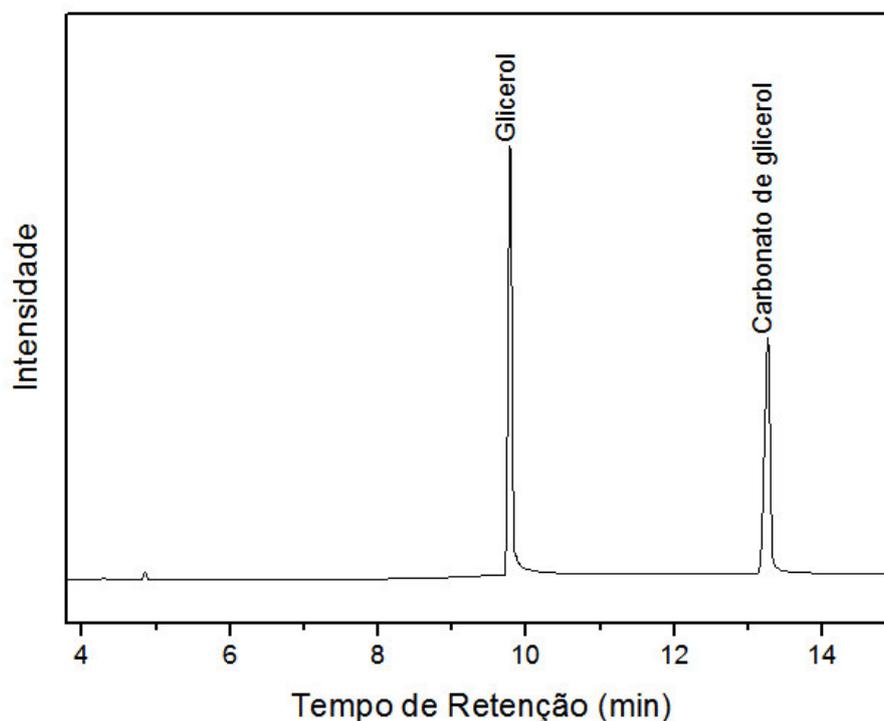


Figura 35. Cromatograma do produto reacional utilizando o catalisador Al-Mg02



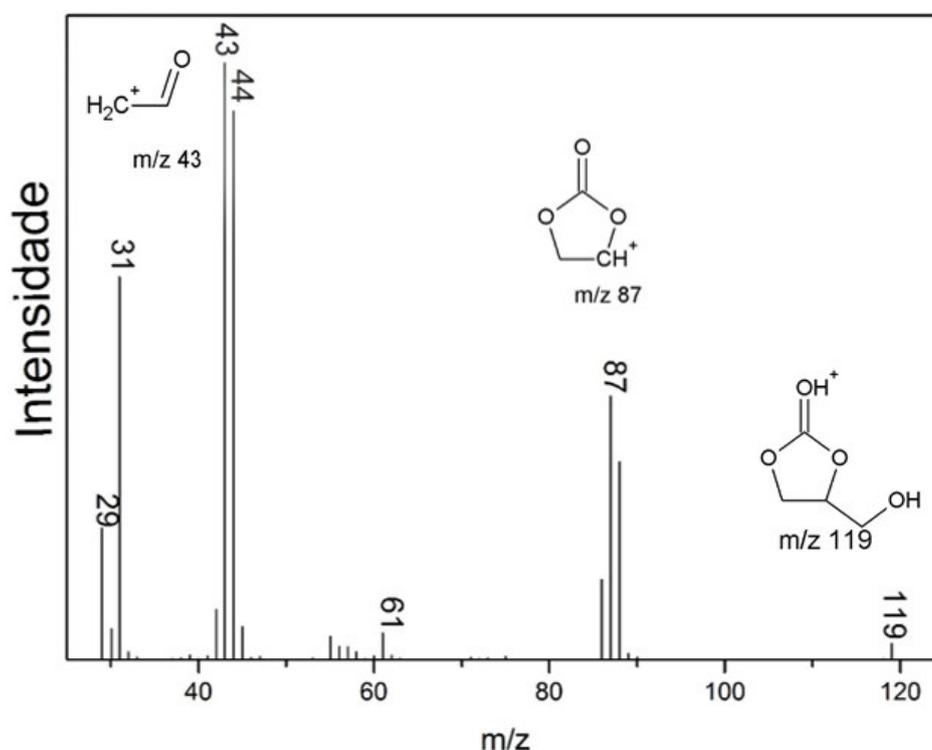
A Tabela 4 mostra os resultados dos testes preliminares realizados com os catalisadores modificados com cálcio e magnésio. Avaliando os cromatogramas dos produtos de reações conduzidas com os catalisadores de cálcio (Al-Ca01 e Al-Ca02) e magnésio (Al-Mg01 e Al-Mg02) e a Tabela 4, observou-se que os valores de conversão para os de cálcio (96,4 e 75,1 %) foram melhores do que os de magnésio (45,8 e 38,6 %), o que pode ser explicado pela menor força básica do magnésio, quando comparado com o óxido do cálcio (LAM, 2010; KOUZU, 2008). Tais valores foram obtidos pelo método de normalização da área.

Tabela 4. Taxas de conversão de glicerol, seletividade para carbonato de glicerol e glicidol.

Catalisador	% Conversão de glicerol	% Seletividade para carbonato de glicerol	% Seletividade para glicidol
Al-Ca01	96,4	76,4	5,2
Al-Ca02	75,1	98,7	1,3
Al-Mg01	45,8	100	-
Al-Mg04	38,6	100	-

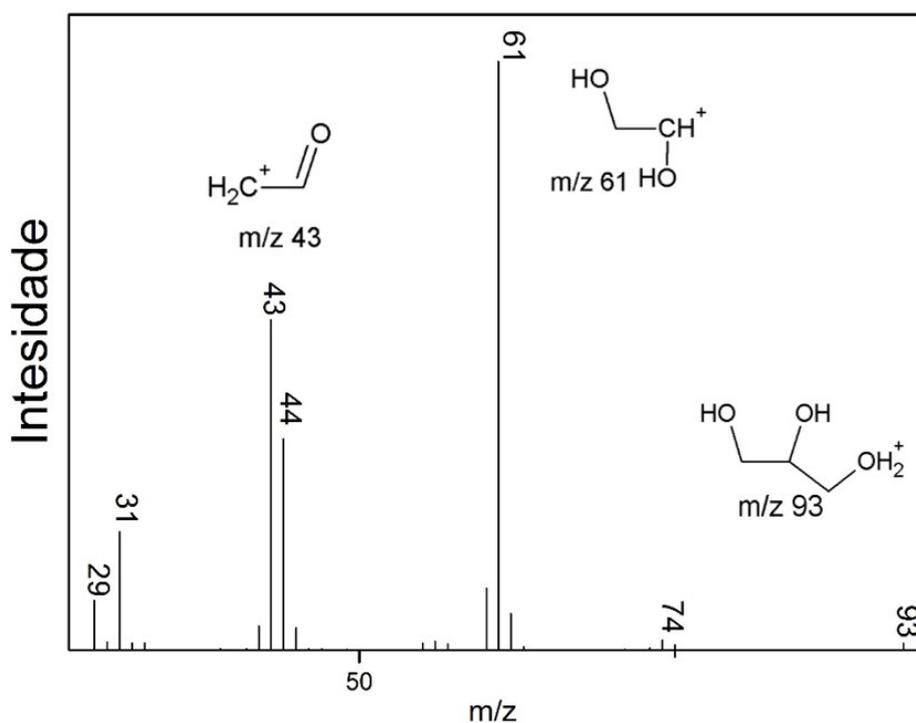
A Figura 38 é referente ao espectro de massa do carbonato de glicerol composto majoritário nos produtos reacionais com catalisadores Al-Ca e secundário nos produtos reacionais dos catalisadores Al-Mg, devido ao seu baixo poder catalítico. O espectro de massa indicou o pico base em $m/z = 43$, no entanto, ainda foi observado um pico em $m/z = 119$, que deve ser atribuído a uma possível protonação do carbonato de glicerol. O possível rearranjo deve ser considerado, uma vez que há uma grande quantidade de fragmentos formados no impacto de elétrons durante a ionização.

