



DANIELLE GARCIA RIBEIRO

**SÍNTESE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO ÓXIDO DE
MAGNÉSIO SUPORTADO EM ALUMINA PARA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE GLICEROL
A CARBONATO DE GLICEROL**

DANIELLE GARCIA RBEIRO

**SÍNTESE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO ÓXIDO DE
MAGNÉSIO SUPORTADO EM ALUMINA PARA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE GLICEROL
A CARBONATO DE GLICEROL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa

São Luís
2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

GARCIA RBEIRO, DANIELLE.

SÍNTESE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO ÓXIDO DE MAGNÉSIO
SUPTADO EM ALUMINA PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE CONVERSÃO
DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICEROL / DANIELLE GARCIA
RBEIRO. - 2018.

66 f.

Orientador(a): Jaiver Efren Jaimes Figueroa.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís- MA, 2018.

1. Carbonato de glicerol. 2. Catalisadores
Heterogêneos. 3. Glicerol. I. Efren Jaimes Figueroa,
Jaiver. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ADEILTON PEREIRA MACIEL
DEQUI/CCET/UFMA

Prof. Dra. CARITAS DE JESUS SILVA MENDONCA
PPGQuim/CCET/UFMA

11 de dezembro de 2018

DADOS CURRICULARES**Danielle Garcia Ribeiro**

NASCIMENTO	26/10/1994 – SÃO LUÍS / MA
FILIAÇÃO	Marconi Pacheco Ribeiro Maria José Alves Garcia Ribeiro
2013/2018	Curso de Graduação Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão
2010/2012	Curso Técnico em Química Instituto Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre acreditaram no poder transformador da educação.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a Deus, pela Vida e por proporcionar-me sua infinita Graça, me guiando, corrigindo e transformando-me durante minha passagem aqui. Obrigada por me encorajar, renovando o sentimento de fé de que tudo daria certo. Sou muito abençoada desde o nascimento, obrigada, Pai!

Aos meus pais, Marconi e Maria José, que sempre me mostraram que o caminho do conhecimento era o melhor. Obrigada, por toda dedicação, carinho, proteção e cuidado para que nunca faltasse nada a mim e minha irmã. Sou eternamente grata a vocês. Em especial, à minha Mãe, obrigada por todos os dias me mostrar que eu não deveria ser dependente de ninguém! Eu amo vocês!

À minha irmã Emanuelle, que embora nem sempre perto, sempre me encorajou me fazendo sentir que tudo daria certo. Ao meu cunhado, Citenes, que juntamente com minha irmã, foi muito compreensível. Sei que vocês sempre torcem pelo meu sucesso, obrigada! Agora a minha onipresença faz sentido.

À grande descoberta da década, Jan Galvão, obrigada por estar comigo sempre, me encorajando e incentivando a ser uma pessoa melhor, a superar desafios, a não deixar eu me perder na minha zona de conforto. Obrigada por todo o tempo, disposição, companheirismo e amor.

Ao Professor Dr. Adeilton Pereira Maciel por ter disponibilizado sua pesquisa ser trabalhada como meu projeto de conclusão de curso. Pela orientação, correções e confiança a mim depositada. E também, por fazer parte da banca examinadora, muito obrigada!

À Professora Dra. Cáritas de Jesus Silva Mendonça, primeiro pela amizade e por todo o apoio prestado e atenção dedicada à realização desta pesquisa. Por aceitar o convite de participar da banca e pelo ensinamento que “devo ser sempre gentil e ter coragem, que tudo sairá bem”. Obrigada, profa.!

Ao Professor Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa, que se tornou meu orientador, pela orientação, conselhos, confiança e disponibilidade que tornaram possível a realização deste trabalho.

Agradeço também, aos demais professores do curso de Engenharia Química e do Departamento de Tecnologia, por todo aprendizado compartilhado.

Às minhas amigas/irmãs Adriana e Daniela, que estiveram presente nos momentos bons e difíceis. Seus apoios foram de suma importância ao longo dessa jornada.

Aos meus amigos do laboratório, Fernanda e Thonny, que foram muito importantes para o desenrolar desta pesquisa, obrigada por todo conhecimento compartilhado e amizade. Aos meus amigos Layrton e Maria Carolina, obrigada pela amizade.

À todos do grupo de pesquisa NCCA, alunos e professores, por todo apoio, incentivo e compreensão. Angela, Neurene, Serginane e Thâmara, meu obrigada especial.

Aos demais amigos que fiz durante esse tempo de graduação, em especial Bruno (obrigada pela amizade e conselhos), Ananda (obrigada pela amizade e companheirismo), Thaís, Vanessa, Roberta, Paulo, Levi, Thiago. Vou sempre lembrar de vocês com muito carinho!

Aos amigos da igreja, agora os meus sumiços fazem um sentido, obrigada pela amizade e orações. Amo vocês.

Aos meus filhos Mel, Kylla, Luppy e Layka por me ajudarem a desestressar quando necessário e pelo carinho ímpar.

Aos laboratórios Central Analítica da pós-graduação em Química e Central de Materiais da UFMA pelas análises realizadas.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

“A sabedoria oferece proteção, como o dinheiro faz,
mas a vantagem do conhecimento é esta: a sabedoria
preserva a vida de quem a possui.”

Provérbios 7:12

RIBEIRO, Danielle Garcia. **Síntese de Catalisador Heterogêneo Óxido de Magnésio Suportado em Alumina para Aplicação na Reação de Conversão de Glicerol a Carbonato de Glicerol**. 2018. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

RESUMO

O glicerol, gerado na produção do biodiesel, tem apresentado crescimento nos últimos anos. Portanto, há necessidade de destinar adequada e economicamente viável ao glicerol. A carbonatação do glicerol via catalise heterogênea é uma alternativa a esse problema, pois gera como produto o carbonato de glicerol que tem valor agregado. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de um catalisador heterogêneo para a conversão de glicerol em carbonato de glicerol. Foi preparado catalisador heterogêneo com suporte de alumina modificada superficialmente com magnésio pelo método dos precursores poliméricos. O catalisador foi caracterizado por Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em que foram identificadas ligações Mg–O provenientes da interação com o magnésio. Na região compreendida entre $860 - 670 \text{ cm}^{-1}$, tem-se vibrações atribuídas às ligações entre o metal e o oxigênio Al–O, material base do suporte catalítico. A Difração de Raios X (DRX) mostrou que no catalisador foi encontrada uma nova fase, cúbica, caracterizando a impregnação do óxido de magnésio. Foram encontradas também, as fases características da alumina: romboédrica e monoclinica. Com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível observar a formação de aglomerados com aspecto esponjoso e visivelmente poroso na superfície do catalisador. Os ensaios catalíticos foram conduzidos em um reator Parr nos tempos de 30 a 120 minutos onde o catalisador apresentou atividade para conversão de 66% do glicerol a carbonato de glicerol, confirmados por cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas.

Palavras-chave: Glicerol. Catalisadores Heterogêneos. Carbonato de glicerol.

RIBEIRO, D. G. Synthesis of Heterogeneous Catalyst Supported Magnesium Oxide in Alumina for Application in the Conversion Reaction of Glycerol to Glycerol Carbonate.

2018. 66 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

ABSTRACT

Glycerol, a major biodiesel byproduct, has shown growth in recent years. Therefore, there is a need to allocate adequate and economically viable glycerol. Carbonation of glycerol via heterogeneous catalysis is an alternative to this problem, since it generates glycerol carbonate which has an added value. The objective of this work was to obtain a heterogeneous catalyst for the conversion of glycerol to glycerol carbonate. Heterogeneous catalyst was prepared with magnesium surface modified alumina support by the polymeric precursor method. The catalyst was characterized by spectroscopy in the Fourier Transform Infrared (FTIR) region, in which Mg-O bonds from the interaction with magnesium were identified. In the region of 860-670 cm^{-1} , there are vibrations attributed to the bonds between the metal and the oxygen Al-O, the base material of the catalytic support. The X-ray diffraction (XRD) showed that a new cubic phase was found in the catalyst, characterizing the impregnation of magnesium oxide. The characteristic phases of the alumina were also found: rhombohedral and monoclinic. With Scanning Electron Microscopy (SEM) it was possible to observe the formation of agglomerates with spongy and visibly porous appearance on the surface of the catalyst. The catalytic tests were conducted in a Parr reactor at times of 30 to 120 minutes where the catalyst showed activity to convert 66% of the glycerol to glycerol carbonate, confirmed by gas chromatography coupled to the mass spectrometer.

Keywords: Glycerol. Heterogeneous Catalysts. Glycerol carbonate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– (A) Fórmula estrutural do glicerol (B) Esquema 3D do glicerol.	4
Figura 2 – Mercados consumidores de glicerol e seus derivados.....	56
Figura 3 - Compilação das principais rotas de derivação do glicerol.....	7
Figura 4 – Reação de glicerol com carbonato dialquil.	8
Figura 5 – Ilustração das etapas da Catálise Heterogênea. Onde as circunferências verde e amarela são reagentes e as vermelha e roxa são produtos.	11+10
Figura 6 – Reações químicas envolvidas no método Pechini.....	12
Figura 7 – Esquema de obtenção de catalisadores por encapsulamento.	13+2
Figura 8 – Fluxograma de obtenção do precursor polimérico de Magnésio.	17
Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção do catalisador Alumina/Magnésio.	18
Figura 10 – Reator autoclave usado nos ensaios reacionais.	20
Figura 11 - Difratograma de raios X da Alumina.....	24
Figura 12 - Difratograma de raios X do catalisador.	24
Figura 13 - Difratograma de raios X do catalisador.	25
Figura 14 - Espectro na região do Infravermelho do Catalisador de magnésio e Alumina.....	26
Figura 15 - Micrografia de MEV da Alumina (A) ampliação de 750x e régua de 10 micro, (B) ampliação de 2000x e régua de 10 micro, (C) ampliação de 5000x e régua de 2 micro e (D) ampliação de 10000x e régua de 2 micro.	27
Figura 16 - Micrografia de MEV da Alumina e EDS da Alumina.....	28
Figura 17 - Micrografia de MEV e mapa de distribuição por elemento da Alumina.....	28
Figura 18 - Micrografia do catalisador de Alumina modificado com magnésio.....	29
Figura 19 - Micrografia do catalisador de Alumina modificado com magnésio.....	30
Figura 20 - Micrografia do catalisador de Alumina modificado com magnésio.....	30
Figura 21 - Micrografias da alumina pura e do catalisador.	31
Figura 22 - Reação de obtenção do carbonato de glicerol com dimetilcarbonato.....	32
Figura 23 - Cromatograma dos padrões e ensaio no tempo de 3 horas.	33
Figura 24 - Tempo de reação versus a intensidade de área do Carbonato de Glicerol e Glicerol.	35
Figura 25 - Tempo de reação versus a intensidade de área dos produtos Glicidol e produto X.	35
Figura 26 - Cromatograma do ensaio 1	36
Figura 27 - Cromatograma do ensaio 2.	37

Figura 28 - Cromatograma do ensaio 3.	38
Figura 29 - Cromatograma do ensaio 4.	39
Figura 30 - Conversão de glicerol versus tempo de reação.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Propriedade físicas e químicas do glicerol.	5
Tabela 2 - Materiais reagentes utilizados na pesquisa separados pela etapa do processo.	15
Tabela 3 – Equipamentos e Materiais utilizados.	16
Tabela 4 – Tempos reacionais.	20
Tabela 5 - Representação das concentrações dos ensaios realizados no CG-MS em termos de porcentagem de área.	34
Tabela 6 – Porcentagens das áreas dos produtos reacionais do ensaio 1.	37
Tabela 7 - Porcentagens das áreas dos produtos reacionais do ensaio 2.	37 38
Tabela 8 - Porcentagens das áreas dos produtos reacionais do ensaio 3.	38
Tabela 9 - Porcentagens das áreas dos produtos reacionais do ensaio 4.	39
Tabela 10 - Quantidades de glicerol em mol no reator.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Energia Dispersiva de Raio X

DRX – Difração de Raio X

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

CG – Cromatografia Gasosa

DMC – Dimetilcarbonato

R01 – Ensaio de Reação com tempo de 30 minutos

R02 – Ensaio de Reação com tempo de 60 minutos

R03 – Ensaio de Reação com tempo de 90 minutos

R04 – Ensaio de Reação com tempo de 120 minutos

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	III
DADOS CURRICULARES	IV
DEDICATÓRIA	V
AGRADECIMENTOS	VI
EPÍGRAFE	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
SUMÁRIO	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Glicerol	4
3.2 Carbonatação do Glicerol	7
3.4 Catálise	9
3.4.1 PREPARO DE CATALISADORES SÓLIDOS	11
3.4.2 ALUMINA COMO SUPORTE DE CATALISADORES	13
3.4.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO COMO DOPANTE DE CATALISADORES.....	14
4 MATERIAL E MÉTODOS	15
4.1 Reagentes.....	15
4.2 Local da Pesquisa	16
4.3 Equipamentos e Materiais	16
4.4 Metodologia Experimental	17
4.4.1 SÍNTESE DO CATALISADOR.....	17
4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	18
4.4.3 CARBONATAÇÃO DO GLICEROL.....	20
4.5 Análise Estatística	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Caracterização do Catalisador	23
5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CATALISADOR - DRX	23

5.1.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR	25
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura do Catalisador – MEV e Energia Dispersiva de Raios X - EDS	27
5.2 Reação de Carbonatação do Glicerol.....	32
5.2.1 QUANTIFICAÇÃO DO PRODUTO REACIONAL	40
6 CONCLUSÃO.....	42
REFERÊNCIAS	43
APÊNDICE A –	48
APÊNDICE B –.....	49
APÊNDICE C –	50

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a preocupação com o meio ambiente tem despertado a atenção de inúmeros grupos de pesquisadores e cientistas em todo o mundo, com cerne no desenvolvimento de melhores materiais e processos para a construção de uma sociedade mais sustentável. Nesse contexto, houve uma crescente demanda por combustíveis derivados de biomassa como fonte alternativa e limpa de energia do petróleo bruto (SRIKANTH et al., 2016). O biodiesel é uma fonte alternativa de energia com benefícios ambientais, uma vez, que é produzido a partir de recursos renováveis como óleos vegetais (de soja, mamona, babaçu) ou gordura animal (SERRANO-RUIZ; LUQUE; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2011).

Diante do esgotamento iminente de recursos fósseis, a demanda por biodiesel aumentou consideravelmente. Um exemplo disso é a produção de biodiesel no Brasil, que alcançou maior patamar nos últimos dez anos, segundo o Ministério de Minas e Energia do Governo Federal. De acordo com a ANP (Agência Nacional de Petróleo), os dados estatísticos de produção de biodiesel B100 no ano de 2017 foram de 4.291.294 m³, um aumento de 12,89% em comparação ao ano anterior, o que gerou uma quantidade de 374.528 m³ de glicerina bruta, aumento de 9,54% sobre o ano de 2016 (ANP, 2018).

Segundo Srikanth (2016) a taxa em peso de produção mundial de glicerol como co-produto na obtenção de biodiesel é cerca de 10%, tornando-se uma tarefa desafiadora à destinação do mesmo. Há relatos de empresas de produção de biodiesel que incineram a glicerina pois a veem como um resíduo acumulado (PAN et al., 2012). Portanto, surge a necessidade do reuso ou transformação, a forma mais limpa possível, desse material excedente. Devido à exigência de desenvolvimento sustentável, a conversão de glicerol em produtos químicos de alto valor agregado torna-se extremamente necessária (LI; LIU; HE, 2018).

Na última década, com o surgimento da crise alimentar (devido à superpopulação mundial) a utilização de biomassa para a produção em grande escala de combustíveis e produtos químicos ficou em debate, pois o consumo de matérias-primas comestíveis de biomassa (*por exemplo*, açúcares, amidos e óleos vegetais) levou à competição com alimentos pelo uso da terra (SERRANO-RUIZ; LUQUE; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2011). Tais questionamentos encorajam pesquisadores a desenvolver tecnologias para processar biomassa não comestível, no caso do glicerol, biomassa excedente, permitindo assim a produção sustentável de combustíveis ou materiais aditivos ao mesmo, sem afetar o fornecimento de alimentos.

