



UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

FELYPPE MARKUS RIBEIRO SOBRAL ALTINO

**CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICEROL COM ÁCIDO ACÉTICO PARA
FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO**

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

FELYPPE MARKUS RIBEIRO SOBRAL ALTINO

**CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICEROL COM ÁCIDO ACÉTICO PARA
FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre na área de Química.

Orientadora (a): Prof^a. Dr^a. Simoni M. Plentz Meneghetti

Coorientador (a): Prof. Dra. Janaína Heberle Bortoluzzi

Maceió – AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

A468c Altino, Felyppe Markus Ribeiro Sobral.

Conversão catalítica de glicerol com ácido acético para formação de produtos de maior valor agregado / Felyppe Markus Ribeiro Sobral Altino. – 2020.

84 f. : il., figs. e tabs. color.

Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.

Coorientadora: Janaína Heberle Bortoluzzi.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 74-80.

Apêndices: f. 81-84.

1. Coproduto do biodiesel. 2. Glicerol. 3. Catálise. I. Título.

CDU: 544.47



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação do mestrando **FELYPPE MARKUS RIBEIRO SOBRAL ALTINO** intitulada: “**Conversão Catalítica de Glicerol com Ácido Acético Para Formação de Produtos de Maior Valor Agregado**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 26 de novembro de 2020, às 9h30, por meio de videoconferência.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL

Profa. Dra. Janaína Heberle Bortoluzzi
Coorientadora - PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
IQ/UnB

RESUMO

Nas últimas décadas, a crescente produção do biodiesel vem gerando enormes quantidades de glicerol como coproduto. O volume excedente de glicerol residual acarretou com a saturação do mercado, tornando necessário a elaboração de novas estratégias para a destinação do coproduto. No presente trabalho foram avaliados catalisadores alternativos para obtenção de acetais de glicerol via esterificação do glicerol com ácido acético. Inicialmente os ensaios experimentais utilizaram óxidos metálicos (SnO_2 , WO_3 , MoO_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e o óxido misto formado por $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$), entre os materiais avaliados o Sb_2O_5 foi o único a apresentar atividade catalítica superior à reação ausente de catalisador (branco), alcançando 98% de conversão em 3 h de reação na temperatura 80°C. Os resultados obtidos com o Sb_2O_5 são similares a estudos disponíveis na literatura, tornando interessante a investigação de compostos de coordenação a base de antimônio. Os complexos avaliados foram o SbCl_3 e o SbCl_5 , nas condições de 40 e 80°C, razão molar 1:4 (glicerol/ AcOH), sob agitação magnética constante (3000 rpm). A caracterização dos produtos formados foi realizada pela técnica de cromatografia gasosa (CG). Os catalisadores clorados apresentaram resultados promissores, com destaque para o SbCl_5 que a 80°C alcançou 100% de conversão nos 15 min iniciais, com ordem de seletividade em 46, 33 e 21% para mono, di e triacetina em 180 min, respectivamente. Devido seu melhor desempenho catalítico, posteriormente os estudos com o SbCl_5 tiveram continuidade, sendo investigados parâmetros como temperatura, razão molar (glicerol/ AcOH) e carga de catalisador. Outra parte do trabalho consistiu em avaliar o desempenho catalítico do HCl , com o intuito de realizar uma comparação com os complexos clorados. Os resultados encontrados para o SbCl_5 foram superiores aos obtidos com HCl , destacando maior seletividade para di e triacetina, sugerindo que etapas mecanísticas possam ocorrer via interação ácido de Lewis.

Palavras-chaves: Catálise, biomassa, glicerol, coproduto do biodiesel.

Abstract

In the last decades, the growing production of biodiesel has been generating huge amounts of glycerol as a co-product. The excess volume of residual glycerol resulted in market saturation, making it necessary to develop new strategies for the destination of the product. Alternative catalysts for glycerol acetals via esterification of glycerol with acetic acid were evaluated. Initially the experimental tests used metal oxides (SnO_2 , WO_3 , MoO_3 , Sb_2O_3 e o Sb_2O_5), among the evaluated materials the Sb_2O_5 was the only one to present catalytic activity superior to without catalyst reaction (blank), reaching 98% conversion in 3 h of reaction at 80°C . The results obtained with Sb_2O_5 are similar to studies available in the literature, making it interesting to investigate antimony coordination compounds. The catalysts evaluated were SbCl_3 and SbCl_5 at 40 and 80°C , 1:4 molar ratio (glycerol / AcOH) under constant magnetic stirring (3000 rpm). The gas chromatography (GC) technique assists in the characterization of the products. Both chlorinated catalysts presented satisfactory results, highlighting the SbCl_5 that at 80°C reached 100% conversion in the initial 15 min, with selectivity order of 46, 33 and 21% for mono, di and triacetin after 180 min, respectively. Another part of the work dedicated to evaluate the catalytic performance of HCl, the purpose of this study was to compare the kinetics of chlorinated complexes against a genuine Brønsted acid. The results found for SbCl_5 were superior to those obtained with HCl, highlighting the higher selectivity achieved for di and triacetin, raising evidence that mechanistic steps may be occurring via acidic acid Lewis interaction.