Figura 36. Espectro de massa do carbonato de glicerol obtido no tempo de 13,5 min



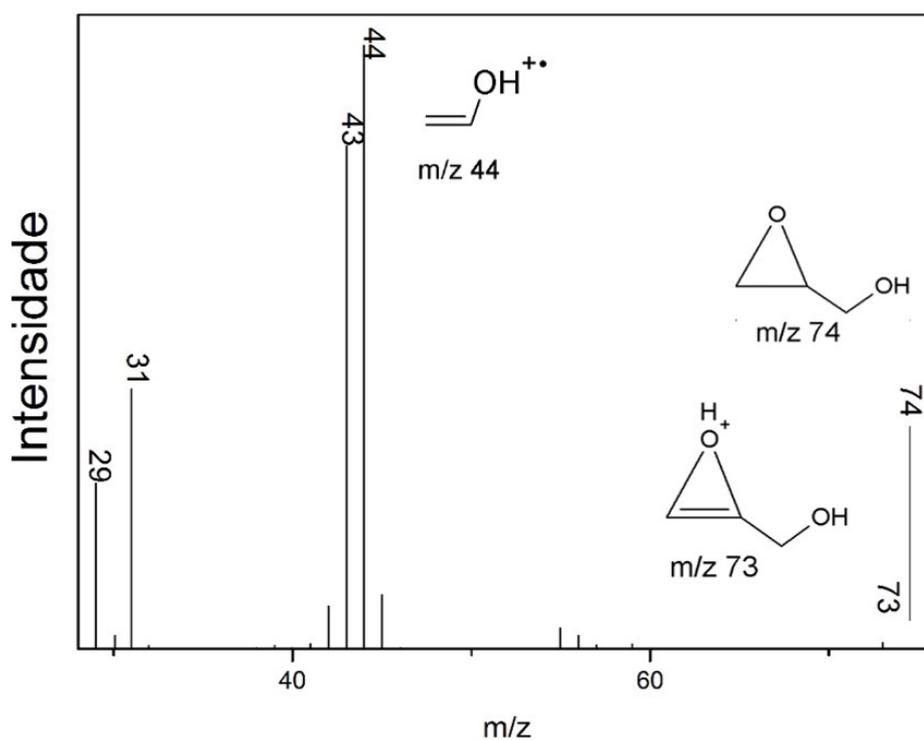
O glicerol não convertido foi observado no tempo de 9,505 min. Seu espectro de massa (Figura 37), tem como pico base o fragmento de $m/z = 61$ e o íon molecular aparece em $m/z = 92$, é ainda observado um fragmento com baixa intensidade de $m/z = 93$, podendo considerar caso semelhante ao do carbonato de glicerol que é associado à protonação da molécula.

Figura 37. Espectro de massa obtido para o glicerol obtido no tempo de 9,8 min



Foi detectado o glicidol para os produtos reacionais oriundos dos catalisadores Al-Ca, onde o espectro de massa do glicidol (Figura 38) apresentou o pico base no espectro de massa em $m/z = 44$ e tem como íon molecular o pico em $m/z = 74$.

Figura 38. Espectro de massa do glicidol obtido no tempo de retenção de 4,4 min.



Nos cromatogramas da Figura 32 e 33 e Tabela 4, observa-se a presença do glicidol (2,3-epoxi-1-propanol) como um dos produtos reacionais dos catalisadores suportados com cálcio (Al-Ca01 e Al-Ca02). O glicidol é produzido por meio da descarboxilação direta do carbonato de glicerol, que ocorre na presença de um sal de metal alcalino e elevado pH. Observou-se ainda maior taxa de conversão para os catalisadores produzidos através do método de precursor polimérico, fato compreendido pela maior pH do meio ≈ 13 , pois a análise de DRX mostrou que os catalisadores via impregnação úmida apresentou a fase carbonato em grande quantidade, assim essa baixa atividade é atribuída ao menor caráter básico do carbonato em relação ao hidróxido e óxido (LU, 2013; DU, et al., 2012)

5.3. Planejamento fatorial

Os resultados da análise de variância (ANOVA) permitiram demonstrar quais fatores produziram efeitos significativos na reação (Tabela 5). A resposta obtida foi ajustada aos fatores através do modelo linear mostrado na equação 2, onde as variáveis e suas interações independentes são representadas pela temperatura (T), tempo (t), quantidade de catalisador (C) e razão molar (RM).

A variável resposta conversão do glicerol teve um modelo ajustado, com relação empírica altamente significativa ($F_{\text{calc}} \gg F_{\text{tab}}$) e apresentando $R^2 = 72,18 \%$, sendo o indicativo de quanto o modelo foi capaz de explicar a variabilidade existente nos dados observados. O modelo apresentou-se adequado, ou seja, as condições +1 e -1 adotados para os ensaios do planejamento apresentaram-se satisfatórias, pois na regressão o $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$.

$$Y = 80,98 + 1,69T - 2,37t - 3,08C + 12,29RM + 4,02Tt + 6,33TC - 4,22TRM + 4,99tC + 0,86tRM + 4,06CRM \quad (\text{equação 2})$$

Tabela 5. ANOVA e resultados da regressão e falta de ajuste da análise fatorial completa para conversão de glicerol em carbonato de glicerol.

Fonte de Variância	SQ	G. L.	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	3948,51	10	394,85	1,29	1,17
Resíduo	1521,54	5	304,31		
Falta de Ajuste	1515,05	1	1515,05	933,44	254,23
Erro puro	6,49	4	1,62		
Total	5470,04				
% Variância de explicada:				0,7218	
% máxima variância explicável:				0,9988	

Em que: SQ: Soma Quadrática, G.L. = Grau de liberdade, MQ = Média Quadrática

A Tabela 6 mostra as condições reacionais nas quais foram realizados os ensaios catalíticos e suas respectivas respostas (conversão de glicerol e seletividade).

Por meio dos resultados da Tabela 6, nota-se que os ensaios 10, 12 e 16 apresentam os melhores valores de taxa de conversão de glicerol (de 96,22%, 96,47% e 99,06%, respectivamente). Estes ensaios apresentaram valores acerca da variável temperatura de 115 °C e os ensaios 12 e 16 tiveram tempo reacional igual a 300 minutos, ou seja, cinco vezes maior que a ensaio 10, que teve uma duração de 60 minutos e apresentou uma taxa de conversão bem similar aos ensaios com maior duração.

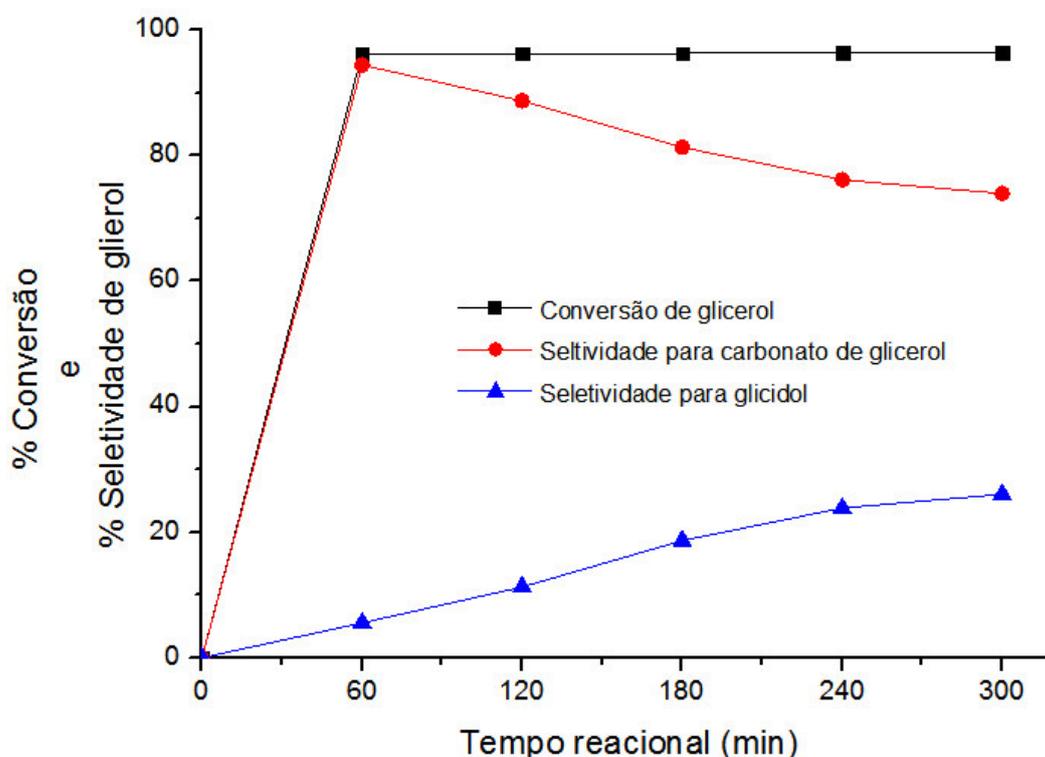
Maiores tempos reacionais podem ser vantajosos por permitirem maior interação entre o glicerol e o dimetil carbonato, porém elevados tempos podem reduzir a seletividade ao carbonato de glicerol ocasionada pela formação de subprodutos devido a elevada reatividade do grupo hidroxila presente no carbonato de glicerol (INDRAN, 2014; MARAKATI, 2015) ou a possibilidade de sua descarboxilação (CHOI et al., 2013) para formação de glicidol.

