

## Avaliação cinética da reação de glicerol com dietilcarbonato para a produção de carbonato de glicerol em catalisador $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ricardo L. Souza Júnior<sup>1,\*</sup>, Idia G. Nascimento<sup>2</sup>, Chaline Detoni<sup>1</sup>, Mariana M.V.M. Souza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>2</sup>Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

\*ricardo.junior12@eq.ufrj.br

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – A cinética da reação de transesterificação do glicerol com carbonato de dietila, para a produção de carbonato de glicerol, foi investigada empregando o catalisador heterogêneo  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . As reações foram realizadas em sistema batelada, sob diferentes temperaturas (70, 90, 110 e 130 °C) e proporções molares de glicerol:DEC (1:1, 1:2 e 1:3), mantendo-se 10% em massa de catalisador. A modelagem cinética foi baseada em uma lei de potência global de segunda ordem, considerando variações na concentração de glicerol ao longo do tempo. A estimativa dos parâmetros cinéticos foi realizada por um método híbrido de otimização, combinando algoritmos de enxame de partículas e Gauss-Newton, com elevada significância estatística (95%). O modelo apresentou excelente ajuste aos dados experimentais, com coeficiente de determinação  $R^2$  superior a 0,97. A energia de ativação aparente determinada foi de  $19,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , inferior à reportada na literatura para sistemas semelhantes, indicando maior eficiência catalítica.

*Palavras-chave:* cinética, glicerol, transesterificação, carbonato de glicerol.

**ABSTRACT** – The kinetics of the transesterification reaction of glycerol with diethyl carbonate for the production of glycerol carbonate were investigated using the heterogeneous catalyst  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The reactions were carried out in a batch system under different temperatures (70, 90, 110, and 130 °C) and glycerol:DEC molar ratios (1:1, 1:2, and 1:3), maintaining a catalyst loading of 10 wt%. The kinetic modelling was based on a global second-order power law, considering variations in glycerol concentration over time. The estimation of kinetic parameters was performed using a hybrid optimisation method combining particle swarm optimisation and the Gauss-Newton algorithm, with high statistical significance (95%). The model showed excellent agreement with the experimental data, with a coefficient of determination ( $R^2$ ) higher than 0.97. The apparent activation energy determined was  $19.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , lower than that reported in the literature for similar systems, indicating greater catalytic efficiency.

*Keywords:* kinetics, glycerol, glycerol carbonate.

### Introdução

A crescente demanda por combustíveis alternativos e a necessidade de redução da dependência de fontes fósseis têm impulsionado o desenvolvimento de rotas sustentáveis para a produção de biocombustíveis. Nesse contexto, o biodiesel destaca-se como uma alternativa viável, sendo obtido pela transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta. Contudo, a produção em larga escala de biodiesel acarreta a geração de glicerol como coproduto, o que tem gerado um excedente desse composto no mercado, levando à queda de seu valor comercial e à necessidade de sua valorização por meio de processos integrados e ambientalmente sustentáveis (1).

Entre as rotas de aproveitamento do glicerol, destaca-se sua conversão em glicerol carbonato (GlyC), um composto

de alto valor agregado com propriedades físico-químicas atrativas, como baixa toxicidade, alta polaridade, boa biodegradabilidade e versatilidade de aplicação nas indústrias cosmética, farmacêutica, de polímeros, baterias e solventes (2). A síntese de GlyC pode ser realizada via transesterificação do glicerol com ésteres de ácido carbônico, como o carbonato de dietila (DEC), utilizando catalisadores básicos sólidos (2).

Dentre os catalisadores heterogêneos investigados, óxidos alcalino-terrosos, em especial o óxido de cálcio (CaO), têm se mostrado eficientes devido à sua elevada basicidade e baixo custo. No entanto, o uso de CaO puro apresenta limitações, como lixiviação da fase ativa (3). Para contornar essa limitação, uma estratégia amplamente adotada consiste na dispersão do CaO sobre suportes sólidos, que favorecem maior área específica, melhor

dispersão da fase ativa e maior resistência mecânica e térmica. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (gama-alumina) destaca-se como suporte ideal por sua elevada área específica, estabilidade térmica e ampla utilização em catálise heterogênea, sendo capaz de melhorar a performance catalítica e a reutilização dos catalisadores. Souza Junior et al. (4) estudaram catalisadores  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com teores de CaO entre 5 e 60% na transesterificação de glicerol com DEC e observaram que os maiores valores de conversão e seletividade foram obtidos com a utilização do catalisador  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Neste trabalho, foi investigado o desempenho do catalisador  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na reação de transesterificação do glicerol com DEC, com foco na modelagem cinética do processo. Foram avaliadas diferentes condições reacionais, incluindo temperatura e razão molar glicerol:DEC, com o objetivo de desenvolver um modelo matemático que descreva a conversão de glicerol.

