



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

ANA PAULA SAMPAIO CALVET

**APROVEITAMENTO DO CO-PRODUTO DO BIODIESEL (GLICEROL) PARA A
PRODUÇÃO DE ACETAIS**

São Luís - MA

2015

ANA PAULA SAMPAIO CALVET

**APROVEITAMENTO DO CO-PRODUTO DO BIODIESEL (GLICEROL) PARA A
PRODUÇÃO DE ACETAIS**

Monografia apresentada ao Curso Química
Bacharelado da Universidade Federal do
Maranhão, para obtenção parcial do grau de
Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito
Bezerra.

São Luís - MA

2015

ANA PAULA SAMPAIO CALVET

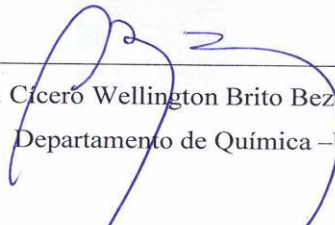
**APROVEITAMENTO DO CO-PRODUTO DO BIODIESEL (GLICEROL) PARA A
PRODUÇÃO DE ACETAIS**

Aprovada em: 27/05/2015

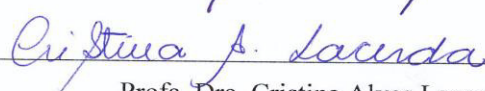
CONCEITO: 10,0

Esta monografia foi julgada adequada à obtenção de grau de Bacharel em Química e aprovada em sua forma final pelo curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Maranhão.

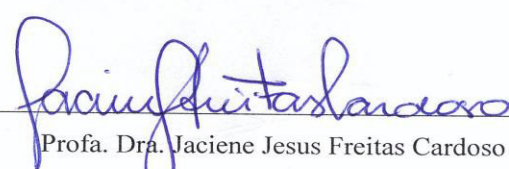
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra (Orientador)
Departamento de Química – UFMA



Profa. Dra. Cristina Alves Lacerda
Departamento de Química – UFMA



Profa. Dra. Jaciene Jesus Freitas Cardoso
Departamento de Tecnologia Química – UFMA

Calvet, Ana Paula Sampaio

Aproveitamento do co-produto do biodiesel (glicerol) para a produção de acetais / Ana Paula Sampaio Calvet. — São Luís, 2015.

56f.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra.

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Maranhão, Curso de Química, 2015.

1. Glicerol 2. Acetalização 3. Sólidos heterogêneos 4. Argilas. I. Título.

CDU 62.756.3

*Aos meus pais, Cledionaldo Silva Calvet e Ana Lúcia Sampaio Calvet, aos meus irmãos e
filhos por serem as pessoas mais importantes da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo da minha vida, por ter me dado força para superar as dificuldades.

Aos meus pais (Cledionaldo Silva Calvet e Ana Lúcia Sampaio Calvet), irmãos (Danilo Lúcio Calvet, Daniele Calvet, Ana Carolina Calvet e Pedro Henrique Calvet) e filhos (Guilherme Calvet de Melo e Sofia Calvet de Melo), pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

A esta universidade pela oportunidade de fazer o curso e a todos os professores do curso de Química, que foram tão importantes na minha vida acadêmica.

Ao meu orientador Cícero Wellington Brito Bezerra, pela oportunidade, apoio e confiança na elaboração deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica (LPQIA) e demais colegas que fazem ou fizeram parte da família LPQIA, pelo companheirismo ímpar de cada amigo.

Ao Núcleo de Biodiesel, LPQA e Central Analítica que ajudaram na obtenção dos resultados desta monografia.

Ao PRH 39-ANP pela concessão da bolsa.

Agradeço aos meus amigos Gracelene Lima, Renata Avelar, Renan Rayone, Mayara Campos, Clara Rosana, Sonaly Leal e Domingos Sérgio, companheiros de trabalhos e irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida com certeza.

Agradeço também aos amigos Jaciene Cardoso, professora Cáritas, professora Cristina Lacerda e a Jacyara Castelo Branco pelo apoio, motivação e grande ajuda na obtenção de resultados.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

RESUMO

A busca por fontes renováveis de energia tem aumentado cada vez mais, a fim de reduzir os desequilíbrios ambientais causados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis e também como alternativa para sua futura escassez. O biodiesel tornou-se uma das principais alternativas, sendo obrigatória sua adição ao diesel de petróleo, mas apresenta algumas dificuldades, como a do melhor aproveitamento do glicerol. Este trabalho busca encaminhamento para esta questão pela conversão deste coproduto em acetais, com consequências positivas para o setor de geração de energias. A pesquisa estudou a acetalização da glicerina com formaldeído empregando argila e zeólita locais como catalisadores. Estes foram previamente caracterizados e selecionados com base na sua composição e caráter ácido. A síntese dos acetais foi realizada à 80°C, numa proporção de 1:1,5 entre os reagentes e 2% de catalisador sem a adição de solventes. Empregou-se como reação padrão para fins comparativos, a reação catalisada com H₂SO₄, cujo rendimento em acetais foi de 78%. Os sólidos foram caracterizados pelas técnicas de infravermelho, DRX e índice de acidez, sendo que as zeólitas apresentaram a maior acidez de Bronsted. Os produtos (acetais de glicerina) foram analisados usando um espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo a gás (GCMS-QP2010 SE) e espectrofotômetro de infravermelho. As argilas e zeólitas, *in natura* e ativadas, apresentaram atividade catalítica inferior ao do H₂SO₄, com rendimentos em acetais da ordem de 50% e 65%, respectivamente. Apesar dos valores das conversões da glicerina terem ficado abaixo do padrão empregado, os sólidos naturais apresentaram-se promissores, com potencial para serem empregados como catalisadores em reações orgânicas, passíveis de modificação e sem uso de solventes.

Palavras-chave: Glicerol. Acetalização. Sólidos heterogêneos. Argilas.

ABSTRACT

The pursuit of renewable energy sources has grown increasingly in order to reduce environmental imbalances caused by the excessive use of fossil fuels and as an alternative to their future shortages as well. Biodiesel became the main alternative, and is now required as an addition to petroleum diesel even though it presents difficulties, such as the best use of glycerol. This paper aims to refer to such difficulty by converting glycerol in acetal, what will positively impact on the power generation sector. The research studied the acetalization of glycerol with formaldehyde using local clay and zeolite as a catalyst. Those were previously characterized and selected based on their composition and acidity. The synthesis of acetals was carried out at 80 °C, within a ratio of 1: 1.5 between the reactants, and 2% of catalyst without the addition of solvents. Initially, a test was made employing H₂SO₄ as a catalyst, which served as a standard for other reactions for comparative purposes. The solids were characterized by infrared techniques, XRD and chemical analysis of the acid value, wherein zeolites showed the highest Bronsted acidity. The products (glycerol acetal) were analyzed using a mass spectrometer coupled to a gas chromatograph (GCMS-QP2010 SE) and infrared spectrophotometer. The clays and zeolites, activated and *in natura*, had lower catalytic activity than the H₂SO₄, with acetals yield of 50% and 65% respectively. In spite of the fact that the glycerin conversion values were under the employed standard, the natural solids showed themselves promising, with potential to be employed as catalysts in organic reactions, modifiable and without solvents use.

Keywords: Glycerol. Acetalization. Heterogeneous solids. Clays.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A-at	Argila A-in ativada com ácido sulfúrico
A-in	Argila <i>in natura</i> do município maranhense de Grajaú
Z-at	Zeólita Z-in ativada com ácido sulfúrico
Z-in	Zeólita <i>in natura</i> do município maranhense de Montes Altos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
B2	Diesel com 2% de biodiesel
B7	Diesel com 7% de biodiesel
CEN	Comité Européen de Normalisation
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
E	Esmectita
Eb	Estibita cálcica
Et	Esterelita
FCC	Food Chemicals Codex
G	Goethita
H	Hematita
ISO	International Organization for Standardization
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Q	Quartzo
SIM	Monitoramento Seletivo de Íons
USP	United States Pharmacopeia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação global de obtenção de Biodiesel.	16
Figura 2- Mercado do glicerol.	18
Figura 3 - Acetalização genérica do glicerol	23
Figura 4 – Sistema reacional da acetalização da glicerina e formaldeído.	28
Figura 5 – Espectros na região do infravermelho da argila <i>in natura</i> (A-in) e ativada (A-at) .	31
Figura 6 - Espectros na região do infravermelho da zeólita <i>in natura</i> (Z-in) e ativada (Z-at) .	32
Figura 7 - Difratoograma de raios X da argila <i>in natura</i> (A-in). Et = esterelita, G = goethita, H= hematita e Q = quartzo.	33
Figura 8 - Difratoograma de raios X da argila ativada (A-at). Et = esterelita, G = goethita, H= hematita e Q = quartzo.	34
Figura 9 – Difratoograma de raios -X da zeólita <i>in natura</i> . E = esmectita, Eb = estibita cálcica e Q = quartzo.	35
Figura 10 - Difratoograma de raios -X da zeólita ativada. Eb = estibita cálcica e Q = quartzo.	35
Figura 11 - Acetalização da Glicerina e Formaldeído em meio ácido	37
Figura 12 - Mecanismo da Acetalização entre a Glicerina e Formaldeído	38
Figura 13 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com H ₂ SO ₄ quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm	39
Figura 14 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com Argila <i>in natura</i> (A-in) quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm	39
Figura 15 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com argila ativada (A-at) quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm	40
Figura 16 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com zeólita <i>in natura</i> (Z-in) quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm	40
Figura 17 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com zeólita ativada (Z-at) quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm	41

Figura 18 - Cromatogramas da glicerina nas concentrações de 1 ppm, 1,5 ppm, 2 ppm, 2,5 ppm e 3 ppm.	42
Figura 19 - Curva analítica para a quantificação da glicerina por CG.	42
Figura 20 - Espectro de Massa obtido para o 1,3-dioxolano-4-metanol	44
Figura 21 - Proposta de fragmentação para o 1,3-dioxolano-4-metanol	45
Figura 22 - Espectro de massa obtido para o 1,3-dioxano-5-ol.....	45
Figura 23 - Proposta de fragmentação para o 1,3-dioxano--5-ol.....	46
Figura 24 - Espectro de massa obtido para a glicerina.	47
Figura 25 - Proposta de fragmentação para a glicerina.	47
Figura 26 - Infravermelho da glicerina.....	48
Figura 27 - Infravermelho da amostra 1, reação catalisada com ácido sulfúrico.	49
Figura 28 - Infravermelho das amostras A-in e A-at comparadas com a amostra 1 (catalisada com H ₂ SO ₄).	50
Figura 29 - - Infravermelho das amostras Z-in e Z-at comparadas com a amostra 1 (catalisada com H ₂ SO ₄).	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Físico-químicas do Glicerol	18
Tabela 2 - Grau de Purificação do Glicerol disponível no Mercado	19
Tabela 3 – Métodos de Purificação do Glicerol	20
Tabela 4 - Localização geográfica das amostras de argila e zeólita.	26
Tabela 5 – Descrição do Método Cromatográfico.....	29
Tabela 6 - Descrição do Modo SIM	30
Tabela 7 - Número de sítios ácidos das argilas e zeólitas, <i>in natura</i> e ativada.	36
Tabela 8 - Estimativa de glicerina residual em cada amostra.....	43

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. GERAL	15
2.2. ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. BIODIESEL	16
3.2. GLICEROL	17
3.2.1. Mercado do Glicerol.....	21
3.2.2. Acetais de Glicerol	23
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
4.1. MATERIAIS E REAGENTES	26
4.2. MÉTODOS	26
4.2.1. Preparo dos Catalisadores.....	26
4.2.2. Ativação Química dos Catalisadores	27
4.2.3. Caracterização dos Catalisadores	27
4.2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho	27
4.2.3.2. Difração de Raios X	27
4.2.3.3. Quantificação dos Sítios Ácidos.....	27
4.2.4. Acetalização do Glicerol.....	28
4.2.4.1. Estudos da Conversão dos Anéis de 5 e 6 membros	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. CARACTERIZAÇÃO.....	31
5.1.1. Espectro de Infravermelho das Argilas e Zeólitas Antes e Após o Processo de Ativação.....	31
5.1.2. Difração de Raios X.....	33
5.1.3. Quantificação dos Sítios Ácidos.....	36
5.2. ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL	37

5.2.1.	<i>Cromatogramas</i>	38
5.2.2.	<i>Espectros de Massa</i>	44
5.2.3.	<i>Infravermelho</i>	47
6.	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

O setor petroquímico trouxe grandes avanços científicos e tecnológicos para o mundo, cujos produtos vem sendo utilizados como combustíveis e produtos químicos de uso diário, substituindo até mesmo a madeira e os metais tornando o petróleo a base da matriz energética. No entanto, o consumo intensivo de seus derivados, em especial pelo setor de transporte, tem causado um grande impacto ambiental como o aumento do aquecimento global que provoca outros desequilíbrios. Além dos danos causados ao ambiente, as fontes petrolíferas estão se esgotando, o que tem estimulado a busca por energias de origem renovável (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Dentre as várias energias alternativas disponíveis, o biodiesel tem se mostrado um biocombustível promissor, produzido principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta, principalmente em meio alcalino, sendo que para cada 3 mols de alquil ésteres produzidos é gerado 1 mol de glicerol. Considerado um combustível limpo, biodegradável e atóxico, apresenta vantagens em relação ao diesel para com o meio ambiente como a redução de materiais particulados e gases de efeito estufa, responsáveis pela poluição atmosférica e aquecimento global (PRATES, 2012), o que resultou no aumento de sua produção nos últimos anos.