Tabela 6. Ensaios catalíticos do planejamento fatorial para produção de carbonato de glicerol

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Catalisador	Razão Molar (Glicerol/DMC)	%	
					Conversão (Glicerol)	Seletiva para CG
1	75	60	10%	1;2	63,60	97,75
2	115	60	10%	1;2	60,75	96,15
3	75	300	10%	1;2	68,98	78,07
4	115	300	10%	1;2	84,50	76,10
5	75	60	30%	1;2	43,41	100,00
6	115	60	30%	1;2	68,99	97,13
7	75	300	30%	1;2	48,45	92,67
8	115	300	30%	1;2	74,90	78,15
9	75	60	10%	1;5	82,41	4,45
10	115	60	10%	1;5	96,22	94,43
11	75	300	10%	1;5	91,08	76,04
12	115	300	10%	1;5	96,47	73,96
13	75	60	30%	1;5	87,90	96,83
14	115	60	30%	1;5	88,97	73,44
15	75	300	30%	1;5	84,20	71,32
16	115	300	30%	1;5	99,06	78,18
17 (C)	95	180	20%	1;3,5	96,62	83,03
18 (C)	95	180	20%	1;3,5	96,99	81,33
19 (C)	95	180	20%	1;3,5	96,30	82,63
20 (C)	95	180	20%	1;3,5	96,80	83,26

Tomando os parâmetros das variáveis razão molar (1;5), catalisador (10 %) e temperatura (115 °C) das reações 10 e 12 que apresentaram melhores resultados, foram realizados ensaios reacionais para acompanhar a evolução da conversão de glicerol e seletividade para carbonato de glicerol, variando o parâmetro tempo de reação de no mínimo 60 minutos e no máximo de 300 minutos. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 39.

Figura 39. Ensaios reacionais para avaliar a variação de tempo reacional na taxa de seletividade para a produção e seletividade de carbonato de glicerol



Como constatado por Indran et al. (2014) o aumento do tempo reacional influencia de forma direta na redução de seletividade para carbonato de glicerol e favorece a descarboxilação do mesmo para formação de glicidol (Figura 39). Pode-se notar que a taxa de conversão de glicerol não sofreu grande influência quando o tempo reacional foi elevado.

5.3.1. Diagrama de Pareto

Fazendo uma análise dos dados da Figura 40, verifica-se que todas as variáveis e suas interações são significativas, pois considerando que as barras que representam essas variáveis, ultrapassam a linha pontilhada, que corresponde ao grau de confiança de 95 %. O comprimento das barras é proporcional ao valor absoluto das estimativas dos efeitos o sinal indica o sentido da variação -1 ou +1.

A razão molar é a variável dentro do planejamento fatorial, que apresentou a maior influência para o aumento da conversão do glicerol, apresentado um

valor positivo (+ 31,2897) isto é indicativo de que o aumento da quantidade de DMC irá levar ao aumento da taxa de conversão de glicerol. Tal efeito é observado nos ensaios de 9 à 16 (Tabela 6) que apresentaram valores de conversão $\geq 80\%$, independente da condição das outras variáveis. No entanto, os autores salientam que embora as taxas de conversão aumentem com o excesso de DMC, no decorrer da reação a seletividade em relação ao carbonato de glicerol diminui.

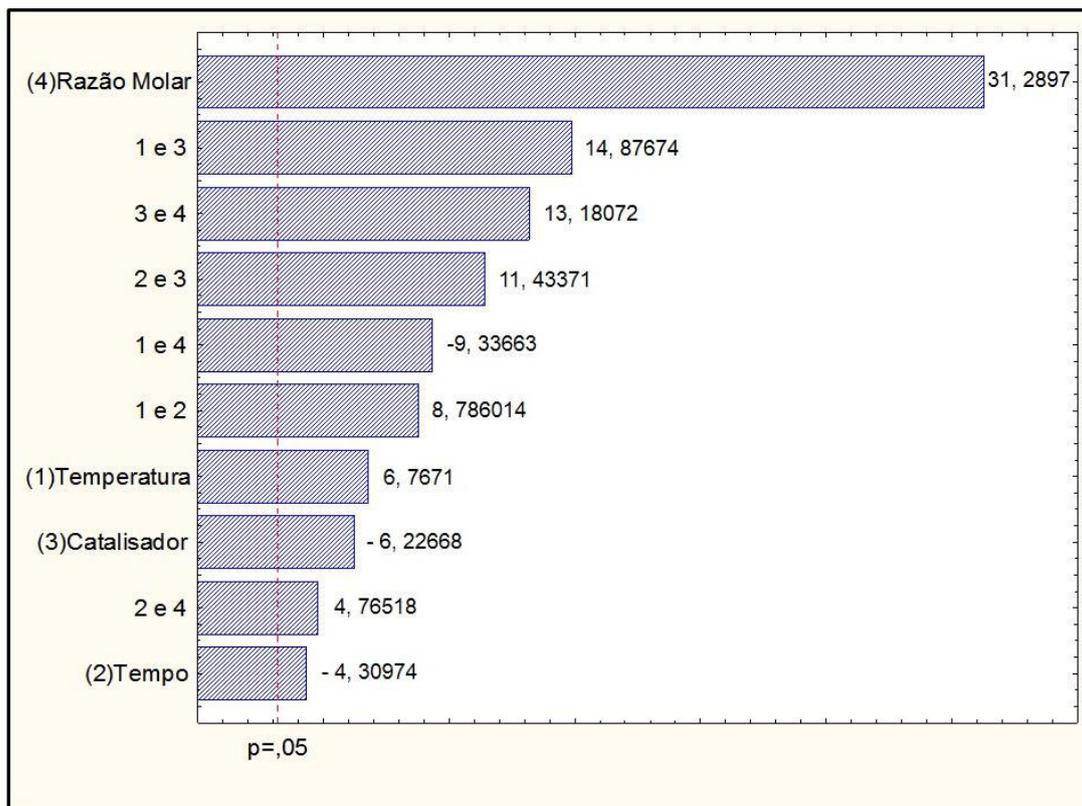
A temperatura apresentou contribuição relevante para a conversão indicada no planejamento através de um valor positivo (+ 6,7671), indo de encontro com o resultado encontrado por Li e Wang (2011), ao notarem que a elevação da temperatura ocasionava um aumento da constante de equilíbrio que, por sua vez, aumentava a velocidade da reação entre o glicerol e o dimetil carbonato.

O tempo apresentou um valor negativo (- 4,30974) segundo o diagrama de Pareto, levando a concluir que em tempos menores é possível obter valores mais significativos acerca da conversão e seletividade. Isto foi observado por Indran et al. (2014) ao avaliarem a influência do tempo reacional, chegando à conclusão de que tempos reacionais de até 4 horas proporcionam valores aceitáveis na seletividade, sendo que houve uma queda significativa de 4 para 5 horas de reação de 84,3 % para 63,1 %. Isso ocorreu porque houve formação de intermediários ocasionados pela degradação do carbonato de glicerol.