Dessa forma, a conversão catalítica do glicerol derivado de biodiesel em produtos de valores agregados é tema de grande interesse e recebeu muita atenção nos últimos anos (PAN

et al., 2012; SABOURIN-PROVOST; HALLENBECK, 2009), tornando-se inclusive um ramo de estudo da química que é a gliceroquímica, ou seja, estudo das mais diversas possibilidades de transformação do glicerol.

Além de ser um ponto crucial para a viabilização da produção de biodiesel, como afirma Srikanth (2016), o uso eficaz do glicerol tornou-se uma problemática para promover a comercialização do biodiesel.

As pesquisas realizadas vão desde a transformação de glicerol em produtos tais como 1,3-propanodiol (para aplicação industrial), epícloridrina (usado na síntese de polímeros), acroleína (aplicação industrial), aditivo de combustível, éteres e acetais de glicerol até carbonato de glicerol e glicidol (PAGLIARO, 2010; TENG et al., 2014). A transformação do glicerol tem várias vias: oxidação seletiva, desidratação, acetilação, transesterificação, reforma a vapor, que é um processo de síntese química para a produção de gás de síntese, hidrogênio, monóxido de carbono a partir de combustíveis de hidrocarbonetos, como o gás natural; hidrogenólise e eterificação (SERRANO-RUIZ, LUQUE, SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2011; LI, LIU, HE, 2018).

Dentre as alternativas para a transformação do glicerol, a carbonatação do glicerol é um processamento viável, haja vista que o produto de interesse, carbonato de glicerol, tem um valor mais agregado no mercado em comparação ao glicerol. A pesquisa de Wang (2017) relata inúmeras aplicações para o carbonato de glicerol, tais como utilização em tintas, membranas de separação de gases e solventes, uso em produtos de higiene pessoal devido à sua boa biodegradabilidade, baixa inflamabilidade, baixa viscosidade, baixa toxicidade, entre outros.

Para a síntese de carbonato de glicerol utiliza-se vários reagentes de partida, dentre estes o dimetilcarbonato (DMC) na presença de catalizadores sólidos. Segundo Li e colaboradores (2018) essa conversão, pode ser catalisada por catalizadores ácidos e básicos, proporcionando uma via ideal para a síntese desse produto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Síntetizar catalisador heterogêneo a partir da modificação da superfície de alumina com óxido de magnésio, MgO, com morfologia controlada, obtida pela aplicação de revestimento superficial. Utilizá-lo na reação de conversão de glicerol em carbonato de glicerol. Realizar um estudo de melhores conversões variando o tempo de reação.

2.2 Objetivos Específicos

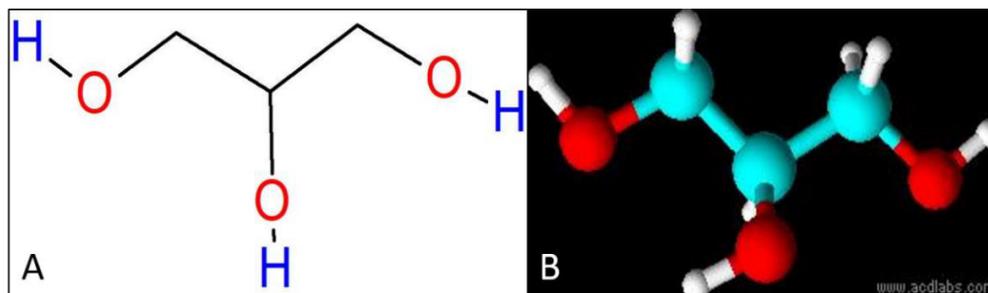
- I. Obter catalisador heterogêneo a partir da modificação da superfície da Alumina com Óxido de Magnésio;
- II. Caracterizar o catalisador obtido a partir das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDX);
- III. Síntetizar carbonato de glicerol realizando um estudo de variação nos tempos reacionais;
- IV. Caracterizar o produto reacional final a partir da técnica de Cromatografia Gasosa acoplado ao Espectrômetro de Massas (CGMS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Glicerol

A substância comumente chamada de glicerol é um tri álcool de nome IUPAC propan-1,2,3-triol, cuja estrutura química é apresentada na Figura 1A, sua fórmula molecular é $C_3H_8O_3$ e estrutura 3D mostrada na Figura 1B. A presença de três grupos hidroxila na estrutura molecular confere à substância um caráter polar, ou seja, sua solubilidade em água, assim como em álcoois de pequena cadeia carbônica, é grande. Enquanto que a solubilidade em éteres, acetato de etila e outros solventes orgânicos é pequena ou insolúvel. É uma molécula altamente flexível formando ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Figura 1– (A) Fórmula estrutural do glicerol (B) Esquema 3D do glicerol.



Fonte: Autora.

Crédito: ChemSketch

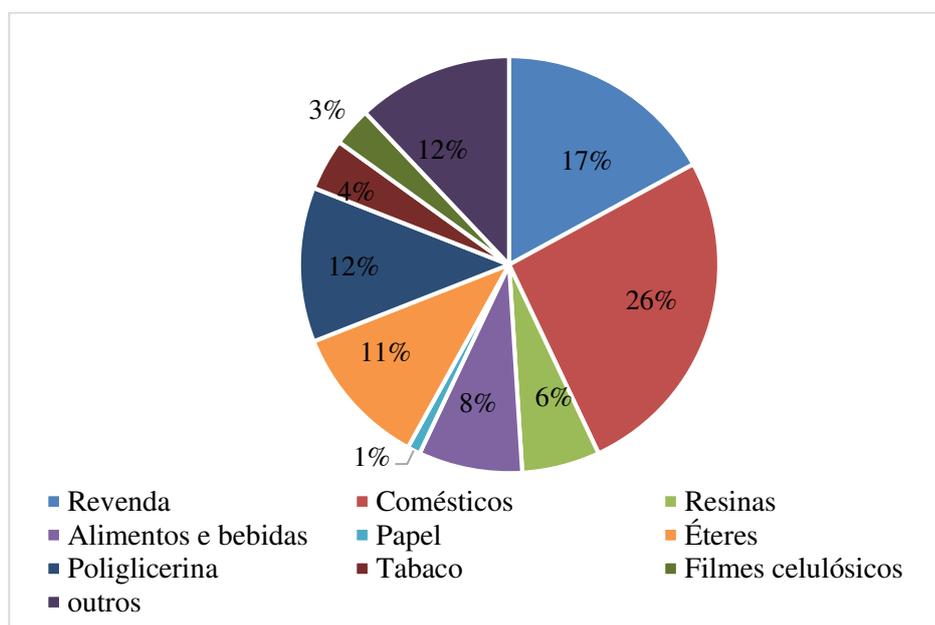
O glicerol, em condições ambientais, é líquido e incolor, com gosto adocicado, sem cheiro, densidade maior que a da água e viscosidade considerável, derivado de fontes naturais ou petroquímica. O termo glicerol vem da palavra grega *glykys* que significa doce (BEATRIZ; ARAUJO; LIMA, 2011) e é somente aplicado à substância pura, enquanto que outros produtos comerciais que o contenham em diversos graus de pureza, são denominados de glicerina. Algumas de suas características físicas e químicas são apresentadas na Tabela 1.

Como o glicerol possui características físico-químicas favoráveis, tais como baixa toxicidade, solubilidade em água, ausência de cor e odor; baixa volatilidade, a sua aplicação industrial é ampla e diversa. As indústrias farmacêuticas, cosméticas, de tabaco e alimentícias utilizam o glicerol e derivados na forma de ésteres, poliglicerina e resinas como matéria-prima (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). A Figura 2 apresenta uma distribuição percentual das aplicações mais usuais da glicerina.

Tabela 1– Propriedade físicas e químicas do glicerol.

Nome da Propriedade	Valor
Peso Molecular	92,09 g.mol ⁻¹
Densidade (glicerol 100%) a 25 °C	1,262 g.mL ⁻¹
Viscosidade a 20 °C	939 cps
Ponto de Ebulição a 1 atm	290 °C
Ponto de Fusão a 1 atm	18 °C
Ponto de Inflamação	177 °C
Calor específico a 25 °C	2,435 J.g ⁻¹
Condutividade térmica	0,28 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Solubilidade em Água a 25 °C	1000 mg. mL ⁻¹
Pressão de Vapor a 150 °C	573 Pa

Fonte: Adaptado de Ferreira, 2017.

Figura 2 – Mercados consumidores de glicerol e seus derivados.

Fonte: Adaptado de Umpierre e Machado (2012).

Devido às suas características físico-químicas, o glicerol tornou-se alvo de inúmeros pesquisadores, pois é uma matéria-prima atrativa e versátil. Não é uma substância tóxica, pode ser comestível e biodegradável, podendo ser usado como um bloco de construção para produtos químicos de valor agregado (ZHOU et. al., 2008 e KATRYNIOK, et. al., 2011). Dessa forma, o estudo da aplicação e síntese de derivados do glicerol continua sendo um desafio fundamental

para o desenvolvimento de numerosos produtos (PAINTER; PEARSON; WAYMOUTH, 2010 e KATRYNIOK et. al, 2011).

Segundo Hammond (2011), a utilização de glicerol como um produto químico de plataforma representa uma oportunidade para obter produtos de valor agregado a partir de uma matéria-prima altamente funcionalizada e barata, e muitas pesquisas foram recentemente dedicadas a encontrar novas rotas químicas para a transformação de glicerol em produtos de valor agregado.

Com foco nos desenvolvimentos recentes na conversão de glicerol em produtos químicos de valor agregado, o potencial do glicerol é enorme na indústria farmacêutica, de biocombustíveis, automotivas, de detergentes e de construção (PAGLIARO et al, 2007).

O glicerol é um componente básico na formulação de diversos fármacos e cosméticos, possuindo ação umectante e hidratante, propriedades importantes para esse ramo da ciência. De acordo com Mota e Pestana (2011), a glicerina é uma matéria-prima que pode ser empregada em diversos setores das indústrias de cosméticos, saboaria, farmacêutico, alimentício, entre outros.

Pagliari e colaboradores (2007) e Singhabhandhu e Tezuka (2010) em suas pesquisas afirmaram que o glicerol com alta pureza pode ser usado na indústria médica e farmacêutica, especificamente na formulação de xaropes para tosse, elixires, expectorantes, pomadas, cremes, antibióticos e anti-sépticos, plastificantes para cápsulas de medicamentos. É utilizado também no preparo de produtos cosméticos devido ser uma substância umectante.

Singhabhandhu e Tezuka (2010) apresentam em suas pesquisas que o glicerol pode ser usado em produtos de tabaco ajudando a manter a umidade, prevenindo o ressecamento do produto e na produção de resinas, que é um importante componente nos revestimentos de superfície e tintas de impressão. No desenvolvimento de novos materiais, pode ser usado como monômero para produzir polímeros, auxiliando na síntese de materiais surfactantes e lubrificantes biodegradáveis; metacrilatos de poliglicerol e poliglicerol.

Na produção de papel, o glicerol é usado como plastificante e lubrificante; e é usado para fabricação de tintas e resinas, lubrificar, dimensionar e amaciar fios e tecidos. Outra versatilidade da glicerina é na fabricação de explosivos, uma vez que a nitroglicerina, substância explosiva, pode ser obtida a partir da nitração da glicerina (PAGLIARO et. al., 2007).

As propriedades químicas e físicas do glicerol o fazem um produto interessante para diversas conversões. Nesse sentido, ele torna-se uma matéria-prima base para inúmeros outros processos, é o que Pagliaro e colaboradores (2007) chamam de bloco de construção para

diferentes produtos de interesse como produtos industriais ou produtos energéticos. A Figura 3 apresenta alguns dos produtos originários do glicerol, incluindo éteres, acetais, ésteres, propanodióis (usados como solventes e poliésteres), resinas epóxis, inúmeros produtos da oxidação do glicerol como o ácido hidroxicarboxílico, acroleína e carbonato de glicerol (BEHR et. al., 2008).

Figura 3 - Representação das principais rotas de derivação do glicerol.



Fonte: Autora.

A glicerina bruta também é utilizada como aditivo na alimentação animal, devido ao seu valor energético. A hidrogenólise do glicerol produz propeno que dá origem a diversos novos produtos como é o caso do polipropileno, que é utilizado na fabricação de plástico (PEITER et al., 2016).

Diante de inúmeras possibilidades, a carbonatação do glicerol se torna interessante pelo processo de produção e pelas vantagens em se obter o produto carbonato de glicerol.

3.2 Carbonatação do Glicerol

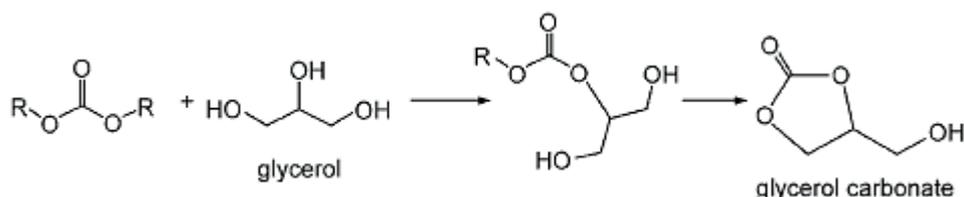
Existem inúmeras rotas para a produção de carbonato de glicerol. Pode-se reagir o glicerol com dióxido de carbono, disponível na atmosfera, aproveitando assim, a glicerina proveniente da produção de biocombustíveis. Assim como, reagir em monóxido de carbono e oxigênio a alta pressão na presença de um catalisador (ZHOU et. al., 2008).

Segundo Beatriz e colaboradores (2011) os métodos de obtenção do carbonato de glicerol a partir do gás carbônico, a pesar do cunho socioambiental de reaproveitamento de CO₂

da atmosfera, necessita de condições elevadas de pressão e temperatura para elevar o rendimento da reação.

Em seu trabalho, Pagliaro e colaboradores (2007) afirmam que a carbonatação pode ocorrer diretamente e com alto rendimento a partir de glicerol renovável e carbonato de dimetil em uma reação com catalisadores eficientes, a Figura 4 mostra essa reação.

Figura 4 – Reação de glicerol com carbonato dialquíil.



Fonte: Pagliaro (2007).

A conversão do glicerol a carbonato de glicerol é uma rota alternativa viável de transformação. O carbonato de glicerol ou 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona é um material relativamente novo na indústria química, com um grande potencial como novo componente de membranas de separação de gases, um solvente para vários tipos de materiais e biolubrificantes devido à sua adesão a superfícies metálicas e resistência à oxidação, hidrólise e pressão (ZHOU et. al., 2008).

Pagliaro e colaboradores (2007) apresentam o carbonato de glicerol como um meio viável economicamente para síntese de novos materiais poliméricos, como o glicidol, um componente de alto valor na produção de vários polímeros. Materiais carbonáceos de glicerol podem ser empregados como intermediários químicos, solventes não voláteis para detergentes, adesivos, corantes, produtos farmacêuticos, cosméticos e biolubrificantes, na composição de membranas para separação de gases e na produção de polímeros funcionalizados (ALMEIDA, 2016).

Esteban e Vorholt (2018) mostraram em suas pesquisas novas aplicações para o carbonato de glicerol, utilizando-o como um solvente verde para reações químicas, separação de CO₂ ou em baterias, como fortalecedor de material de construção, como parte da formulação de cosméticos e alimentos ou como bloco de construção para polímeros e surfactantes. A síntese de CG possui diferentes rotas químicas. Os esforços iniciais concentraram-se na adição direta de CO (LU; WANG; HU, 2013) ou CO₂ com Glicerol, embora esses dois exigissem longos tempos de reação e altas pressões para atingir rendimentos quantitativos.

Outra opção é a glicerólise da uréia, que requer condições de vácuo para remover o amônio subproduto e deslocar as reações para os produtos. Além disso, uma nova rota para o

rendimento de Carbonato de Glicerol tem sido a transesterificação de óleos com carbonato de dimetila (DMC) para obter biodiesel simultaneamente, evitando a geração de Glicerol (ESTEBAN; VORHOLT, 2018).

Dessa forma, carbonato de glicerol é um item de bastante interesse nos últimos anos por parte dos pesquisadores, devido ao seu alto valor agregado (LI, 2011; ROSSA, 2017). Portanto, se torna interessante a sua produção.