Keywords: Catalysis, biomass, glycerol, biodiesel byproduct.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Porcentagem dos principais mercados do glicerol	19
Figura 2.	Áreas de aplicações do Glicerol e seus derivados	19
Figura 3.	Principais Fornecimentos de glicerol para o mercado	21
Figura 4.	Esquema da Reação de Transesterificação para obtenção de biodiesel.	22
Figura 5.	Evolução do teor percentual de biodiesel presente no diesel no Brasileiro	23
Figura 6.	Esquema das Etapas de Purificação do Glicerol Bruto	26
Figura 7.	Número de publicações no Web Science e Scopus sobre a temática glicerol e glicerol bruto (biodiesel)	28
Figura 8.	Diferentes estratégias para obtenção de derivados do glicerol	30
Figura 9.	Esquema da esterificação de glicerol com ácido acético para obtenção de acetinas	32
Figura 10.	Sistema Reacional de Batelada em reatores (Vials) de 5 mL	38
Figura 11.	Esquema do método experimental	40
Figura 12.	Cromatograma obtido a partir da separação das acetinas	43

Figura 13.	Resultados obtidos na condição de 120°C, razão 1:6 (glicerol/AcOH), carga de catalisador em 2,2%, agitação magnética em 3000 rpm e tempo de 1 h.	44
Figura 14.	Mecanismo ácido de Brønsted para reação auto catalítica	45
Figura 15.	Consumo e rendimento nas condições de 80°C, Razão Molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico e rotação a 3000 rpm.	47
Figura 16.	Esquema das etapas consecutivas do processo representado por equações químicas.	49
Figura 17.	Consumo e rendimento utilizando os óxidos de metais sintetizados nas condições de 80°C, Razão Molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico e rotação a 3000 rpm.	51
Figura 18.	Consumo e rendimento utilizando os catalisadores SbCl_3 e SbCl_5 nas condições de 40 e 80°C, razão molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, rotação a 3000 rpm, em comparação com o branco.	53
Figura 19.	Consumo e rendimento utilizando do SbCl_5 nas condições de 40, 50, 60 e 80°C, Razão Molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, rotação a 3000 rpm na comparação com branco.	57

Figura 20.	Consumo e rendimento utilizando do SbCl_5 nas condições de 1:3, 1:4 e 1:5 razões molares (glicerol/ AcOH), temperatura de 40°C , carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, rotação a 3000 rpm na comparação com branco.	59
Figura 21.	Consumo e rendimento avaliando as cargas de SbCl_5 em 0,042, 0,083 e 0,166 mmol de Sb adicionado, na temperatura de 40°C , razão molar de 1:4 (glicerol/ AcOH) e rotação a 3000 rpm na comparação com branco.	62
Figura 22.	Representação do Mecanismo para esterificação via ácido Lewis.	64
Figura 23.	Consumo e rendimento dos catalisadores SbCl_5 , HCl e o branco nas condições de 40°C , Razão Molar 1:4 (glicerol/ AcOH), rotação a 3000 rpm, carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, enquanto para aos íons H^+ foram na relação 0,166 ou 0,83 mmol.	65
Figura 24.	Consumo e rendimento dos catalisadores SbCl_5 , HCl e o banco nas condições de 80°C , Razão Molar 1:4 (glicerol/ AcOH), rotação a 3000 rpm, carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, enquanto para aos íons H^+ foram na relação 0,166 ou 0,83 mmol.	67
Figura 25.	Espectros na região do infravermelho médio para Sb_2O_5 obtidos com o material antes e recuperado pós reação.	70

- Figura 26.** Mudança na aparência visual das amostras com o avanço do tempo reacional, utilizando o SbCl_3 . Evidenciando a formação dos produtos. **81**
- Figura 27.** Mudança de aparência visual das amostras com o avanço do tempo reacional, utilizando o SbCl_5 . Evidenciando a formação dos produtos. **81**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Propriedades Físico-químicas e de toxicidade do glicerol.	20
Tabela 2.	Resultados dos catalisadores avaliados frente a esterificação do glicerol com ácido acético.	36
Tabela 3.	Lista de Reagentes	37
Tabela 4.	Propriedades estruturais e de textura dos materiais	50
Tabela 5.	Mudanças químicas (ppm) observados nos espectros de ^{13}C RMN para o SbCl_3 e o SbCl_5 antes e depois da esterificação com glicerol e AcOH (C1 carbonil e O C2 relacionados a estrutura do AcOH).	69
Tabela 6.	Resumo dos resultados obtidos a 180 min	82

SIGLAS E ABREVIACÕES

1,2 PG – Propileno glicol

AcOH – Ácido Acético

ANP – Agência Nacional do Petróleo

AG – Ácido glicérico

B2 – Teor de 2% de biodiesel misturado ao diesel mineral

B11 – Teor de 11% de biodiesel misturado ao diesel mineral

BZB – Benzoato de benzila

CL50 – Concentração Letal 50%

DA – Diacetato de Glicerol (diacetina)

DHA – Dihidroxiacetona

DL50 – Dose Letal 50%

EHC – Epicloridrina

ETBE – Éter etil terc-butílico

GB – Glicerol Bruto

GP – Glicerol Puro

CG – Cromatografia Gasosa

GCAR – Grupo de Catálise e Reatividade Química

MA – Monoacetato de glicerol (monoacetina)