## Experimental

O catalisador  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi sintetizado a partir da impregnação por excesso de solvente, utilizando  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  como precursor de óxido de cálcio. Quantidades desejadas de suporte e do precursor dissolvido em água foram adicionadas em balão de fundo redondo com agitação de 100 rpm pelo período de 2 h em banho de glicerol no rotaevaporador. Após esse período, foi aquecido o banho de glicerol a 70 °C e foi realizado o vácuo no sistema para a secagem do material. O balão foi colocado em estufa a 100 °C pelo período de 12 h para a completa secagem. Posteriormente, o catalisador foi calcinado sob fluxo de ar de 60 mL.min<sup>-1</sup> a 700 °C com rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup> pelo período de 3 h. Após o procedimento, o catalisador foi macerado para caracterização e reações. As técnicas de caracterização utilizadas, como fluorescência de raios X (FRX), fisissorção de N<sub>2</sub> e dessorção programada de dióxido de carbono (TPD-CO<sub>2</sub>), encontram-se descritas detalhadamente no trabalho de Souza Júnior et al. (4).

A difração de raios X (DRX) foi empregada para a avaliação das fases cristalinas dos materiais. O equipamento utilizado foi o Rigaku Miniflex II com monocromador de grafite e utilizando radiação de CuK $\alpha$  (30 kV and 15 mA). A análise foi realizada com variação angular de 5° até 90° com incremento de 0,05° a cada 2 s entre cada ponto. As fases foram identificadas utilizando a base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Jeol JSM-IT700HR para avaliar a morfologia do suporte e do catalisador sintetizado.

As reações de transesterificação do glicerol com carbonato de dietila (DEC) foram realizadas em balão de fundo redondo de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo em espiral e agitada com o auxílio de um agitador

magnético. Em todas as reações foi usado o DMSO como solvente, mantendo a proporção de catalisador de 10% em massa em relação ao glicerol. Para a avaliação cinética da reação, testes catalíticos foram conduzidos nas temperaturas de 70, 90, 110 e 130 °C, utilizando razão molar glicerol:DEC de 1:3. Adicionalmente, na temperatura de 130 °C, foram estudadas as razões molares de 1:1 e 1:2. Na formulação das equações de balanço molar, assumiu-se que as reações são irreversíveis, ocorrem com excesso de DEC e em regime isotérmico.

Os parâmetros cinéticos foram estimados por meio de uma abordagem numérica híbrida, combinando uma estratégia heurística baseada em Otimização por Enxame de Partículas (PSO) com a técnica determinística de Gauss-Newton, visando à minimização da função objetivo por mínimos quadrados ponderados. A metodologia de PSO demonstrou eficácia na identificação do mínimo global da função objetivo, além de permitir a definição de intervalos de confiança para os parâmetros. Na implementação, foram utilizados 1000 ciclos e 100 partículas, com os parâmetros de contribuição individual e coletiva definidos como 1,5, e fator de inércia constante de 0,75. As tolerâncias para o passo e função objetivo foram estabelecidas em 10<sup>-10</sup> e 10<sup>-8</sup>, respectivamente. As equações de balanço de massa foram integradas numericamente utilizando a rotina Dassl.

A adequação do modelo foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e do teste qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Os intervalos de confiança foram calculados com base na distribuição *t* de Student, considerando 95% de confiança. Análises de correlação entre parâmetros também foram realizadas para garantir robustez estatística.