A produção de carbonato de glicerol é obtida através da transesterificação do glicerol e é intimamente afetada pela temperatura de reação. A equação da taxa de Arrhenius explica a interdependência entre a temperatura de reação e a taxa de reações químicas. Segundo Okoye e colaboradores (2016) é necessária energia suficiente para superar a barreira imposta pela viscosidade dos reagentes, principalmente o glicerol (altamente viscoso). O que é incrementado pela temperatura.

Estudos recentes de Li e colaboradores (2011) mostraram que o aumento da temperatura pode aumentar a constante de equilíbrio químico para a reação de glicerol com carbonato de dimetilcarbonato, favorecendo o produto carbonato de glicerol. Portanto, sugerindo uma temperatura de reação por volta de 100 °C.

3.4 Catálise

Para a viabilidade da reação de carbonatação do glicerol é necessário a utilização de um componente que facilite esse processo, o catalisador. Pois o uso desse terceiro componente, que no final do processo não é consumido, favorece as interações entre os reagentes proporcionando mecanismos de reação e acelerando o processo.

Para processos químicos serem viáveis é necessário levar em consideração diversos fatores, não apenas a disponibilidade de matéria-prima, viabilidade energética, mas também variáveis no que tange ao volume de efluentes e resíduos tóxicos gerados por processos não específicos e não seletivos, os quais geram enormes quantidades de subprodutos indesejáveis, que são descartados.

Prado (2003) apresenta em seu trabalho que o melhoramento na eficiência dos processos químicos, em geral, pode ser feito por diversos caminhos, tais como o uso de reagentes alternativos e a aplicação de catalisadores.

A catálise estuda o incremento das velocidades de reações possibilitado pela adição de catalisadores, os quais não são reagentes, portanto, não são consumidos ao final. Segundo

Fogler (2009) variáveis como temperatura, pressão, composição, tempo de contato e utilização de catalisadores permitem o controle da velocidade de uma reação química, assim como a direção da mesma.

Os catalisadores são comumente classificados quanto ao estado da matéria em relação aos reagentes em catalisadores homogêneos e heterogêneos. Catalisadores heterogêneos possuem algumas vantagens em relação aos homogêneos, além de boa atividade catalítica e reutilização, o que é um benefício ambiental e econômico, eles proporcionam uma mistura reacional livre de contaminantes e, portanto, fácil de separação do produto final desejado.

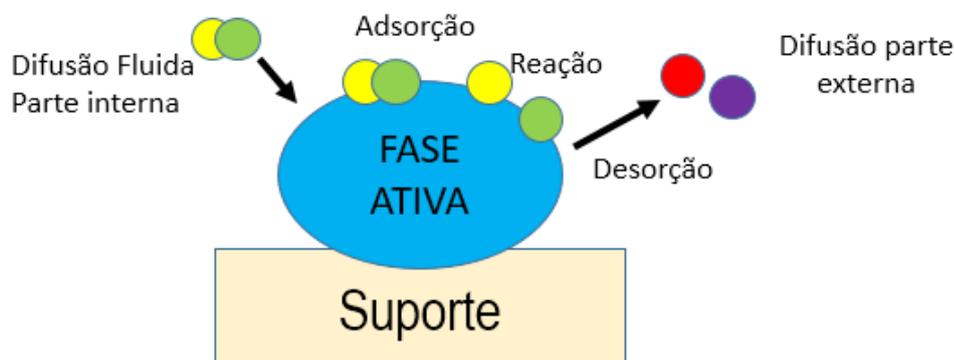
Figueiredo e Ribeiro (1989) apresentam que existem dois tipos de catalisadores heterogêneos, os catalisadores mássicos, onde ele é formado por substâncias ativas em toda a sua estrutura e catalisadores suportados, onde a substância ativa é dispersa apenas na superfície do suporte.

De acordo com Tavares (2010) na catálise heterogênea geralmente os catalisadores estão na fase sólida enquanto que os reagentes de partidas são líquidos ou gases. Para que ocorra a reação, os reagentes terão que se difundir até a superfície dos catalisadores suportados para que possam ser absorvidos por eles. Esse processo de difusão limita a velocidade de uma reação química.

Conceitos como natureza do fenômeno de transporte difusivo, química da superfície e dispersão da fase ativa no suporte catalítico são variáveis que norteiam a catálise heterogênea e conseqüentemente a velocidade dessas reações. Smith (1999) esclarece que a difusão e a velocidade de reação na superfície dependem exclusivamente da constante de velocidade e da concentração dos reagentes.

A reação catalítica se processa da seguinte maneira: os reagentes sofrem difusão da fase fluida em que se encontram para a superfície externa da partícula do catalisador, em seguida há a difusão dos reagentes a partir da entrada do poro para a vizinhança da superfície catalítica interna. Depois há a adsorção dos reagentes na superfície catalítica e posterior reação nos sítios ativos do catalisador. Em seguida, há a desorção dos produtos da superfície e difusão dos mesmos do interior dos poros para a entrada da superfície externa. Por fim, há a transferência de massa da superfície do catalisador para a fase fluida (FOGLER, 2009). A Figura 5 mostra esse processo.

Figura 5 – Ilustração das etapas da Catálise Heterogênea. Onde as circunferências verde e amarela são reagentes e as vermelha e roxa são produtos.



Fonte: Adaptado de Cruz (2016).

Almeida (2016) em sua pesquisa apresenta o uso de sólidos básicos como os catalisadores mais promissores para a transesterificação entre o glicerol e os carbonatos de alquila, destacando-se os óxidos de metais alcalino-terrosos e os óxidos mistos.

O desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes é crucial se o objetivo é obter reações de transesterificação do glicerol com dimetilcarbonato com elevadas conversões. Segundo Wan e colaboradores (2018), vários sistemas catalíticos foram desenvolvidos nos últimos anos. Catalisadores homogêneos, tais como NaOH, KOH, K_2CO_3 , ácido p-toluenossulfônico e H_2SO_4 e demonstraram ser altamente ativos para transesterificação. Embora os sistemas homogêneos usualmente exibam alta atividade catalítica, eles sofrem com problemas práticos em termos de separação e reutilização de catalisadores. Além disso, após a reação, a separação por destilação de carbonato de glicerol e glicerol na presença de catalisadores homogêneos frequentemente resulta em grave decomposição do produto desejado.

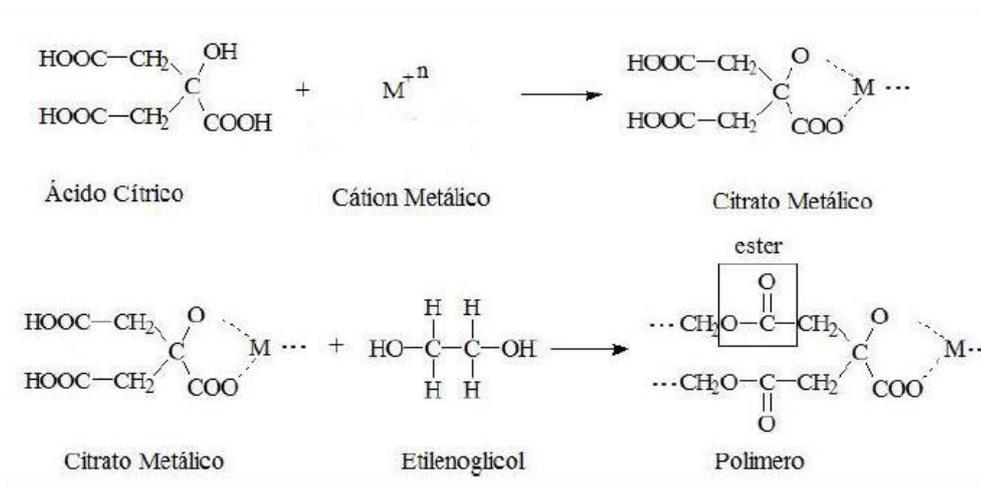
3.4.1 PREPARO DE CATALISADORES SÓLIDOS

O método preparação de um catalisador sólido e as propriedades do material usado influenciam de forma direta na atividade catalítica desejada. Diante de inúmeros métodos de preparação de catalisadores sólidos, o método dos precursores poliméricos de acordo com método Pechini (1987) apresenta maior controle estequiométrico, elevada estabilidade do produto e fases mais puras (MACIEL et al., 2003).

Cruz (2016) resumiu o método Pechini da seguinte maneira: formação de polímeros solúveis em meio aquoso contendo cátions metálicos. No processo de obtenção ocorre primeiro a reação do cátion metálico com ácido cítrico para formar um quelato metálico. Em seguida, este quelato reage com um poliálcool (etilenoglicol) para a formação de um poliéster, caracterizando o precursor polimérico (MACIEL et al., 2003 e TAVARES, 2010. Essas reações podem ser observadas nas Figura 6.

De acordo com Tavares (2010), usar o método de obtenção de catalisadores sólidos através de precursores é vantajoso, pois sua distribuição é a nível atômico obtendo uma melhor homogeneização dos cátions na estrutura polimérica.

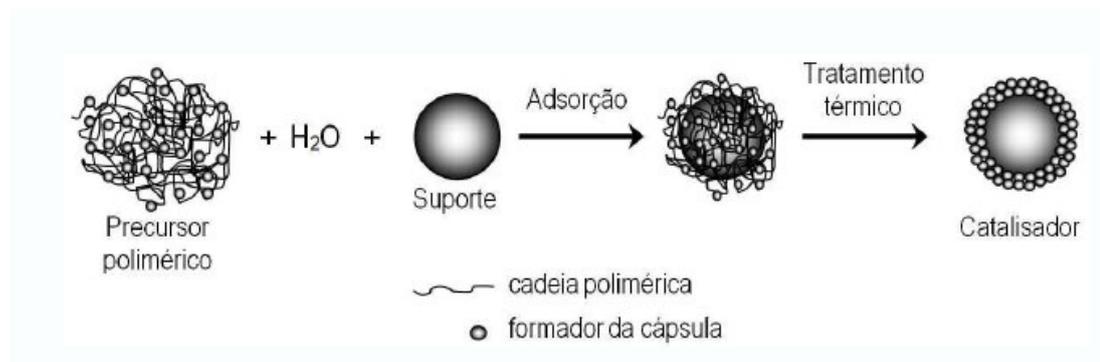
Figura 6 – Reações químicas envolvidas no método Pechini.



Fonte: Tavares (2010).

Maciel e colaboradores (2003) desenvolveram um método simples que é a junção do método de precursores e o método de desenvolvimento de catalisadores por encapsulamento, mostrado na Figura 7. O método possui vantagens em produzir um material homogêneo por camadas simples, com formação de finas camadas de material precursor na superfície para ocorrer o encapsulamento.

Figura 7 – Esquema de obtenção de catalisadores por encapsulamento.



Fonte: Maciel (2003).

3.4.2 ALUMINA COMO SUPORTE DE CATALISADORES

A alumina atua comercialmente como suporte dos catalisadores nos diversos processos industriais, possui como fonte principal o minério bauxita. As principais reservas deste minério encontram-se na Austrália, Brasil, Guiné e Jamaica. A bauxita é um material heterogêneo constituído por diversos minerais contendo alumínio hidratado (gibbsite, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; boemita, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ e diaspório, $\alpha\text{-AlO(OH)}$), além de óxidos de ferro (goetita, hematita) e compostos de silício (argila caulínica) (MARTINS, 2010).

A alumina e suas fases são classicamente utilizadas como catalisadores ou suporte para outros metais em diversas reações químicas catalíticas (RODRIGUES; ZHACARIAS, 1993). Apresentam-se de diferentes graus de hidratação e conseqüentemente, diferentes propriedades morfológicas e texturais.

Na literatura pode-se encontrar uma grande variedade de metodologias para obtenção de recobrimento em alumina. A alumina é um material cerâmico que se apresenta em diversas formas alotrópicas sendo a mais estável a forma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, corundum. Este material é usado em diversas aplicações industriais por apresentar alta dureza e estabilidade química (Maciel et al., 2005).

As transformações entre as fases da alumina dependem fortemente dos precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização. Segundo Tavares (2010) a alumina existe em mais de quinze fases cristalográficas distintas, podendo passar por inúmeras transições até atingir a estrutura mais estável, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.4.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO COMO DOPANTE DE CATALISADORES

O óxido de magnésio é um material químico e fisicamente estável à altas temperaturas, ou seja, possui propriedades refratárias. Possui inúmeras aplicações, tais como constituinte de fornos para a produção de ferro e aço, absorvente de umidade utilizado por bibliotecas e como suporte e promotores de catalisadores. Tendo cor branca e estrutura cristalina, o óxido de magnésio é obtido principalmente a partir da degradação térmica de hidróxido de magnésio ou carbonato de magnésio. O óxido de magnésio é altamente hidrocópico, logo, pode ser facilmente transformado a hidróxido de magnésio (forma mais estável a temperatura ambiente). A forma natural do óxido de magnésio é a cúbica, conhecida como periclase, nome do mineral encontrado em rochas metamórficas e que contém o composto de magnésio (WEBELEMENTS, 2018).

Estudos de Lisboa (2005) apresentam a capacidade do suporte de alumina, enriquecido com óxido de magnésio, em aumentar a dispersão da fase ativa, em virtude de uma maior interação. Dessa forma, a utilização de óxido de magnésio como fase ativa do suporte é interessante para reações orgânicas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nesse trabalho estão descritos na Tabela 2, agrupados pela etapa do processo.

Tabela 2 - Materiais reagentes utilizados na pesquisa separados pela etapa do processo.

Reagente	Fabricante/Pureza
Preparo do Precursor Polimérico de Magnésio	
Nitrato de magnésio hexahidratado	VETEC, $\geq 99\%$
Ácido cítrico	ISO FAR, $\geq 99\%$
Etilenoglicol	ISO FAR, $\geq 99,5\%$
Preparo do Catalisador	
Óxido de Alumínio (Alumina)	Disponibilizada pela ALUMAR
Precursor Polimérico de Magnésio	Preparada durante a pesquisa
Reação de Carbonatação	
Glicerol	VETEC, $\geq 99,5\%$
Dimetilcarbonato (DMC)	Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$
4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (padrão de Carbonato de glicerol)	ALDRICH, $\geq 99\%$
Catalisador	Preparado durante a pesquisa
Padrão de glicidol	Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$
Metanol	MERCK, $99,5\%$

Fonte: Autora.

As características granulométricas são importantes na catálise heterogênea. Portanto, os tamanhos das partículas da alumina, cedida pela empresa Alumar (Consórcio de Alumínio no Maranhão), foram determinadas na etapa de obtenção do catalisador.

4.2 Local da Pesquisa

Os procedimentos de obtenção da resina, do catalisador e das reações de carbonatação do glicerol foram realizados no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) do campus Cidade Universitária da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). As análises de Infravermelho do catalisador foram realizadas na Central Analítica de pós-graduação em Química da UFMA. As análises de Difração de Raios-x e Microscopia do catalisador foram feitas no laboratório CEMAT na UFMA. A qualificação e quantificação dos produtos reacionais foram feitas no NCCA.

4.3 Equipamentos e Materiais

Os equipamentos e materiais utilizados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Equipamentos e Materiais utilizados.

Equipamento	Fabricante/Modelo
Termômetro	INCOTERM, 156370/11, faixa: 0-300 °C
Chapa de aquecimento com agitação magnética	QUIMIS, Q216-22
Balança analítica	SHIMADZU, modelo AUW 220D
Cromatógrafo gasoso com detector por ionização em chamas (CG-DIC)	SHIMADZU, modelo GC 2010
Peneira	A BROZINOX, 140 mesh,
Dispensor ultrassônico	ULTRA TURRAX IKA® T 25 Digital
Forno mufla	FORNITEC, modelo 1200
Difratômetro de raios X	PANanalytical modelo X'Pert Pro
Infravermelho com Transformada de Fourier	SHIMADZU, modelo IRPrestige21
Microscópio Eletrônico de Varredura	PHENON WORD, modelo Phenon ProX®
Reator autoclave	PARR®, modelo 4848
Cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massas (CG-EM)	SHIMADZU, modelo CG-2010 plus
Rotaevaporador	IKA HB 10 control

Fonte: Autora.