Mbbl/d – Milhões de barris de petróleo por dia

Mt – Milhões de toneladas

MTBE – Éter metil terc-butílico

min - Minutos

Mtep – Mega tonelada equivalente de petróleo

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

Ppy -WO₃ – Polipirrol dopando com óxido de tungstênio

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

rpm – Rotação por minuto

SAS – Sílicas amórficas mesoporosas SSBA – Sílicas gel mesoporosas

TA – Triacetato de glicerol (triacetina)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 O Mercado do Glicerol.....	18
3.1.1 Produção do Glicerol.....	20
3.2 O Mercado do Biodiesel e Seus Derivados.....	22
3.2.1 Produção do Biodiesel.....	22
3.2.2 Coprodutos (Glicerol Bruto) da Transesterificação.....	24
3.3 Situação Atual do Glicerol Bruto (GB)	24
3.3.1 Destinação do Glicerol.....	24
3.3.2 Etapas de Purificação do GB.....	25
3.3.3 Novas Estratégias Para Utilização do GB	27
3.4 Esterificação do glicerol Para Obtenção de Acetais de Glicerol.....	31
3.4.1 Esterificação do Glicerol Com ácido Acético.....	31
3.4.2 Acetais de Glicerol (Acetinas)	33
3.4.3 Desafios do Processo.....	34
4 METODOLOGIA.....	37
4.1 materiais	37
4.2 Sistema Reacional.....	37
4.3 Ensaios Catalíticos.....	38
4.4 Caracterizações das Acetinas.....	40
4.5 Caracterização dos Catalisadores.....	41
4.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	41
4.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1 Etapas de Caracterização dos Produtos.....	42
5.2 Ensaios Preliminares e o Branco.....	43
5.3 Óxidos Metálicos	46

	14
5.3.1 óxidos de Metais Sintetizados	50
5.4 Composto de Coordenação a Base de Sb.....	51
5.5 SbCl₅: Variação de Temperatura	56
5.6 SbCl₅: Variação da Razão Molar Glicerol/AcOH.....	58
5.7 SbCl₅: Variação da Concentração de catalisador.....	61
5.8 SbCl₅: Estudos Comparativos com Ácido Clorídrico (HCl).....	63
5.9 Avaliação da Estabilidade dos Catalisadores a base de Sb.....	68
5.9.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para os complexos de Sb.....	69
5.9.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier para o Sb ₂ O ₅	70
6.CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72
7. PERSPECTIVAS.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
Apêndice A.....	81
Apêndice B.....	82
Apêndice C.....	84

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios do homem moderno está diretamente relacionado com a demanda energética. Agência Nacional do Petróleo (2020) divulgou dados obtidos em 2010, na comparação do consumo de petróleo no mundo e a sua capacidade de refino. Os resultados apresentam consumo de 98,3 Mbbl/d (milhões de barris de petróleo por dia), em relação com a capacidade de refino limite de 101,3 Mbbl/d. Esses indicadores são alarmantes, evidenciando a dependência pela matriz energética de origem fóssil. A quantidade total de energia consumida mundialmente foi de 13.729 Mtep, no qual, 81,6% eram provenientes dos componentes fósseis (ANP, 2020).

A busca por fontes alternativas de energia permeia várias esferas governamentais. No Brasil, foi estabelecido por Lei (Lei No 11.097, de janeiro de 2005) a introdução obrigatória do biodiesel na matriz energética. Recentemente, em setembro de 2019, foi determinado um percentual de 11% de biodiesel na mistura com o diesel mineral, composto conhecido como B11, e já em março de 2020 o percentual foi antecipado para 12% (ANP, 2020).

A síntese do biodiesel em larga escala gera grandes quantidades de glicerol, como coproduto principal. Uma estimativa de 10% (em massa) de glicerol residual é formada a partir da parcela total de biocombustível produzido. O rápido crescimento das biorrefinarias, aumenta o excedente desse coproduto no mercado, consequentemente acarretando redução do seu valor comercial. Charles Xu et al., (2016) comenta a necessidade de busca de novas rotas para diversificar e desenvolver o uso do glicerol, garantindo o futuro e a sustentabilidade da indústria do biodiesel (XU et al., 2016; XU et al., 2014; GHAZIASKAR et al., 2015).

O 1,2,3-propanotriol, comumente chamado glicerol, pode ser considerado como uma molécula plataforma, e essa característica está atribuída às propriedades físico-químicas que permitem a versatilidade do seu uso. Diversos processos catalíticos ou biológicos disponibilizam um grande potencial para obtenção de produtos químicos de valor agregado, tais como: ésteres, éteres, gás de síntese, hidrogênio, epicloridrina, ácido tartônico, propanodióis, acroleína, dihidroxiacetona, glicerina, entre outros (KAMARUDIN et al., 2016).

Nos últimos anos a maior fonte de glicerol é a indústria dos biocombustíveis, e consequentemente os produtores de larga escala podem refinar o glicerol para alcançar o grau de pureza entre 95,5 a 99% (m/m), e aplicá-lo nos setores farmacêuticos, cosméticos

e alimentícios. Contudo, os processos de purificação desses compostos são caros e exaustivos, tornando o glicerol bruto incompatível para o mercado. No entanto, visando à sustentabilidade dos pequenos e médios produtores cresce o interesse em desenvolver novas rotas tecnológicas para uso do glicerol bruto (HE et al., 2017).