Nos estudos de Marakatti e Algeri (2015), foi observado um aumento mínimo da conversão e da seletividade com o aumento do tempo reacional (Figura 39), sendo que o tempo ideal foi de 3 horas, pois após este período, a formação de carbonato de glicerol teve um decréscimo devido à formação de mais subprodutos (glicidol).

Nota-se que em nenhum dos ensaios a conversão do glicerol dependeu exclusivamente do tempo (Tabela 6), sendo que tanto em tempos menores 60 minutos e em maiores que 300 minutos, foram obtidos valores de conversão satisfatórios e até similares, isto é evidenciado no estudo realizado na Figura 39.

Figura 40. Diagrama de Pareto das variáveis e suas interações para a reação entre glicerol e dimetil carbonato para produção de carbonato de glicerol.



5.3.2. Superfícies de resposta

A interação de maior relevância observada no diagrama de Pareto (Figura 40) foi entre temperatura e catalisador, apresentada no gráfico de superfície de resposta (Figura 41). Nesse contexto, verificou-se que a interação apresentou valor positivo (+ 14,87674), isso reporta que a conversão irá apresentar valores altos de conversão quando tivermos o aumento de ambas as variáveis (+ e +) ou redução (- e -), levando a taxas de conversão acima 80 %, sendo que é notória a redução quando elevamos uma variável e reduzimos a outra (+ e -). Caso similar é observado nas interações entre as variáveis da razão molar/catalisador (+ 13,18072) e tempo/catalisador (+ 11,43371), onde notamos que o aumento de ambas as variáveis levou a resultados de conversão acima de 90 % e a redução de uma variável e aumento da outra levou a valores baixos de conversão (Figura 42 e 43).

Notou-se que as três interações de maior relevância dentro do planejamento fatorial adotado, foi observada a presença da quantidade de catalisador, sendo que em todos os casos estava relacionada diretamente a outra variável. No entanto, o aumento ou redução de sua carga está relacionada à demanda de sítios ativos para ocorrência da reação.

Figura 41. Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (temperatura x catalisador).

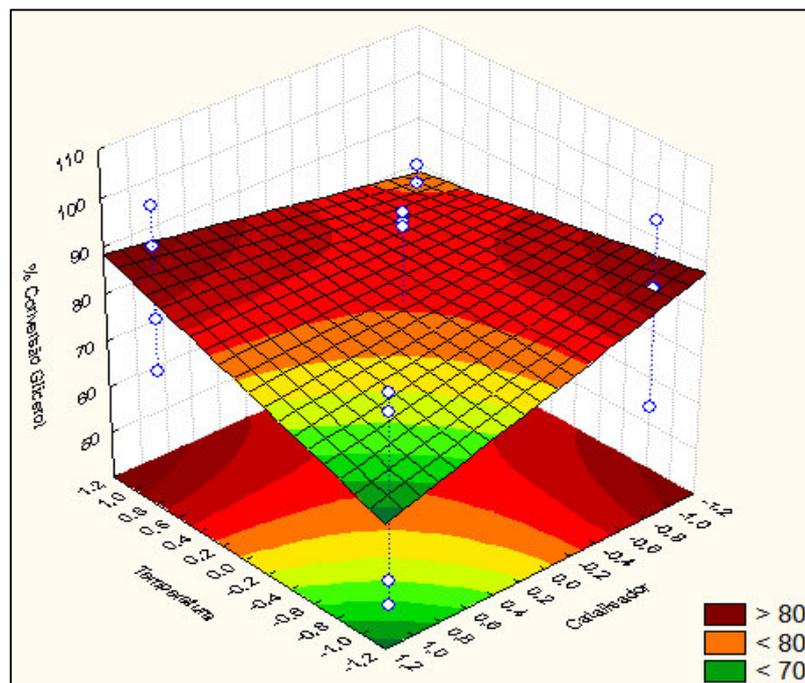


Figura 42. Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (razão molar x catalisador).

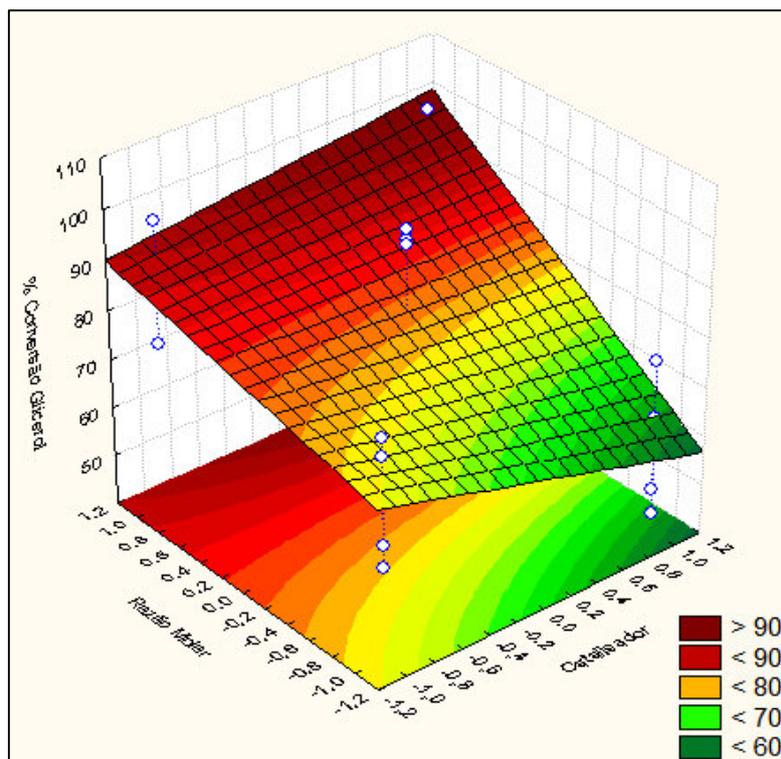
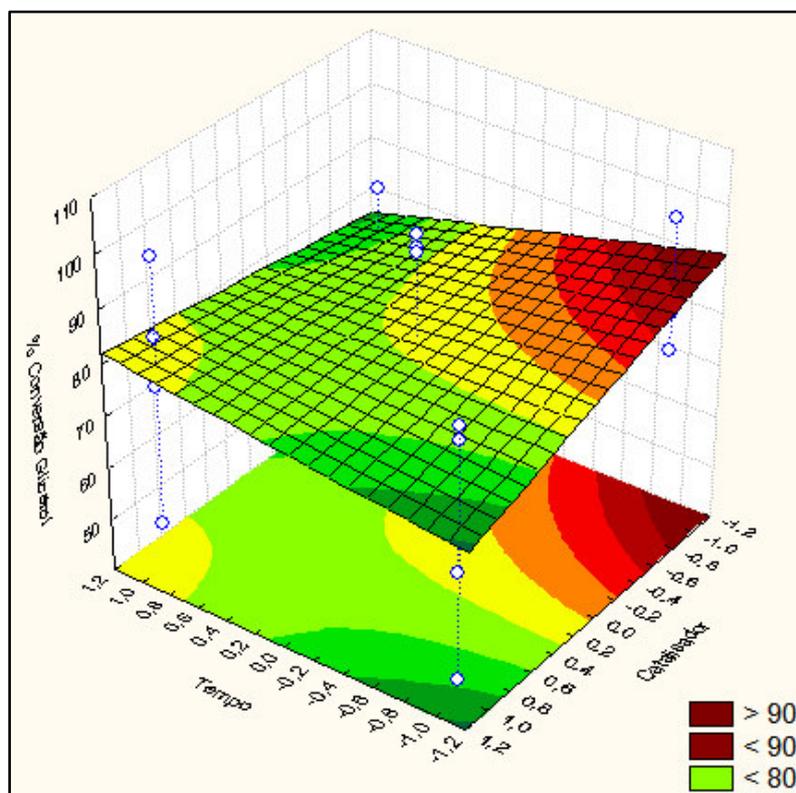


Figura 43. Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (tempo x catalisador).



