

O papel do catalisador na transesterificação do glicerol com diferentes ésteres do ácido carbônico

Gustavo Medeiros de Paula^{1*} Luana do Nascimento Rocha de Paula¹ Janaina Guedes Eid¹ Iago William Zapelini¹ Dilson Cardoso^{1*}

¹Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13665-905, São Carlos, SP, Brasil. gustavo.paula@estudante.ufscar.br; dilsoncardoso@ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho apresenta o estudo das reações de transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico (carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de etileno e carbonato de propileno), utilizando a sílica híbrida CTA-MCM-41 e o óxido de cálcio (CaO) como catalisadores básicos. A CTA-MCM-41 foi sintetizada a partir de um método não hidrotérmico e o CaO de elevada pureza foi adquirido comercialmente. As reações foram realizadas em um reator batelada, na presença de dimetilformamida (DMF) como solvente, e os produtos reacionais foram analisados por cromatografia a gás (GC FID e GC-MS). Os resultados mostraram que a CTA-MCM-41 foi o catalisador que apresentou maior atividade catalítica, formando carbonato de glicerol e glicidol como principais produtos das reações, com pequenas quantidades de monocarbonatos de glicerol, tricarbonatos de glicerol e carbonatos de glicidol sendo produzidas. Por outro lado, o CaO apresentou menor atividade catalítica, porém foi mais seletivo à formação do carbonato de glicerol, sendo este o principal produto das reações, com pequenas quantidades de glicidol e tricarbonatos de glicerol sendo produzidas.

Palavras-chave: CaO, carbonato de glicerol, CTA-MCM-41, etapas reacionais e coprodutos, glicidol.

ABSTRACT - This work presents a study on the transesterification reactions between glycerol and different carbonic acid esters (dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylene carbonate, and propylene carbonate), using CTA-MCM-41 hybrid silica and calcium oxide (CaO) as basic catalysts. The CTA-MCM-41 was synthesized via a non-hydrothermal method, while high-purity CaO was purchased commercially. The reactions were carried out in a batch reactor in the presence of dimethylformamide (DMF) as solvent, and the reaction products were analyzed by gas chromatography (GC-FID and GC-MS). The results showed that CTA-MCM-41 was the catalyst that presented the highest catalytic activity, forming glycerol carbonate and glycidol as the main reaction products, with small amounts of glycerol monocarbonates, glycerol tricarbonates, and glycidol carbonates also being formed. In contrast, CaO showed lower catalytic activity but was more selective toward glycerol carbonate formation, which was the main product of the reactions, along with small amounts of glycidol and glycerol tricarbonates.

Keywords: CaO, CTA-MCM-41, glycerol carbonate, glycidol, reaction steps and co-products.

1. Introdução

Glicerol ou glicerina são os nomes usuais do composto orgânico 1,2,3-propanotriol, identificado pela primeira vez por Carl Wilhelm Scheele, em 1779, ao aquecer uma mistura de azeite de oliva e óxido de chumbo (1,2). Quimicamente, o glicerol é um triálcool, capaz de formar ligações de hidrogênio, que se apresenta como um líquido viscoso e não tóxico, incolor, solúvel em água e álcool e possui sabor adocicado. Essas características físicas e químicas permitem que o glicerol possua diversas aplicações, condicionadas ao seu grau de pureza, sendo utilizado com maior frequência na indústria farmacêutica e alimentícia (2-4).

Industrialmente, o glicerol é produzido em larga escala em plantas químicas de biodiesel, formando-se como principal coproduto do processo, na proporção de 8 - 10% em volume de biodiesel (B100) gerado (3-5). Consequentemente, com a expansão da indústria do

biodiesel, a produção do glicerol tem crescido proporcionalmente, principalmente em países como Estados Unidos, Brasil, Indonésia e Alemanha (3,5,6). O Brasil, por exemplo, tem incentivado a produção de biodiesel nos últimos anos e produziu cerca de 6,77 milhões de m³ de biodiesel (B100) e 613 mil m³ de glicerol em 2021 (7). Notavelmente, o carbonato de glicerol tornou-se uma molécula promissora industrialmente, por ser uma molécula derivada do glicerol e por possuir várias aplicações diretas e indiretas, podendo ser utilizado inclusive como solvente (8), bloco de construção na fabricação de polímeros (9) e aditivo para combustíveis (10).