A alternativa de tornar consolidado o mercado do biodiesel como fonte de energia verde rentável, cria a necessidade em buscar novas estratégias para aplicação do excesso de glicerol (coproduto) gerado pelas biorrefinarias. Nessa perspectiva, no presente trabalho serão avaliados sistemas catalíticos alternativos visando transformar o glicerol em produtos de valor agregado. A reação de esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos de cadeia curta, como ácido etanoico (ácido acético), é considerada promissora (XU et al., 2015), podendo ser uma alternativa atraente na obtenção de insumos químicos versáteis em várias aplicações, desde a indústria dos cosméticos até como aditivo de combustíveis (PAGLIARO et al., 2007; TESTA et al., 2012).

Nesse trabalho foram avaliados catalisadores alternativos para obtenção de acetais de glicerol, a partir da esterificação do glicerol na presença de ácido acético, avaliando diversos parâmetros reacionais. O intuito principal é vencer os obstáculos apresentados com o uso da catálise tradicional empregando ácidos inorgânicos, no que se refere a problemas de seletividade e alta corrosão.

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.1 Objetivo Geral:

Obter acetais de glicerol via esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia curta e glicerol, empregando catalisadores não clássicos, avaliando diversos parâmetros reacionais no desenvolvimento de uma rota catalítica alternativa.

2.2 Objetivos específicos:

- Realizar levantamento bibliográfico ao longo do estudo;
- Realizar ensaios catalíticos aplicando catalisadores óxidos metálicos e compostos de coordenação a base de Sb na esterificação do glicerol com AcOH;
- Realizar testes catalíticos variando razão molar (glicerol/ácido carboxílico), carga do catalisador, temperatura, agitação e diferentes tempos de reação e reatores;
- Estudar a atividade e seletividade dos catalisadores considerando os produtos alvos: mono, di e triacetina;
- Estudar comparativamente as espécies catalíticas investigadas e o ácido clorídrico (HCl), um catalisador ácido de Brønsted tradicionalmente usado em reações de esterificações;
- Investigação das espécies catalíticas: Espectroscopia na Região do Infravermelho médio por Transformada de Fourier e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).
- Analisar os produtos formados por cromatografia gasosa (CG-FID).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

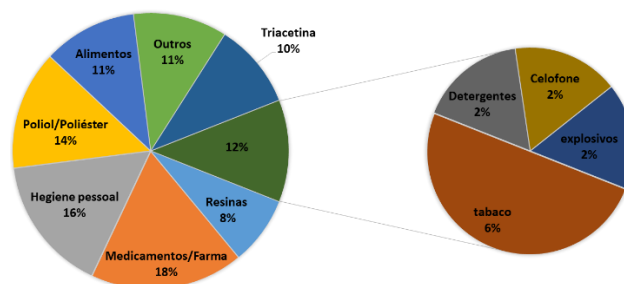
3.1 O Mercado do Glicerol

No ano de 1783, o glicerol foi pela primeira vez sintetizado pelo químico sueco Carl Wilhelm Schelle, o qual trabalhava com materiais alcalinos e óleos vegetais (processo de saponificação com óleo de oliva). O líquido de sabor adocicado, incolor de alta viscosidade não teve grande relevância na época, devido à falta de aplicabilidade. Apenas em 1866, com a produção do trinitrato de glicerol, composto derivado do glicerol empregado na fabricação de explosivos, surgiu o uso industrial (SANTANA et al., 2016).

Denominado de 1,2,3-propanotriol, o glicerol tem estrutura formada por uma cadeia de três átomos de carbonos, com três hidroxilas distribuídas em cada carbono (poliálcool), o qual define sua reatividade molecular (MARQUES et al., 2011). Os grupos hidroxilas caracterizam as principais propriedades físico-químicas, tornando a substância completamente solúvel em água e álcoois, e insolúvel em hidrocarbonetos, com ponto de fusão de 290°C e viscosidade de 1.412 Pa s à pressão ambiente (NANDA et al., 2016). He et al., (2016) afirma que hoje o glicerol é considerado um material de partida para obtenção de um grande número de compostos de uso diversificado, e atualmente são conhecidas mais de 1500 aplicações finais, com destaque para os setores de cosméticos, higiene pessoal, fármacos e alimentícios (Figura 1) (HE et al., 2016).