4.4 Metodologia Experimental

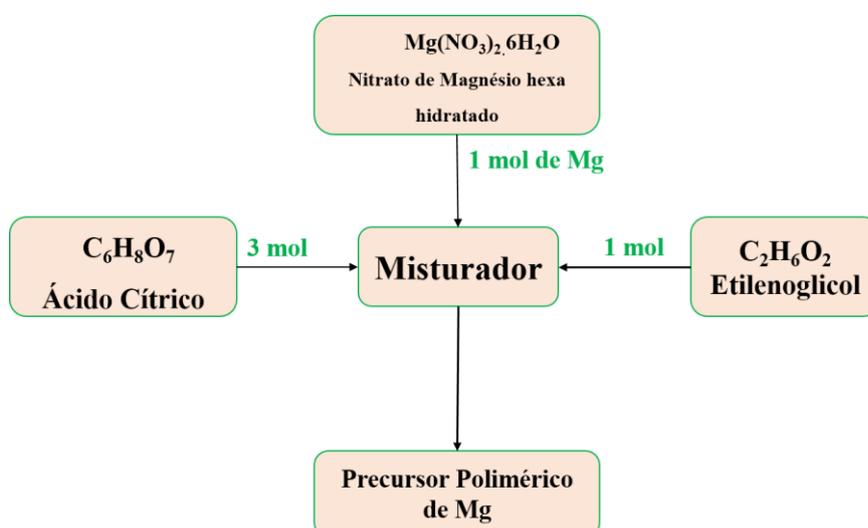
4.4.1 SÍNTESE DO CATALISADOR

4.4.1.1 Preparo do Precursor de Magnésio

Para preparação do material precursor de MgO pelo método Pechini (1967) utilizou-se a relação molar [ácido cítrico]/[cátion metálico] 3:1. O ácido cítrico e o nitrato de magnésio foram misturados sob agitação constante a aproximadamente 65°C até a formação de um sistema homogêneo. Em seguida foi adicionado o etileno glicol. Os procedimentos experimentais foram: mistura de 50g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Em seguida, foi adicionado ácido cítrico na proporção de 3:1 mol de ácido para mol de magnésio, mantendo a mistura sob agitação constante, a 65 °C até apresentar uma consistência viscosa. Após completa dissolução do ácido, adicionou-se etilenoglicol em uma proporção de 1:1 em massa, relativo ao ácido cítrico. Depois da completa dissolução, a resina foi obtida.

Na Figura 8 é apresentado o fluxograma dos processos de obtenção do material precursor polimérico de magnésio, que foi impregnado na superfície da alumina.

Figura 8 – Fluxograma de obtenção do precursor polimérico de Magnésio.



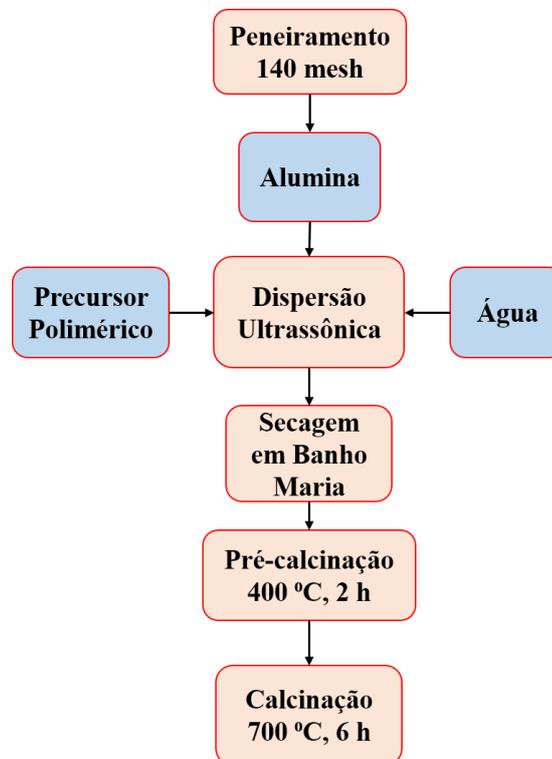
Fonte: Autora.

4.4.1.2 Preparação do Catalisador

A etapa de obtenção do catalisador foi realizada seguindo os procedimentos proposto por Pechini (1967) a partir do material precursor de óxido de magnésio. A Alumina utilizada como suporte foi peneirada em peneiras de 140 *mesh*, objetivando uma melhor distribuição

granulométrica do material e facilitando a modificação superficial. Em seguida, foi feita a dispersão ultrassônica da alumina em água destilada, a 600 rpm por cinco minutos. Em seguida, adicionou-se a massa do material precursor de magnésio na composição nominal 4:1 (Al-Mg). Depois do 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, para 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, formando assim, o catalisador polimérico de magnésio (Al-Mg). Esses procedimentos podem ser visualizados na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção do catalisador Alumina/Magnésio.



Fonte: Autora.

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Para a caracterização dos catalisadores foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR).

4.4.2.1 Difração de raios X (DRX)

O estudo cristalográfico dos materiais foi realizado em equipamento PAN analytical modelo X'Pert Pro, usando as seguintes condições de varredura: faixa de 2θ de 20 a 90° com taxas de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$, em temperatura ambiente e incidência normal usando a radiação monocromática $K\alpha$ de um tubo de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

As indexações dos planos cristalográficos foram feitas usando-se o banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) e a deconvolução dos picos dos difratogramas foi realizada utilizando o software Peakfit.

4.4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O catalisador foi caracterizado por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em um aparelho da Shimadzu modelo IRPrestige21 (Figura 3) na região entre 2000 e 400 cm^{-1} . Na análise foi usada a resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras. As amostras sólidas foram preparadas com suporte de pastilhas de brometo de potássio (KBr) para identificação dos grupos funcionais. Adicionou-se uma pequena quantidade da amostra do catalisador na pastilha do brometo de potássio (KBr) (Merck, 99,5%) seco, pulverizado e prensado à vácuo para formar discos transparentes. Esta partilha foi colocada no espectrômetro, onde atravessou um raio monocromático de luz infravermelha e registrou-se no computador a quantidade de energia absorvida.

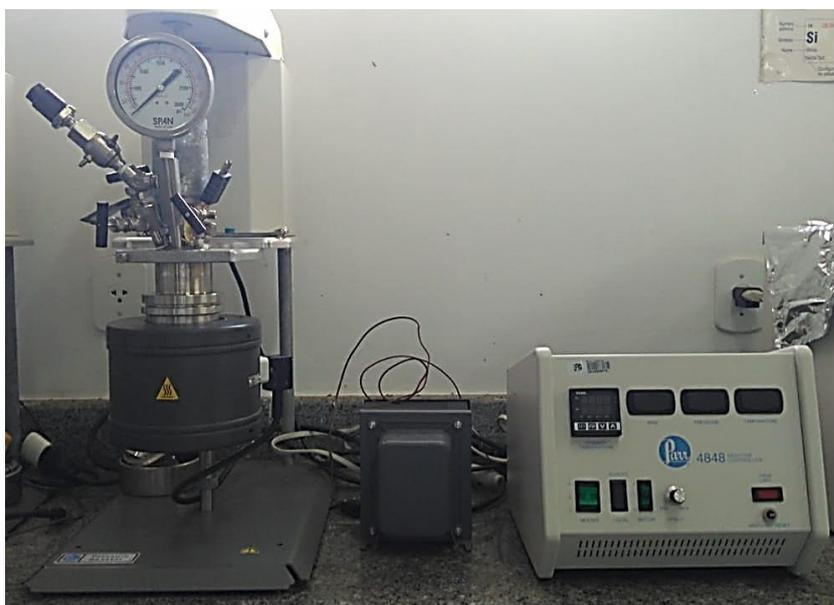
4.4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva De Raios X (EDS)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), muito empregada na caracterização de microestruturas de materiais, foi utilizada para a análise morfológica e química elementar da superfície do catalisador, em equipamento Phenon Pro X, operando entre 5 a 15 keV acoplado a um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) da Phenon Word. As amostras foram montadas sobre um porta-amostra (holder) de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face.

4.4.3 CARBONATAÇÃO DO GLICEROL

As reações de carbonatação do glicerol com dimetilcarbonato (DMC) foram conduzidas no equipamento reator autoclave, o qual consiste em um copo de aço inoxidável, com capacidade de 50 mL com temperatura e pressão controlada e sistema de agitação mecânica, mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Reator autoclave usado nos ensaios reacionais.



Fonte: Autora.

Foram realizados ensaios cinéticos nos tempos de reação mostrados na Tabela 4. Os tempos mostrados na tabela são tempos reacionais, desconsidera-se a etapa de aquecimento até a temperatura de reação. A razão molar foi de 1:3,5 de glicerol e dimetilcarbonato (DMC), 20 % (massa de catalisador/massa de glicerol), rotação de 500 rpm e temperatura fixa em 115°C.

Tabela 4 – Tempos reacionais.

Ensaio	Tempo de reação (min)
1	30
2	60
3	90
4	120

Fonte: Autora.

Com o fim da reação, o produto reacional foi separado do catalisador por filtração simples e levado ao rotaevaporador, por alguns minutos a 64 °C, para a retirada de metanol produzido e possível dimetilcarbonato não convertido. Os produtos reacionais foram armazenados sob refrigeração para posterior identificação e quantificação.

4.4.3.1 Identificação dos Produtos Reacionais

A identificação dos produtos reacionais ocorreu através de cromatografia gasosa por porcentagem de área. Como os produtos podem ser diversos, foi necessário um procedimento de limpeza e retirada de água para poder injetar no equipamento. Para tanto, adiciona-se sulfato de sódio anidro a uma certa quantidade de amostra da reação, sendo então levado à centrífuga por 5 minutos. Em seguida, foi retirando uma alíquota de 50µL do sobrenadante, transferida para vials de 2 mL e completado com metanol. Por fim, os vials com as amostras reacionais são injetados no Cromatógrafo Gasoso. Foi utilizado padrões de 4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (carbonato de glicerol), glicidol e glicerol para identificação dos produtos reacionais.

4.4.3.2 Cromatografia Gasosa

Os produtos reacionais foram identificados por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (CG-EM). A coluna cromatográfica utilizada no cromatógrafo foi a ZB-FFAP de 30 metros de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura de filme e fluxo de gás hélio de arraste com velocidade linear de 30cm/sec. O injetor operou com temperatura de 250 °C, sendo a mesma temperatura da interface. A programação do forno foi de 100° C por min, seguido de aquecimento a uma taxa de 15 °C por min até a temperatura de 180 °C, permanecendo por 0,5 min, sendo então novamente aquecido a uma taxa de 30 °C por min até a temperatura de 250 °C, onde permaneceu por 6 min até a finalização da análise.

4.4.3.3 Quantificação do Carbonato de Glicerol

O método empregado para quantificação dos produtos reacionais foi padronização externa, utilizando-se de curva analítica dos padrões cromatográficos comerciais 4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one por análise de regressão linear a fim de calcular a

seletividade do carbonato de glicerol, enquanto para determinação da conversão da glicerina, foi utilizada a glicerol P.A., através da Equação 1.

$$C_{Glicerol} (\%) = \frac{n_{Inicial} - n_{final}}{n_{Inicial}} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde: $n_{inicial}$ = Número de mols inicial de glicerol.

n_{final} = Número de mols final de glicerol.

4.5 Análise Estatística

Os resultados foram desenvolvidos com o auxílio de softwares. Foi utilizado o Excel (2013) para a compilação dos gráficos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações do catalisador em termos de Difração de Raio-X, Espectroscopia na Região de Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva, assim como, os resultados da aplicação do catalisador na reação de carbonatação do glicerol com dimetilcarbonato para produção de carbonato de glicerol.

5.1 Caracterização do Catalisador

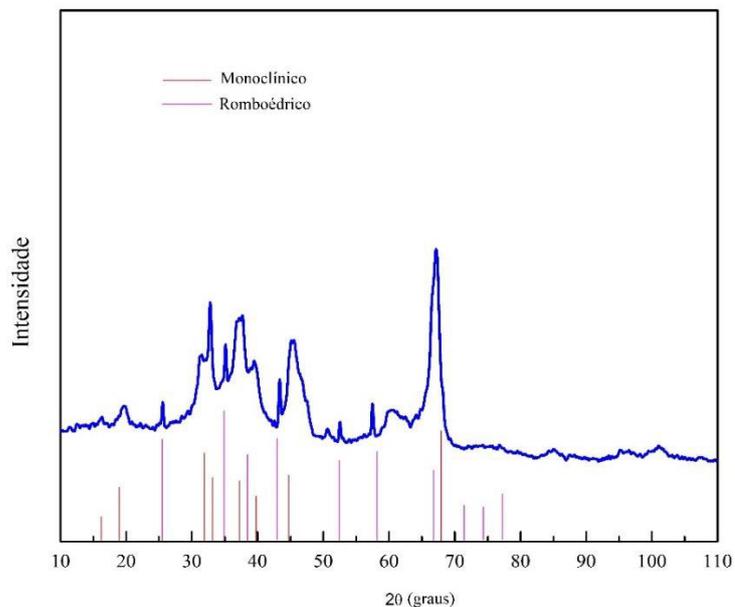
5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CATALISADOR - DRX

As fases cristalinas foram obtidas com o auxílio do banco de dados JCPDS (Centro Internacional para Dados de Difração) e software X'Pert High Score Plus[®].

As fases de empacotamento cristalino dos materiais são fortemente determinadas pelo tratamento térmico de obtenção do mesmo (SILVA; LIMA; RODRIGUES, 2016). Na Figura 11 está apresentado o difratograma da alumina, fornecida pela Alumar, utilizada na síntese do catalisador em laboratório. Observa-se que há presença da fase cristalina monoclinica (ficha JCPDS N° 00-023-1009), sugerindo que o mineral de partida para a obtenção da mesma era constituído primariamente de Gibbsita, que é um dos principais minerais de alumínio contidos na Bauxita, matéria-prima da ALUMAR (SAMPAIO et. al, 2008) e estrutura majoritária romboédrica (ficha JCPDS N° 01-075-1862) na forma α -Al₂O₃, mais comum, cerca de 70-90%, obtida pelo processo Bayer (LUZ e LINS, 2008).

No eixo horizontal do gráfico da Figura 11 estão apresentados os incrementos na forma de traços das fases encontradas para a alumina. O pico de maior intensidade foi indexado na fase monoclinica. Foram observados picos estreitos e intensos, próprios de material com alta cristalinidade ou tamanho de partícula elevados. Apenas as fases romboédrica e monoclinica foram detectadas para essa alumina.

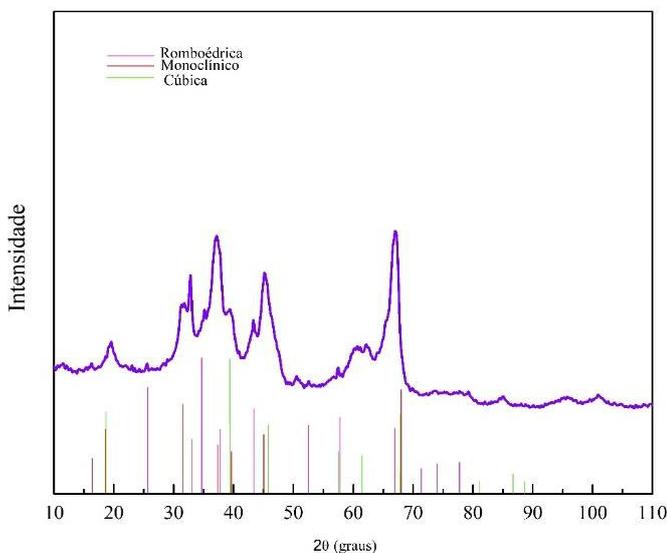
O resultado da difração para o catalisador suportado com magnésio (Figura 12) apresentou estrutura de aluminato de magnésio na fase cúbica, indexado pela ficha JCPDS N° 01-087-0344. Esse sistema cristalino é característico do mineral espinélio, constituído por MgAl₂O₄. Isso sugere que a calcinação levou a formação de uma nova fase de magnésio no catalisador, inferindo que houve a impregnação do metal no suporte catalítico.

Figura 11 - Difratoograma de raios X da Alumina.

Fonte: Autora.