O carbonato de glicerol pode ser produzido por carbonatação, transcarbonatação, transesterificação e glicerólise (11,12). Mais especificamente, a produção do carbonato de glicerol por transesterificação ocorre a partir de reações entre o glicerol e ésteres do ácido carbônico, sendo a reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila a

rota mais estudada e considerada a mais simples, ecológica e economicamente viável (12,13). No entanto, apesar de ser considerado um processo simples, a produção dessa molécula por transesterificação é complexa, podendo formar coprodutos que dependem do éster utilizado (14).

Embora a identificação das espécies químicas formadas seja crucial para entender o processo de transesterificação do glicerol, a maioria das pesquisas não se preocupam em investigar os mecanismos reacionais, negligenciam a formação dos coprodutos, e se limitam ao uso do carbonato de dimetila como reagente. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo o estudo das reações de transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico (carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de etileno e carbonato de propileno), utilizando a sílica híbrida CTA-MCM-41 e o óxido de cálcio (CaO) como catalisadores básicos. Além disso, para a melhor compreensão do processo do ponto de vista de catálise molecular, todas as espécies químicas produzida foram devidamente identificadas.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

A síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41 foi realizada a partir de um método não hidrotérmico, conforme descrito na literatura (14,15), utilizando uma mistura reacional com composição molar fixa de 1 SiO₂: 12,5 NH₃: 0,4 CTAB: 174 H₂O: 4 EtOH. Em contrapartida, o óxido de cálcio (CaO) foi adquirido comercialmente da empresa Sigma-Aldrich (Merck), com pureza de 99,9%.

2.2. Caracterização dos catalisadores

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para verificar a formação da sílica híbrida e analisar as fases presentes no catalisador comercial. Para essas análises, utilizou-se um difratômetro modelo Rigaku Multiflex com radiação Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade do goniômetro de 2,0°.min⁻¹, tamanho do passo de 0,01 e com ângulo 2 θ percorrido de 1,0° a 10,0° para a CTA-MCM-41 e 10,0° a 80,0° para o CaO comercial.

A termogravimetria (TG) foi empregada para quantificar a porcentagem de material orgânico ocluído no interior dos mesoporos da sílica híbrida CTA-MCM-41 e estimar a pureza do catalisador comercial. As análises foram realizadas em um equipamento da TA Instruments modelo SDT-Q600. Foram pesados 10 mg de amostra em um cadinho de alumina que foi aquecido da temperatura ambiente até 850 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão de ar sintético de 40 mL.min⁻¹.

2.3. Avaliação catalítica

As reações de transesterificação do glicerol (GLI) com diferentes ésteres do ácido carbônico (EAC), Figura 1, foram realizadas na presença de dimetilformamida (DMF), solvente aprótico, seguindo os procedimentos descritos na literatura (14).

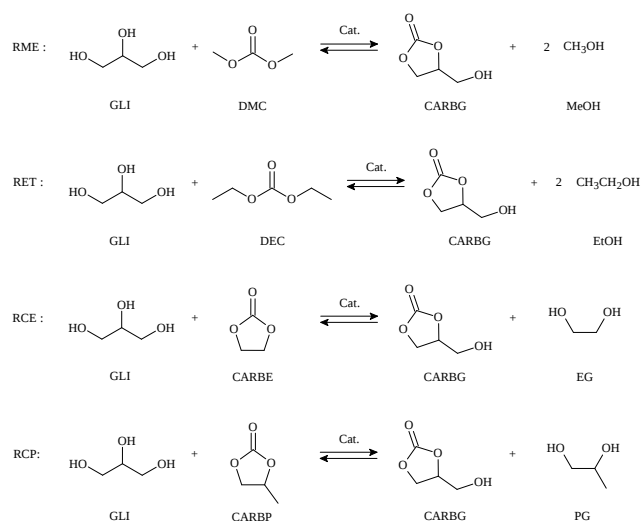


Figura 1. Reações de transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico.

Os testes catalíticos foram realizados em um sistema reacional, utilizando um reator batelada, conforme descrito na literatura (14). A carga do reator foi preparada utilizando uma mistura reacional com proporção molar 2 EAC: 1 GLI, diluída em dimetilformamida (DMF) de forma a se obter uma mistura final com 50% em massa de mistura reacional (EAC + GLI) e 50% em massa de solvente (DMF). A massa de catalisador utilizada foi fixada em 1% e foi calculada utilizando-se a massa da mistura reacional (GLI + DMC) como base de cálculos e a temperatura de operação foi fixada em 80 °C. As reações ocorreram por 120 min e durante esse período retirou-se alíquotas de 0,5 mL. Cada alíquota foi imediatamente separada do catalisador, utilizando microfiltro (Millex – LG 0,20 μ m/13 mm de diâmetro) com membrana de politetrafluoretileno (PTFE) e destinada às análises cromatográficas.