O modelo cinético proposto baseia-se em uma lei de potência global (LPG) com ordem de reação ajustável, representado pela seguinte equação:

$$-\frac{dC_{Gly}}{d\tau} = kC_{Gly}^{\alpha} \quad (1)$$

em que  $C_{Gly}$  é a concentração molar de glicerol (mol<sup>-1</sup>),  $\tau$  é o tempo (h),  $k$  é a constante de velocidade (mol<sup>1-\alpha</sup> L<sup>\alpha</sup> kg<sup>cat</sup><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) e  $\alpha$  é a ordem de reação em relação ao glicerol.

Durante a estimativa dos parâmetros, observou-se alta correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação aparente. Para mitigar esse efeito, adotou-se uma forma reparametrizada da equação de Arrhenius:

$$k_j = \exp\left(a_j + b_j \left(\frac{T - T_{ref}}{T}\right)\right) \quad (2)$$

$$a_j = \ln(k_{0,j}) - \frac{E_j}{R T_{ref}} \quad (3)$$

$$b_j = \frac{E_j}{R T_{ref}} \quad (4)$$

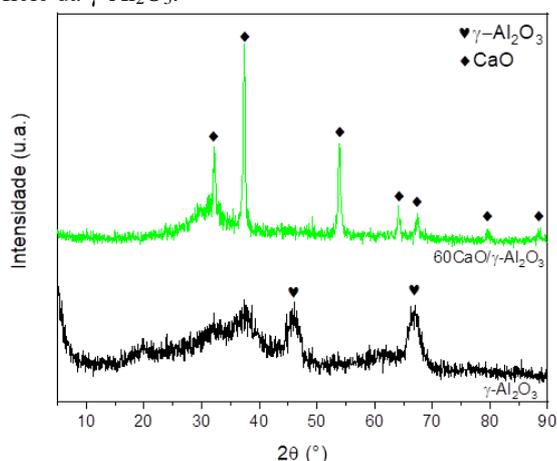
Nessas equações,  $a_j$  e  $b_j$  são os parâmetros ajustáveis,  $T$  é a temperatura (K),  $T_{ref}$  é a temperatura de referência,  $k_{0,j}$  é

o fator pré-exponencial,  $E_j$  é a energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). A escolha ótima de  $T_{\text{ref}}$  foi realizada minimizando a soma dos quadrados das correlações paramétricas, utilizando o pacote “scipy.optimize” em Python.

Por fim, o teste estatístico  $\chi^2$  foi aplicado para verificar se o valor mínimo da função objetivo está compreendido entre os limites inferior e superior da distribuição  $\chi^2$ , para o nível de confiança adotado.

## Resultados e Discussão

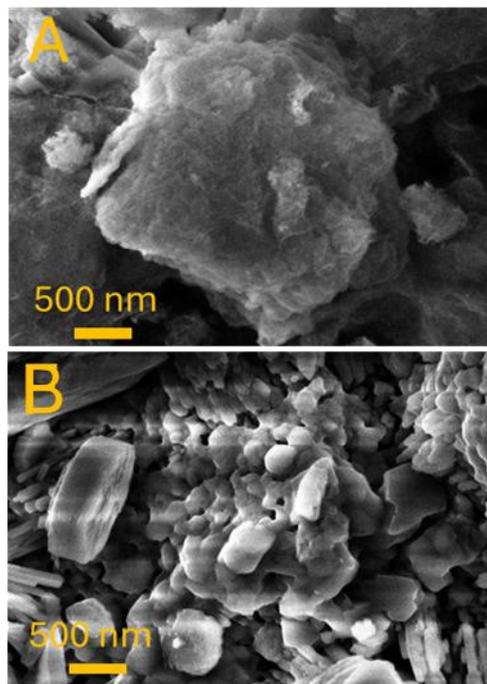
A partir dos difratogramas (Figura 1), observa-se que o suporte apresenta estrutura cristalina da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 29-0063) com alguns picos largos de difração em ângulos  $2\theta$  de  $38,0$ ,  $46,0$  e  $66,6^\circ$  atribuídos aos planos (311), (400) e (440), respectivamente (5-7). Com a impregnação de 60% de óxido de cálcio, picos de difração de CaO (JCPDS 48-1467) foram observados em  $32,2^\circ$ ,  $37,4^\circ$ ,  $54,0^\circ$ ,  $64,1^\circ$ ,  $67,5^\circ$ ,  $79,6^\circ$  e  $88,5^\circ$  condizentes com os planos de difração (111), (220), (220), (311), (222), (400) e (331) (8). A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é amplamente utilizada como suporte catalítico e material refratário devido à sua excelente estabilidade térmica. Zhu *et al.* (9) investigaram a síntese de catalisadores de CaO impregnados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e observaram que, até a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , o CaO permanece predominantemente disperso na superfície da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 1.** Difratogramas do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e do catalisador  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