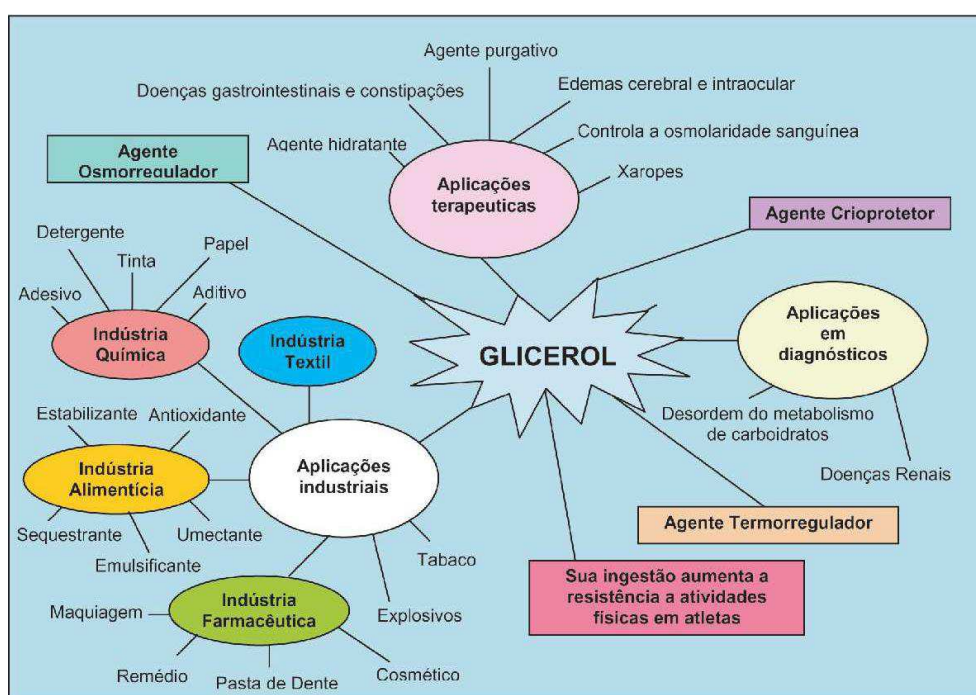
Na Figura 2 está disponível um esquema mais detalhado sobre o volume de aplicações do glicerol. Na indústria química, destaca-se a produção de aditivos, tintas, detergentes e adesivos; no mercado de alimentos tem importância como agente emulsificante, umectante, antioxidante, agindo como conservante de bebidas, comidas, carnes e ração de animal. No setor farmacêutico, são aplicados na composição de cápsulas, pomadas, pasta de dente e maquiagem, entre outros. Outro destaque, é seu uso na indústria têxtil, aplicado na flexibilização de fibras. Além disso, o glicerol é comumente empregado na indústria do tabaco, aplicado diretamente nas folhas do fumo para evitar o ressecamento (SANTANA et al., 2016).

Figura 1 – Porcentagem dos principais mercados do glicerol.



Fonte: Adaptado de KONG et al., 2016b

Figura 2 – Áreas de aplicações do Glicerol e seus derivados



Fonte: SANTANA et al., 2016

Dados de 2016 apontam que o comércio de glicerol movimenta 1 bilhão de US\$ com produção anual de 910 000 t, sendo considerando um mercado pequeno quando comparado a produção global de derivados da indústria petrolífera (ANITHA et al., 2016). Como exemplo, segundo os relatórios da Braskem, a demanda anual de eteno em 2011, importante componente para a petroquímica, atingiu aproximadamente 125 Mt, um volume 100 vezes maior que a demanda de glicerol (FADIGAS et al., 2012). Contudo, o glicerol é um importante insumo químico, representando 26% do mercado oleoquímico, em 2012. Predominantemente as fontes geradoras de glicerol para o mercado são providas de três processos renováveis: manufatura do biodiesel, ácidos graxos e a indústria do sabão. Em 2011, 65% do glicerol foram produzidos pelas refinarias de biocombustíveis e

23% como coproduto da obtenção de ácido graxos (ANITHA et al., 2016; MONTEIRO et al., 2018).

3.1.1 Produção do Glicerol

Além das propriedades já mencionadas no item anterior, o glicerol é um substrato não tóxico e biodegradável, características que vem atraindo o interesse do mercado. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas e características de toxicidade. O glicerol pode ser obtido por diversas vias; o famoso químico Pasteur (1857) produzia o composto a partir do ácido succínico, no processo de fermentação alcoólica. Durante a primeira guerra mundial (1914-1918), o glicerol era gerado por fermentação de carboidratos ou hidrogenólise. Contudo, o glicerol passa a ser produzido pelos insumos da petroquímica a partir de 1943, correspondendo a 60% do volume total no ano de 1960 (KONG et al., 2016b).

Tabela 1 – Propriedades Físico-químicas e de toxicidade do glicerol

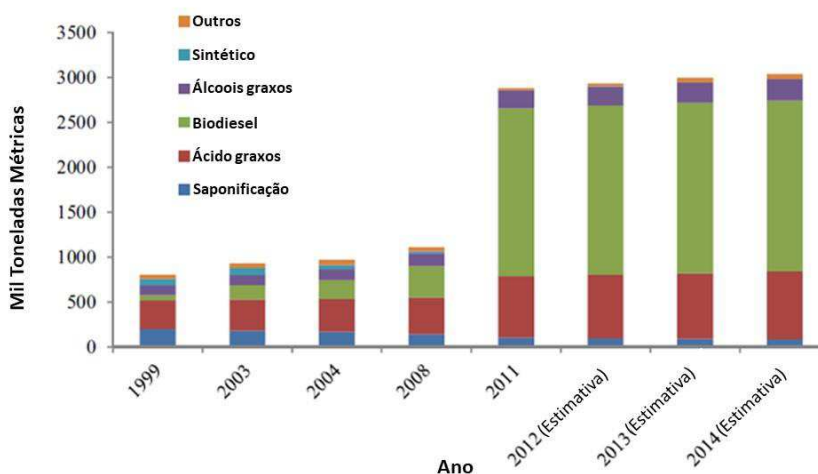
Descrição	Valor
Fórmula Molecular	$C_3H_5(OH)_3$
Ponto de Fusão (°C)	17,8
Ponto de Ebulição (°C)	290
Viscosidade (Pa s)	1,5
Pressão de Vapor a 20°C (mmHg)	< 1
Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)	1,261
Ponto de Inflamação (°C)	160 (copo fechado)
Limite de etilenoglicol e dietilenoglicol (mg / mL)	≤ 0,050
Resíduo na ignição	< 0,01%
Cloreto	≤ 0,001 %
Sulfeto	≤ 0,002%
Metais pesados (µg / g)	< 5
Compostos Clorados	≤ 0,003%
Ácidos graxos e ésteres	Não superior a 1 mL de 0,5 N Hidróxido de sódio consumido
Calor de fusão a 18,07 ° C (cal/g)	47,49
Temperatura de autoignição (°C)	400
Temperatura crítica (°C)	492,2
Pressão crítica (atm)	42,5
Constante dielétrica (25 °C)	44,38
Momento dipolar (30 – 50 °C)	2,68 D
DL50 (oral-rato) mg kg ⁻¹	12 600
DL50 (dérmico-coelho) mgkg ⁻¹	> 10,000
CL50 (rato-1h) mg m ⁻³	570