Desde 2005, tem sido obrigatório a adição de biodiesel ao diesel de petróleo. Inicialmente a adição era de apenas 2% (B2), e com a resolução da ANP nº45/2014 passou para 7% (B7), ocasionando um acúmulo do coproduto glicerol, já que, para qualidade do glicerol obtido, o mercado não tem demanda suficiente (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011; BIODIESEL, 2013).

O glicerol é um álcool de fórmula química 1,2,3-propanotriol, que apresenta-se como um líquido incolor, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Possui propriedades físico-químicas singulares, que lhe possibilita aplicações em diversos setores industriais. Entretanto, sua aplicação na indústria está condicionada ao seu grau de pureza, cujo processo de purificação é custoso (CHÁVEZ, 2008). Desse modo, alternativas para o seu aproveitamento tem sido cada vez mais necessárias.

A síntese de acetais de glicerol, empregando catalisadores sólidos ácidos, tem sido alvo de muitos estudos, visto que possuem vasta aplicabilidade que lhe atribuem uma boa valorização comercial, podendo ser recuperados e reutilizados, e com possibilidade de serem

produzidos em grande escala, colaborando para um desenvolvimento sustentável (LEITE, PINTO e MOTA, 2011; SILVA, GONÇALVES e MOTA, 2009).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Estabelecer o potencial catalítico de uma argila e uma zeólita naturais quanto à conversão do glicerol em acetais, pela reação com o formaldeído.

2.2. Específicos

- Caracterizar os catalisadores naturais através das técnicas de difratometria de Raios X e espectroscopia de infravermelho;
- Quantificar os sítios ácidos de Bronsted presentes nos catalisadores;
- Produzir o glicerol formal (mistura de isômeros dos acetais de glicerol e formaldeído);
- Realizar o estudo da conversão do glicerol em acetais;
- Comparar a eficiência dos catalisadores heterogêneos com a do H_2SO_4 , considerado como catalisador padrão (catálise homogênea).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

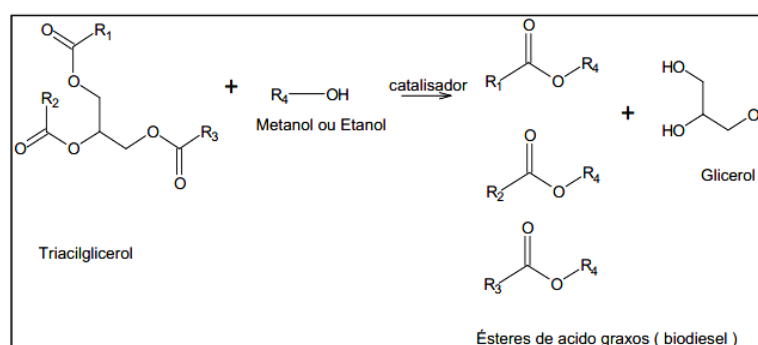
3.1. Biodiesel

A utilização intensiva dos combustíveis fósseis mais a preocupação ambiental e econômica estimularam a pesquisa e o desenvolvimento de combustíveis de fontes renováveis, os chamados biocombustíveis, que representam um avanço tecnológico, sendo biodegradável e menos poluente, podendo substituir parcialmente ou totalmente os combustíveis fósseis (QUISPE, CORONADO e CARVALHO, 2013).

O biodiesel tornou-se a principal fonte de energia verde, principalmente pela disponibilidade e variabilidade de suas matérias-primas, redução da emissão de materiais particulados e gases estufa, além de proporcionar um aumento da segurança energética nacional (SZULCZYK e MCCARL, 2010).

Segundo a ANP, o biodiesel é definido como um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal [...]”, que atende aos parâmetros fixados pelas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN) (ANP, 2012; PRATES, 2012). A transesterificação de óleos vegetais com alcoóis (metanol e etanol), usando catálise ácida ou básica é o principal método de obtenção do biodiesel, tendo como subproduto o glicerol, sendo que para cada 90 m³ de biodiesel produzidos são gerados 10 m³ de glicerol (figura 1) (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Figura 1 - Reação global de obtenção de Biodiesel.



Fonte: MOTA, SILVA e GONÇALVES (2009)

Em 2005, o biodiesel foi inserido na matriz energética brasileira, com a aprovação da lei nº 11.097 que tornou obrigatório a adição de 2% desse biocombustível ao diesel de petróleo, aumentando sua produção e tendo como consequência grandes volumes de glicerol estocado, que tende só a aumentar, uma vez que seu mercado se encontra saturado e tem sido cada vez mais desvalorizado.

No ano passado, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) determinou desde o dia 1º de novembro a adição de 7% de biodiesel ao diesel de petróleo, já que tornou-se evidente que seu uso não danifica os motores, há redução dos impactos ambientais e diminuição da dependência de outros países devido a importação de combustíveis fósseis ou seus derivados; mas colocando em risco a sustentabilidade de sua cadeia produtiva, caso o glicerol não tenha um destino adequado (SANTOS e PINTO, 2009; ANP, 2014).

3.2. Glicerol

O glicerol é um composto orgânico de fórmula química 1,2,3-propanotriol, descoberto por Carl W. Scheele em 1779 durante a separação de uma mistura aquecida de óxido de chumbo (PbO) preparada com azeite de oliva, no qual obteve-se um líquido incolor, viscoso e de gosto adocicado, denominado a priori como “o princípio doce das gorduras”. É encontrado em organismos protistas unicelulares e mamíferos, combinado com ácidos graxos, e em óleos ou azeites de vegetais como o de coco, soja, algodão e oliva (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011). Dentro do sistema metabólico de microrganismos desenvolve um papel fundamental, atuando como precursor de muitos compostos e regulador de vários mecanismos bioquímicos intracelulares (WILBERT, 2012). Nos seres humanos, participa na termorregulação do corpo, resistência a altas temperaturas, na resistência dos músculos em atividades físicas e na resposta neural da variação da glicemia (LIMA, 2009).

Quando em sua forma pura, o glicerol apresenta características físico-químicas únicas, apresentando-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor adocicado, solúvel em água e álcool; parcialmente solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2006/2007). As propriedades físico-químicas do glicerol encontram-se na tabela 1.

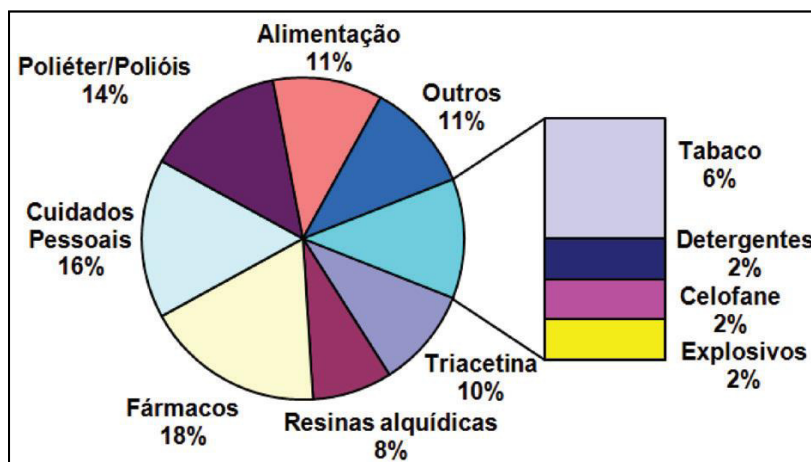
Tabela 1 - Propriedades Físico-químicas do Glicerol

Peso Molecular	92,09 g/mol
Densidade (Glicerol 100 %) a 25°C	1,262 Kg/m ³
Viscosidade a 20°C	939 cps
Ponto de ebulição (101.3 KPa)	290°C
Ponto de fusão	18°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial 20°C	63,4 mN/m
Calor específico (glicerol 99.94 %) 26°C	2,435 J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de formação	667,8 KJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

Fonte: MOTA, SILVA e GONÇALVES (2009)

Graças a essas atribuições e por ser atóxico, o glicerol pode ser empregado em diferentes setores da indústria como cosméticos, farmacêutica, química, detergentes, fabricação de resinas e aditivos e na indústria de alimentos (figura 2) (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011).

Figura 2- Mercado do glicerol.



Fonte: BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA (2011)

O emprego do glicerol no comércio está condicionado ao seu grau de pureza, fator determinante para sua aplicação final, sendo classificado em 3 tipos básicos: Grau I, Grau II e Grau III.

O glicerol oriundo do biodiesel, também chamado de glicerina loira, tem uma pureza em torno de 60%, mas que após uma série de operações dispendiosas, pode chegar a uma pureza de 99,5-99,7%, comercializada sem certificado de qualidade, enquanto que a glicerina proveniente de outras fontes deve atender aos requisitos da United States Pharmacopeia (USP) e do Food Chemicals Codex (FCC), sendo destinada aos setores de cosméticos, higiene pessoal, fumo, alimentos e medicamentos (AYOUB e ABDULLAH, 2012). Na tabela 2 encontra-se um resumo que relaciona o tipo de glicerol a sua finalidade.

Tabela 2 - Grau de Purificação do Glicerol disponível no Mercado

Grau	Tipo de Glicerol	Preparação e Utilização
I	Qualidade técnica ~99,5%	Preparado pelo processo sintético e usado como um bloco de construção para vários produtos químicos, mas não aplicável a formulação de fármaco ou alimento.
II	Grau USP 96- 99,5%	Preparado a partir de fontes de gordura animal ou óleo vegetal, apropriado para produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos.
III	Kosher ou USP / FCC grau 99,5- 99,7%	Preparado a partir de fontes de óleo vegetal, adequado para uso em alimentos e bebidas kosher.

Fonte: AYOUB e ABDULLAH (2012)

Apesar da extensa versatilidade desse tri álcool e com o advento da crescente produção de biodiesel, o mercado não tem demanda suficiente para suprir as toneladas produzidas por ano; além de seus processos de purificação não serem economicamente viáveis. Vários métodos podem ser utilizados para a purificação do glicerol bruto, tais como destilação, filtração, tratamento químico, extração, cristalização, adsorção e permuta iônica. Geralmente, combinando-se dois métodos para melhorar a eficácia da purificação (TAN, ABDUL e AROUA, 2013). O método ideal vai depender da matéria-prima e de sua aplicação

final. Na tabela 3, encontra-se os principais métodos de purificação do glicerol com suas vantagens e desvantagens (ARDI, AROUA e AWANIS, 2015).

Tabela 3 – Métodos de Purificação do Glicerol

Técnicas	Vantagens	Desvantagens
Destilação a vácuo	✓ Método estabelecido; ✓ Produção de glicerol de alta qualidade.	✓ Exigência de alta energia; ✓ Inviável para pequenas e médias empresas; ✓ Alto custo de manutenção; ✓ Sensível a variações de fluxo de alimentação.
Troca iônica	✓ Baixo custo inerente; ✓ Facilidade de unidade de scale-up.	✓ Lavagem com água - requer tratamento; ✓ Custo de regeneração química de resinas é alta para o teor de sal (5-7%); ✓ Inviável para alto teor de sal no glicerol.
Membrana	✓ Baixa demanda energética; ✓ Simplicidade de operação; ✓ Facilidade de unidade de scale-up e controle; ✓ Compatibilidade ambiental; ✓ Grande flexibilidade de operação.	✓ Não totalmente otimizado para escala industrial.
Carvão ativado	✓ Redução da cor.	✓ Ineficaz para remoção de outras impurezas.
Tratamento químico	✓ Usado como um pré-tratamento (neutralização); ✓ Produz subproduto de alta qualidade (ácidos graxos); ✓ Remoção de sabões.	✓ Acidificação repetida resultaria em baixo rendimento de glicerol; ✓ Requer mais purificação para produzir glicerol alta qualidade.

Fonte: ARDI, AROUA e AWANIS (2015)

A destilação é o procedimento mais utilizado e com melhor rendimento, apesar do seu elevado consumo de energia, já que a capacidade de calor específico do glicerol é muito grande, necessitando de uma entrada alta de energia para a sua vaporização, seguido de sua decomposição térmica (TAN, ABDUL e AROUA, 2013).

3.2.1. Mercado do Glicerol

O mercado atual do glicerol divide-se em glicerol refinado e bruto, onde o mercado do glicerol refinado mantém-se estável e próspero, enquanto que o mercado do glicerol bruto se tornou cada vez mais instável, com preços que só tendem a cair. Muitos produtores atribuíram valor zero e até negativo para o glicerol bruto e alguns ainda pagam para eliminá-lo ou incinerá-lo (AYOUB e ABDULLAH, 2012). Isso tudo é consequência do aumento de sua disponibilidade no comércio proveniente da indústria de biodiesel, no qual muitas empresas não estavam preparadas para suprir essa demanda, resultando no fechamento destes empreendimentos. Mas o mercado tem evoluído e os grandes produtores de biodiesel começaram a implantar no seu cenário um sistema de purificação do glicerol bruto, como alternativa para facilitar a sua comercialização.

Em março de 2013, a produção de biodiesel foi de 2,75 milhões de m³, indicando que houve uma produção de aproximadamente 275.000 m³ de glicerol (QUISPE, CORONADO e CARVALHO, 2013), o que corresponde a maior produção já registrada desde 2005, quando começou a ser monitorada, e também representou um aumento de 5,6% em relação ao ano de 2012 (BIODIESEL, 2013).

Dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC) relatam que o preço do glicerol nos últimos anos oscilou bastante, revelando que o seu mercado é imprevisível, por exemplo, em 2014 as exportações aumentaram cerca de 240,7 mil toneladas em relação ao ano anterior e não significou uma subida no mercado, uma vez que o glicerol foi exportado com o preço mais baixo já apontado (BIODIESEL, 2013).

Diante disso, na literatura encontram-se vários estudos/ pesquisas que objetivam agregar valores aos derivados do glicerol, afim de que a cadeia produtiva do biodiesel seja totalmente sustentável e o seu coproduto não se torne um resíduo.