A análise quantitativa das amostras retiradas durante as reações foi realizada em um cromatógrafo a gás (GC-2010, Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama (FID). Por outro lado, as análises qualitativas foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu, Tóquio, Japão). Os métodos cromatográficos, as colunas cromatográficas utilizadas, os cálculos das conversões e seletividades das reações, bem como os métodos de calibração e espectros de massas das espécies químicas podem ser encontrados de forma detalhada na literatura (14).

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos a partir das caracterizações da sílica híbrida sintetizada. A partir da Figura 2a, pode-se observar que a sílica apresentou um perfil

de difração com quatro picos principais, com planos de difração (100); (110); (200) e (210), e relação interplanar entre os planos d_{100}/d_{110} , d_{100}/d_{200} e d_{100}/d_{210} igual a 1,70; 1,96 e 2,59, respectivamente. Conforme reportado na literatura, o difratograma de estruturas do tipo MCM-41 deve apresentar de quatro a sete picos, com planos de difração (100); (110); (200); (210); (300); (220) e (310) (14). Dessa forma, a presença desses quatro picos fornece evidências fortes o suficiente para inferir que a sílica sintetizada possui estrutura do tipo MCM-41.

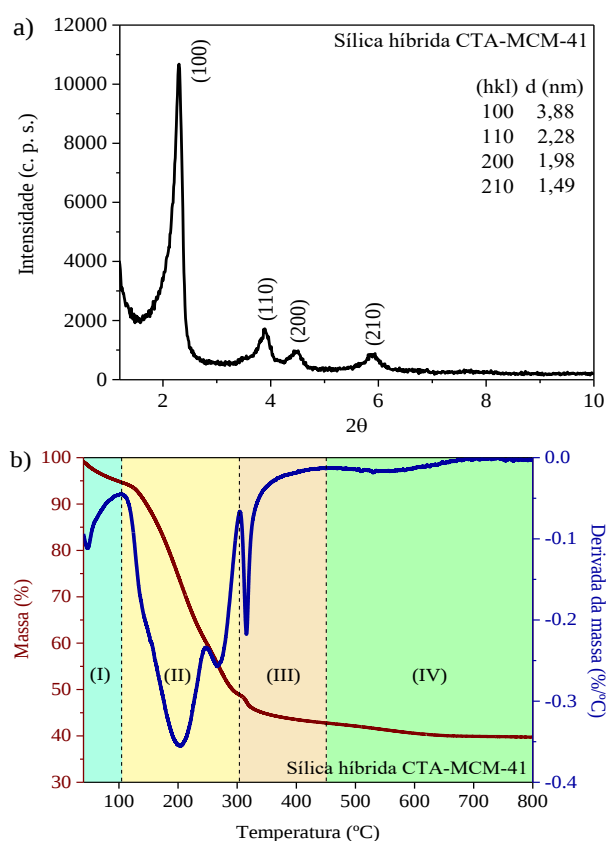


Figura 2. Caracterizações da sílica híbrida CTA-MCM-41 sintetizada: a) Difratoograma de raios X; b) Termograma obtido em atmosfera oxidante.

A Figura 2b apresenta o termograma da sílica híbrida, obtido em atmosfera oxidante. A partir da Figura 2b, é possível observar que a sílica apresentou quatro regiões distintas de perda de massa. De acordo com a literatura, essas regiões estão associadas os seguintes fenômenos: (I) perda de água que se encontrava adsorvida à superfície da sílica híbrida (5,36%); (II) decomposição do cátion orgânico (CTA⁺), por meio de reações de Hoffman (45,84); (III) combustão das espécies orgânicas que restam após a decomposição do CTA⁺ (6,00%) e (IV) desidroxilação dos grupos silanóis (3,07%) (16). O valor percentual de cátions CTA⁺ foi calculado pela soma das perdas de massa nas regiões II e III, totalizando 51,84% cátions na sílica híbrida.