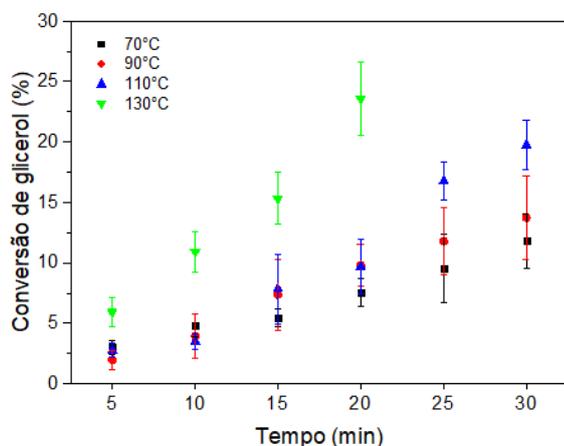
A Figura 2A apresenta micrografias do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , evidenciando características morfológicas com tamanho e forma indefinidos. Com a impregnação de 60% de CaO (Figura 2B), observa-se mudança na morfologia do material para formato definido e esférico, o que pode exercer influência positiva sobre a atividade catalítica. Estruturas esféricas geralmente favorecem a difusão dos reagentes e a acessibilidade aos sítios ativos, além de promoverem uma

distribuição mais homogênea da fase ativa na superfície (10).



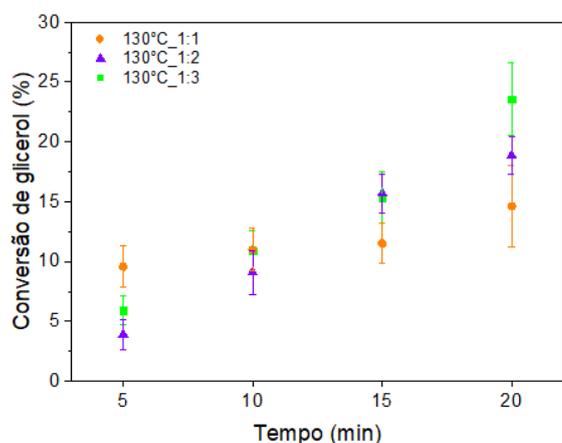
**Figura 2.** Microscopia eletrônica de varredura do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e do catalisador  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Com base em estudos anteriores, optou-se pela realização da avaliação cinética do catalisador  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pelos maiores valores de conversão e seletividade encontrados (11). Para a realização do estudo cinético, avaliou-se a influência da temperatura e da proporção de glicerol:DEC. É possível observar que um aumento na temperatura de reação melhora a conversão do glicerol (Figura 3), em conformidade com a literatura. Em nosso estudo anterior, no qual avaliamos o uso de hidrocalumita como catalisador, a conversão do glicerol aumentou com o aumento da temperatura de reação (12). Esteban *et al.* (13), ao avaliarem o impacto da temperatura na conversão do glicerol sob catalisadores  $\text{CH}_3\text{OK}$  com DMC como reagente, demonstraram que o aumento da temperatura teve um efeito significativo na reação.



**Figura 3.** Conversão do glicerol. Reações realizadas por 30 minutos com 10% de catalisador e proporção glicerol:DEC 1:3 sob diferentes temperaturas.

Com relação às diferentes proporções glicerol:DEC (Figura 4), é notável que aos 5 minutos da reação, a proporção 1:1 apresentou maior conversão de glicerol, provavelmente atribuída a maior colisão entre moléculas de glicerol e DEC. Ao longo da sequência de reações, a maior proporção de glicerol:DEC consistentemente promoveu a conversão do glicerol (11,13).



**Figura 4.** Conversão do glicerol. Reações realizadas por 30 minutos com 10% de catalisador e diferentes razões glicerol:DEC a 130 °C.