Os principais produtos derivados do glicerol que possuem um bom valor aquisitivo é a acroleína, 1,3 - propanodiol e o hidrogênio.

Kiakalaieh, Amin e Hezaveh (2014) elaboraram uma revisão sobre a obtenção da acroleína a partir de uma fonte biológica, o glicerol. Estudaram a desidratação desse poliálcool e avaliaram a acidez e as propriedades dos diferentes catalisadores empregados. A acroleína é um produto extremamente tóxico e precursor de vários produtos químicos de alto valor agregado, como o ácido acrílico que é utilizado para produzir polímeros absorventes (KIAKALAIEH, AMIN e HEZAVEH, 2014).

Pflügl, Mattanovich e Sauer (2014) analisaram a síntese de 1,3-propanodiol, proveniente do glicerol bruto, catalisada por *Lactobacillus diolivorans*, e, estudaram a possibilidade de sua produção a nível industrial. Em seguida, concluíram que o biocatalisador é eficiente e econômico, podendo ser utilizado para fabricação do 1,3-propanodiol em grande escala (PFLÜGL, MARX, *et al.*, 2014).

Kamonsuangkasem, Therdthianwong S. e Therdthianwong estudaram a obtenção de hidrogênio a partir do glicerol bruto, utilizando como catalisador $\text{Ni/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e conseguiram um alto rendimento de hidrogênio, cerca de 4 mols de H_2 por mol de glicerol bruto, demonstrando que a reforma catalítica do glicerol é uma boa alternativa para o seu aproveitamento com um bom valor comercial (KAMONSUANGKASEM, THERDTHIANWONG e THERDTHIANWONG, 2013).

O grande desafio para o reaproveitamento do glicerol não é só produzir derivados que lhe atribuem um bom valor agregado, mas que, além disso, possam ser fabricados em grande escala, cujos principais eleitos são a síntese de produtos químicos finos e aditivos para combustíveis oxigenados.

Hu, Zheng e Shen estudaram a biotransformação do glicerol em 1,3-di-hidroxiacetona por *Gluconobacter oxydans*, substância muito utilizada na indústria de cosméticos e como precursor para a síntese de diversos produtos químicos finos e farmacêuticos (HU, ZHENG e SHEN, 2011).

Nanda *et al* otimizaram o processo de obtenção do solketal a partir do glicerol bruto, utilizando um catalisador heterogêneo, conseguindo bons rendimentos. Entretanto, quando se usou glicerol bruto a eficiência da catálise diminuiu, devido às impurezas presentes, tais como sais e água (NANDA, YUAN, *et al.*, 2014).

Outra alternativa bastante promissora para o glicerol bruto é a síntese de acetais e cetais empregando catalisadores ácidos heterogêneos, que contribuem para um desenvolvimento sustentável e atribuem um bom valor agregado ao glicerol, com possibilidades de serem produzidos em grande escala.

Oprescu *et al* produziram três tipos de cetais de glicerina com cetona, sob a ação de sólidos superácidos ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$), estudaram suas propriedades como aditivos do diesel e observaram um melhoramento na sua viscosidade, ponto de fulgor e ponto de fluidez (OPRESCU, STEPAN, *et al.*, 2013).

Faria *et al* realizaram um estudo cinético e termodinâmico da acetalização do glicerol com acetaldeído para a produção de acetato de glicerol (mistura isomérica de acetais

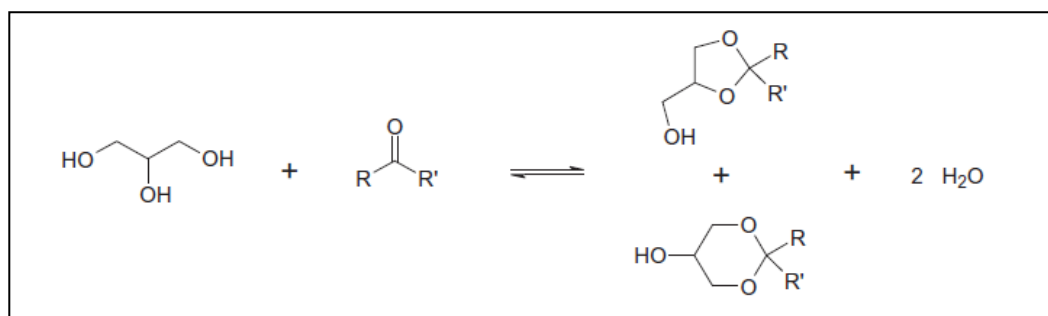
de cinco e seis membros), utilizando resina de permuta iônica como catalisador. O acetato de glicerol é um aditivo de combustível com eficácia comprovada, atuando como redutor das emissões de partículas dos gases de escape, sem causar nenhum impacto negativo sobre o motor, e controlador das propriedades dos fluidos de combustíveis, como o ponto de turvação, viscosidade e ponto de congelamento (FARIA, PEREIRA, *et al.*, 2013).

3.2.2. Acetais de Glicerol

Acetais são produtos obtidos da reação entre alcoóis e aldeídos em meio ácido. Basicamente, a acetalização visa a proteção dos grupos carbonila em reação com moléculas multifuncionais, onde o aldeído é transformado no seu acetal correspondente (RIBEIRO, 2013).

A acetalização do glicerol fornece exclusivamente dois acetais, um acetal com um anel de cinco membros e outro acetal com um anel de seis membros (figura 3). A desidratação do hemiacetal ocorre por um mecanismo S_N2 , onde a saída de água ocorre concomitante ao ataque nucleofílico. A cinética da reação favorece a formação do acetal de 5 membros, enquanto que termodinamicamente a formação do anel de 6 membros é favorecida (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Figura 3 - Acetalização genérica do glicerol



Fonte: HONG, MCGIVERON, *et al.* (2013)

Acetais de glicerol apresentam uma vasta aplicabilidade, tais como surfactantes, solventes em medicina, aditivos de combustíveis oxigenados, flavorizantes, dentre outros (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009). O seu emprego nos diversos setores da indústria depende de seu peso molecular; acetais de peso molecular superior podem ser utilizados como aditivos de combustíveis oxigenados, pois reduzem suas taxas de emissões e fornecem um

índice de cetano adequado; já os acetais de baixo peso molecular não podem ser utilizados como aditivos de combustíveis, pois apresentam baixos pontos de inflamação, todavia podem ser utilizados como agentes tensoativos, desinfetantes, em cosméticos, alimentos e na produção de biodiesel (AGIRRE, GÜEMEZ, *et al.*, 2013).

Os acetais de anéis de seis membros, derivados do glicerol, são potenciais precursores para a produção de produtos químicos da plataforma verde, como 1,3-dihidroxiacetona e 1,3-propanodiol (DEUTSCH, MARTIN e LIESKE, 2007).

Dentre as várias pesquisas relacionadas às aplicações dos acetais de glicerol, o seu emprego como aditivos de combustíveis são as que mais se destacam.

Silva, Gonçalves e Mota estudaram a acetalização do glicerol com diferentes aldeídos (butanal, pentanal, hexanal, octanal e decanal), utilizando resina de permuta iônica como catalisador, para serem empregados como agentes anti-congelamento para o biodiesel. Observaram que a conversão diminuía com o aumento do tamanho da cadeia do aldeído e que a reação com o butanal foi a que apresentou a maior taxa de conversão, cerca de 75% em apenas 120 min de reação. Realizaram testes utilizando o butanal como agente anti-congelamento adicionando 5% do acetal correspondente ao biodiesel e perceberam uma diminuição de 5°C, mostrando-se eficiente (SILVA, GONÇALVES e MOTA, 2010).

A reação de acetalização do glicerol pode ser realizada sob a ação de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são muito eficientes, mas não recomendados, uma vez que são danosos ao ambiente e podem causar corrosão, além de tornarem os processos de purificação e isolamento dos produtos mais trabalhoso (GÜEMEZ, REQUIES, *et al.*, 2013; CAVALCANTE, 2011; GUPTA e PAUL, 2014; LUQUE, BUDARIN, *et al.*, 2011).

Deutsch, Martin e Lieske investigaram as condições de reações que favorecem a formação dos acetais cíclicos do benzaldeído e formaldeído sob a ação de diferentes catalisadores heterogêneos (Amberlyst-36, Nafion-H NR-50 e Montmorillonite K-10). E concluíram que a utilização dos ácidos sólidos, de origem comercial, fornece bons rendimentos a acetalização (DEUTSCH, MARTIN e LIESKE, 2007).

Pawar, Jadhav e Bajaj estudaram a reação de acetalização do glicerol sem a adição de solventes, realizada dentro de um forno micro-ondas. Obtiveram rendimento de 95% com benzaldeído empregando um catalisador heterogêneo (PAWAR, JADHAV e BAJAJ, 2014).

Estudos mostram que a eficiência de um catalisador sólido ácido no processo de acetalização do glicerol está condicionada a sua natureza. Deste modo, o presente trabalho se

propôs a estudar a síntese de acetais de glicerol com formaldeído, empregando sólidos ácidos locais como catalisadores.

A reação entre o glicerol e o formaldeído produz o glicerol formal (GF), que é uma mistura de dois isômeros: 5-hidroxi-1,3-dioxano e 4-hidroximetil-1,3-dioxolano. O GF apresenta-se na forma de um líquido incolor, viscoso, com pouco odor, solúvel em água, clorofórmio e álcoois de baixo peso molecular e cetonas (RUIZ, VELTY, *et al.*, 2010).

Os dois reagentes para obtenção do glicerol formal podem ter uma origem renovável, o glicerol é subproduto da transesterificação de óleos vegetais e o formaldeído pode ser obtido a partir do metanol que é sintetizado do gasogênio (CO e H₂), oriundo da biomassa. Logo, todos os reagentes envolvidos na sua produção conduzem a um processo sustentável (AGIRRE, GARCÍA, *et al.*, 2011).

Uma dificuldade na produção de glicerol formal é a liberação de água, o que enfraquece o potencial ácido do catalisador e favorece a reversibilidade da reação, fazendo com que muitos pesquisadores recorram aos solventes, que retiram a água do meio reacional e aumenta o rendimento da reação, mas é uma prática prejudicial ao homem e ao ambiente (SILVA, GONÇALVES e MOTA, 2009).

Por esse motivo, estudos sobre a utilização de catalisadores sólidos se intensificaram nos últimos anos, já que eles não necessitam de solventes e são de origem renovável, ou seja, são considerados ambientalmente corretos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Reagentes

As amostras de argila e zeólita foram coletadas nos municípios maranhenses de Grajaú e Montes Altos, respectivamente (tabela 4).

Os reagentes utilizados foram de natureza analítica, adquiridos da Merck e da Aldrich.

Tabela 4 - Localização geográfica das amostras de argila e zeólita.

Amostras	Coordenadas geográficas	
	Latitude	Longitude
Argila	06 ⁰ 08' 18"	46 ⁰ 52' 16"
Zeólita	05 ⁰ 47' 23"	47 ⁰ 16' 26"

Fonte: FIGUEREDO (2010)

4.2. Métodos

4.2.1. Preparo dos Catalisadores

As amostras de argila e zeólita naturais passaram, primeiramente, por uma limpeza manual para retirar qualquer tipo de impureza, tais como: folhas, galhos, pedras, etc. Em seguida foram lavadas com água destilada (1:1), por duas vezes, e peneiradas numa faixa de 0,177 mm e 0,088 mm, a fim de eliminar toda areia residual. A suspensão do catalisador em água, a qual atravessou o sistema de tamisação, ficou em decantação por 24 h. Posteriormente, descartou-se o sobrenadante e as amostras foram colocadas na estufa, a 110 °C por 24 horas, e em seguida moídas e tamisadas para uma faixa granulométrica de 0,088mm – 25µm. Os catalisadores que passaram por esse processo foram denominados de A-in (argila do município maranhense de Grajaú) e Z-in (zeólita do município maranhense de Montes Altos).

4.2.2. Ativação Química dos Catalisadores

A argila (A-in) e a zeólita (Z-in) passaram por uma ativação com H_2SO_4 3 mol/L (1:10), durante 6 h, sob agitação constante, e a 90°C , utilizando um banho de óleo. Em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com água destilada até pH constante (≈ 5). Secou-se o material ativado em estufa a 105°C , por 24 h. Os catalisadores ativados foram denominados de A-at (argila do município maranhense de Grajaú) e Z-at (zeólita do município maranhense de Montes Altos).

4.2.3. Caracterização dos Catalisadores

4.2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho

Foram obtidos os espectros vibracionais na região do infravermelho das argilas (*in natura* e ativada) e das zeólitas (*in natura* e ativada), utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu, com transformada de Fourier, modelo IRPrestige-21, acoplado a um computador Intel Celeron, para registro dos dados, na região entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Foram empregadas pastilhas de KBr para a aquisição dos espectros dos sólidos e, para líquidos, gotas das amostras sobre uma placa de ZnSe-60 e vedada com uma placa de ouro.

4.2.3.2. Difração de Raios X

A estrutura cristalina das argilas e zeólitas, *in natura* e ativada, foi investigada através de difração de Raios X, empregando-se um difratômetro D8 Advance da Bruker equipado com tubo de radiação Cu-K α (40 kV, 40 mA) e no intervalo de 10° - 100° ($0,05^\circ$ /passo com 0,3 s/passos).

4.2.3.3. Quantificação dos Sítios Ácidos

A técnica utilizada foi o método das titulações ácido-base, que consiste no tratamento de certa quantidade de catalisador com uma solução padrão alcalina (NaOH). E, em seguida parte desta solução é titulada com solução padrão de ácido clorídrico.