Crédito: Espectro obtido no CEMAT/UFMA.

No eixo horizontal do gráfico da Figura 12 estão apresentados os incrementos na forma de traços das fases encontradas para a alumina e a nova fase obtida com a impregnação de Magnésio na superfície da mesma. O pico de maior intensidade foi indexado na fase monoclinica (alumina), porém, foram indexados outros picos menos intensos caracterizando a nova fase encontrada. Picos estreitos e intensos também foram observados, próprios de material com alta cristalinidade ou tamanho de partícula elevados.

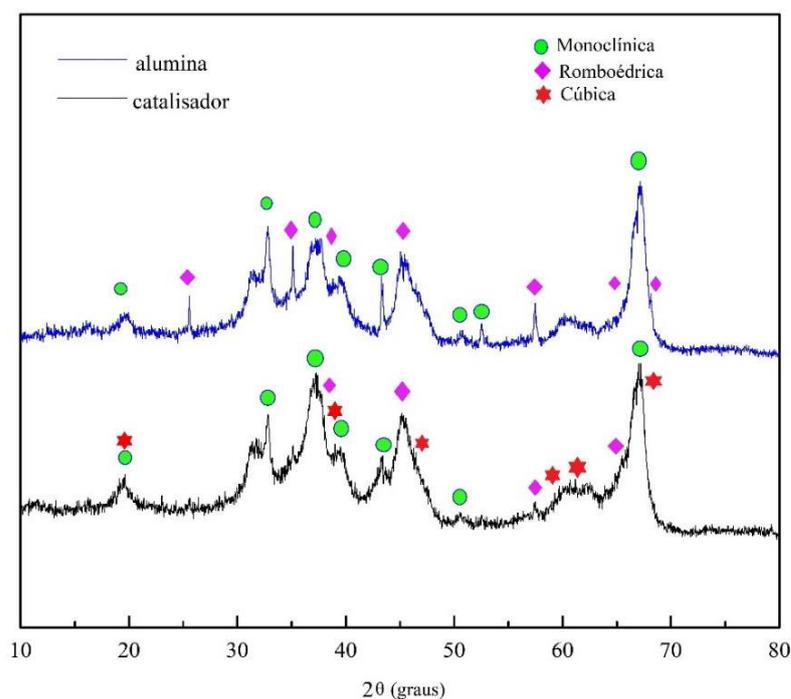
Figura 12 - Difratoograma de raios X do catalisador.

Fonte: Autora.

Crédito: Espectro obtido no CEMAT/UFMA.

A Figura 13 apresenta a comparação dos difratogramas da alumina e do catalisador. O incremento da nova fase cúbica é sutil, por exemplo, em 20° há um leve aumento da intensidade do pico, em 47° a nova fase contribui para a intensidade do pico da fase romboédrica predominante. Observa-se também que há a diminuição da intensidade de picos da fase romboédrica, o que sugere que há a impregnação do metal nesse material. Por volta de 37° há o aumento da intensidade o que sugere que a cristalinidade ou tamanho de partícula aumentaram.

Figura 13 - Difratograma de raios X do catalisador.



Fonte: Autora.

Crédito: Espectro obtido no CEMAT/UFMA.

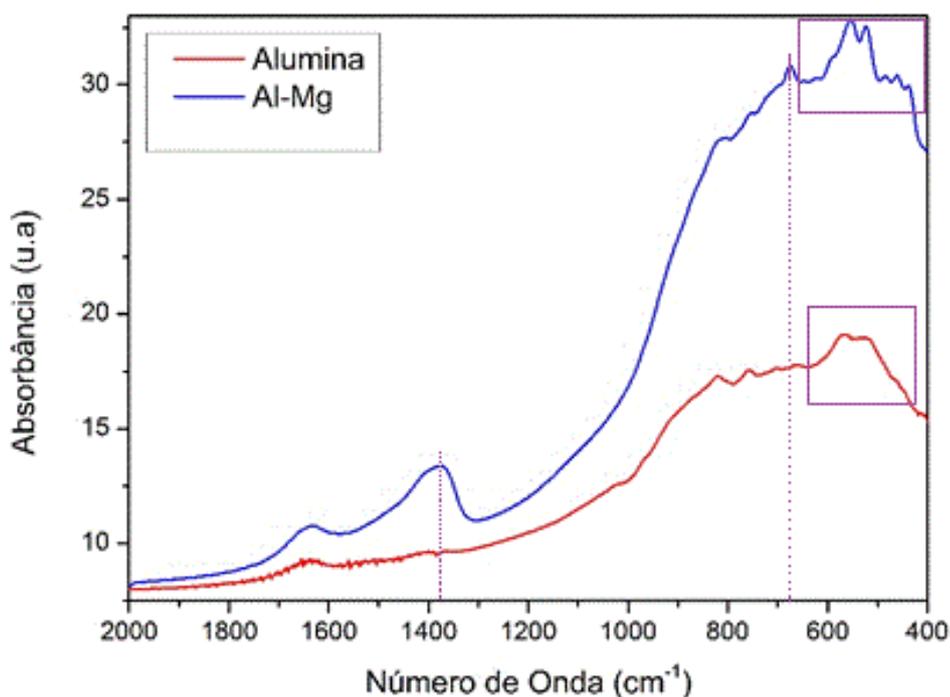
A forma estável e também a mais comum é a α - Al_2O_3 . Não é reativa e cristaliza no sistema romboédrico-hexagonal. A modificação superficial objetiva aumentar a porosidade na superfície da mesma, proporcionado por uma outra fase, MgAl_2O_4 , sistema cúbico, encontrado pela análise do DRX (FIGUEIREDO, 1989).

5.1.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

Os modos vibracionais do catalisador alumina/magnésio foram analisados pelo

espectro de infravermelho. Através da análise dos espectros foi sugerida a formação da fase Magnesita, pois foi identificado os modos vibracionais na região de 1400 cm^{-1} , característico do íon carbonato proveniente da ligação com o magnésio, observados na Figura 14. O primeiro modo vibracional verificado na Figura 14, representa uma interação caracterizando a modificação estrutural com o óxido de mágnesio, pois este tem uma absorbância entre 1820 e 1660 cm^{-1} , ambos vistos no catalisador antes e depois da modificação com o metal (PAVIA, 2010).

Figura 14 - Espectro na região do Infravermelho do catalisador de magnésio e Alumina.



Fonte: Autora.

Crédito: Espectro obtido no NCCA/UFMA.

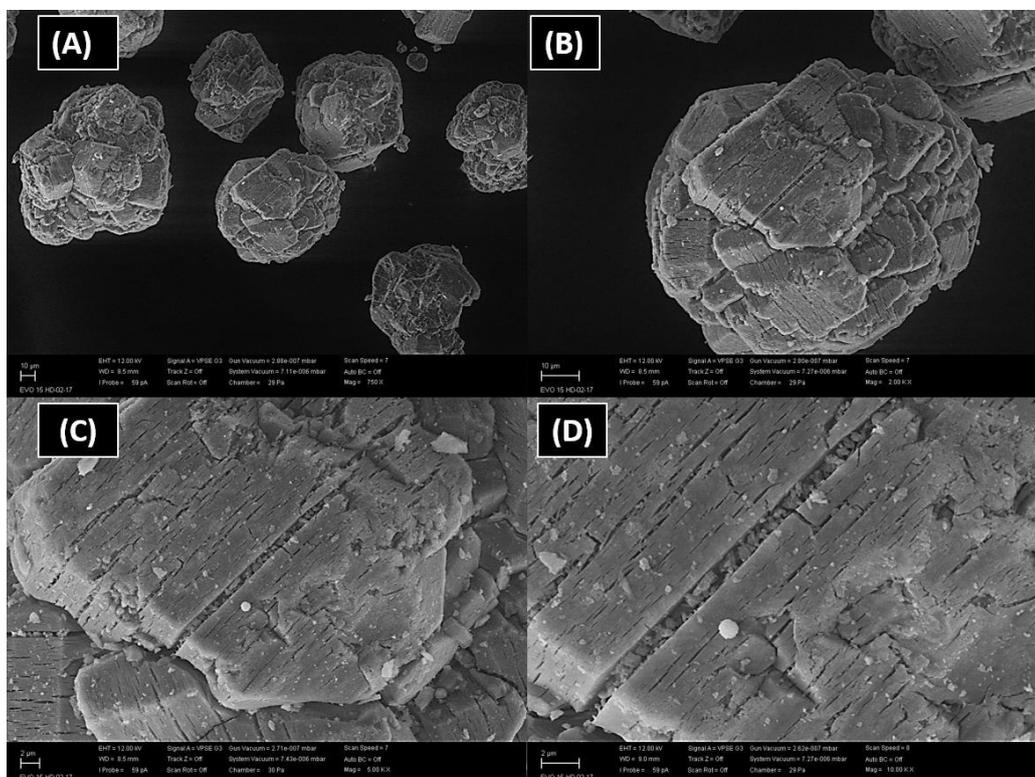
Na região compreendida entre $860 - 670\text{ cm}^{-1}$, temos as vibrações atribuídas às ligações entre o metal e o oxigênio Al– O, e também há um desdobramento nessa mesma faixa devido às ligações Al– O – Al decorrente da interação com o óxido (Mg). Observa-se que o espectro de infravermelho da alumina há algumas bandas de absorção abaixo de 700 cm^{-1} , este evento é intensificado no espectro do catalisador, o que sugere que nessa nessas comprimentos de onda há absorção característica da interação do Al com O, intensificado com o óxido de magnésio.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura do Catalisador – MEV e Energia Dispersiva de Raios X - EDS

Com o objetivo de visualizar a modificação na superfície da alumina, utilizada como suporte para obtenção do catalisador, obteve-se as micrografias de MEV antes e depois da impregnação com o metal.

A micrografia da alumina, observada na Figura 15, apresenta pouca distinção em sua topografia, pois algumas áreas são mais ricas em fissuras enquanto que em outras regiões apresentam uma estrutura mais plana com poucas fissuras ou poros. Na Figura 15A a imagem da superfície da alumina teve um aumento de 750 vezes, evidenciando uma observação mais ampla no que tange à uniformidade dos aglomerados entre si, que estão na ordem de grandeza de 10 μm . Nas Figuras 5 (B, C e D) observa-se melhor a superfície do aglomerado de partículas. A superfície não é plana e possui áreas irregulares com fissuras em sua estrutura e a grandezas é de 10 μm .

Figura 15 - Micrografia de MEV da Alumina (A) ampliação de 750x e escala de 10 micro, (B) ampliação de 2000x e escala de 10 micro, (C) ampliação de 5000x e escala de 2 micro e (D) ampliação de 10000x e escala de 2 micro.

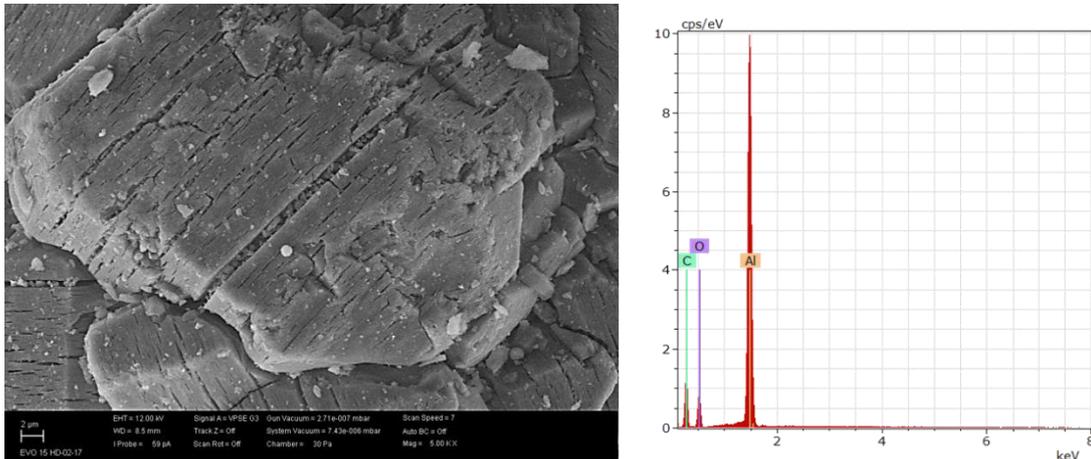


Fonte: Autora.

Crédito: Micrografias obtidas no CEMAT/UFMA.

A identificação destas partículas foi feita utilizando a técnica de EDX na área detalhada do material (Figura 16), que confirmou por meio da composição química qualitativa que as partículas dispersas são de alumina.

Figura 16 - Micrografia de MEV da Alumina com ampliação de 5000x e escala de 2 micro e EDS da Alumina nesse ponto da micrografia.

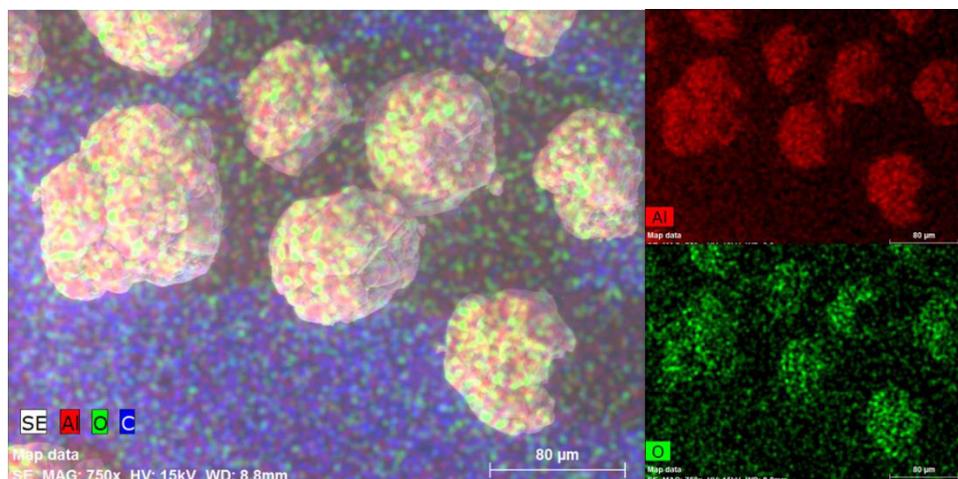


Fonte: Autora.

Crédito: Micrografias obtidas no CEMAT/UFMA.

Nota-se que a composição encontrada nesse ponto específico escolhido para análise possui composição maior para o elemento Alumínio seguido do Oxigênio. Carbono também foi detectado, porém como a fita em que a amostra foi fixada e levada ao equipamento é de carbono, supõe-se que esse percentual seja devido a isso. A Figura 17 apresenta o mapa das distribuições elementares nas partículas da alumina por coloração.

Figura 17 - Micrografia de MEV e mapa de distribuição por cor dos elementos da alumina com escala de 80 micrômetro, onde vermelho representa o alumínio e verde o oxigênio.



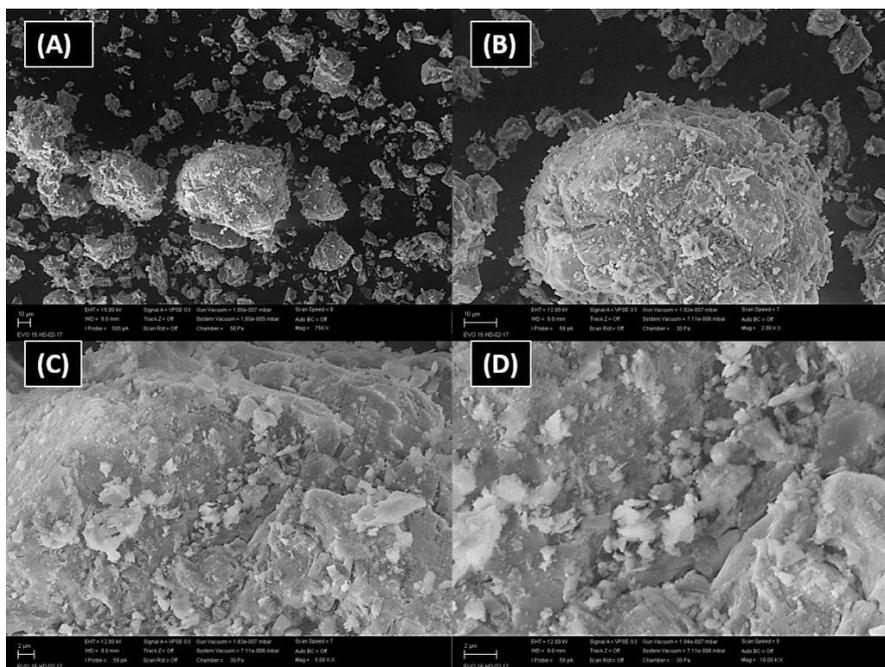
Fonte: Autora.