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos a partir das caracterizações do catalisador comercial. A partir da Figura 3a, pode-se observar que a amostra de óxido de cálcio comercial apresentou um perfil de difração com quinze picos. Conforme reportado na literatura, os picos com planos de difração (111), (200), (220), (311), (222) e (400), correspondem à difração do CaO. Os picos com planos de difração (001), (100), (101), (102), (110), (201), (103) e (202), correspondem à difração de uma fase hexagonal típica do Ca(OH)₂. Finalmente, o pico com plano de difração (104), corresponde à difração do CaCO₃ (17,18).

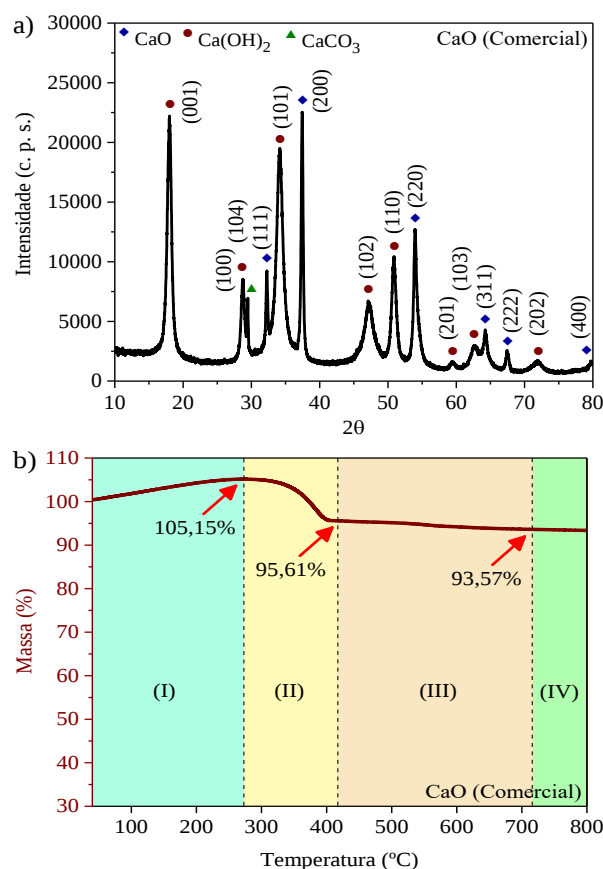


Figura 3. Caracterizações do catalisador comercial (CaO): a) Difratoograma de raios X; b) Termograma obtido em atmosfera oxidante.

A Figura 3b apresenta o termograma do catalisador comercial, obtido em atmosfera oxidante. A partir da Figura 3b, pode-se observar que a amostra de CaO comercial apresentou três regiões de variação de massa. Na região (I), a amostra aumenta sua massa em 5,15%. Na segunda e na terceira região, II e III, a amostra perdeu 9,54% e 2,04% de massa, respectivamente. Já na região IV, a massa permaneceu estável. De acordo com a literatura, o CaO reage muito facilmente com H₂O e CO₂, formando Ca(OH)₂ e CaCO₃. Já o Ca(OH)₂ se decompõe, em CaO e H₂O, entre 50 °C e 450 °C. Da mesma forma, o CaCO₃ se decompõe,

em CaO e CO₂, entre 450 °C e 750 °C (19,20). Portanto, como o catalisador comercial apresentava elevada pureza de CaO e a atmosfera da análise continha H₂O e CO₂ disponível, uma parte da amostra reagiu e se converteu em Ca(OH)₂ e CaCO₃. Com o aquecimento gradual, esses compostos sofreram decomposição, permanecendo 93,57% de óxido de CaO puro (região IV). Esses resultados sugerem que o catalisador comercial possuía elevada pureza, com estimativa de pelo menos 93,57%. Todavia, é preciso ressaltar que a pureza do catalisador deve ser, de fato, a garantida pelo fabricante (99,9%).

3.2. Avaliações catalíticas

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos para as reações de transesterificação do glicerol com diferentes ésteres do ácido carbônico, catalisadas pela sílica híbrida CTA-MCM-41. A partir da Figura 4a, pode-se observar que os ésteres de cadeia cíclica (CARBE e CARBP) apresentaram reatividade muito maior que os ésteres de cadeia linear (DMC e DEC). Observa-se também que o aumento da cadeia alquílica do éster, linear ou cíclico, provoca uma redução de sua reatividade, efeito que já foi observado em outras reações de transesterificação e foi atribuído ao aumento da estabilidade do éster, por efeito indutivo (21). A Figura 4a também mostra que as reações com carbonato de etileno e carbonato de propileno (RCE e RCP), atingiram o equilíbrio após 5 min de reação, com conversões de 94% e 83%, respectivamente. Por outro lado, as reações com carbonato de dimetila e carbonato de dietila (RME e RET), alcançaram conversões muito mais baixas, 75% e 31% respectivamente, após 120 min de reação.