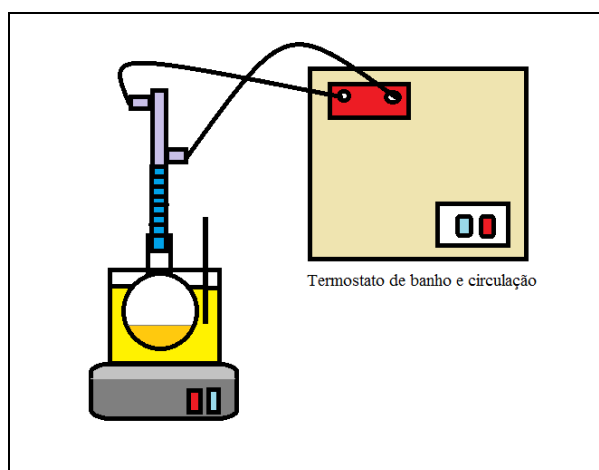
O branco, solução básica que não entrou em contato com o catalisador, foi também titulado para que fosse possível a quantificação dos sítios ácidos do catalisador, cujo cálculo baseia-se na diferença de moles de NaOH determinados em cada uma das soluções.

Foram colocados, num recipiente, 150 mg de catalisador e 25 mL da solução de NaOH 0,01 mol/L, em seguida o recipiente foi selado adequadamente e colocado numa mesa agitadora durante 24 horas. Terminado esse período procedeu-se a titulação de 20 mL de cada uma das soluções, solução em contato com o catalisador e o branco, com uma solução de HCl padronizada.

4.2.4. Acetalização do Glicerol

Inicialmente, realizou-se um teste de acetalização da glicerina P.A. com formaldeído utilizando como catalisador o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Um balão volumétrico foi carregado com 10 g de glicerina e 15 ml de formaldeído, razão molar 1:1,5, com 1% de H_2SO_4 . A solução foi mantida em banho-maria a 90°C , sob agitação constante em refluxo refrigerado, durante 3 horas (figura 4). Em seguida, a amostra foi neutralizada com NaHCO_3 , secas com Na_2SO_4 , filtradas e analisadas no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CGEM – modelo QP2010 SE SHIMADZU).

Figura 4 – Sistema reacional da acetalização da glicerina e formaldeído.



Fonte: Próprio autor.

Posteriormente, repetiu-se o procedimento anterior, aumentando o tempo reacional para 5 horas afim de garantir a completa conversão da glicerina em acetais, empregando como catalisadores os seguintes sólidos ácidos: argila *in-natura* (A-in) e ativada

(A-at) do Município de Grajaú e zeólita *in-natura* (Z-in) e ativada (Z-at) do Município de Montes Altos.

4.2.4.1. Estudos da Conversão dos Anéis de 5 e 6 membros

Os produtos da reação foram primeiramente analisados por espectrofotometria líquida na região do infravermelho. E, posteriormente, analisados em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas, de acordo com o Método 1 (tabela 5)

Tabela 5 – Descrição do Método Cromatográfico

Método1	
Tipo de coluna	100% dimetilpolisiloxano (30 m X 0,25 mm ID X 0,25 µm).
Temperatura da coluna do forno	50 °C
Temperatura de injeção	250 °C
Modo de injeção	Splitless
Tempo de amostragem	1 min
Pressão	100 PKa
Fluxo total	50 ml/min
Fluxo da coluna	1,69 ml/min
Velocidade linear	47,2 cm/s
Rampa de aquecimento da coluna	50 °C/2 min, aumentando a uma taxa de 5 °C/min até 150 °C.
Temperatura da fonte de íons	200 °C
Temperatura da interface	250 °C
Faixa de massas registradas	25 a 500 uma.
Tempo total de corrida cromatográfica	22 min
Tipo de ionização	Impacto Eletrônico

O detector EM operou inicialmente no modo SCAN para que fosse possível a identificação e confirmação dos produtos de interesse, de 3,5 a 22 minutos. Diante dos cromatogramas e espectros de massas obtidos, todas as análises foram realizadas no modo

SIM (monitoramento seletivo de íons), cujas condições de monitoramento estão descritas na tabela 6.

Tabela 6 - Descrição do Modo SIM

Picos	Tempo inicial (min)	Tempo final (min)	m/z	m/z	m/z	m/z
1	4,40	4,70	44	74	57	103
2	4,70	5,50	45	73	57	103
3	5,50	15,00	43	61		

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

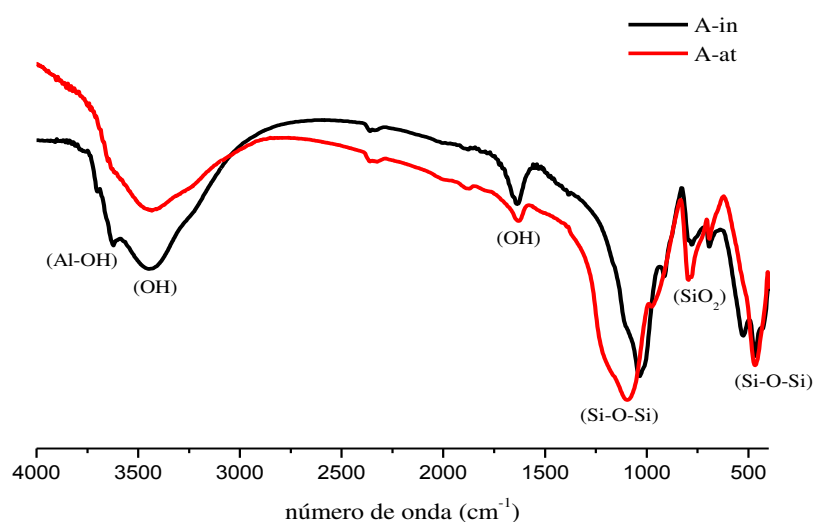
5.1. Caracterização

5.1.1. Espectro de Infravermelho das Argilas e Zeólitas Antes e Após o Processo de Ativação

As análises dos espectros na região do infravermelho dos sólidos ácidos fornecem dados sobre sua composição química, mais especificamente sobre os grupos funcionais que os compõem, permitindo verificar se o tratamento ácido, sofrido por eles, interferiu ou não na sua composição e estrutura.

Nas figuras 5 e 6 são apresentados os espectros de infravermelho das argilas (*in natura* e ativada) do município de Grajaú e zeólitas (*in natura* e ativada) município de Montes Altos, respectivamente.

Figura 5 – Espectros na região do infravermelho da argila *in natura* (A-in) e ativada (A-at)



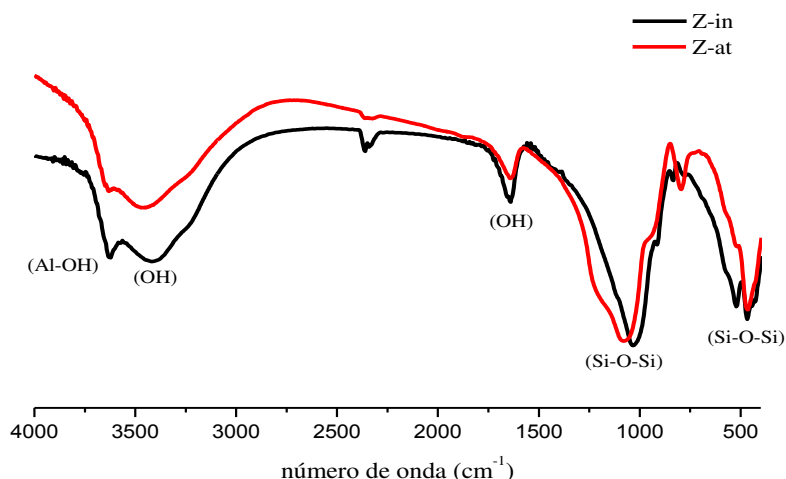
Fonte: Próprio autor.

Os estiramentos por volta de 3400 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} referem-se ao grupo O-H, correspondente ao alongamento das moléculas de água adsorvida nas superfícies de todas as amostras (A-in, A-at, Z-in e Z-at).

Em argilas, o estiramento da hidroxila, por volta de $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, corresponde a região de cátions trocáveis podendo fornecer informações valiosas em relação à acidez da argila, uma vez que as hidroxilas vibram na cavidade ditrigonal formada dentro da lamela, onde os cátions e moléculas de água podem adentrar e interagir com elas (LUNA e SCHUCHARDT, 1999). A amostra A-in apresentou os picos em 3626 cm^{-1} e 3703 cm^{-1} que está relacionado com a região de cátions trocáveis. Depois que esta sofreu o tratamento ácido notou-se a ausência destes picos, indicando que houve a remoção de cátions (amostra A-at). O estiramento vibracional em 3620 cm^{-1} , geralmente é atribuído a interação de Al^{3+} com a hidroxila, estando presente somente nas amostras *in natura*, A-in e Z-in.

A banda em $1000\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$, presente em todos os espectros, é atribuída a ligação Si-O-Si. A vibração em 522 cm^{-1} é referente a interação Si-O-Al. Já a vibração em 470 cm^{-1} é atribuída a deformação do Si-O-Si. O estiramento em torno de $840\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, presente somente na argila A-in refere-se aos dobramentos de Fe-OH, no qual observou-se o deslocamento dessa banda após o processo de ativação (BORGES, 2011; MÜLLER, 2013; MORAES, MACHADO e PERGHER, 2003; PEREIRA, LEMOS, *et al.*, 2013; SALES, 2009; HENRIQUES, 2012).

Figura 6 - Espectros na região do infravermelho da zeólita *in natura* (Z-in) e ativada (Z-at)



Fonte: Próprio autor.

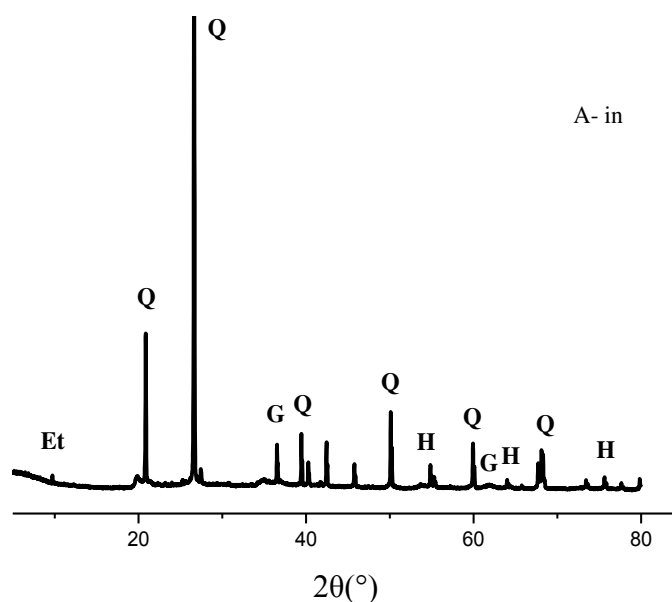
A finalidade do tratamento ácido consiste em aumentar a área específica que consequentemente aumenta a acidez superficial dos sólidos, removendo as impurezas. No entanto, dependendo da natureza do sólido, o tratamento ácido ao invés de melhorar o seu potencial como catalisador pode diminuir sua atividade catalítica, uma vez que pode ocorrer a remoção dos cátions responsáveis pela acidez dos mesmos.

Em todos os espectros dos materiais ativados observou-se o deslocamento de algumas bandas e a exclusão de alguns picos, já apontados, indicando que houve a remoção de alguns metais ou impurezas.

5.1.2. Difração de Raios X

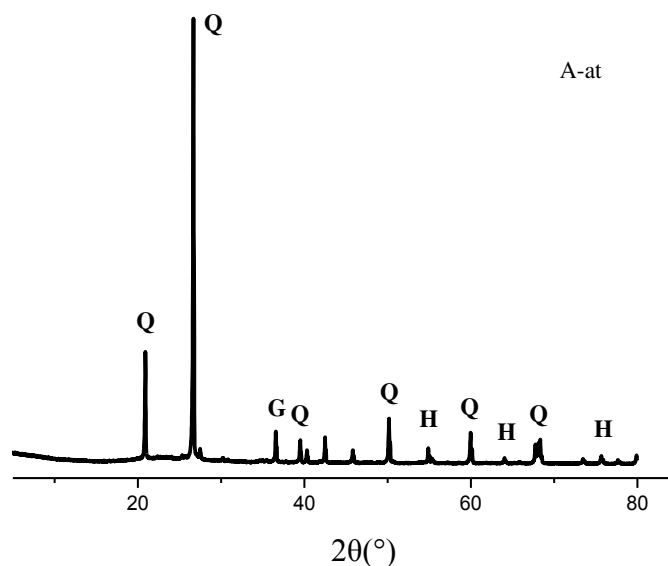
Esta análise tem como objetivo principal identificar, qualitativamente, os componentes mineralógicos presentes nas argilas e zeólita, como auxílio para compreensão de suas propriedades físico-químicas. As figuras 7 e 8 mostram os difratogramas da argila A-in, *in natura* e ativada, respectivamente.

Figura 7 - Difratograma de raios X da argila *in natura* (A-in). Et = esterelita, G = goethita, H= hematita e Q = quartzo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 8 - Difratoograma de raios X da argila ativada (A-at). G = goethita, H= hematita e Q = quartzo.



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas das argilas *in natura* (A-in) e ativada (A-at) se revelaram praticamente idênticos, a não ser pela remoção de alguns resquícios de esterelita (Et) e goethita (G) após o tratamento ácido.