A relação entre tempo e temperatura apresentou valor positivo (+ 6,7671), tal efeito pode ser observado na Figura 44, onde nota-se que em tempos menores (-) têm-se valores de conversão acima de 90 %, independentemente do valor de temperatura atribuído, ocorrendo uma queda significativa na conversão quando elevamos o tempo e reduzimos a temperatura.

Na Figura 47 observa-se a relação entre razão molar e temperatura, onde evidencia-se que na razão molar em condição +1, independentemente do valor da temperatura atribuído, têm-se um valor de conversão acima dos 90 % o que pode ser notado na Tabela 6 e no diagrama de Pareto (Figura 39), em que a variável razão molar apresenta-se como a maior contribuição para a taxa de conversão do glicerol a carbonato de glicerol. Tal fato é elucidado por apresentar maior quantidade de dimetil carbonato assim possibilitando maior interação entre os reagentes presentes (glicerol e DMC).

Figura 44. Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (tempo x temperatura).

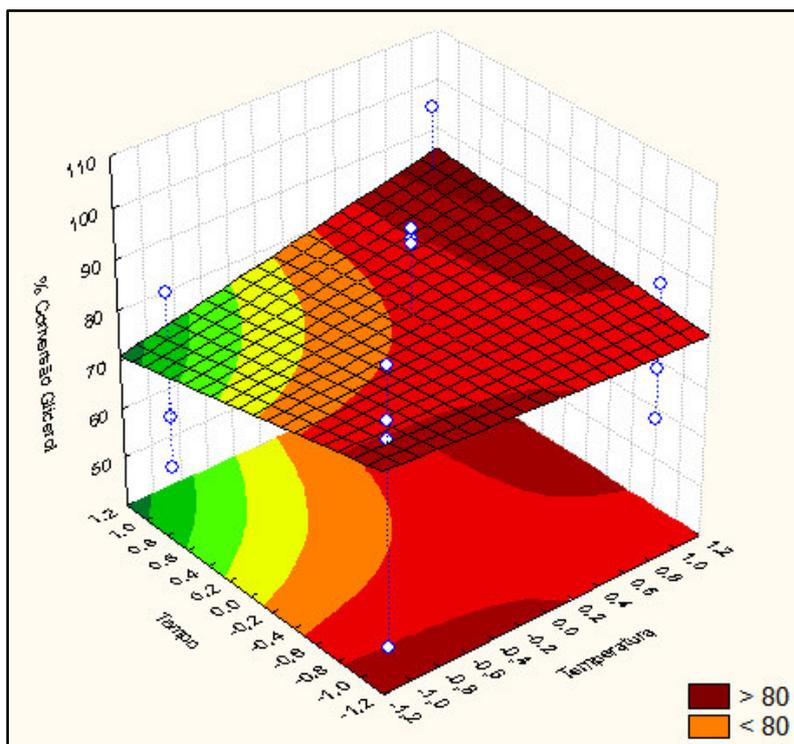
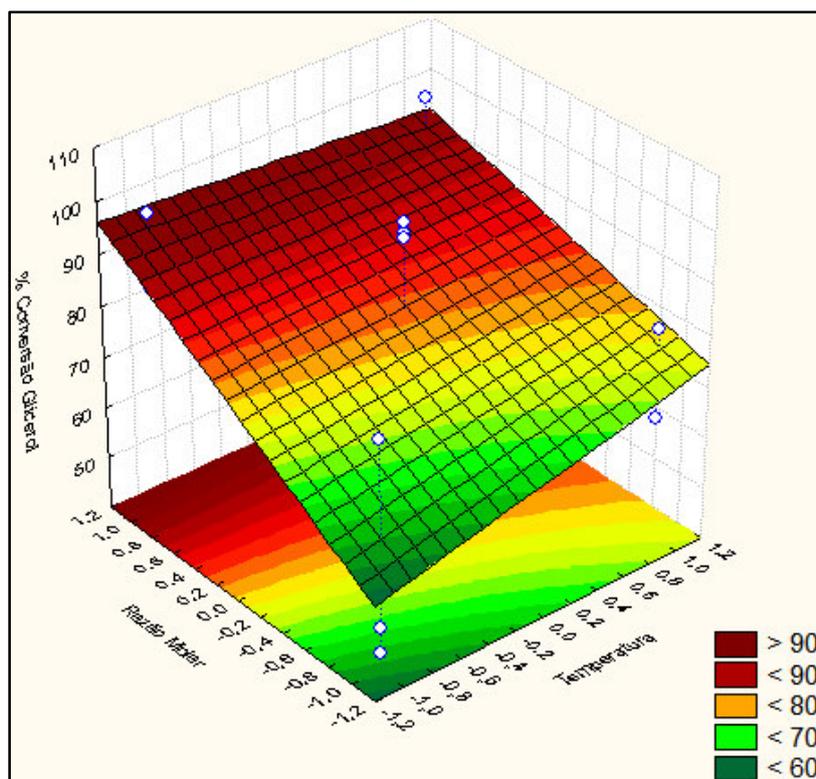


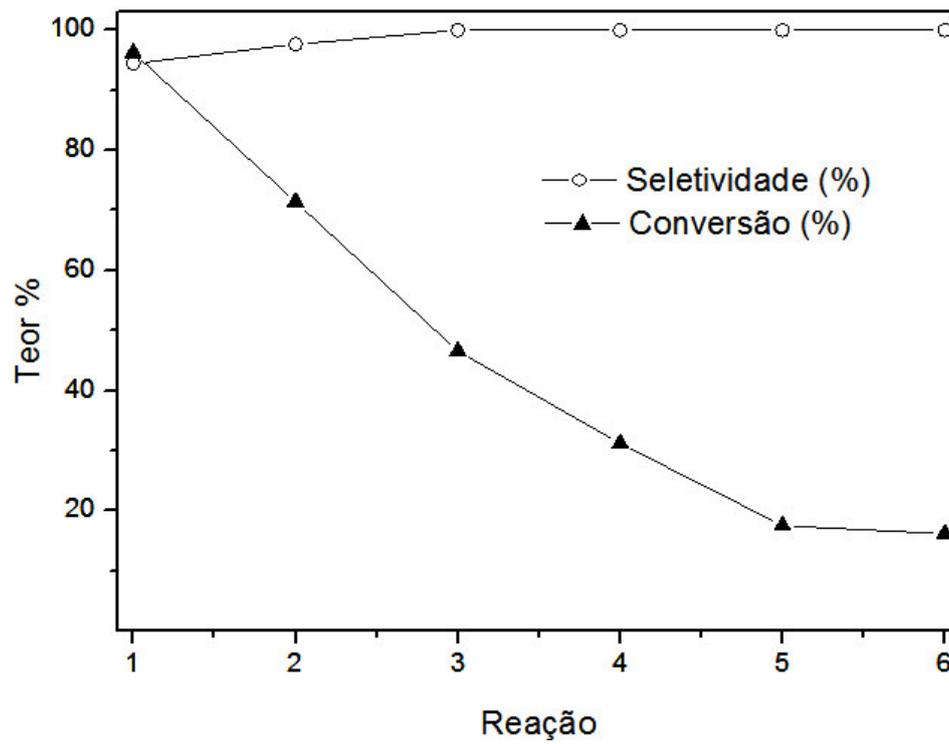
Figura 45. Análise da conversão de glicerol pelo gráfico da superfície de resposta da reação de glicerol e dimetil carbonato (razão molar x temperatura).



Para analisar a capacidade de reaproveitamento do catalisador Al-CaO1 foram realizados vários ensaios, levando em conta os melhores resultados de conversão e seletividade apresentados no planejamento fatorial (experimento 10, Tabela 4). Para tanto, não houve nenhum tratamento prévio do catalisador (calcinação, lavagem ou secagem) de uma reação para outra, ou seja, após filtração do produto reacional, o mesmo era inserido no reator para um novo ensaio.

Como pode ser visto na Figura 46, após a reciclagem, a atividade catalítica do Al-CaO1 diminuiu drasticamente devido à carbonatação e hidratação em consequência da exposição ao ar durante o processo de filtração, assim aumentando a quantidade de hidróxido e óxido de cálcio levando a uma redução do pH do meio.

Figura 46. Variação da conversão de glicerol e seletividade para o carbonato de glicerol nos ensaios de reciclagem do catalisador Al-Ca01.