A Figura 4b apresenta a seletividade aos dois principais produtos das reações, carbonato de glicerol (CARBG) e glicidol (GLIC). Pode-se observar que para as reações com ésteres de cadeia cíclica as seletividades ao CARBG tendem a ser 100% quando a reação se inicia. Contudo, para as reações com ésteres de cadeia linear o comportamento da seletividade ao CARBG é oposto aos ésteres de cadeia cíclica, ou seja, tende a ser 0% quando a reação se inicia. Finalmente, as seletividades ao GLIC apresentaram o mesmo comportamento para todas as reações, tendendo a 0% quando as reações se iniciam.

Interessantemente, a partir das análises qualitativas foi possível identificar a formação de espécies químicas diferentes nas reações com ésteres cíclicos e ésteres lineares. As reações com ésteres cíclicos formaram o carbonato de glicerol como produto primário, glicidol e tricarbonato de glicerol como produtos secundários e carbonato de glicidol como produto terciário (Figura 5). Por outro lado, as reações com ésteres lineares, formam monocarbonatos de glicerol como produtos primários, carbonato de glicerol como produto secundário, glicidol e tricarbonato de glicerol como produtos terciários e carbonato de glicidol como produto quaternário (Figura 6).

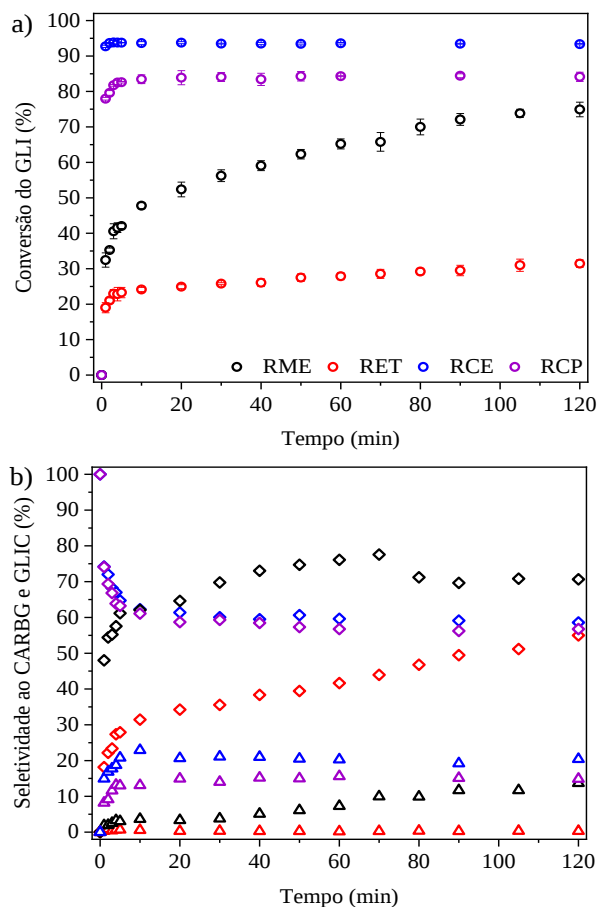


Figura 4. Efeito do tipo de éster do ácido carbônico (EAC) na conversão do glicerol, catalisada pela sílica híbrida CTA-MCM-41: a) conversão do glicerol (círculo) e b) seletividade ao carbonato de glicerol (losango) e seletividade de glicidol (triângulo). Condições de reação: 2 EAC: 1 GLI; 80 °C e 1% de CTA-MCM-41.

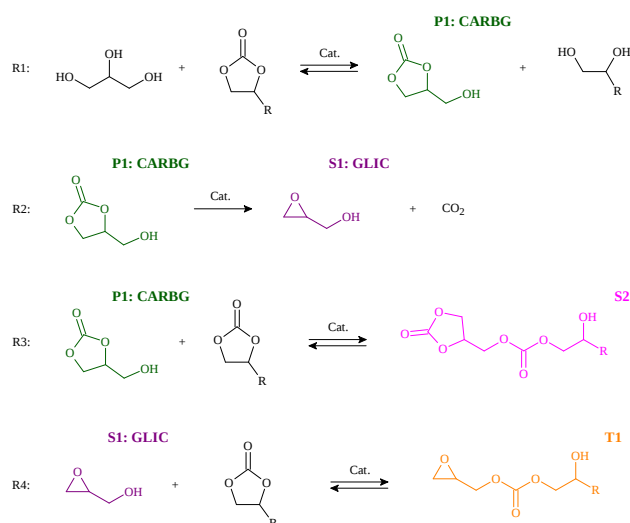


Figura 5. Etapas reacionais das transesterificações entre o glicerol e ésteres de cadeias cíclicas, na presença da CTA-MCM-41.