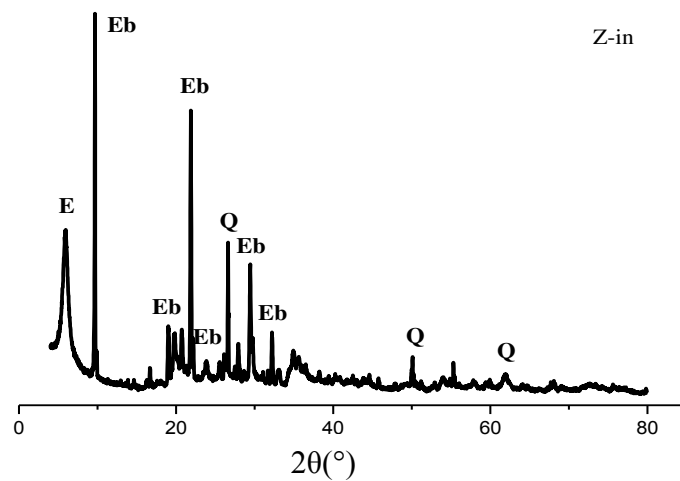
A presença de esterelita mostra que há uma fase zeolítica no material. Essa argila é constituída principalmente por quartzo (Q), apresentando forte semelhança com os minerais de ferro, devido a presença de três picos de hematita e dois de goethita, como pode ser observado na figura 7 (FIGUEREDO, 2010).

As figuras 9 e 10 mostram os difratogramas da zeólita *in natura* (Z-in) e ativada (Z-at), respectivamente.

A zeólita, oriunda do município de Montes Altos, pertence ao grupo das estibiltas, classificada como estibilta cálcica. Apresenta uma fase argilosa, como pode ser notado na figura 9, referente a esmectita ($2\theta = 5,9^\circ$), que é consequência do ambiente geológico onde foi formada, devido a essas associações com jazidas sedimentares é designada como zeólita sedimentar (FIGUEREDO, 2010).

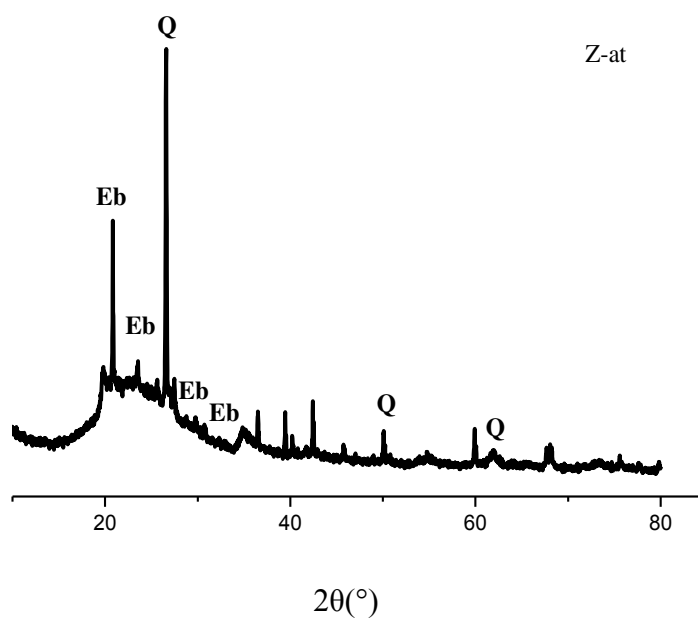
O tratamento ácido da zeólita removeu sua fase argilosa, observado pela exclusão do pico E, referente a esmectita. Notou-se também a remoção de alguns picos característicos da estibilta ($2\theta = 9,6^\circ$ e 19°).

Figura 9 – Difratoograma de raios -X da zeólita *in natura*. E = esmectita, Eb = estibilta cálcica e Q = quartzo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 10 - Difratoograma de raios -X da zeólita ativada. Eb = estibilta cálcica e Q = quartzo.



Fonte: Próprio autor.

5.1.3. Quantificação dos Sítios Ácidos

O método de titulação ácido-base foi empregado para determinação da acidez de Bronsted de todos os catalisadores, *in natura* e ativado.

Os catalisadores A-in, A-at, Z-in e Z-at foram agitados com 25 ml de solução padronizada de NaOH 0,01 mol/L, durante 24 h, em temperatura ambiente, em triplicata. Em seguida, cada amostra foi filtrada e titulada com solução padronizada de HCl 0,01 mol/L. O número de centros ácidos de cada catalisador foi determinado pela diferença de mols de NaOH entre a solução mãe (branco) e a em contato com a amostra. Na tabela 7 encontram-se o número de sítios ácidos das argilas e zeólita, *in natura* e ativada.

Tabela 7 - Número de sítios ácidos das argilas e zeólitas, *in natura* e ativada.

Catalisador	Quantidade de Sítios Ácidos
	(mmol.gcat ⁻¹)
A-in	0,22
A-at	0,08
Z-in	0,27
Z-at	0,30

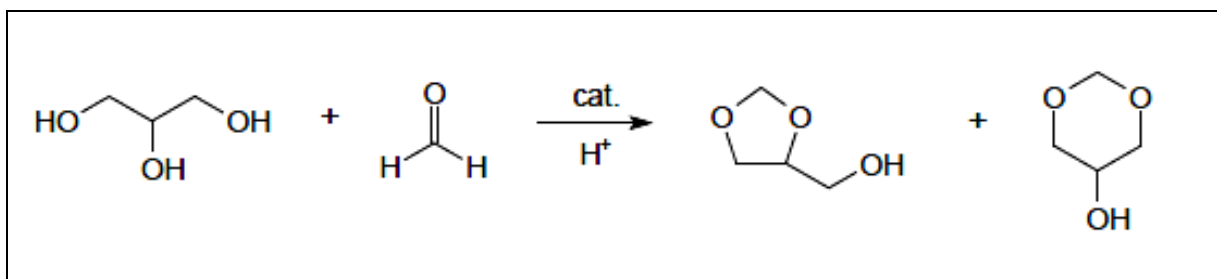
Os dados revelam que as zeólita, *in natura* e ativada, são ligeiramente mais ácidas que as argilas, o que está de acordo com a literatura, no qual estudos apontam que as zeólitas são naturalmente mais ácidas do que os argilominerais. Porém, essa característica não é suficiente para afirmar que o seu potencial como catalisador é melhor ou não que a dos argilominerais, uma vez que sua atividade catalítica depende principalmente do tamanho da cavidade interna e da porosidade (GONÇALVES, PINTO, *et al.*, 2008).

O tratamento ácido da argila reduziu significativamente sua acidez, o que pode ser devido a remoção da região de cátions trocáveis, observado no espectro de infravermelho (figura 5) e exclusão da fase zeolítica, característico do pico da esterelita (Et) (figura 7).

5.2. Acetalização do Glicerol

Foi realizado um estudo da reação de acetalização da glicerina P.A. com formaldeído, razão molar glicerina/aldeído de 1:1,5 em meio ácido. As reações formaram como únicos produtos os isômeros 1,3-dioxolano-4-metanol e 1,3-dioxano-5-ol (figura 11).

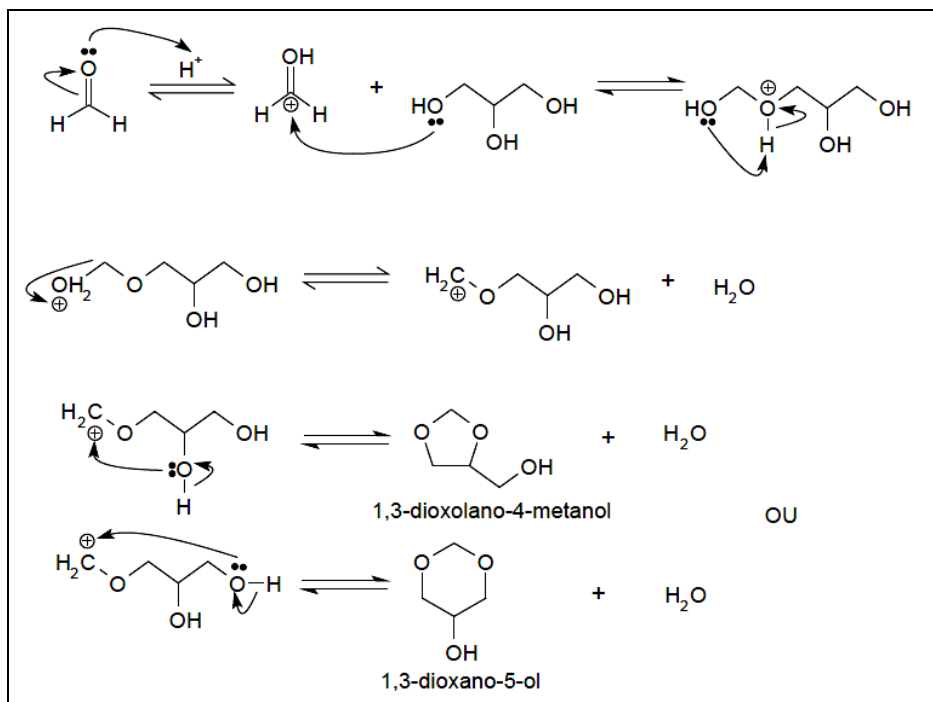
Figura 11 - Acetalização da Glicerina e Formaldeído em meio ácido



Fonte: Próprio autor.

Um mecanismo possível para a síntese do glicerol formal encontra-se na figura 12. A primeira etapa consiste na formação do hemiacetal seguida de sua desidratação, que se dá por um mecanismo S_N2 , onde a saída de água ocorre simultaneamente ao ataque nucleofílico. Permitindo uma reorganização estrutural e levando aos produtos entropicamente favorecido, o acetal com anel de 5 membros, e, de controle termodinâmico, o acetal com anel de 6 membros (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Figura 12 - Mecanismo da Acetalização entre a Glicerina e Formaldeído



Fonte: Próprio autor.

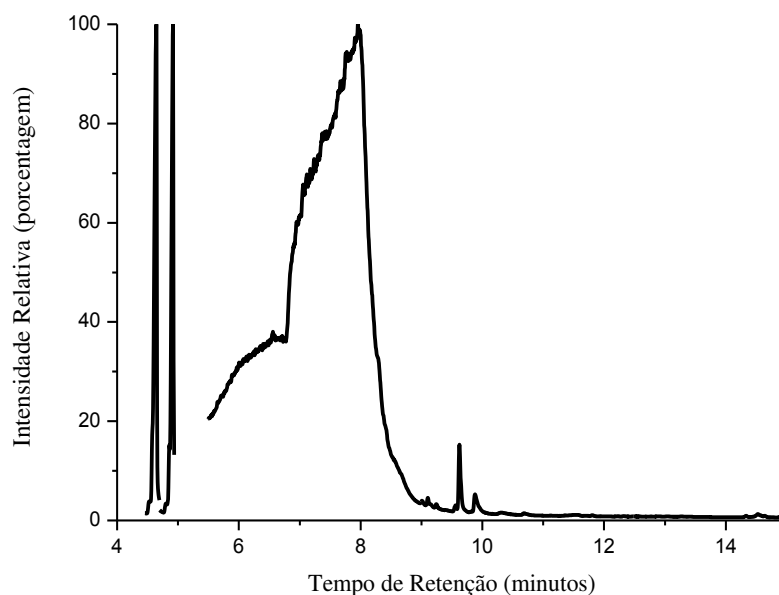
5.2.1. Cromatogramas

Após o tempo reacional, as amostras foram analisadas em um espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo a gás.

O cromatograma da acetalização da glicerina catalisada com H_2SO_4 , reação empregada como padrão, está apresentado na figura 13. Os produtos da reação aparecem em tempos de retenção bem próximos: o 1,3-dioxolano-4-metanol, o qual saiu no tempo de retenção de aproximadamente 4,5 min (Pico 1), o 1,3-dioxano-5-ol com um tempo de retenção de 4,8 min (Pico 2). A glicerina residual saiu em aproximadamente 8 min (Pico 3).

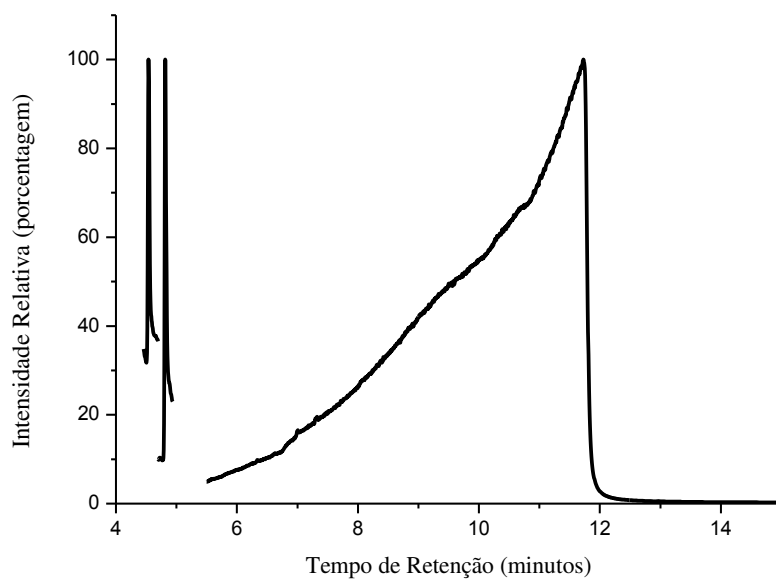
Nas figuras 14, 15, 16 e 17 encontram-se os cromatogramas das reações catalisadas com argila *in natura* (A-in), argila ativada (A-at), zeólita *in natura* (Z-in) e zeólita ativada (Z-at), respectivamente.