Fonte: Adaptado de KONG et al., 2016b

As plantas industriais especializadas em síntese do glicerol passaram a perder popularidade nos últimos anos, devido ao grande volume de glicerol gerado dos processos renováveis. Podemos destacar os exemplos da Dow Chemical, fábrica de glicerol situada no Texas (EUA), que em 2007 encerrou sua produção, e o caso da Procter & Gamble Chemicals, que fechou sua refinaria em 2006, na Inglaterra (ANITHA et al., 2019).

De fato, podemos ver um rápido crescimento da oferta de glicerol oriundo de processos renováveis, principalmente como coproduto do biodiesel, destacando o período entre 2008 a 2011 (Figura 3), no qual sua produção e consumo cresceram vertiginosamente, destinando um enorme volume de glicerol residual para o mercado (NANDA et al., 2016). Na próxima item (3.2), será discutida a situação atual e perspectivas do mercado de biodiesel e seus derivados, que na última década tornou-se a principal fonte de glicerol.

Figura 3 – Principais fornecimentos de glicerol para o mercado



Fonte: Adaptada de ANITHA et al., 2016

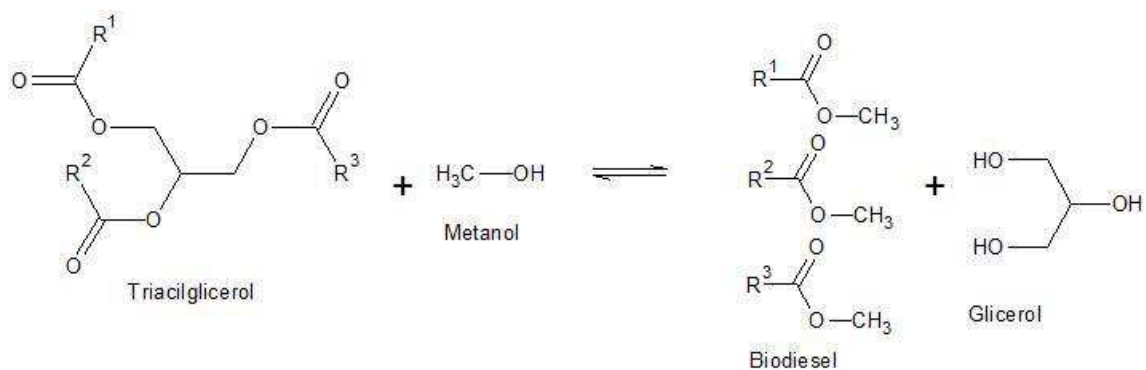
3.2 O Mercado do Biodiesel e Seus Derivados

3.2.1 Produção do Biodiesel

O previsto declínio da capacidade mundial para refino de petróleo em conjunto aos impactos ambientais relacionados ao consumo dos derivados fósseis, contribuíram com o desenvolvimento de tecnologias para qualificação dos combustíveis verdes, destacando os programas de bioetanol e o biodiesel (biocombustíveis) que atualmente integram as formas de energias consumidas no mundo (NANDA et al., 2016; GARLAPATI et al., 2016).

O biodiesel pode ser considerando uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos obtido principalmente via transesterificação (Figura 4), reação que usa como materiais de partida óleos ou gorduras vegetais ou animais, na presença de um monoálcool de cadeia curta em excesso (geralmente o metanol). São adicionados catalisadores, comumente compostos alcalinos, a exemplo do NaOH, KOH ou seus respectivos alcóxidos (NANDA et al., 2016).