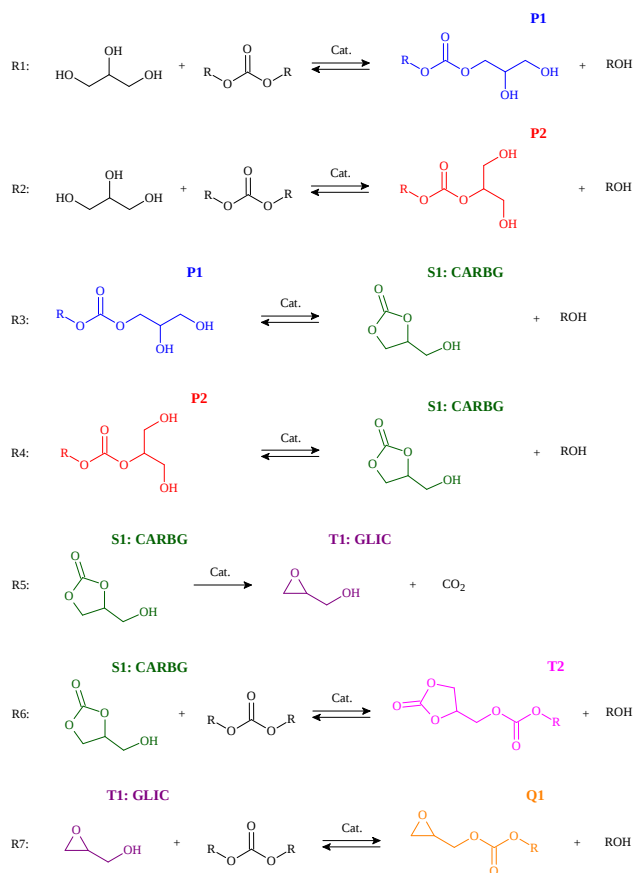


Figura 6. Etapas reacionais das transesterificações entre o glicerol e ésteres de cadeias lineares, na presença da CTA-MCM-41.

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos para as reações de transesterificação do glicerol com diferentes ésteres do ácido carbônico, catalisadas pelo óxido de cálcio. A partir da Figura 7a, pode-se observar que os ésteres mantiveram o comportamento apresentado anteriormente, com os ésteres de cadeia cíclica apresentando maior reatividade que os ésteres de cadeia linear e com redução dessa reatividade com o aumento da cadeia alquílica. Contudo, também é possível observar que o óxido de cálcio apresentou menor atividade catalítica. A reação com carbonato de etileno foi a única a atingir o equilíbrio, 94% após 120 min de reação. Já as reações com carbonato de propileno, carbonato de dimetila e carbonato de dietila alcançaram conversões muito mais baixas, 73%, 51% e 20% respectivamente, após 120 min de reação.

A Figura 7b apresenta a seletividade aos dois principais produtos das reações. Pode-se observar que para todas as reações as seletividades ao CARBG tendem a ser 100% quando a reação se inicia, permanecendo estáveis em torno de 95% após 10 min de reação. Em contrapartida, para todas as reações, as seletividades ao GLIC apresentaram o mesmo comportamento, tendendo a 0% quando as reações se iniciam, permanecendo estáveis em torno de 3% após 10

min de reação. Interessantemente, a partir das análises qualitativas foi possível identificar a formação de espécies químicas ligeiramente semelhante para todas as reações. As reações formaram o carbonato de glicerol como produto primário e glicidol e tricarbonato de glicerol como produtos secundários (Figuras 8 e 9).