Figura 13 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com H_2SO_4 quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm



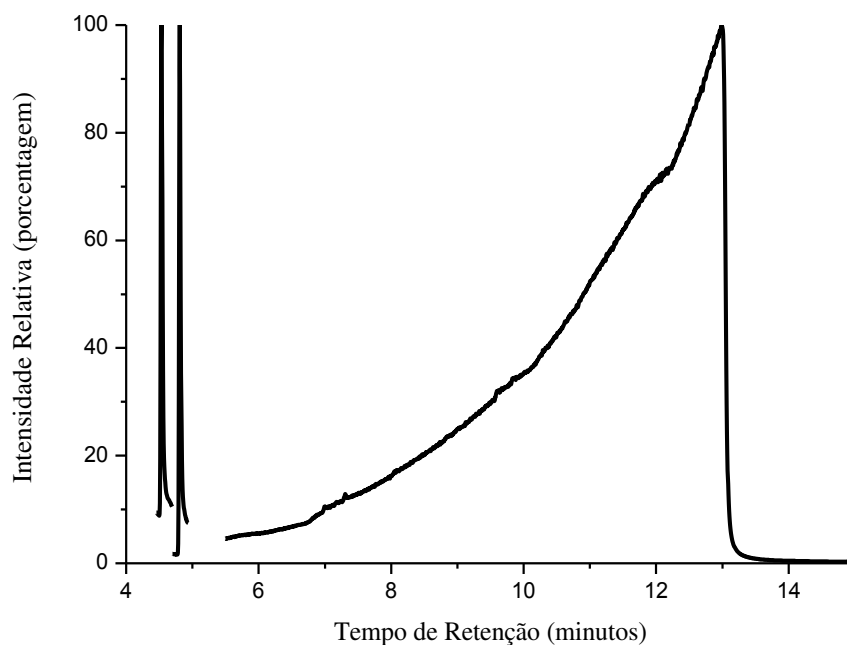
Fonte: Próprio autor.

Figura 14 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com Argila *in natura* (A-in) quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm



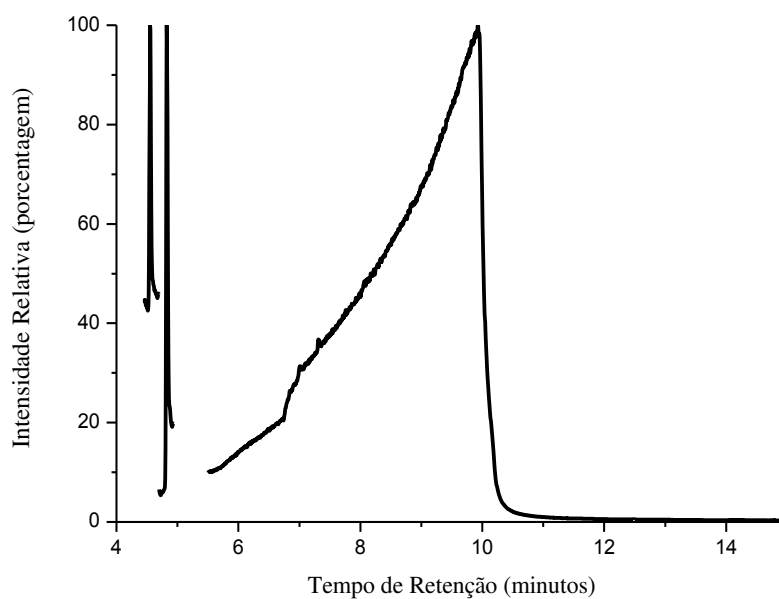
Fonte: Próprio autor.

Figura 15 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com argila ativada (A-at) quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm



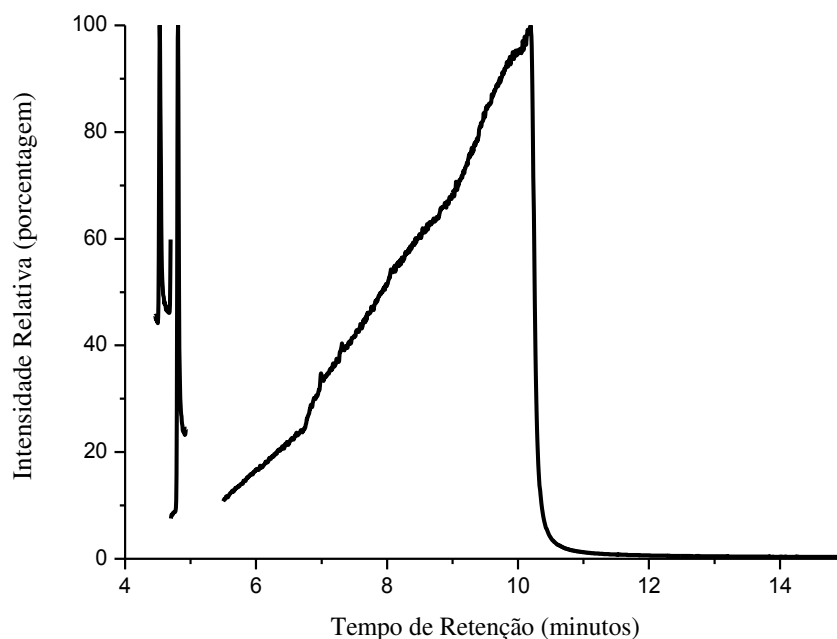
Fonte: Próprio autor.

Figura 16 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com zeólita *in natura* (Z-in) quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm



Fonte: Próprio autor.

Figura 17 - Cromatograma obtido por CG/EM no modo SIM para os produtos da reação de acetalização da glicerina catalisada com zeólita ativada (Z-at) quando solubilizado em acetonitrila na concentração de 1,67ppm



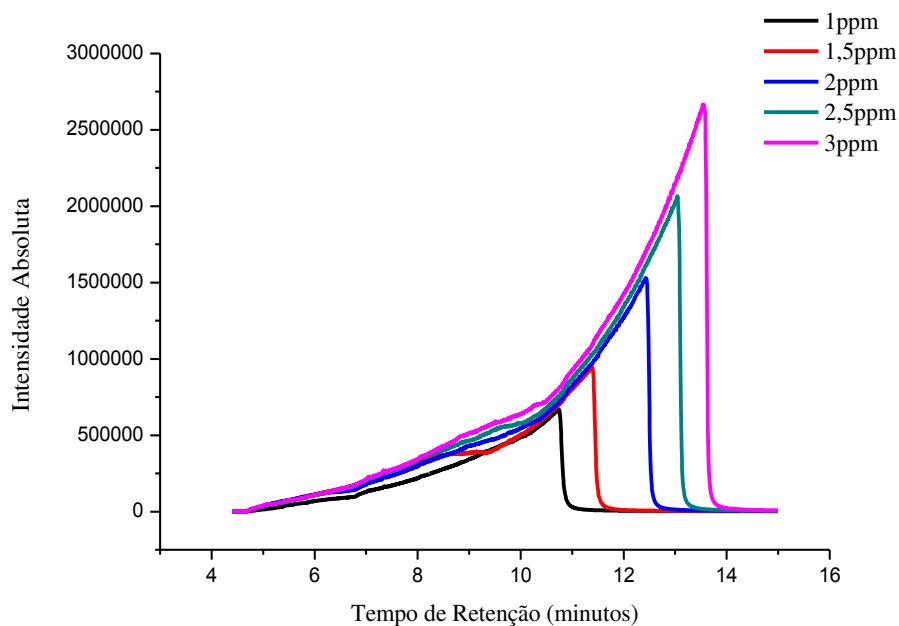
Fonte: Próprio autor.

Todos os cromatogramas apresentaram pico relativo à glicerina residual, indicando que as condições empregadas não conduziram a uma conversão de 100%.

Na ausência de um padrão interno, utilizou-se a glicerina como padrão externo. Construiu-se uma curva (área *versus* concentração) para que fosse possível avaliar a eficácia dos sólidos heterogêneos como catalisadores, mediante a estimativa da taxa de glicerina residual em cada reação.

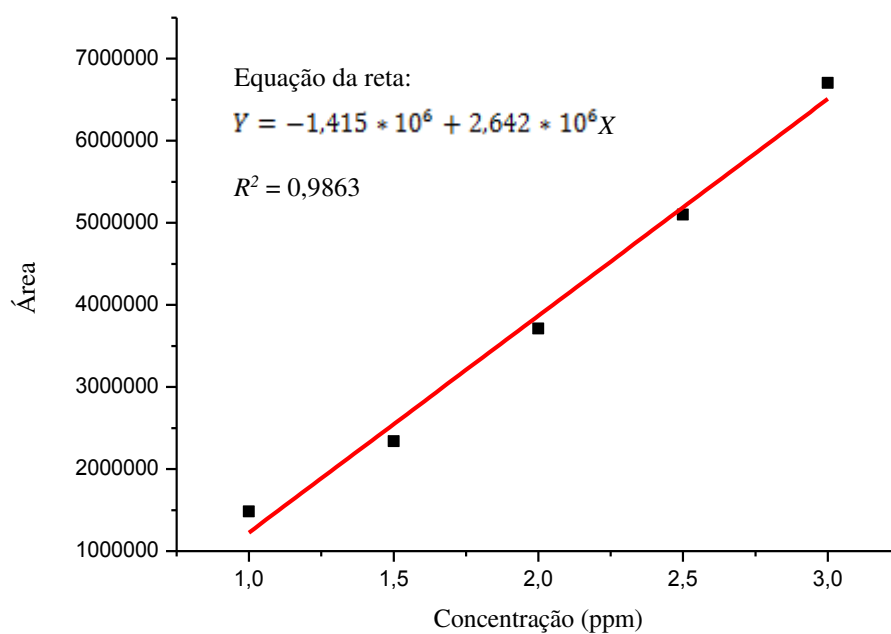
Na figura 18 encontram-se os cromatogramas da glicerina solubilizada em acetonitrila nas seguintes concentrações: 1 ppm, 1,5 ppm, 2 ppm, 2,5 ppm e 3 ppm. Onde obteve-se a curva com o fator de correlação de aproximadamente 0,9863 (figura 19), valor este aceitável na área de cromatografia (ANVISA, 2003).

Figura 18 - Cromatogramas da glicerina nas concentrações de 1 ppm, 1,5 ppm, 2 ppm, 2,5 ppm e 3 ppm.



Fonte: Próprio autor.

Figura 19 - Curva analítica para a quantificação da glicerina por CG.



Fonte: Próprio autor.

Desse modo, calculou-se a área do pico da glicerina e para cada amostra e, através da equação da reta de sua curva analítica, obteve-se uma estimativa da percentagem de glicerina livre dentro de cada amostra, ou seja, o quanto de glicerina não reagiu. Por diferença, estimou-se a quantidade de conversão. Os resultados estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Estimativa de glicerina residual em cada amostra.

Amostras	Catalisador	Área do Pico da Glicerina	% de Glicerina livre	% Conversão
1	H ₂ SO ₄	278549,06	21,4	78
2	A-in	3225926,0025	58,6	41
3	A-at	5927918,9675	92,6	7
4	Z-in	1346295,6025	34,8	65
5	Z-at	1559689,5125	37,5	63

Fonte: Próprio autor.

A reação catalisada com ácido sulfúrico (amostra 1) foi a que teve a maior taxa de conversão, cerca de 78%, podendo ser comparada de maneira satisfatória com as outras reações catalisadas com sólidos heterogêneos. As amostras catalisadas com as argilas apresentaram pouquíssima conversão, o que pode ser devido ao baixo índice de acidez das mesmas, lembrando que a argila ativada foi a que apresentou o menor potencial ácido de todos os catalisadores testados, resultando na menor taxa de conversão da glicerina em acetais.

As zeólitas, tanto *in natura* quanto ativada, mostraram um bom desempenho como catalisadores, convertendo cerca de 65% da glicerina em acetais durante cinco horas de reação, representando 87% da capacidade do ácido sulfúrico. No entanto, o melhor desempenho catalítico das zeólitas não pode ser explicado pela acidez apenas, sendo necessários outros ensaios para melhor caracterizar o material, tais como: determinação da área específica, volume de poros, distribuição de tamanhos e forma de poros, etc.

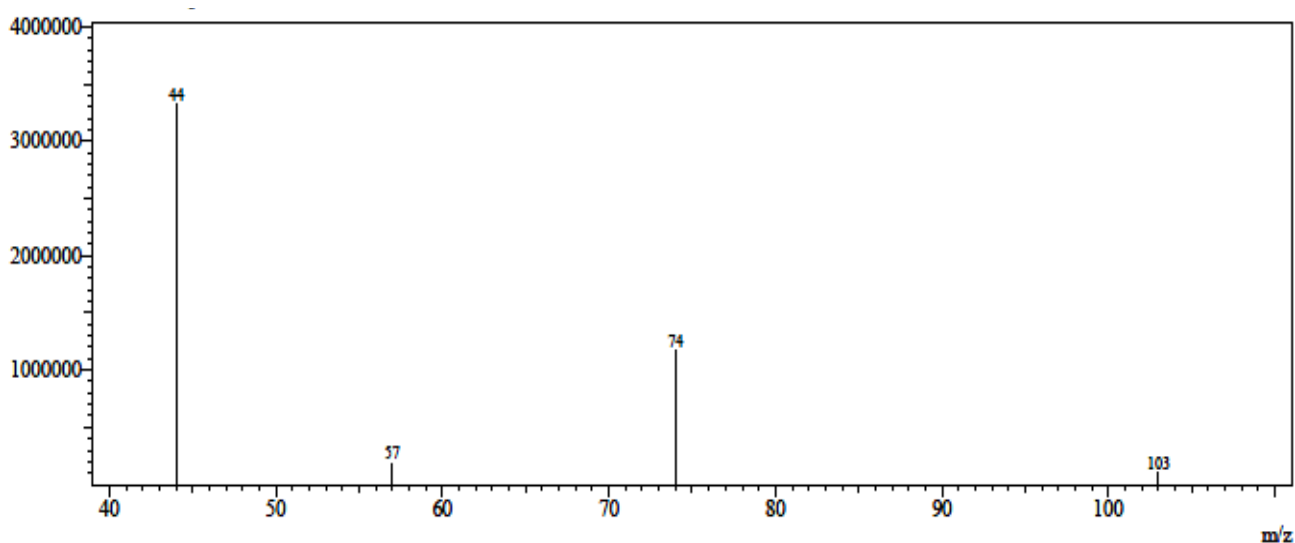
Uma possível explicação para a elevada capacidade de conversão da zeólita em relação a da argila, está na composição. A zeólita apresenta uma quantidade considerável de estilbita, completamente ausente na argilas A-at e A-in, considerando os dados de DRX. Este mineral tem sido apontado com potencial catalisador pela literatura (LUNA e ULF, 2001; LINS, 2003).