6. CONCLUSÃO

Os métodos empregados (precursor polimérico e impregnação via úmida) para obtenção de catalisadores à base de alumina modificados com cálcio e magnésio foram satisfatórios, pois através da caracterização dos catalisadores à base de cálcio e magnésio (Al-Ca01, Al-Ca02, Al-Mg01 e Al-Mg02) notou-se a modificação da superfície e identificou-se a presença do óxido de cálcio para os modificados com cálcio e óxido de magnésio para os modificados com magnésio. Também foi identificada a fase hidróxido derivada da capacidade higroscópica dos óxidos produzidos e fase carbonato devido à atmosfera pouco oxidante na qual foi realizada a calcinação.

Os ensaios catalíticos mostraram que todos os catalisadores foram efetivos para conversão do glicerol a carbonato de glicerol. Sendo os catalisadores modificados com cálcio (Al-Ca01 e Al-Ca02) aqueles que apresentaram melhores valores de conversão de glicerol em relação aos modificados com magnésio, tal fato é devido à maior basicidade do cálcio em relação ao magnésio.

O glicidol foi produzido nas reações com presença dos catalisadores à base de cálcio (Al-Ca01 e Al-Ca02) a partir da descarboxilação direta do carbonato de glicerol, que ocorre na presença de um sal de metal alcalino que pode propiciar um elevado pH.

Com planejamento fatorial experimental 2^4 obteve-se a equação de regressão como um resultado da relação entre a conversão de glicerol e as variáveis (tempo, temperatura, razão molar glicerol/DMC e quantidade do catalisador). A análise estatística demonstrou, no intervalo experimental estudado, que todos os fatores e suas interações tiveram uma influência significativa.

7. REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 209, p. 29-33, 2004.

ALGOUFI, Y.T.; HAMEED, B.H. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash. *Fuel Processing Technology*, v.126, p. 5-11, 2014.

ÁLVAREZ, M.G.; PLISKOVÁ, M.; SEGARRA, A.M.; MEDINA, F.; FIGUERAS, F.; Synthesis of glycerol carbonates by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrocalcites as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.113-114, p. 2012-220, 2012.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/SITE/acao/download/?id=8740>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

ARAUJO, B. A.; LIMA, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em síntese esterosselativas. *Química Nova*. v. 34, p. 306-319, 2011.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; GIANFRATE, L.; PASTORE, C. Nb(V) Compounds as Epoxides Carboxylation Catalysts: The Role of the Solvent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.204-205, p. 245-252, 2003.

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

ARKEMA, Jean-Luc Dubois; Christopher Duquenne; Wolfgang Holderich, Procédé de Préparation D'Acide Acrylique a partir de Glycerol, WO2008087315 A2, 2006.

BAI, R.; WANG, Y.; WANG, S.; MEI, F.; LI, T.; LI, G. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by NaOH/ γ -Al₂O₃. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 209-214, 2013.

BELL, J. B.; ARTHUR, C.V. Method for preparing glycerin carbonate, US2915529, 1959.

BELLAMY, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules. V. 2, Advances in infrared group frequencies*. London: Chapman and Hall, 1980.

BERROCAL, G.P.; SILVA, A; ASSAF, J.M.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M.C. Novel supports for nickel-based catalysts for the partial oxidation of methane. *Catalysis Today*, v.3-4, p. 240-247, 2009.

BOUMAZA, A., L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH; BERTHET. P.; HUNTZ, A. M.; ROY, P.; TETOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 1171-1176, 2009.

BRISSON, D.; VOHL, M-C.; ST-PIERRE, J; HUDSON, T.J.; GAUDET, D. Glycerol: a neglected variable in metabolic processes. *BioEssays*, v.23, p.534-542, 2001.

BRITO, S. L. M. Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de titanato de bário produzidas pelo método de Pechini. 2009. 136 f. Tese (doutorado em engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BROOKER, A. T. Solid detergente composition comprising glycerol carbonate. EP 2380958 A1, 2011.

CALVINO-CASILDA, V.; MUL, G.; FERNÁNDEZ, J. F.; RUBIO-MARCOS, F.; BAÑARES, M. A. Monitoring the catalytic synthesis of glycerol carbonate by real-time attenuated total reflection FTIR spectroscopy *Applied Catalysis A: General*, v. 409–410, p. 106-112, 2011.

CARDONA, C.; POSADA, J.; MONTOYA, M. Use of Glycerol from Biodiesel

Production: Conversion to added value products. European Congress of Chemical Engineering. Copenhagen, p. 16-20, 2007.

CHAI, S. H.; WANG, H.P.; LIANG, Y.; XU, B.Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid– basecatalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Green Chem*, v.9, p. 1130- 1136, 2007.

CHIAPPE, C.; RAJAMANI, S. Síntese de carbonato de glicerol a partir de glicerol e carbonato de dimetilo em líquidos iônicos básicos. *Pure and Applied Chemistry*, v. 84, p. 755-762, 2012.

CHO, G. H. P.; YEONG, S. K.; OOL, T. L.; CHUAH, C. H. Glycerol esters from the reaction of glycerol with dicarboxylic acid esters. *Journal of Surfactants and Detergents*, v.9, p.147, 2006.

CHO, H.-J.; KWON, H.-M.; THARUN, J. D.-W. Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.16, p. 679-683, 2010.

CHOI, S.I.K.; YOUNG OH, J.I; LEE, J.I.; KEUN I.M.; SANG DEUK LEE. Ionic-liquid-catalyzed decarboxylation of glycerol carbonate to glycidol. *Journal of Catalysis*, v.297, p. 248-255, 2013.

CIRIMINNA R, PINA CD, ROSSI M, PAGLIARO M. Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.116, p. 1432-1439, 2014.

CLAUDE, S.; MOULOUGUI, Z.; YOO, J-W.; GASET, A.; Method for Preparing Glycerol Carbonate. U.S. Patent 6025504, 2000.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; DE FRUTOS, P.; IBORRA, S.; NOY, M.; VELTY, A.; CONCEPCIÓN, P. Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid–base pairs. *Journal of Catalysis*, v. 269, p. 140-149, 2010.

DELMASTRO, A., GOZZELINO, G.; MAZZA, D.; VALLINO, M.; BUSCA, G.; LORENZELLI, V. Characterization of microporous amorphous alumina–boria.

Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, v. 88, p. 2065-2070, 1992.

DOU, B.; SONG, Y.; WANG, C.; CHEN, H.; XU. Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: issues and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.30, p. 950-960, 2014.

DU, M.; LI, Q.; DONG, W.; GENG, T.; JIANG, Y. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by K_2CO_3/MgO . Research on Chemical Intermediates, v. 38, p. 1069-1077, 2012.

ESTEBAN, J.; DOMÍNGUEZ, E.; LADERO, M.; GARCIA-OCHOA, F. Kinetics of the production of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxide, a highly active cataly. Fuel Processing Technology, v. 138, p. 243-251, 2015.

FAHMARIYANTI, A. L. P. T. R. M. Preparation of calcium oxide from achatina fulica as catalyst for production of biodiesel from waste cooking oi. Indo. Indonesian Journal of Chemistry, v. 13, p. 176-180, 2013.

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2009.

GADE, S.M.; MUNSHI M.K.; CHHERAWALLA, B.M.; RANE, V.H.; KELKAR, A.A. Synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate using ionic liquid as a cataly, Catal Commun, v.27, p. 184-188, 2012.

GILLIS, H. R.; STANSSENS, D.; DE VOS, R.; POSTEMA, A. R.; RANDALL, D. Polymeric foams. US 5703136, 1997.

HAMMOND, C.; LOPEZ-SANCHEZ, J.A.; RAHIM, M.H.A.; DIMITRATOS, N.; JENKINS, R.L.; CARLEY, A.F.; HE, Q.; KIELY, C.J.; KNIGHT. D.W.; HUTCHINGS, G.J. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with gold-based cataly. Dalton Transactions, v.40, p. 3927-3937, 2011.

HERSECZKI, Z.; TAMÁS, V.; GYULA, M. Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol, a By-Product of Biodiesel Production, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v.7, p. 12-22, 2009.