Figura 4 – Esquema da Reação de Transesterificação para obtenção de biodiesel



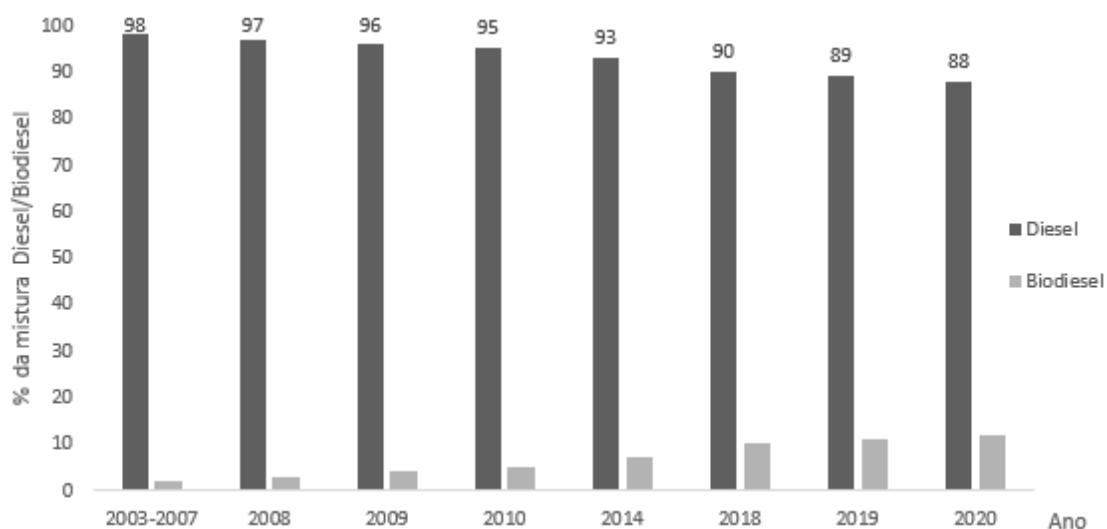
Fonte: AUTOR, 2020.

As plantas industriais de biodiesel vêm crescendo rapidamente nas últimas décadas, apenas em 2016, foram mais de 30,8 Mm³ (milhões de metros cúbicos) produzidos, crescimento de 7,5 % em relação a 2015 (28,49 Mm³). Os Estados Unidos se destaca como o maior produtor, com escala de 5,5 Mm³, seguido do Brasil (3,8 Mm³), Alemanha (3,0 Mm³), Indonésia (3,0 Mm³), e Argentina (3,0 Mm³). Os países participantes da União Europeia contribuíram com mais de um terço da produção global

(34,7%), fornecendo 10,7 Mm³ de biodiesel em 2016. As expectativas apresentam um crescimento anual de 4,5%, podendo atingir 41 Mm³ em 2022 (MONTEIRO et al., 2016).

Nesse cenário, o Brasil tem uma posição privilegiada devido seu vasto território continental, possuindo uma enorme capacidade para o fornecimento de biomassa, e grande experiência nas pesquisas de biocombustíveis (PNPB, 2010). O consumo do biodiesel teve início em 2004, mas em caráter experimental, sendo realizado de forma voluntária. A obrigação do uso do biodiesel iniciou no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que o introduziu obrigatoriamente na matriz energética brasileira. No entanto, foi apenas em 2008, que entrou em vigor a mistura obrigatória de 2% de biodiesel (B2) ao diesel mineral, mistura disponível nos postos de abastecimento ao longo do território nacional. O sucesso do programa e o fortalecimento do mercado vêm ampliando o percentual da mistura do biocombustível ao diesel do petróleo ao longo dos anos. A Figura 5 mostra a evolução da mistura diesel/biodiesel, atingindo 12% de biodiesel em 2020, composto conhecido como B11 (Site: ANP, 2020).

Figura 5 – Evolução do teor percentual de biodiesel presente no diesel brasileiro



(Fonte: Adaptado de ANP, 2019).

Apesar dos índices publicados mostrarem uma crescente produção de biodiesel, existem alguns desafios a serem superados, o primeiro está relacionado aos custos da biomassa, que em alguns casos levantam debates sobre segurança alimentar (MONTEIRO et al., 2018). O segundo grande desafio, está relacionado ao excedente de glicerol como coproduto, pois apenas em 2015 foram gerados 300 000 M³ de glicerol residual (MONTEIRO et al., 2018; SAMOILOV et al., 2016). De fato, o excesso de

glicerol atualmente é encarado como uma oportunidade para fortalecer o mercado oleoquímico e a competitividade do biodiesel a longo prazo. O crescimento do mercado dos biocombustíveis garante um futuro promissor para o glicerol como matéria-prima de grande potencial (KONG et al., 2016a, LIU et al., 2012; DA SILVA et al., 2017).

3.2.2 Coprodutos (Glicerol Bruto) da Transesterificação

A principal rota produtora de biodiesel também se tornou a principal fonte de glicerol bruto (GB), denominação do glicerol oriundo do biodiesel. A razão estequiométrica entre a manufatura dos monoésteres alquílicos de ácidos graxos e o glicerol é de 3:1, respectivamente (LIU et al., 2012; HE et al., 2017). A parcela de 10% da produção total está atribuída à formação do glicerol bruto, 1 kg de GB é formado a partir de 10 kg de biodiesel produzido. Monteiro et al., (2018) afirma que o volume excedente de glicerol gerou grandes mudanças no mercado, destacando a redução do valor comercial do produto, entre o período de 1995 a 2005, caíram de \$ 1,00 lb para \$ 0,40 lb. Atualmente, a indústria do biodiesel tem seus objetivos norteados principalmente no desenvolvimento do processo, armazenamento e destinação dos coprodutos (HONG et al., 2013; MONTEIRO et al., 2018).