5.2.2. Espectros de Massa

No espectro de massas obtido para o 1,3-dioxolano-4-metanol, figura 20, foram observados como principais fragmentos os picos de m/z : 44 (pico base), 57, 74 e 103. A proposta de fragmentação para este composto está apresentada, de forma resumida, no diagrama da figura 21 (RIBEIRO, 2009).

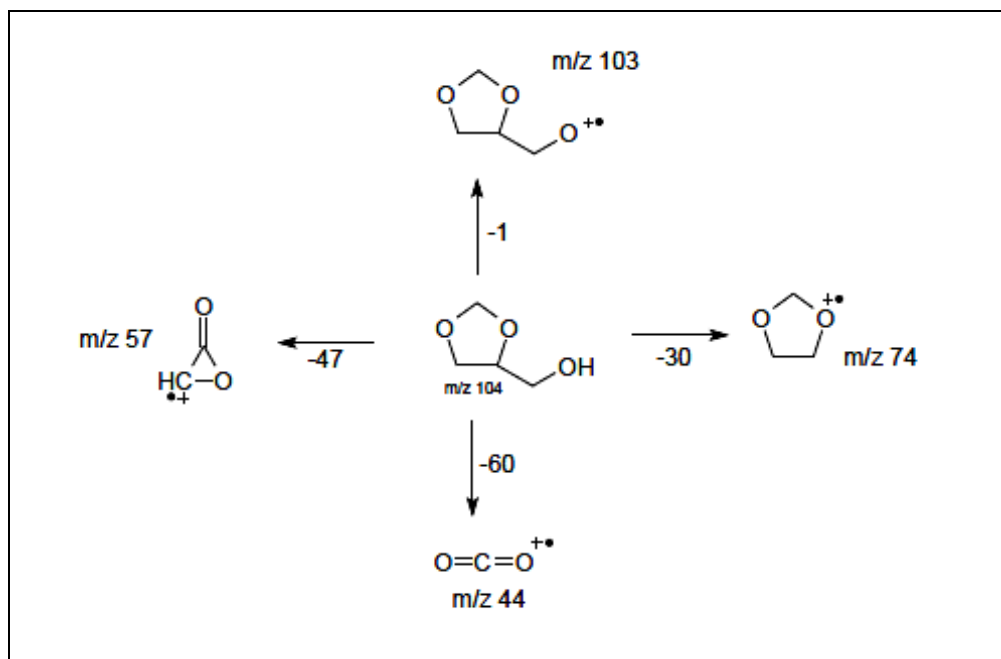
O espectrograma do 1,3-dioxano-5-ol, figura 22, registrou os picos de m/z : 45 (pico base), 57, 73 e 103. Como se tratam de dois isômeros, já era esperado que estes saíssem em tempos de retenção bem próximos e com fragmentação semelhante, no qual foi observado a formação de fragmentos como dióxido de carbono e HCO, característicos de moléculas com grupos funcionais álcool e derivados do 1,3-dioxolano (RIBEIRO, 2009). Na figura 23 encontra-se o esquema proposto para a fragmentação deste acetal.

Figura 20 - Espectro de Massa obtido para o 1,3-dioxolano-4-metanol



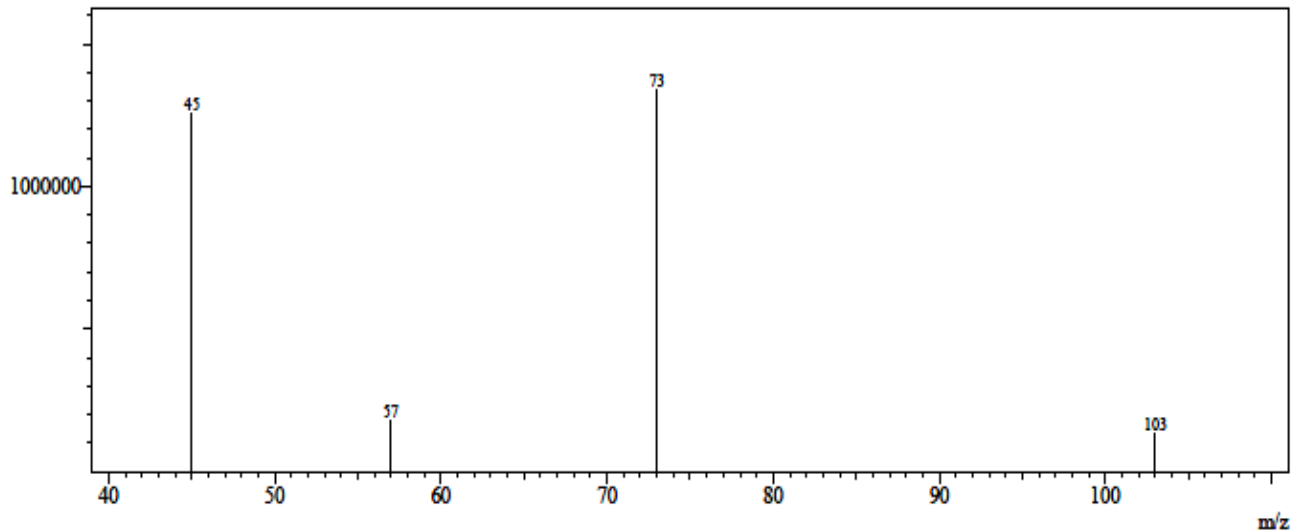
Fonte: Próprio autor.

Figura 21 - Proposta de fragmentação para o 1,3-dioxolano-4-metanol



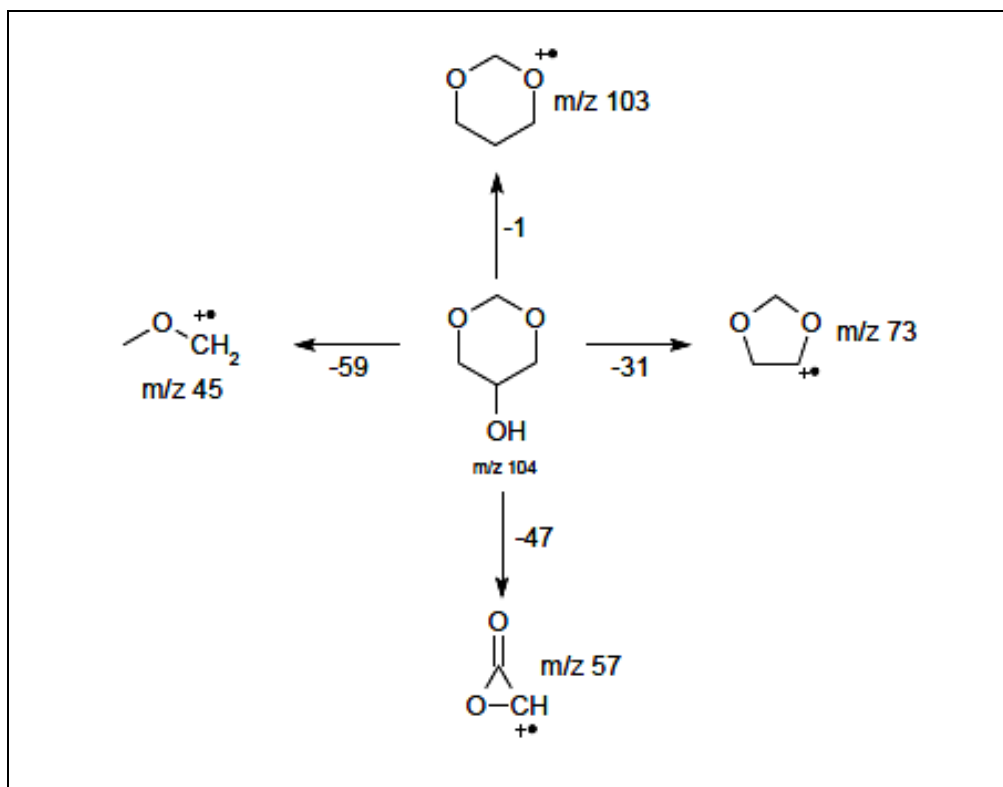
Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Espectro de massa obtido para o 1,3-dioxano-5-ol.



Fonte: Próprio autor.

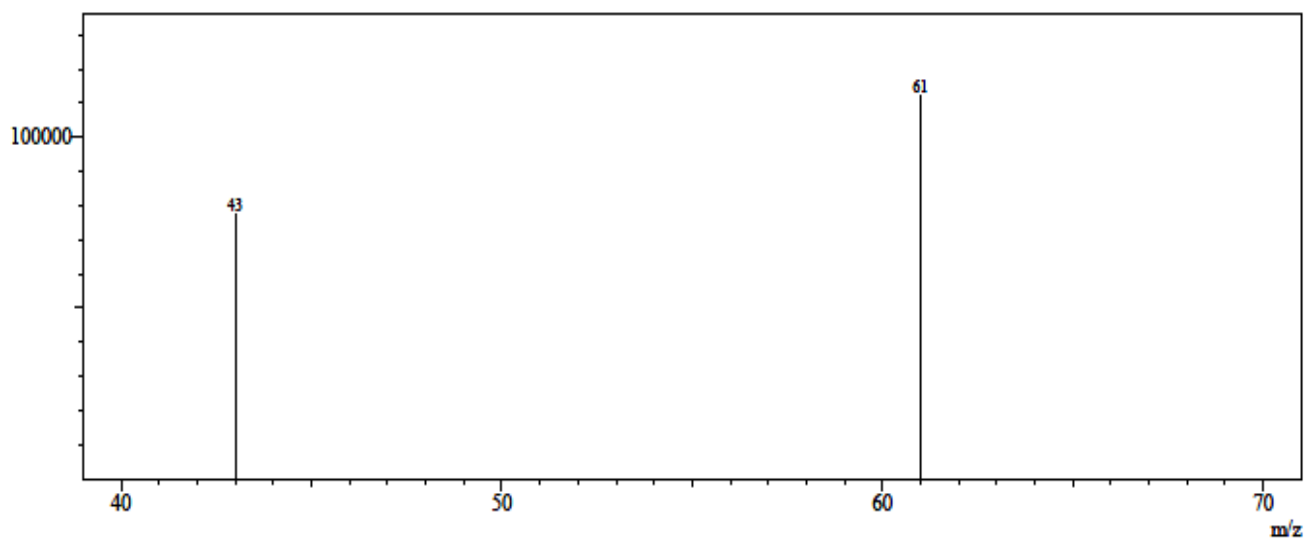
Figura 23 - Proposta de fragmentação para o 1,3-dioxano--5-ol.



Fonte: Próprio autor.

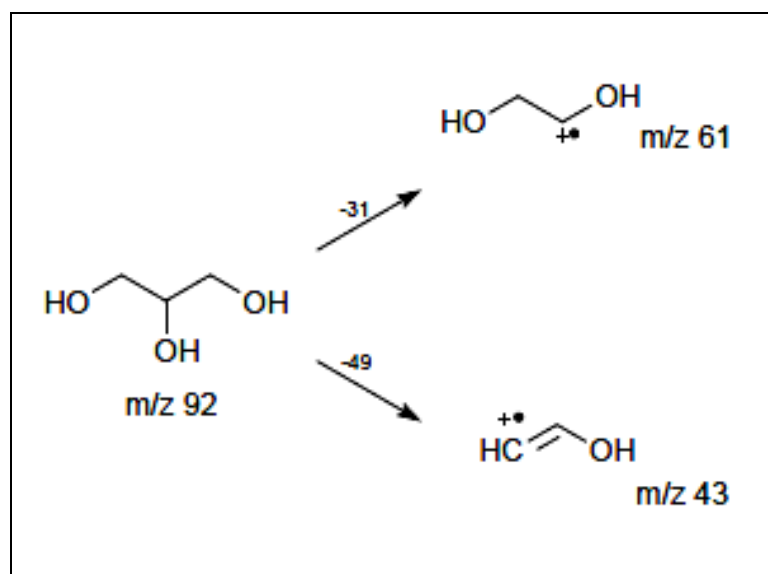
Também foi obtido o espectro de massas para a glicerina, cujos principais picos de m/z são o pico 61 (pico base) e o pico 43, apresentados na figura 24. A proposta de fragmentação está descrita no esquema da figura 25, onde o diol é o carbocátion mais estável, referente ao pico base.

Figura 24 - Espectro de massa obtido para a glicerina.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25 - Proposta de fragmentação para a glicerina.



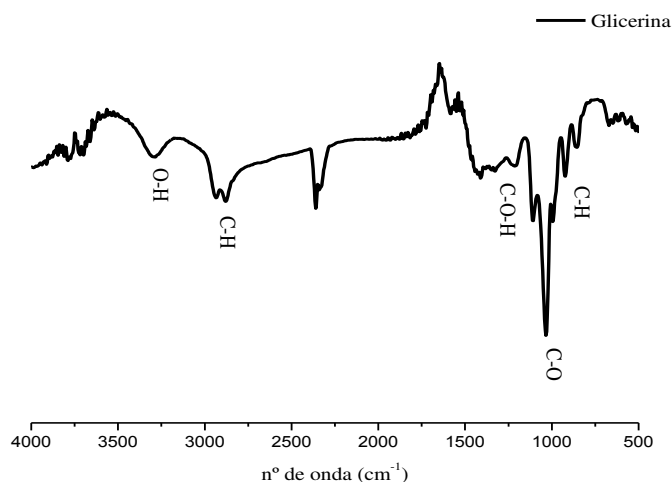
Fonte: Próprio autor.