Crédito: Micrografias obtidas no CEMAT/UFMA.

Como observa-se na Figura 17 a presença dos elementos Alumínio e Oxigênio é majoritária. Corroborando os resultados obtidos das técnicas de FITR e DRX, de que o material usado como suporte para o preparo do catalisador foi Al_2O_3 , alumina em pó.

A partir das micrografias do catalisador modificado com magnésio Al-Mg (Figura 18), com aumento de 1000 vezes, foi possível detectar a formação de aglomerados com aspecto esponjoso e visivelmente poroso, apresentando diversos tamanhos variando de alguns micrometros a centenas de nanômetros. Supõe-se que esses aglomerados são regiões mais ricas em magnésio na superfície.

Figura 18 - Micrografia de MEV do catalisador de alumina modificado com magnésio (A) ampliação de 750x e escala de 10 micro, (B) ampliação de 2000x e escala de 10 micro, (C) ampliação de 5000x e escala de 2 micro e (D) ampliação de 10000x e escala de 2 micro.

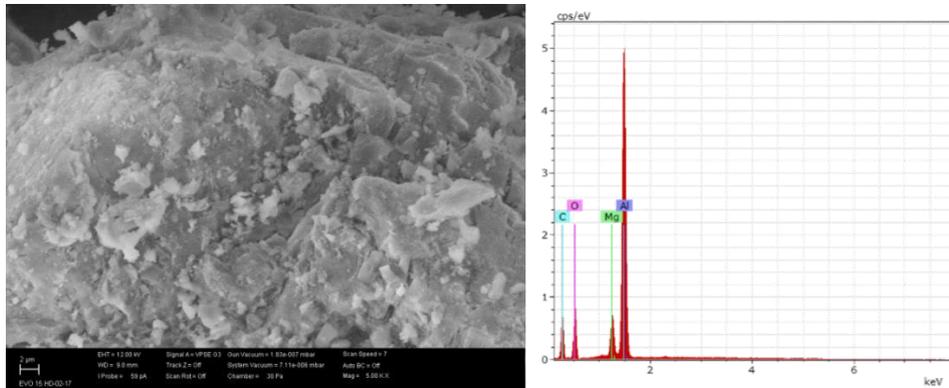


Fonte: Autora.

Crédito: Micrografias obtidas no CEMAT/UFMA.

A identificação das partículas de magnésio foi feita utilizando a técnica de EDX na área detalhada do material, como observa-se na Figura 19. A análise confirmou por meio da composição química elementar qualitativa que as partículas dispersas se constituem de Alumínio, Oxigênio e Magnésio, além de uma porcentagem de carbono.

Figura 19 - Micrografia de MEV do catalisador de alumina modificado com óxido de magnésio com ampliação de 5000x e escala de 10 micrômetros e EDS da Alumina nesse ponto da micrografia. Micrografia do catalisador de alumina modificado com magnésio.

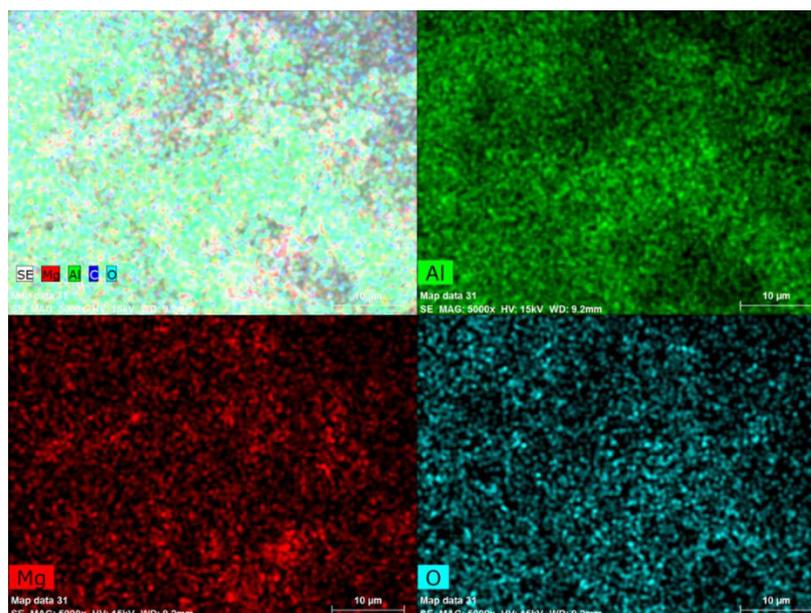


Fonte: Autora.

Crédito: Micrografias obtidas no CEMAT/UFMA.

A presença do Magnésio pode ser notada através da análise química elementar. No catalisador, além dos elementos que compõem a estrutura da Alumina, Carbono e Magnésio puderam ser detectados no ponto específico da micrografia da Figura 19. A Figura 20 apresenta o mapa das distribuições elementares nas partículas do catalisador por coloração.

Figura 20 - Micrografia de MEV e mapa de distribuição por cor dos elementos da alumina modificada com magnésio com escala de 10 micrômetro, onde vermelho representa o magnésio, verde o alumínio e o azul o oxigênio.



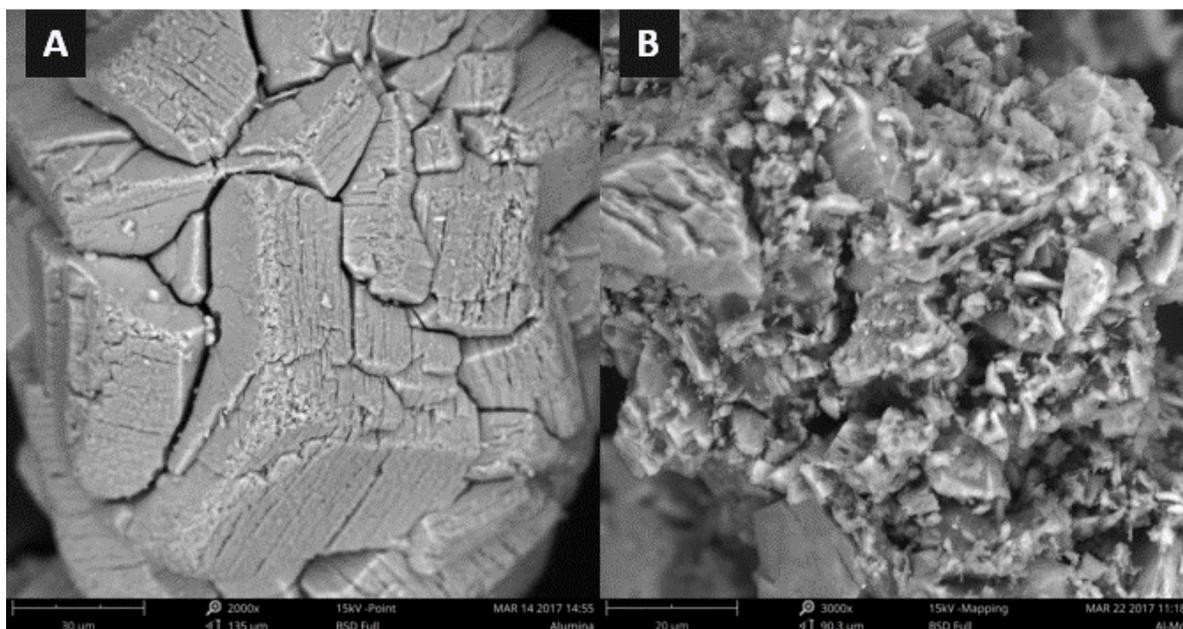
Fonte: Autora.

Crédito: Micrografias obtidas no CEMAT/UFMA.

As imagens de micrografia do catalisador Al-Mg apresentaram o preenchimento quase que total das fissuras presentes no suporte, confirmando que houve a cobertura pelo magnésio na superfície da alumina, o que é de grande importância na catálise. Observa-se também que a superfície apresentou poros, onde são os sítios ativos do catalisador. A reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e desorção dos produtos reacionais (FIGUEIREDO, 2007). Por isso, é de grande interesse o aparecimento dos poros no catalisador de alumina/magnésio.

A mudança na superfície do catalisador obtido pode ser melhor observada na Figura 21, em que a parte (A) é a alumina pura e a parte (B) é o catalisador alumina/magnésio. A formação de poros e regiões de formatos irregulares na Figura 21B são visíveis. Esse fato, alinhado aos resultados das outras técnicas de caracterização, converge para o recobrimento da superfície da alumina por óxido de magnésio.

Figura 21 - Micrografia de MEV da Alumina (A) ampliação de 2000x e escala de 30 micrômetros e (B) micrografia de MEV da alumina modificada com óxido de magnésio com ampliação de 3000x e escala de 30 micrômetros.



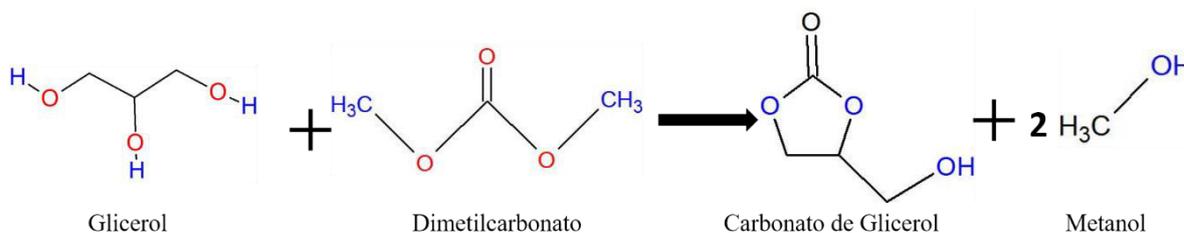
Fonte: Autora.

Crédito: Micrografias obtidas no NCCA/UFMA.

5.2 Reação de Carbonatação do Glicerol

O objetivo principal na carbonatação do glicerol é a formação de carbonato de glicerol ou 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona. Este pode ser obtido por transesterificação a partir de dimetilcarbonato e glicerol, como pode ser observado na Figura 22.

Figura 22 - Reação de obtenção do carbonato de glicerol com dimetilcarbonato.



Fonte: Autora.

Crédito: ChemSketck

Foi observado a produção de metanol com uma quantidade em volume maior que a carbonato de glicerol, o que sugere a proporção molar de 2:1 (metanol/ carbonato de glicerol), o que está de acordo com a representação da reação na Figura 22. Segundo Ochoa-Gómez (2009) e Kim (2007) a reação se dá com o auxílio de catalisador químico e os intermediários podem sofrer ciclização através de uma segunda esterificação. Porém, não foi possível observar os mecanismos de reação envolvidos dessa reação com o catalisador de alumina suportado com óxido de magnésio.

A temperatura de 115 °C da reação resulta em rápido movimento molecular e colisão vigorosa entre glicerol e DMC, o que aumenta a miscibilidade e a formação de produtos. A basicidade da superfície do catalisador foi realizada de forma simples com a presença de solução de fenolftaleína. O resultado desse teste foi uma coloração rósea, o que caracteriza a que a superfície do material é básica. Esse resultado está de acordo com a pesquisa de Li (2011) que apresenta que a reação de transesterificação do glicerol necessita de catalisadores básicos para que o produto desejado tenha um alto rendimento.

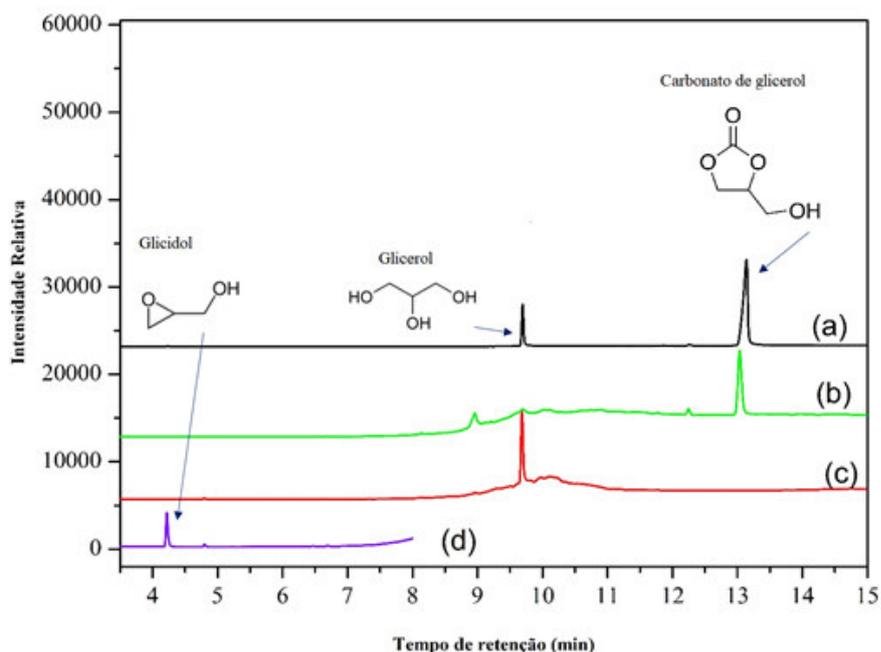
A rota utilizada, partindo de dimetilcarbonato para obter carbonato de glicerol, usou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ como catalisador, temperatura de 115 °C, razão molar 1:3,5, em 4 tempos de reação e 20% em massa de catalisador. O rendimento dessa reação é significativamente afetado pela termodinâmica química. No equilíbrio químico, a alta razão molar entre o dimetilcarbonato e o glicerol favorece a conversão de glicerol em carbonato de glicerol (LI, 2011). Como reagente,

o DMC em excesso desloca o equilíbrio para os produtos porque as transesterificações são reações de equilíbrio (OCHOA-GÓMEZ, 2009).

Após a remoção de dimetilcarbonato e metanol por rotaevaporação, os produtos reacionais foram analisados qualitativamente a partir da técnica de cromatografia gasosa acoplado com detector de espectrometria de massa (CG-MS). Foi injetado o produto após a rotaevaporação, as amostras para identificação foram preparadas em metanol PA. A análise qualitativa e quantitativa foi feita a partir da comparação dos tempos de retenção dos analitos com os tempos de retenção dos padrões, estes foram de 4,13 min para o glicidol ((±)-Oxirane-2-methanol), 9,6 min para o glicerol não convertido (Propano-1,2,3-triol), e 12,9 min para o carbonato de glicerol (4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one), observados na Figura 13.

A parte (a) da Figura 23 é a ensaio cromatográfico de um produto reacional nas condições de análise. Observa-se que no tempo 12,9 min há a presença do produto esperado, o carbonato de glicerol, confirmado pelo seu padrão (parte (b) da figura 23). Nota-se também, que nesta mesma reação, há a presença de glicerol no tempo de 9,6 min, este em menor intensidade, e, proveniente, de glicerol não convertido. No tempo correspondente ao padrão de glicidol (4,1 min) não se observa nenhum sinal, ocorrendo que nas condições dessa reação não houve formação considerável de glicidol. As legendas (c) e (d) representam os padrões de glicerol e glicidol respectivamente.

Figura 23 – Sobreposição dos padrões e produtos de reação no ensaio no tempo de 3 horas.



Fonte: Autora.

Crédito: Cromatogramas obtidas no NCCA/UFMA.

Foram realizadas quatro reações no total, com mudanças apenas no tempo de reação. A Tabela 5 mostra a percentagem relativa dos produtos dos quatro ensaios em termos de intensidade de área, onde a temperatura de reação foi de 115 °C, razão 1:3,5 e 20% de catalisador.

Tabela 5 –Dados obtidos nos ensaios realizados no CG-MS em termos de percentagem de área.

Intensidade de Área (%)				
Ensaio	Glicidol	Glicerol	Produto X	Carbonato de Glicerol
1	0,26	25,50	0,73	73,09
2	0,43	21,39	0,33	77,85
3	1,15	22,78	0,44	76,27
4	1,71	12,99	0,98	65,09

Fonte: Autora.