HU, K.; WANG, H.; LIU, Y.; YANG, C. KNO_3/CaO as cost-effective Heterogeneous catalyst for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.28, p. 334-343, 2015.

HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L.; ZONGQIANG, M. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, p. 391- 396, 2006.

INDRAN, V.P.; ZUHAIMI, N.A.S.; DERAMAN, M.A.; MANIAM, G.P.; YUSOFF, M.M.; HIN, T-Y.Y. An accelerated route of glycerol carbonate formation from glycerol using waste boiler ash as catalyst. *The Royal Society of Chemistry*, v.4. p.25257-25267. 2014.

JAGADEESWARAIAH, K.; KUMAR, C.R.; SAI PRASAD, P.S.; LORIDANT, S.; LINGAIAH, N. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over tungsten mixed oxide catalysts. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, v.469, p. 165-172, 2014.

JUNG, H.; LEE, Y.; KIM, D.; HAN, S.O.; KIM, S.W.; LEE, J.; KIM, Y.H.; PARK, C. Enzymatic production of glycerol carbonate from by-product after biodiesel manufacturing process. *Enzyme and Microbial Technology*, v.51, p.143-147, 2012.

KATRYNIOK. B.; KIMURA, H.; SKRZYŃSKA, E.; GIRARDON, JB.; FONGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective Catalytic Oxidation of Glycerol: Perspectives for high value chemicals. *Green Chemistry- RSC*. v.13, p. 1960-1979, 2011.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3439-3443, 2008.

KHAYOON, M.S.; HAMEED, B.H.; $Mg_{1+x}Ca_{1-x}O_2$ as reusable and efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of glycerol carbonate via the transesterification of glycerol with dimethyl carbonate. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 466, p. 272-281, 2013.

KIM, D-W.; PARK, A.; KIM, M-J.; KANG, D-H.; YANG, J-G.; PARK, D-W. Synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol using polymer-supported metal containing ionic liquid catalysts. *Appl Catal A: General*, v.473, p. 31-40, 2014.

KLEIN, H; MARQUIS, T. Cyclic Organic Carbonates Serve as Solvents and Reactive Diluents. *Coatings. World*, p.38-40, 1997.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J. H.; KRAHL, J. *The biodiesel handbook*. AOCS press Champaign, IL, 2005.

KOUZU, M.T.; KASUNO, M.; TAJIKA, Y.; SUGIMOTO, S.; YAMANAKA, J. HIDAKA. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, v.87, p. 2798–2806, 2008.

KUMAR, A.; IWATANI, K.; NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K. Promotion effect of coexistent hydromagnesite in a highly active solid base hydrotalcite catalyst for transesterifications of glycols into cyclic carbonates. *Catalysis Today*, v.185, p. 241-246, 2012.

LAM, M.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances*, v.28 p. 500-518, 2010.

LECLERCO, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *Journal American Oil Chemistry Society*, v. 78, p. 1161- 1165, 2001.

LERCHER, J. A.; COLOMBIER, C.; NOLLER, H. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. v. 80, p. 949-959, 1984.

LI, J.; WANG, T. Chemical equilibrium of the synthesis of glycerol carbonate from glycerol, The Journal of Chemical Thermodynamics, v.43, p. 731-736, 2011.

LI, J.; WANG, T. In the quenching of alkaline solid catalysts for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, v. 02, p. 113-126, 2011.

LIOTTA, L.F.; DI CARLO, G.; PANTALEO, G.; DEGANELLO, G. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity. Catalysis Communications, v. 6, p. 329- 336, 2005.

LIU, P.; DERCHI, M.; HENSEN, E.J.M. Promotional effect of doping transition metal on basicity and the activity of calcined hydrotalcite catalysts for the synthesis of glycerol carbonate. Applied Catalysis B: Environmental, v.144, p. 135-143, 2014.

LIU, P.; DERCHI, M.; HENSEN, E.J.M. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate on mixed oxide catalysts of MgAl, Applied Catalysis A: General, v.467, p. 124-131, 2013.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G.; MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts Applied Catalysis A: General, v. 331, p. 138-148, 2007.

LIU, Z.; WANG, J.; KANG, M.; YIN, N.; WANG, X.; TAN, Y.; ZHU, Y. Structure activity correlations of $\text{LiNO}_3/\text{Mg}_4\text{AlO}_5$. catalysts for glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v.21, p. 394-399, 2015.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN, JR., J. G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. *Journal of Catalysis*, v. 245, p. 381- 391, 2007.

LU, P. F.; WANG, H. J.; HU, K. K. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over the extruded CaO-based catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 147-154, 2013.

MACIEL, A. P.; TAVARES, M. H. A.; MELO, R. S.; SILVA, F. C.; SOLEDADE, L. E. B.; DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Chemical modification of the surface of alumina with alkaline earth metal oxides using the polymeric precursor method for catalysis application. *Cerâmica*, v. 60, p. 154-159, 2014.

MALYAADRI, M.; JAGADEESWARAIAH, K.; SAI PRASAD, P.S.; LINGAIAH, N. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate on Mg/Al/Zr catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v.401 p. 153-157, 2011.

MARAKATTI, V.S.; HALGERI. A.B. METAL. Metal ion-exchanged zeolites as highly active solid acid catalysts for the green synthesis of glycerol carbonate from glycerol. *Royal Society of Chemistry Advances*, v.5, p.14286-14293, 2015.

MARCOS, K.N.P. Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores. 2008. 305 f. Tese (Doutorado em engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2008.

MATSUBARA, E.; SHINODA, K. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Japan: Ed. Springer. 2011.

McMORROW, D. *Elements of Modern X rays Physics*. 2nd ed. John Wiley and Sons, Ltda., 2011.

MOHAMMAD, A. INAMUDDIN. Glycerol as an Alternative Solvent for Organic Reactions. In *Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry*. Eds.; Springer Science & Business Media: Dordrecht, The Netherlands, p. 187–207, 2012.

MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica. Tradução da 13ª edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

MORRISON LR. Glycerol. In: Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 1994. p. 921-932.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. Química Nova, v. 32, p. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; GONÇALVES, V. L. C.; SILVA, P. H. R.; Glycerol Acetal as Antifreezing Additives for Biodiesel, Bioresource Technology, v. 101, p. 6225–6229, 2010A

MOTA, C. J. A.; Da SILVA, C. X. A.; ROSENBAACH, N.; COSTA, J.; Da SILVA, F.; Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines; Energy & Fuels, v. 24, p. 2733-2736, 2010B

MU, Y.; TENG, T.; ZHANG, D.; WANG, W.; XIU, Z. Microbial production of 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae* using crude glycerol from biodiesel preparations. Biotechnology Letters, v.28, p.1755–1759, 2006.

NAIK, P.U.; PETITJEAN, L.; REFES, K.; PICQUET, M.; PLASSERAUD, L. Imidazolium-2-carboxylate como um eficiente, expeditious e eco-friendly organocatalyst para glicerol carbonato síntese, Advanced Synthesis & Catalysis, v.351 p. 1753-1756, 2009.

NIEUWOUDT, H. H.; PRIOR, B. A.; PRETORIUS, I. S.; MANLEY, M.; BAUER, F. F. Principal component analysis applied to Fourier transform infrared spectroscopy for the design of calibration sets for glycerol prediction models in wine and for the detection and classification of outlier samples. Journal of agricultural and food chemistry, v. 52, p. 3726-3735, 2004.

OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C.; BELSUÉ, M. A Brief Review on Industrial Alternatives for the

Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical. *Organic Process Research & Development*, v. 16, p. 389-399, 2012.

OCHOA-GÓMEZ, J.R.; O. GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, C.; RAMÍREZ-LÓPEZ, M. BELSUÉ. A brief review on industrial alternatives for the manufacture of glycerol carbonate, a green chemical. *Organic Process Research & Development*, v.16, p. 389-399, 2012.

OCHOA-GÓMEZ, J.R; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; MAESTRO-MADURGA, B.; PESQUERA-RODRÍGUEZ, A.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C.; LORENZO- MC. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization, *Appl. Catal. A: General*, v.366, p. 315-324, 2009.

OH, S.; PARK, C. Enzymatic production of glycerol acetate from glycerol. *Enzyme and Microbial Technology*, v.69, p. 19-23, 2015.