5.2.3. Infravermelho

O espectro de infravermelho da glicerina encontra-se na figura 26. O estiramento da ligação O-H está presente por volta de 3290-3300 cm⁻¹. O estiramento da ligação C-O se encontra em torno de 1033 cm⁻¹, faixa típica de álcoois primários. O pico largo e de baixa intensidade por volta de 1440-1220 cm⁻¹ refere-se à vibração C-O-H. O estiramento da ligação C-H, por ser uma ligação de baixa polaridade apresenta também baixa intensidade, estando

presente em 2935 e 2877 cm^{-1} , enquanto que as vibrações da ligação C-H fora do plano encontram-se em 920-850 cm^{-1} (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

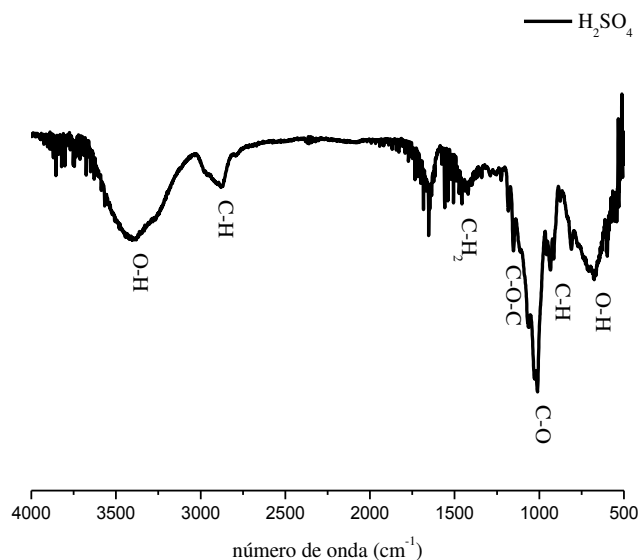
Figura 26 - Infravermelho da glicerina.



Fonte: Próprio autor.

O infravermelho do produto da reação catalisada com H_2SO_4 confirma a formação dos acetais de glicerina. A banda forte e larga em 3414 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação O-H. O estiramento da ligação C-H encontra-se em 2882 cm^{-1} , banda de fraca intensidade. O pico em 1655 e 1437 cm^{-1} refere-se a banda de deformação angular simétrica no plano CH_2 . As principais transições procuradas ao analisar um acetal são aquelas provenientes das ligações C-O e C-O-C, presentes em 1151 e 1010 cm^{-1} , típicas dos anéis alicíclicos de 5 e/ou 6 membros. A banda larga de absorção em 676 cm^{-1} é devido a deformação angular fora do plano do grupo O-H em ligação hidrogênio (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

Figura 27 - Infravermelho da amostra 1, reação catalisada com ácido sulfúrico.

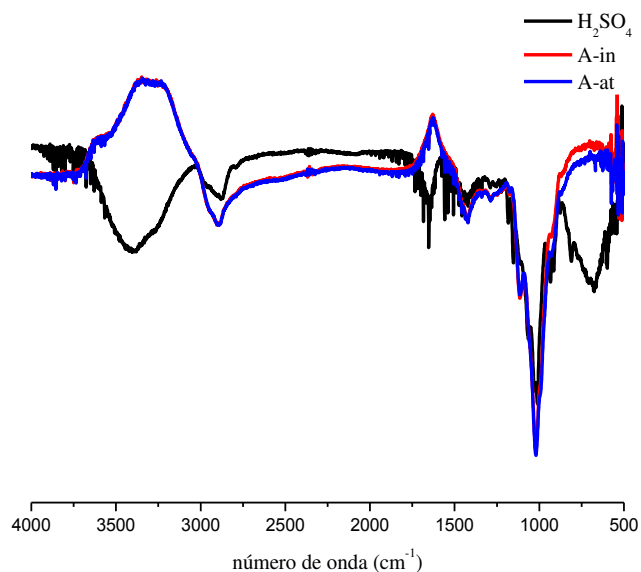


Fonte: Próprio autor.

O infravermelho da amostra 1 (reação padrão, ver Tab 8), por ter tido maior rendimento, apresentou melhor resolução e foi adicionado as figuras com os demais espectros, amostras A-in, A-at, Z-in e Z-at, para facilitar as comparações.

Os espectros de infravermelho das amostras A-in e A-at, figura 28, apresentaram a maioria das bandas características da glicerina, confirmando a baixa conversão das mesmas em acetais. Mas, apresentou também absorção referente a ligação C-O-C, em 1150 cm^{-1} , característico dos acetais. Notou-se também a presença de bandas positivas entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ e $1500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ indicando que o padrão vibracional correspondente estava sendo “eliminado” da amostra, que pode ser devido a impurezas ou algum tipo de interação com a luz de infravermelho.

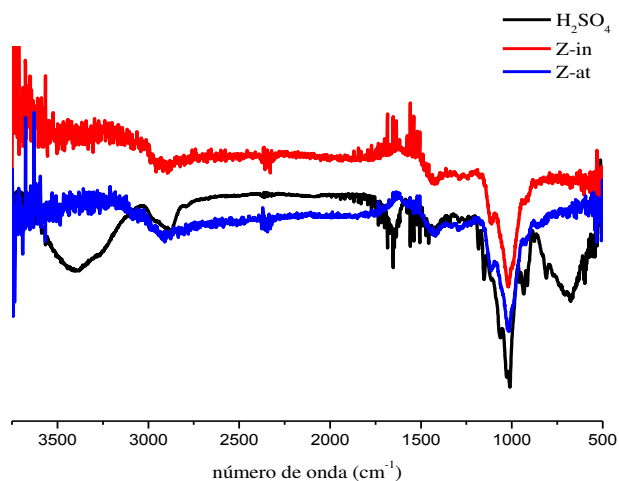
Figura 28 - Infravermelho das amostras A-in e A-at comparadas com a amostra 1 (catalisada com H₂SO₄).



Fonte: Próprio autor.

Os espectros de infravermelhos das amostras Z-in e Z-at não apresentaram boa resolução (figura 29), mas mesmo assim foi possível identificar os picos referentes a ligação C-O e C-O-C, em torno de 1100 cm⁻¹ e 1020 cm⁻¹, característicos de acetais com anéis de 5 e/ou 6 membros (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

Figura 29 - - Infravermelho das amostras Z-in e Z-at comparadas com a amostra 1 (catalisada com H₂SO₄).



Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÃO

- Pelas técnicas de infravermelho, DRX e a análise do índice de acidez observou-se que o tratamento ácido alterou a estrutura e propriedades dos argilominerais;
- As zeólitas apresentaram maior acidez de Bronsted que as argilas, tanto na forma *in natura*, quanto ativada;
- As argilas, *in natura* e ativada, apresentaram a menor taxa de conversão da glicerina em acetais, abaixo de 50%, o que pode estar relacionado com os baixos índices de acidez;
- As zeólitas revelaram um bom desempenho como catalisadores, convertendo cerca de 65% de glicerina em acetais. No entanto, ainda são necessárias outras técnicas de caracterização destes sólidos para que se possa ter conhecimento de quais fatores contribuíram de forma efetiva para sua atividade catalítica;
- Além da acidez, o bom desempenho deste material pode estar associado ao conteúdo do mineral estilbita;
- Os sólidos oriundos do maranhão revelaram um bom potencial como catalisador, necessitando de mais estudos acerca de sua estrutura.

REFERÊNCIAS

AGIRRE, I. et al. Glycerol acetals, kinetic study of the reaction between glycerol and formaldehyde. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3636-3642, 2011.

AGIRRE, I. et al. Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 182-188, 2013.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012**, 2012. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 22 Janeiro 2015.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=46827&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=%20&cachebust=1303320754755>>. Acesso em: 22 Janeiro 2015.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - RE n° 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos"**, 2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 29 Abril 2015.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; AWANIS, H. N. Progress, prospect and challenges in glycerol purification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164-1173, 2015.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, v. 26, p. 56-62, Dezembro/Janeiro 2006/2007.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2671-2686, 2012.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BIODIESEL. O maior Portal sobre o Biodiesel do Mundo. **Biodieselbr.com**, 2013. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/biodieselbr-2013-mercado-glicerina-011013.htm>>. Acesso em: 24 Janeiro 2015.

BORGES, L. D. **Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica de Zeólitas Y Desaluminizadas: Investigação das Interações Fluido-Sólido**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 163. 2011.

CAVALCANTE, K. S. B. **Produção de éteres de glicerina com aquecimento por microondas**. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, p. 106. 2011.

CHÁVEZ, J. D. R. **Aproveitamento Biotecnológico do Glicerol Derivado da Produção de Biodiesel para a Obtenção de Biomassa e Ribonucleotídeos**. Universidade de São Paulo. Lorena, p. 125. 2008.

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

FARIA, R. P. V. et al. Glycerol Valorization as Biofuel: Thermodynamic and Kinetic Study of the Acetalization of Glycerol with Acetaldehyde. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 1538-1547, 2013.

FIGUEREDO, G. P. D. **Propriedades físico-químicas de argilas e zeólitas do estado do Maranhão**. Universidade Federal do Maranhão. São Luís, p. 143. 2010.

GONÇALVES, V. L. C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, Rio de Janeiro, n. 133-135, p. 673-677, 2008.

GÜEMEZ, M. B. et al. Acetalization reaction between glycerol and n-butyraldehyde using an acidic ion exchange resin. Kinetic modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 300-307, 2013.

GUPTA, P.; PAUL, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. **Catalysis Today**, v. 236, p. 153-170, 2014.

HENRIQUES, A. B. **Caracterização e Estudo das Propriedades Eletrocinéticas dos Minerais de Ferro: Hematita, Goethita e Magnetita**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 223. 2012.

HONG, X. et al. Reaction kinetics of glycerol acetal formation via transacetalization with 1,1-diethoxyethane. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 374-381, 2013.

HU, Z.-C.; ZHENG, Y.-G.; SHEN, Y.-C. Use of glycerol for producing 1,3-dihydroxyacetone by *Gluconobacter oxydans* in an airlift bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7177-7182, 2011.

KAMONSUANGKASEM, K.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. Hydrogen production from yellow glycerol via catalytic oxidative steam reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 695-703, 2013.

KIAKALAIEH, A. T.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28-59, 2014.

LEITE, T. C. M.; PINTO, B. P.; MOTA, C. J. A. **Acetilação do Cetal de Glicerina/Acetona (Solketal) catalisada por Sólidos Ácidos**. [S.l.]. 2011.

LIMA, J. R. C. **Biodegradação de Resíduo Proveniente da Indústria do Biodiesel poi *Pichia guilliermondii* MPO2**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 72. 2009.

LINS, F. A. **Remoção de níquel e zinco utilizando zeólita natural estabilta através do processo de troca iônica**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 136. 2003.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. **Química Nova**, Campinas, v. 1, n. 22, p. 104-109, 1999.

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

LUQUE, R. et al. Starbon® acids in alkylation and acetylation reactions: Effect of the Brönsted-Lewis acidity. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 1471-1476, 2011.

MORAES, É. D. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003.

MOTA, C. J. A.; 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, n. 3, p. 639-648, 2009.

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de Zeólitas por Desaluminização para Desidratação de Álcoois**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 107. 2013.

NANDA, M. R. et al. Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: Process optimization. **Fuel**, v. 128, p. 113-119, 2014.

OPRESCU, E.-E. et al. Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 110, p. 214-217, 2013.

- PAWAR, R. R.; JADHAV, S. V.; BAJAJ, H. C. Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 61-66, 2014.
- PEREIRA, P. M. et al. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e uréia. **Cerâmica**, v. 59, p. 170-180, 2013.
- PFLÜGL, S. et al. Heading for an economic industrial upgrading of crude glycerol from biodiesel production to 1,3-propanediol by *Lactobacillus diolivorans*. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 499-504, 2014.
- PRATES, V. R. **Avaliação de Glicerina Residual da Produção de Biodiesel como Solvente de Polímero Hidrossolúvel Utilizado na Recuperação de Petróleo**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 132. 2012.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.
- RIBEIRO, C. S. M. **Acetalização de glicerol e fenilacetaldéido assistida por pervaporação em reactor de membrana catalítica**. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, p. 110. 2013.
- RIBEIRO, F. **Estudo das Transformações Químicas da Glicerina Sob Irradiação de Micro-Ondas Visando seu Reaproveitamento como Aditivo ao Biodiesel**. Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá, p. 155. 2009.
- RUIZ, V. R. et al. Gold catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol–water mixtures through formation of cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 271, p. 351-357, 2010.
- SALES, H. B. **SnO₂ Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel**. Universidade Federal do Paraíba. João Pessoa, p. 88. 2009.
- SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 58-62, Fevereiro 2009.
- SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, p. 38-41, 2009.
- SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant Zeolite Catalyst for the Acetalisation of Glycerol. **Green Chem**, v. 11, p. 38-41, 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.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v. I, 2007.

SZULCZYK, K. R.; MCCARL, B. A. Market penetration of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 2426-2433, 2010.

TAN, H. W.; ABDUL, A. A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118-127, 2013.

WILBERT, C. A. **Glicerina Bruta na Alimentação de Vacas Leiteiras**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 161. 2012.