A Figura 24 é representação gráfica da Tabela 5, no qual é possível observar a relação da quantidade dos produtos formados, assim como do glicerol não convertido com o tempo de reação. Nota-se visivelmente que a produção de carbonato de glicerol é maior que dos outros produtos (produto x e glicidol). O comportamento das intensidades de áreas obtidas a partir dos cromatogramas do carbonato de glicerol teve um sutil aumento de 30 min a 60 min e posterior decaimento, enquanto o glicerol diminui durante os tempos estudados. A tendência para esse produto desejado é aumentar sua quantidade com o aumento do tempo de reação.

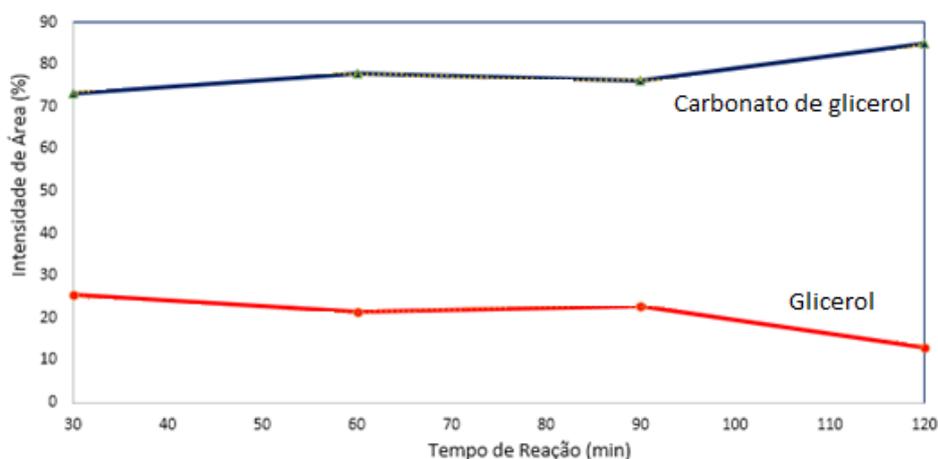
Algumas pesquisas apresentam que para essa reação há a formação além de carbonato de glicerol, outro produto que pode ser o carbonato de propileno. No entanto, não foi feita a identificação desse produto x, pois necessitaria de padrão do mesmo ou a caracterização por espectrometria de massa, o que não foi feito a priori pois este não era o objetivo da pesquisa.

As intensidades das áreas dos picos do glicidol cresceram nos 3 primeiros tempos de reação estudados (30, 60, 90 e 120 min), como mostra a Figura 25. A partir do gráfico, induz-se que quanto maior o tempo de reação, este favorece, ainda que sutilmente, a produção de glicidol. No entanto, para um estudo mais aprofundado, é necessário a inclusão de mais pontos representando os tempos de reação.

Para a comparação das taxas de reação, utilizou-se os dados de percentagem de área e a definição de taxa, que é a variação da concentração, no caso áreas, no tempo. Aproximação mostrada na equação 2. Quando se compara os gráficos das Figuras 24 e 25, observa-se nos tempos de 60 a 90 minutos o glicidol possui uma taxa de aumento de 1,2%, enquanto o

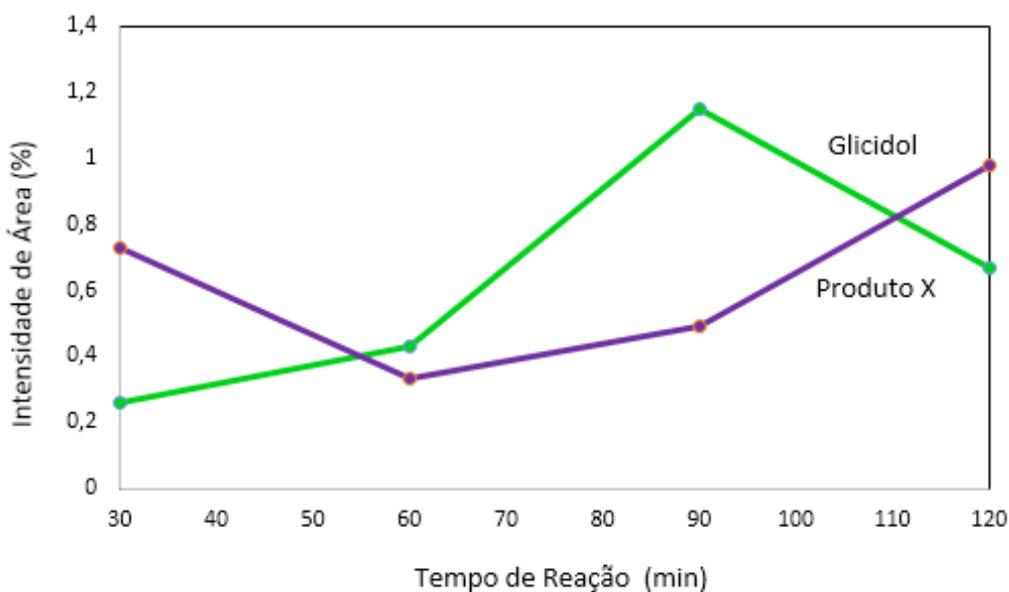
carbonato de glicerol cai cerca de 2,63%, o único nessa faixa. O glicerol e o produto X também aumentam, cerca de 2,32% e 0,18%, respectivamente. De acordo com a literatura, o carbonato de glicerol é um reagente de partida para a produção de glicidol. (SRIKANTH et al., 2016), o pode responder a essa sutil diminuição de carbonato de glicerol, sendo matéria-prima de partida para produção de glicidol.

Figura 24 - Tempo de reação versus a intensidade de área do Carbonato de Glicerol e Glicerol.



Fonte: Autora.

Figura 25 - Tempo de reação versus a intensidade de área dos produtos Glicidol e produto X.



Fonte: Autora.

Pode-se inferir que o carbonato é um produto base para a formação de glicidol o que justifica a diminuição dele nesse tempo.

$$\frac{dC}{dT} \cong \frac{dPA}{dT} \cong \frac{\Delta PA}{\Delta T} \quad (2)$$

Onde C = concentração;

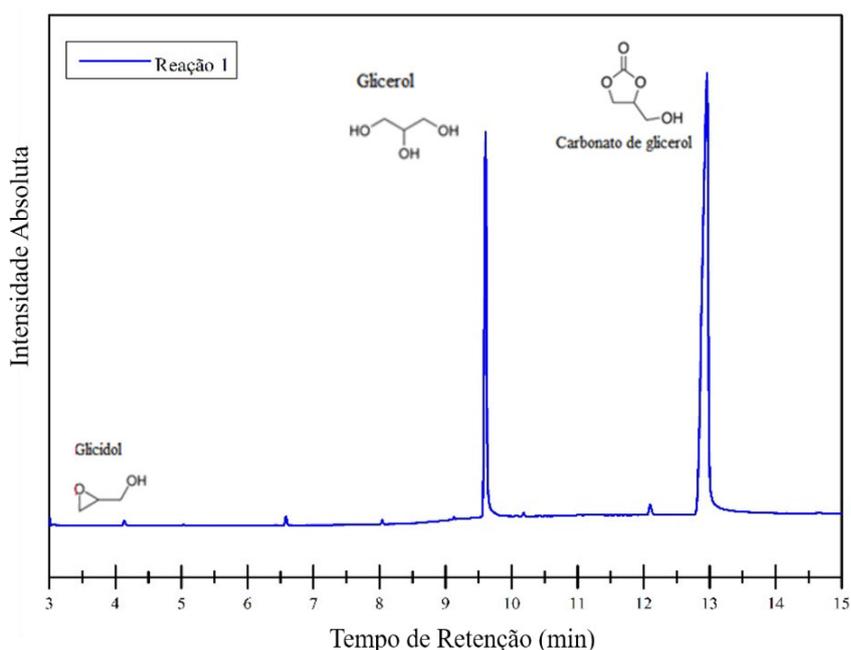
ΔT = Variação no tempo;

ΔPA = Variação da porcentagem de área.

A quantidade obtida de carbonato de glicerol em um tempo relativamente pequeno para uma reação em batelada é um fato a se considerar. Em outras palavras, produziu-se carbonato de glicerol no menor tempo com bom rendimento. Com o decorrer do tempo de reação, notou-se a formação de outros produtos como designado por X, caso estudado pode se tornar interessante, pois estes produtos (não desejados a priori) podem ter diversas aplicações importantes, assim como o carbonato de glicerol.

A Figura 26 mostra o cromatograma do ensaio 1. Observa-se considerável produção de carbonato de glicerol. No entanto, a quantidade de glicerol também é expressiva. Há a formação bem sutil de glicidol e outros sub-produtos não identificados. A Tabela 6 mostra as porcentagens relativas de área dos produtos reacionais.

Figura 26 - Cromatograma do ensaio 1



Fonte: Autora.

Crédito: Cromatogramas obtidas no NCCA/UFMA.

Os produtos chamados de X e Z (Tabela 6) não foram identificados pois não havia padrões para tal nem foram realizados estudos de espectrometria de massas. Porém, alguns estudos na literatura indicam que um sub-produto da transesterificação do glicerol com dimetilcarbonato é o carbonato de propileno. Dessa forma, para uma determinação mais exata, seria necessário um padrão do mesmo.

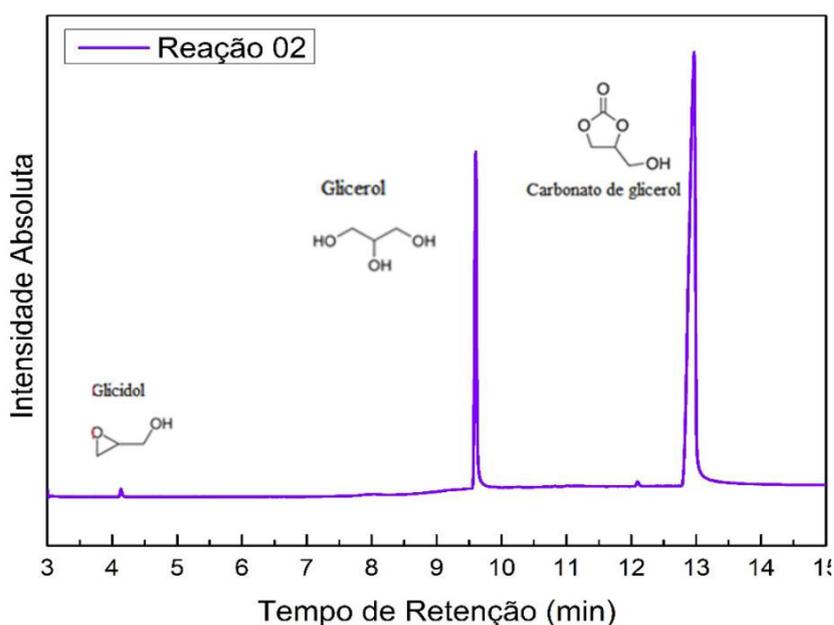
Tabela 6 – Porcentagens das áreas dos produtos reacionais do ensaio 1.

Produto	Tempo de Retenção (min)	Área (%)
Glicidol	4,134	0,26
Protuto Z	6,583	0,42
Glicerol	9,607	25,50
Produto X	12,100	0,73
Carbonato de Glicerol	12,960	73,09

Fonte: Autora.

A Figura 27 faz referência ao cromatograma do ensaio 2, onde observa-se que o glicerol não foi convertido completamente possuindo cerca de 21,39%. Como no ensaio 1, a formação de glicidol e produto X foi mínima. A Tabela 7 mostra as porcentagens relativas de área dos produtos reacionais para o ensaio 2.

Figura 27 - Cromatograma do ensaio 2.



Fonte: Autora

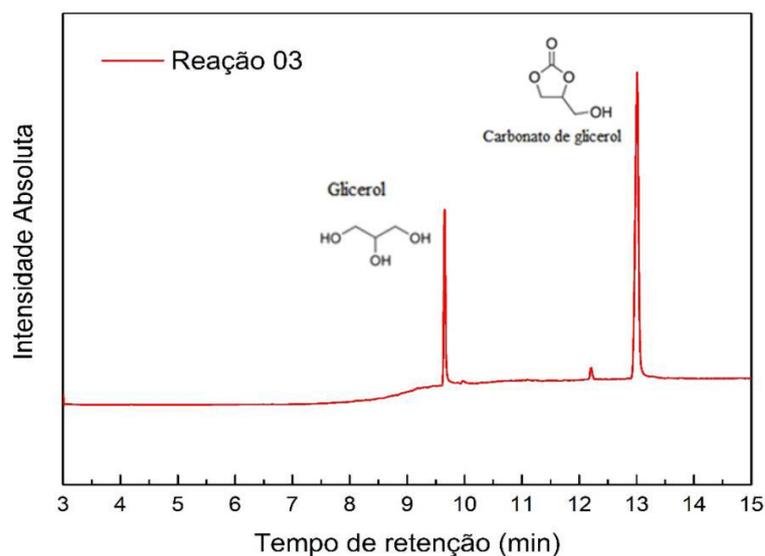
Crédito: Cromatogramas obtidas no NCCA/UFMA.

Tabela 7 - Porcentagens das áreas dos produtos reacionais do ensaio 2.

Produto	Tempo de Retenção (min)	Área (%)
Glicidol	4,135	0,43
Glicerol	9,603	21,39
Produto X	12,100	0,33
Carbonato de Glicerol	12,970	77,85

Fonte: Autora.

A Figura 28 refere-se ao cromatograma do ensaio 3. Nestas condições de reação de 90 minutos, a proporção do carbonato de glicerol continuou maior que dos outros produtos e maior que o de glicerol não convertido. A Tabela 8 apresenta as porcentagens de áreas obtidas para esse ensaio. A presença de glicidol aumentou 62,6% e produto X 25%.

Figura 28 - Cromatograma do ensaio 3.

Fonte: Autora.

Crédito: Cromatogramas obtidas no NCCA/UFMA.

Tabela 8 - Porcentagens das áreas dos produtos reacionais do ensaio 3.

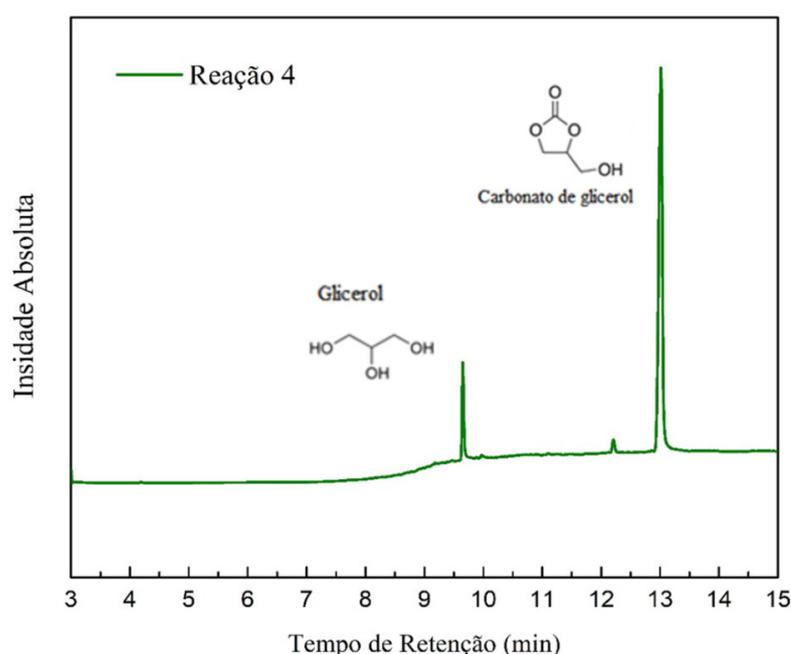
Produto	Tempo de Retenção (min)	Área (%)
Glicidol	4,136	0,51
Glicerol	9,605	22,78
Produto X	12,099	0,44
Carbonato de Glicerol	12,971	76,27

Fonte: Autora.