Os resultados da estimação de parâmetros estão detalhados na Tabela 1, onde a  $F_{obj}$  representa o valor minimizado da função objetivo. As incertezas associadas aos parâmetros cinéticos foram calculadas por meio da propagação linear dos erros obtidos durante a estimativa de  $a_j$  e  $b_j$ .

**Tabela 1.** Resultados da estimação ( $T_{ref} = 372,1K$ )

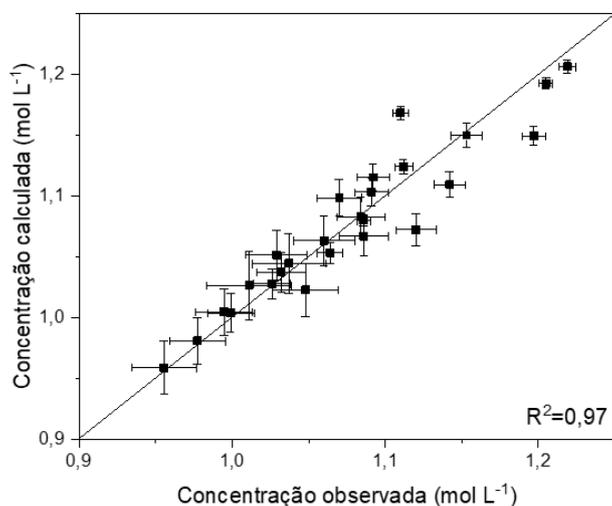
| Parâmetros das equações reparametrizadas |               | Parâmetros cinéticos        |                |
|--|---------------|-----------------------------|----------------|
| $a$                                      | $1,2 \pm 0,2$ | $\ln(k_0)$                  | $5,0 \pm 2,1$  |
| $b$                                      | $6,2 \pm 2,3$ | $E$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $19,2 \pm 7,0$ |
| $\alpha$                                 | $2,1 \pm 0,8$ | $\alpha$                    | $2,1 \pm 0,8$  |

Todos os parâmetros estimados demonstraram valores estatisticamente significativos com um nível de confiança de 95%, conforme detalhado (Tabela 2). Yadav et al. (14), em sua avaliação da cinética de catalisadores do tipo hidrotalcita na conversão de glicerol para carbonato de glicerol na presença de dimetilcarbonato, observaram um modelo irreversível de segunda ordem com uma energia de ativação de 52,55 kJ mol<sup>-1</sup>. Qing et al. (15), usando um líquido iônico baseado em DBU, notaram uma semelhança com o modelo proposto por Yadav, com uma energia de ativação de 30,95 kJ mol<sup>-1</sup>. Esteban et al. (12), em sua avaliação de catalisadores de metóxido de potássio, também observaram um modelo de segunda ordem com uma energia de ativação de 28,4 kJ mol mol<sup>-1</sup>. Zhang et al. (16) avaliaram a produção de carbonato de glicerol através da reação de transesterificação de glicerol com DEC usando catalisadores Ce-NiO. Os autores observaram que a cinética de consumo de glicerol segue um modelo de segunda ordem aparente, com uma energia de ativação de 87,9 kJ mol<sup>-1</sup>. No presente estudo, ao avaliar o desempenho cinético do catalisador 60CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação com carbonato de dietila, observa-se que o catalisador utilizado exibiu uma energia de ativação mais baixa, 19,2 kJ mol<sup>-1</sup> (Tabela 1), sugerindo um desempenho catalítico aprimorado.

Em relação à Tabela 2, a função objetivo mínima alcançada está dentro dos limites da distribuição  $\chi^2$ , sugerindo que a hipótese de um modelo ideal pode ser mantida, e quaisquer disparidades entre valores calculados e observados são atribuídas exclusivamente a erros experimentais inerentes. A Tabela 2 representa o desempenho do modelo, com um coeficiente de determinação superior a 0,9, indicando um ajuste satisfatório aos dados experimentais (Figura 5). Notavelmente, a concentração calculada correspondeu de perto aos valores experimentais na maioria dos pontos de dados, indicando equivalência estatística.