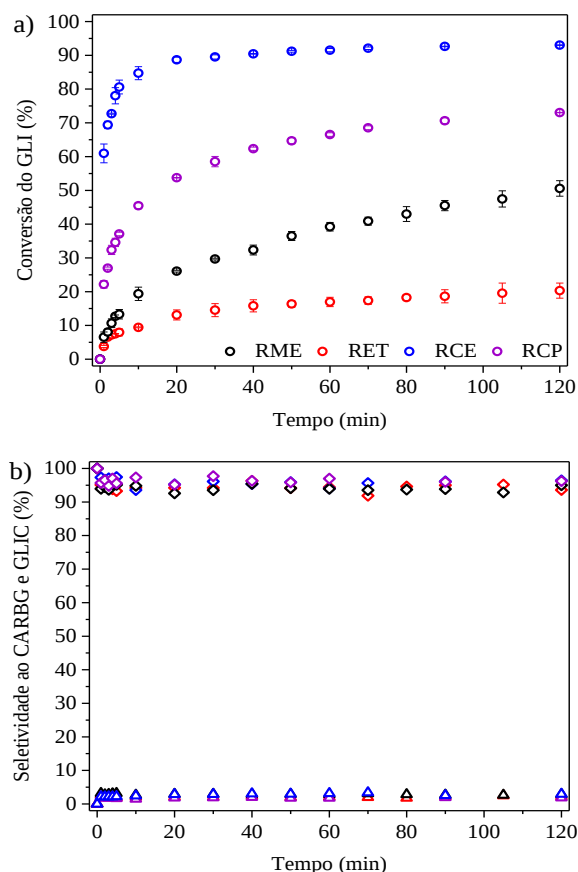


Figura 7. Efeito do tipo de éster do ácido carbônico (EAC) na conversão do glicerol, catalisada pelo CaO: a) conversão do glicerol (círculo) e b) seletividade ao carbonato de glicerol (losango) e seletividade de glicidol (triângulo). Condições de reação: 2 EAC: 1 GLI; 80 °C e 1% de CaO.

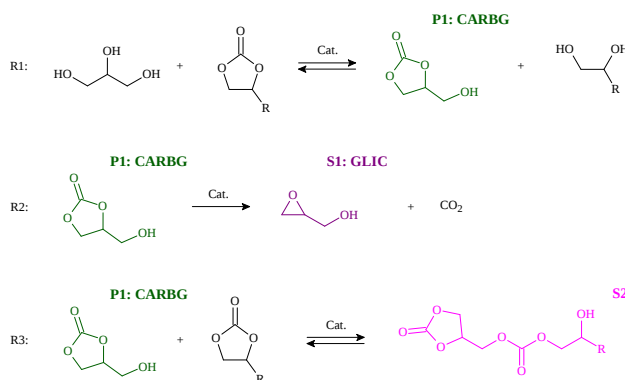


Figura 8. Etapas reacionais das transesterificações entre o glicerol e ésteres de cadeias cíclicas, na presença do CaO.

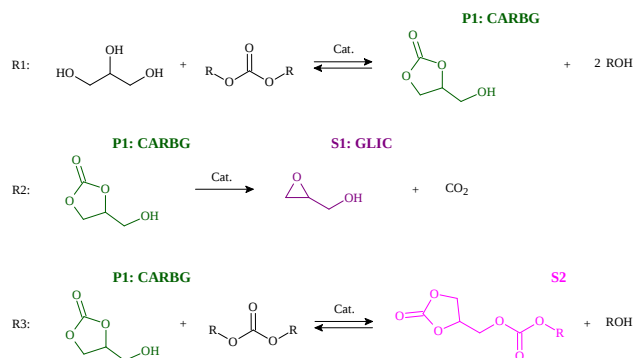


Figura 9. Etapas reacionais das transesterificações entre o glicerol e ésteres de cadeias lineares, na presença do CaO.

A partir dos resultados apresentados acima, é possível inferir que as reações ocorreram seguindo mecanismos reacionais distintos. O mecanismo reacional mais aceito para a formação do carbonato de glicerol foi proposto por Ochoa-Gómez et al. (22). Contudo, atualmente existem divergências sobre esse mecanismo e alguns autores já propuseram próprios mecanismos reacionais (23–25). Na verdade, o processo reacional é tão complexo que existe discordâncias na literatura sobre quais mecanismos reacionais e quais coprodutos são formados (24,26,27).