A Figura 29 mostra o cromatograma do ensaio 4 realizado no tempo de 120 minutos de reação. Observa-se maior produção de carbonato de glicerol. O cromatograma da figura 18 não evidencia os outros produtos formados, porém suas porcentagens de área podem ser analisadas na Tabela 9. Nestas condições de reação, a quantidade de glicerol excedente foi a menor, cerca de 12,99%. A Tabela 9 apresenta os resultados das porcentagens de área para esse ensaio.

A quantidade máxima de carbonato de glicerol deve ser decorrente diretamente da conversão de glicerol, pois a quantidade desse foi a mínima nos ensaios, decorrente também do tempo reacional, que pode ser explicado pelo maior tempo de contato entre os reagentes (2 horas de reação).

Figura 29 - Cromatograma do ensaio 4.



Fonte: Autora.

Crédito: Cromatogramas obtidas no NCCA/UFMA.

Tabela 9 - Porcentagens das áreas dos produtos reacionais do ensaio 4.

Produto	Tempo de Retenção (min)	Área (%)
Glicidol	4,136	0,67
Glicerol	9,596	12,99
X	12,101	0,49
Carbonato de Glicerol	12,983	85,09

Fonte: Autora.

5.2.1 QUANTIFICAÇÃO DO PRODUTO REACIONAL

Os produtos reacionais foram quantificados a partir do balanço de massa global no reator (APÊNDICE A) e com a técnica de cromatografia gasosa. Antes do processo de injeção dos produtos reacionais no Cromatógrafo Gasoso, foi realizado a etapa de rotaevaporação para a retirada de dimetilcarbonato não convertido e metanol produzido. Foi possível apenas a obtenção do volume da mistura metanol+ dimetilcarbonato (rotaevaporação), como era necessário a retirada do valor de massa correspondente a esta mistura (metanol+ dimetilcarbonato), obteve-se na literatura a relação entre a densidade da mistura e a fração mássica entre estes dois componentes (APÊNDICE B e C). Considerando que a relação estequiométrica da reação de carbonatação do glicerol é de 1:2 (dimetilcarbonato:metanol) e que o dimetilcarbonato por ser reagente estava em uma quantidade molar inferior a 1:2 (dimetilcarbonato:metanol), a fração mássica utilizada para os cálculos de massa total dessa mistura foi de 0,25 gramas de dimetilcarbonato/gramas de metanol.

Para o cálculo das massas no final da reação assumiu-se que as porcentagens de área dos produtos reacionais foram tomadas como porcentagens mássicas, o que foi uma aproximação. As quantidades de massas de glicerol na entrada e na saída do reator estão apresentadas na Tabela 10, assim como sua conversão.

Tabela 10 - Quantidades de glicerol em mol no reator.

	Nº mols de glicerol, entrada	Nº mols de glicerol, saída	Conversão (%)
R01	0,1013	0,0758	25,19
R02	0,1029	0,0593	42,38
R03	0,1017	0,0623	38,78
R04	0,1052	0,0354	66,37

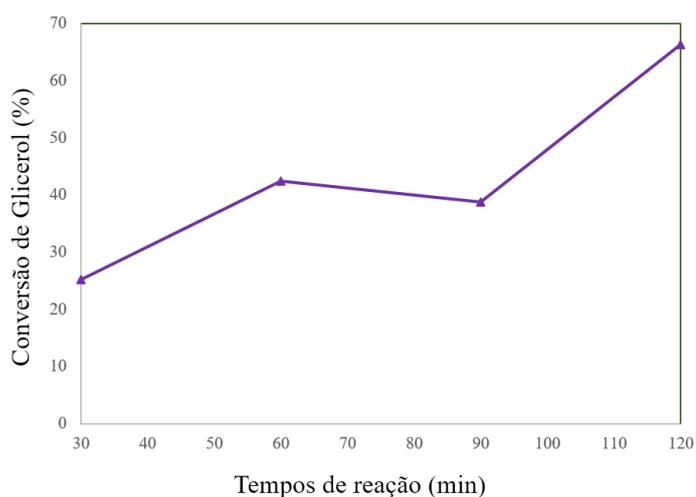
Fonte: Autora.

A conversão do glicerol, graficamente mostrada na Figura 30, foi relativamente rápida, no tempo de 120 minutos, atingindo 66,4%. Nas mesmas condições reacionais fixas, a conversão de glicerol diminuiu ligeiramente (38,7%) no tempo de 90 minutos, sugerindo reações secundárias prováveis (condensação e desidrogenação) pelo metanol co-produzido, como relatam Okoye e colaboradores (2016) e à formação de azeótropos de metanol DMC, que também impulsionam a reação de equilíbrio da transesterificação de glicerol. Ou seja, o que

possivelmente responde a essa ligeira diminuição é a formação de outras reações paralelas ou a reversibilidade da reação principal.

Segundo Okoyo (2016), um tempo de reação relativamente rápido é apropriado na síntese de carbonato de glicerol. Portanto, a variação do tempo de reação (30 a 120 min), mantendo os demais parâmetros de reação constantes, revelou a influência do tempo de reação na taxa de transesterificação do glicerol com o DMC. A conversão de glicerol e a produção de carbonato de glicerol aumentam constantemente (Figura 24 e Figura 30). A conversão de glicerol e a produção de carbonato de glicerol atingiram 25% e 73% (porcentagem mássica assumida do cromatograma), respectivamente, em 30 min. No entanto, a conversão e o rendimento aumentaram à medida que o tempo de reação progrediu e atingiram 64% em 120 min.

Figura 30 - Conversão de glicerol versus tempo de reação para os quatro ensaios com uma repetição.



Fonte: Autora.

Como foi observado nas porcentagens de área dos cromatogramas, a reação R04 foi a que obteve maior conversão do glicerol (66,4%). Observa-se que do primeiro tempo reacional, de 30 minutos, a conversão foi de 25% o que é muito interessante, pois no tempo menor que uma hora de reação a conversão do glicerol foi relevante. Com o aumento do tempo de reação, a tendência foi a conversão também aumentar, o que é totalmente explicável, pois os reagentes teriam mais tempo de contato e, portanto, mais tempo para reagir.

6 CONCLUSÃO

Diante da proposta de síntese do catalisador, este foi preparado pelo método dos precursores poliméricos, a partir da modificação superficial da alumina (suporte) com óxido do metal magnésio.

Depois de sintetizado, o catalisador foi caracterizado pelas técnicas de FTIR e DRX onde foi possível notar a modificação que o óxido do magnésio proporcionou à alumina. Foram obtidas micrografias do suporte catalítico e do catalisador como uma análise complementar para confirmar a modificação superficial da alumina.

Após a caracterização do catalisador, foi realizado o teste catalítico na reação de transesterificação do glicerol com dimetilcarbonato, mostrando a viabilidade do catalisador obtido para a conversão de glicerol nos quatro tempos estudados, evidenciando que o maior tempo de reação foi o mais favorável para a conversão.

A quantificação dos produtos reacionais foi feita através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, com o auxílio de dos padrões cromatográficos de carbonato de glicerol e glicerol, onde observou-se a formação do produto desejado. As conversões das reações foram calculadas e observadas que para o maior tempo de reação a conversão foi a maior, pois maior tempo de reação aumenta a quantidade de carbonato de glicerol.

A partir deste trabalho, a alumina que sendo pura tem pouca atividade catalítica, foi modificada com óxido de MgO para a preparação de um material catalítico e sua posterior aplicação na reação de produção de carbonato de glicerol. Tendo em vista os resultados apresentados, os resultados obtidos satisfizeram os objetivos propostos pela pesquisa.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (ANP). 2018. Acesso em: 01 set. 2018. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018#Se%C3%A7%C3%A3o%204> >.

ALMEIDA, J. C. de L. de. Produção de carbonato de glicerol e de glicidol empregando catalisadores a base de Zn e Al. In: XXV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE CATALISIS, 2016, Montivideo. Anais... Montivideo: cicat2016.org, 2016.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. de. Glicerol: Um Breve Histórico e Aplicação em Sínteses Estereosseletivas. **Quim. Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, p. 13–30, 2008.

COMELLI, F.; FRANCESCONI, R. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria Measurements, Excess Molar Enthalpies, and Excess Molar Volumes of Dimethyl Carbonate + Methanol, + Ethanol, and + Propan-1-ol at 313.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 42, No. 4, p. 705-709, 1997.

CRUZ, N. da. **Estudo da Obtenção de Monoésteres a partir de biomassa de Microalga *Chlorella sp* na presença de catalisador Heterogêneo a base de Alumina suportado com Cálcio**. 74 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

ESTEBAN, J.; VORHOLT, A. J. Obtaining glycerol carbonate and glycols using thermomorphic systems based on glycerol and cyclic organic carbonates: kinetic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.008>> Acesso em: Jul 2018.

FERREIRA, J. E. dos S. **Aplicação de novos catalisadores de Alumina Suportados com Óxido de Cálcio e Magnésio na Obtenção de Carbonato de Glicerol**. 96 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa, 1989.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Tradução Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr; Revisão Técnica Frederico W. Tavares. – 4 ed.- Rio de Janeiro: LTC, 2009.

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

KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYNSKA, E.; GIRARDON, J.-S.; FONGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chem.**, v. 13, p. 1960–1979, 2011.

KIM, S. C.; HWAN, K. Y.; LEE, H.; JOVEM, D. Y.; KEUN, S. B. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 49, n. 1, p. 75-78, 2007.

LI, J.; LIU, J.; HE, D. Catalytic synthesis of glycerol carbonate from biomass-based glycerol and dimethyl carbonate over Li-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A**, 564, p. 234-242, 2018.

LI, J.; WANG, T. Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 5, p. 731-736, 2011.

LISBOA, J. S.; SANTOS, D. C. R. M.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 101, p. 15–21, 2005.

LU, P.; WANG, H.; HU, 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.

LUZ, A. B. (Ed.); LINS, F. A. F. (Ed). **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p.

MACIEL, A. P.; LISBOA-FILHO, P. N.; LEITE, E. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SCHREINER, W. H.; MANIETTE, Y.; LONGOA, E. Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 707–713, 2003.

MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. **Cerâmica**, v. 51, p. 52-57, 2005.

MARTINS, A. R. **Desenvolvimento de Catalisadores de Platina Suportada em Óxido de Alumínio e Magnésio para Reforma a Vapor do Gás Natural**. 135 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

MOTA, J. A. C.; SILVA, X. A. C. da; GONÇALVES, L. C. V. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim.**, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

OCHOA-GÓMEZ, José R. et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: catalyst screening and reaction optimization. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 2, p. 315-324, 2009.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B.H. Glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate using trisodium phosphate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 68, p. 51–58, 2016.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C. D. From Glycerol to Value-Added Products. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 46, p. 4434 – 4440, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. The future of glycerol. **Cambridge: RSC Publishing**; 2010. Acesso em 02 set 2018. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/0da6/db9a3624770d11a90c8ac6e1b57ed36dd807.pdf>>.

PAINTER, R. M.; PEARSON, D. M.; WAYMOUTH, R. M. Selective Catalytic Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone. **Chem. Int. Ed.** v. 49, p. 9456–9459, 2010.

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, n. 11, p. 1772-1777, 2012.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PECHINI, M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *Us Pat.* n. 3330697, 1967.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o Uso do Glicerol Produzido a partir do Biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.5, n.4, p. 519-537, 2016.

PRADO, A. G. S. QUÍMICA VERDE, OS DESAFIOS DA QUÍMICA DO NOVO MILÊNIO. **Quim. Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

ROSSA, V. **Sistemas Catalíticos para a Conversão do Glicerol em Solketal - "Solvente Verde"**. 2017. 228 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2017.

RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A. A influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das Aluminas. **Química Nova**, v. 16 (1), 1993.

SABOURIN-PROVOST, G.; HALLENBECK, P. C. High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. **Bioresource technology**, v. 100, n. 14, p. 3513-3517, 2009.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. de; DUTRA, A. J. B. Bauxita. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. cap. 13. p. 263-278.

SERRANO-RUIZ, J. C.; LUQUE, R.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, p. 5266-5281, 2011.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Influência da Calcinação nas Transformações de Fase da Gibsita-Boemita-Gama/Alumina. In: 60º CONGRESSO. BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. 2016

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy**. v. 35, p. 2493-2504, 2010.

SMITH, G. V. NOTHEISZ, F. **Heterogenous Catalysis in Organic Chemistry**, Academic Press, San Diego, 1999.

SRIKANTH, A.; VISWANADHAM, B.; KUMAR, V. P.; ANIPINDI, N. R.; CHARY, K. V. R. Synthesis and characterization of Cs-exchanged heteropolyacid catalysts functionalized with Sn for carbonolysis of glycerol to glycerol carbonate. **Appl. Petrochem Res.**, v. 6, p. 145-153, 2016. Acesso em: 28 ago. 2018.

TAVARES, M. A. **Obtenção de Catalisadores Heterogêneos básicos para reação de transesterificação**. 86 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 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.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Rev. Virtual Quim.**, v. 5, p. 106-116, 2012.

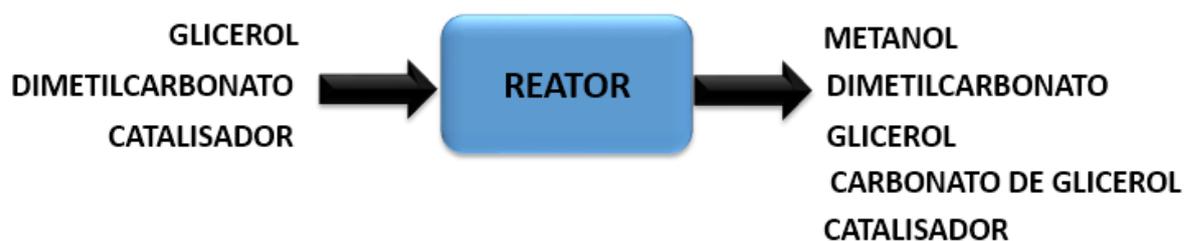
WAN, Y.; LEIA, Y.; LANA, G.; LIUC, D.; LIB, G.; BAIB, R. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over DABCO embedded porous organic polymer as a bifunctional and robust catalyst. **Applied Catalysis A, General**, v. 562, p. 267-275, 2018.

WANG, S.; HAO, P.; LI, S.; ZHANG, A.; GUAN, Y.; ZHANG, L. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by calcined silicates. **Applied Catalysis A, General**, 542, p. 174-181, 2017.

WEBELEMENTS. Home of the periodic table. Disponível em: <https://www.webelements.com/magnesium/crystal_structure_pdb.html>. Acessado em: dezembro de 2018.

ZHOU, C. H. C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 527-549, 2008.

**APÊNDICE A –
BALANÇO DE MASSA NO REATOR**



$$\begin{aligned} & massa_{glicerol, inicio} + massa_{dmc, inicio} \\ & = massa_{metanol, final} + massa_{dmc, final} + massa_{glicerol, final} \\ & + massa_{carbonato\ de\ glicerol, final} \end{aligned}$$

APÊNDICE B –
 Relação entre a densidade da mistura (Dimetilcarbonato+Metanol) e fração molar de Dimetilcarbonato

Adaptado de Comelli e Francesconi (1997).

Fração molar Dimetilcarbonato	Densidade (g/cm³) Mistura Dimetilcarbonato+metanol	Fração mássica Dimetilcarbonato
0,0109	0,778	0,0300
0,0526	0,8	0,1350
0,0942	0,82	0,2262
0,1166	0,831	0,2706
0,17	0,853	0,3654
0,2152	0,871	0,4353
0,2724	0,891	0,5128
0,2952	0,899	0,5408
0,3277	0,909	0,5781
0,3569	0,918	0,6094
0,4075	0,932	0,6591
0,4523	0,944	0,6989
0,5321	0,963	0,7617
0,6126	0,98	0,8164
0,7259	1,001	0,8816
0,7656	1,008	0,9018
0,8106	1,016	0,9233
0,8305	1,019	0,9323
0,8757	1,026	0,9519
0,8983	1,029	0,9613
0,9374	1,034	0,9768
0,9575	1,037	0,9845
0,9734	1,039	0,9904
0,9745	1,039	0,99078

APÊNDICE C –

GRÁFICO DA DENSIDADE DA MISTURA DIMETILCARBONATO + METANOL E
FRAÇÃO MÁSSICA DE DIMETILCARBONATO