OKUTSU, M.; KITSUKI, T. Process for the Preparation of Glycerol Carbonate. World patent WO 0050415, 2000, U.S. Patent 6495703, 2002.

PAGLIARO, M. *Glycerol: The Platform Biochemical of the Chemical Industry*. 1st ed. Simplicissimus Book Farm, 2013.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA PINA, C. From Glycerol to Value-Added Products. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, p. 4434-4440, 2007.

PAN, S.; ZHENG, L.; NIE, R.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z. Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate to Glycerol Carbonate over Na-based Zeolites. *Chinese Journal of Catalysis*, v.33, p. 1772-1777, 2012.

PAPANIKOLAOU, S.; FAKAS, S.; FICK, M.; CHEVALOT, I.; PANAYOTOU, G. M.; KOMAITIS, M.; MARC, I.; AGGELIS, G. Biotechnological valorization of raw glycerol discharged after bio-diesel (fatty acid methyl esters) manufacturing process: Production of 1,3-propanediol, citric acid and single cell oil. *Biomass and Bioenergy*, v.32, p. 60-71, 2008.

PARAMESWARAM, G.; SRINIVAS, M.; HARI BABU, B.; SAI PRASAD, P.S.; LINGAIAH, N. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate for the synthesis of glycerol carbonate on Mg / Zr / Sr mixed oxide base catalysts, *Catalysis Science & Technology*, v.3, p. 3242-3249, 2013

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. Introduction to spectroscopy. 4.ed. Belmont: Cengage Learning, 2009.

PLASMAN, V.; CAULIER, T.; BOULOS, N. Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films. *Plastic, Additives and Compounding*, v.7, p. 30–33, 2005.

QUISPE, A.G.; CORONADO, J.R.; CARVALHO, J.R. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Brazil, v.27, p. 475-493, 2013.

RAHIM, M.H.Ab.; HE, Q.; LOPEZ-SANCHEZ, J.A.; HAMMOND, C.; DIMITRATOS, N.; SANKAR, M.; CARLEY, A.F.; KIELY, C.J.; KNIGHT, D.W.; HUTCHINGS, G.J. Gold, palladium and gold-palladium supported nanoparticles for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea. *Catalysis Science & Technology*, v.2, p. 1914-1924, 2012.

RANDALL, D.; DE VOS, R., Imperial Chemical Industries PLC, UK, European Patent, EP 419114 ,1991.

RATHORE, V.; TYAGI, S.; NEWALKAR, B.; BADONI, R.P. Jatropha and Karanja oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics study. *Fuel*, v.140, p. 597-608, 2015.

RODRIGUEZ-BLANCO, J. D.; SHAW, S.; BENNING, L. G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, viavaterite. *Nanoscale*, v.3, p. 265-271, 2011.

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

RUBIO-MARCOS, F.; CALVINO-CASILDA, V.; BAÑARES, M.A.; FERNÁNDEZ, J.F. Novel hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ mixtures by dry nanodispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol. *Journal of Catalysis*, v.275, p.288-293, 2010.

SANCHEZ F.; VASUDEVAN P.T. Enzyme catalyzed production of biodiesel from olive oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, London, v. 135, p. 1-14, 2006.

SANTOS, A. P.; PINTO, A. C.; Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola*, v. 58, p. 58-62, 2009.

SATTONAY G., BRUBACH J.B., BERTHER, P., HUNTZ A.M.; ROY P.; TÉTOT R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: Na X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of solid state chemistry*, v.182, p. 1171 – 1176, 2009.

SCHOLS E. Production of cyclic carbonates from CO_2 using renewable feedstocks. Lille, France 2014.

SCROCCARO, K. I. Impregnação de heteropoliácidos em sílica para a esterificação do ácido esteárico com metanol. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2009.

SHAIKH, A-A. G.; SIVARAM, S. Organic carbonates. *Chemical Reviews*, v. 96, p. 951-976, 1996.

SILVA, G.P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology, *Biotechnology Advances*, v.27, p.30-39, 2009.

SILVA, P.H.R.; GONÇALVES, V.L.C.; MOTA, C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. *Bioresource Technology*. v. 101, p. 6225-6229, 2010.

SIMANJUNTAK, F. S. H.; CHOI, J. S.; LEE, G.; LEE, H. J.; LEE, S. D.; CHEONG, M.; KIM, H. S.; LEE, H. Synthesis of glycerol carbonate from the

transesterification of dimethyl carbonate with glycerol using dabco and dabco-anchored merrifield resin. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 642-650, 2015.

SIMANJUNTAK, F. S. H.; WIDYAYA, V. T.; KIM, C. S.; AHN, B. S.; KIM, Y. J.; LEE, H. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using magnesium–lanthanum mixed oxide catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 94, p. 265-270, 2013.

SIMANJUNTAK, F.S.H.; KIM, T.K.; LEE, S.D.; AHN, B.S.; KIM, H.S.; LEE, H. CaO catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species, *Applied Catalysis A: General*, v.401, p. 220-225, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

SONNATI, M. O.; AMIGONI, S.; TAFFIN DE GIVENCHY, E. P.; DARMANIN, T.; CHOULET, O.; GUITTARD, F. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*, v. 15, p. 283-306, 2013.

SUGITA, A.; SONE, Y.; KAERYAMA, M. JP 06329663, 1994. In: CLIMENT, M.J.; CORMA, A.; DE FRUTOS, P.; IBORRA, S.; NOY, M.; VELTY, A.; CONCEPCIÓN, P. Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrocalcite catalysts. The role of acid-base pairs. *Journal of Catalysis*, v.269, p.140-149, 2010.

TENG, W.K.; NGOH, G.C.; YUSOFF, R.; AROUA, M.K. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. *Energy Conversion and Management*, v.88, p. 484-497, 2014.

TUDORACHE, M.; NEGOI, A.; TUDORA, B.; PARVULESCU, V.I. Environmental-friendly Strategy for Biocatalytic Conversion of Waste Glycerol to Glycerol Carbonate. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.146, p. 274-278, 2014.

TURNEY, T.W.; PATTI, A.; GATES, W.; SHAHEEM, U.; KULASEGARAM, S. Formation of glycerol carbonate from glycerol and urea catalysed by metal monoglycerolates. *Green Chemistry*, v.15, p.1925-1931, 2013.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. *Revista virtual de química*, n. 1, v. 5, p. 106- 116, 2013.

WANG, D.; ZHANG, X.; LIU, C.; CHENG, T. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over lanthanum compounds. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v.115, p. 597-609, 2015.

WANG, Z-X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B.A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. *Biotechnology Advances*. v. 19, p. 201-223, 2001.

WEUTHEN, M.; HEES, U., Henkel K.-G.a.A., Germany, Germany Patent, DE 4335947, 1995.

YADAV, G.D.; CHANDAN, P.A. A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst. *Catalysis Today*, v.237, p.47-53, 2014.

YADAV, G.D.; KADAM, A.A. Selective engineering using Calcined hydrotalcite with Mg-Al and microwave irradiation in mono-transesterification of diethyl malonate with cyclohexanol, *Chemical Engineering Journal*, v.230 p. 547-557, 2013.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels. *Current Opinion in Microbiotechnology*, v.18, p. 213-219, 2007.

YOO, J-W.; MOULOINGUI, Z. Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.146, p.757-760, 2003.

ZABETI, M.; WAN DAUD W.M.A.; AROUA M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, v.90, p. 770–777, 2009.

ZAKI, M.I.; VIELHABER, B.; KNÖZINGER, H. Low-temperature CO adsorption and state of molybdena supported on alumina, titania, ceria and zirconia – An infrared spectroscopic investigation. *Journal of Physical Chemistry*, v.90, p. 3176–3183, 1986.

ZHANG, J.; HE, D. Surface properties of Cu/La₂O₃ and its catalytic performance in the synthesis of glycerol carbonate and monoacetin from glycerol and carbon dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 419, p. 31-38, 2014.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, v.37, p. 527-531, 2008.

ZOU, H.; LIN, Y. S. Structural and surface chemical properties of sol–gel derived TiO₂–ZrO₂ oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 265, p. 35-42, 2004.