4. Conclusões

Os resultados das avaliações catalíticas mostraram a sílica híbrida CTA-MCM-41 possui atividade catalítica maior que o catalisador comercial (CaO), sendo o primeiro um catalisador básico forte e o segundo um catalisador básico fraco. Os mesmos resultados mostraram que os ésteres de cadeias cíclicas possuem maior reatividade que os ésteres de cadeias lineares. Finalmente, dependendo do catalisador utilizado, monocarbonatos de glicerol, carbonato de glicerol, glicidol, tricarbonato de glicerol e carbonato de glicidol podem ser formados durante as reações.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Referências

- (1) E. S. Pattison, J. Am. Oil Chem. Soc. **1958**, 35, p. 623-626.
- (2) C. J. A. Mota, B. P. Pinto, A. L. de Lima, *Glycerol Utilization*, in: *Glycerol*, Ed.; Springer, **2017**; p. 11-19.
- (3) A. L. De Lima, C. M. Ronconi, C. J. A. Mota, Catal. Sci. Technol. **2016**, 6, p. 2877-2891.
- (4) H. W. Tan, A. R. Abdul Aziz, M. K. Aroua, Renew. Sustain. Energy Rev. **2013**, 27, p. 118-127.
- (5) A. E. F. Abomohra, M. Elsayed, S. Esakkimuthu, M. El-Sheekh, D. Hanelt, Prog. Energy Combust. Sci.

2020, 81, p. 100868.

- (6) D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma, A. Jhalani, Fuel. **2020**, 262, p. 116553.
- (7) ANP, Oil, Natural Gas and Biofuels Statistical Yearbook 2022, **2022**. <https://www.gov.br/anp/pt-br>.
- (8) A. E. Eisenhart, T. L. Beck, J. Phys. Chem. B. **2021**, 125, p. 2157-2166.
- (9) G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki, Green Chem. **2005**, 7, p. 529-539.
- (10) M. Szori, B. R. Giri, Z. Wang, A. E. Dawood, B. Viskolcz, A. Farooq, Sustain. Energy Fuels. **2018**, 2, p. 2171-2178.
- (11) C. Hu, M. Yoshida, H. C. Chen, S. Tsunekawa, Y. F. Lin, J. H. Huang, Chem. Eng. Sci. **2021**, 235, p. 116451.
- (12) M. O. Sonnati, S. Amigoni, T. Darmanin, O. Choulet, Green Chem. **2013**, 15, p. 283-306.
- (13) S. Sahani, S. N. Upadhyay, Y. C. Sharma, Ind. Eng. Chem. Res. **2021**, 60, p. 67-88.
- (14) G. M. de Paula, J. G. Eid, D. Cardoso, React. Kinet. Mech. Catal. **2023**, 136, p. 107-124.
- (15) J. A. Araújo, F. T. Cruz, I. H. Cruz, D. Cardoso, Microporous Mesoporous Mater. **2013**, 180, p. 14-21.
- (16) X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, J. Phys. Chem. B. **1997**, 101, p. 6525-6531.
- (17) X. K. Tian, S. C. Lin, J. Yan, C. Y. Zhao, Chem. Eng. J. **2022**, 428, p. 131229.
- (18) X. Liang, R. Dai, S. Chang, Y. Wei, B. Zhang, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **2022**, p. 129446.
- (19) A. Nawar, M. Ali, A. H. Khoja, A. Waqas, M. Anwar, M. Mahmood, J. Environ. Chem. Eng. **2021**, 9, p. 104871.
- (20) J.A. Madrid, M. Lanzón, Appl. Surf. Sci. **2017**, 424, p. 2-8.
- (21) L. N. R. de Paula, G. M. de Paula, D. Cardoso, React. Kinet. Mech. Catal. **2022**, 135, p. 2427-2439.
- (22) J. R. Ochoa-Gómez, O. G. J. Aberasturi, B. M. Madurga, A. P. Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M. C. Villarán-Velasco, Appl. Catal. A Gen. **2009**, 366, p. 315-324.
- (23) J. Zhu, D. Chen, Z. Wang, Q. Wu, Z. Yin, Z. Wei, Chem. Eng. Sci. **2022**, 258, p. 117760.
- (24) S. Jaiswal, S. Sahani, Y. C. Shar, J. Environ. Chem. Eng. **2022**, 10, p. 107485.
- (25) X. Zhang, S. Wei, X. Zhao, Z. Chen, H. Wu, P. Rong, Y. Sun, Y. Li, H. Yu, D. Wang, Appl. Catal. A Gen. **2020**, 590, p. 117313.
- (26) S. M. Gade, M. K. Munshi, B. M. Chherawalla, V. H. Rane, A. A. Kelkar, Catal. Commun. **2012**, 27, p. 184-188.
- (27) J. Esteban, E. Domínguez, M. Ladero, F. Garcia-Ochoa, Fuel Process. Technol. **2015**, 138, p. 243-251.