**Tabela 2.** Testes estatísticos.

| $\chi^2_{inferior}$ | $F_{obj}$ | $\chi^2_{superior}$ | $R^2$ |
|---------------------|-----------|---------------------|-------|
| 14,6                | 31,1      | 43,2                | 0,97  |



**Figura 5.** Concentração de glicerol calculada e observada pelo modelo cinético lei de potências de segunda ordem.

### Conclusões

Neste trabalho, foi avaliada a cinética da reação de transesterificação do glicerol com carbonato de dietila utilizando o catalisador heterogêneo  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Os ensaios catalíticos revelaram que a conversão do glicerol aumenta com a elevação da temperatura e com o incremento na razão molar glicerol:DEC. A modelagem cinética, baseada em uma lei de potência global de segunda ordem, ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,97. A energia de ativação aparente determinada foi de  $19,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , inferior à reportada na literatura para sistemas catalíticos similares, indicando maior eficiência catalítica do material avaliado. Os testes estatísticos confirmaram a adequação do modelo proposto, que se mostrou robusto e confiável para representar a conversão do glicerol em condições variadas de operação. Além disso, a utilização de um catalisador eficiente e de baixo custo como o  $60\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  representa uma alternativa promissora para a valorização do glicerol, contribuindo para a produção sustentável de carbonato de glicerol e agregando valor a um subproduto abundante da indústria do biodiesel. Estudos de estabilidade e reuso do catalisador já foram previamente realizados e publicados por nosso grupo (4), demonstrando sua viabilidade em múltiplos ciclos.

### Agradecimentos

Agradecimento à FAPERJ pelo financiamento do trabalho e ao Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT) pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

### Referências

1. S. Sing; A. Patel. *J. Clea. Prod.* **2014**, 72, 46-56.
2. M. O. Sonnati; S. Amigoni; E.P.T. Givenchy; T. Darmanin; O. Choulet; F. Guittard. *Green Chem.* **2013**, 15, 283-306.
3. M.C.G. Albuquerque, I.J. Urbistondo; J.S. González; J. M.M. Robles; R.M. Tost; E.R. Castellón; A.J.López; D.C.S. Azevedo; C.L. Cavalcante Junior; P.M. Torres. *App Catal A: Gen.* **2008**, 1-2, 35-43.
4. R.L. Souza Júnior; L.C. Eira; C. Detoni; M.M.V.M. Souza. *Process.* **2024**, 12, 2256.
5. A.B. Sifontes; B. Gutierrez; A. Mónaco; A. Yanez; Y. Díaz; F.J. Méndez; L. Llovera; E. Cañizales; J.L. Brito. *Biotech. Repor.* **2014**, 4, 21-29.
6. F. Saira; N. Firdous; R. Qureshi; A. Ihsan. *Turk. J. Chem.* **2020**, 44, 448-460.
7. A. Sridevi; S. Irishnamohan; M. Thairiyaraja; B. Prakash; R. Yokeshwaran. *Inorg. Chem. Comm.* **2022**, 138, 109311.
8. A. Kumar; D.K. Some; K.H. Kiriamiti. *J. Sustain. Res. Eng.* **2014**, 1, 57-62.
9. L. Zhu; M. Cao; H. Zhou; N. Zhang; J. Zheng; Y. Li; B.H. Chen. *Catal. Lett.* **2014**, 144, 1188-1196.
10. Z. Lei; W. Hengliang; L. Zhang; J. Yang; W. Qi. *New J. Chem.* **2023**, 47, 7070-7083.
11. R.L. Souza Júnior; T.M. Rossi; C. Detoni; M.M.V.M. Souza. *Biomass Convers. Biorefin.* **2023**, 13, 661-673.
12. J. Esteban; E. Domínguez; M. Lade; F.G. Ochoa. *Fuel Process. Tech.* **2015**, 138, 243-251.
13. Y. Wu; X. Song; J. Zhang; S. Li; X. Yang; H. Wang; R. Wei; L. Gao; J. Zhang; G. Xiao. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, 87, 131-139.
14. G.D. Yadav; P.A. Chandan. *Catal. Today.* **2014**, 237, 47-53.
15. Y. Qing; H. Lu; Y. Liu; C. Liu; B. Liang; W. Jiang. *Chin. J. Chem. Eng.* **2018**, 26, 1912-1919.
16. J. Zhang; Y. Wu; X. Song; S. Xu; S. Li; Y. Zhu; L. Gao; J. Zhang; G. Xiao. *Chem. Papers.* **2018**, 72, 2909-2919.