3.3 Situação Atual do Glicerol Bruto (GB)

3.3.1 Destinação do GB

Um levantamento realizado em 2011, relatou produção de 5,1 Mt de GB, 2 Mt foi a parcela utilizada pela indústria, o qual o restante (60% da produção) foi descartado, principalmente em processos de incineração. Anitha et al., (2018) afirma que metade do glicerol é purificado e usado em diversos setores, no entanto, os custos de purificação do GB são diretamente relacionados as dificuldades do processo e são quesitos primordiais que levam ao descarte. Além do mais, as etapas de eliminação são alternativas que também possuem valores significativos, por isso incineração tornou se a via mais utilizada, apesar do processo liberar grandes quantidades de acroleína, composto com

potencial cancerígeno (MONTEIRO et al., 2018; ANITHA et al., 2016; SANTANA et al., 2017).

No Brasil, Santana et al., (2017) comenta a não existência de leis ou mecanismos de fiscalização que regulem de forma específica o descarte do glicerol gerado pelos pequenos e grandes produtores. Nesse contexto, já foram detectadas situações em que houve a eliminação indevida de GB em cursos d'água, em dois estados da região nordeste, trazendo riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A destinação do glicerol no Brasil não é monitorada corretamente, e a maioria dos grandes produtores contratam serviços de empresas privadas especializadas em refino/descarte de glicerol. A situação dos pequenos produtores demonstra a total ausência de controle ou coletas de dados (SANTANA et al., 2017).

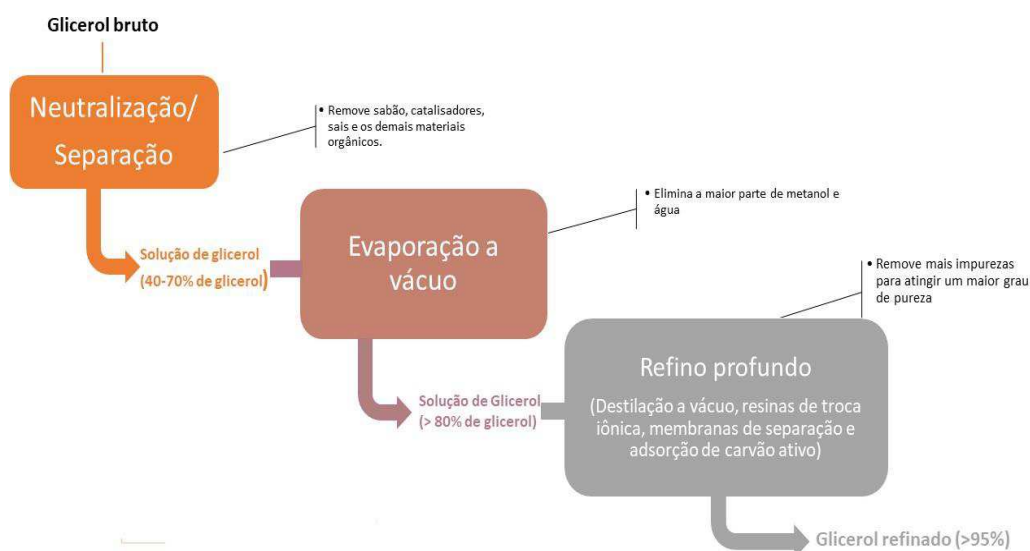
A maioria das empresas nacionais especializadas em refino de glicerol comercializam com o mercado asiático. Apesar dos avanços tecnológicos, as etapas de purificação são complicadas e incapazes de absorver o volume de GB, tornando um problema para a cadeia produtiva do biodiesel. De fato, é observada baixa confiabilidade nos processos de purificação do GB, principalmente nas áreas de alimentos, medicamentos, cosméticos e afins (SANTANA et al., 2017; ANITHA et al., 2016).

3.3.2 Etapas de Purificação do GB

A obtenção do biodiesel permite utilizar uma enorme diversidade de oleaginosas como material de partida, ponto positivo para a crescente produção. No Brasil, assim como nos EUA, a principal fonte é o óleo de soja, enquanto na Europa o mais utilizado é a colza, seguido pelo óleo de girassol, açafrão, canola e palma. Contudo, é recorrente o interesse por outros materiais de partida mais baratos, como óleo de cozinha residual, gordura animal, sabão, graxa e recentemente a utilização de óleos de microalgas. Entretanto, a origem da matéria-prima, combinado com as condições reacionais e os processos de tratamento pós-reação, são fatores que produzem GB com diferentes teores e espécies contaminantes, sendo tratado como um ponto negativo em relação ao coproduto, por trazer dificuldades na padronização das etapas de purificação (HE et al., 2017; LIU et al., 2012; LUO et al., 2016).

He et al., (2017) comenta que o teor de pureza do GB pode variar de 45 a 90 % dependendo do processo, dificultando estabelecer a composição do substrato. Os principais contaminantes encontrados são: metanol, água, sabão, sais, catalisadores, resíduos de ácidos graxos e biodiesel. A Figura 6 apresenta um esquema das etapas usuais de purificação, inicialmente a neutralização/separação são realizadas para remoção do sabão, catalisadores, sais e os demais materiais orgânicos, e os processos de evaporação a vácuo eliminam o metanol e água. Para atingir o elevado teor de pureza, superior a 95%, são aplicadas técnicas de separação por membrana, troca iônica e adsorção de carvão ativado, entre outras (HE et al., 2017; LUO et al., 2016; GONÇALVEZ et al., 2016).

Figura 6 – Esquema das Etapas de Purificação do Glicerol Bruto



Fonte: Adaptado de LUO et al., 2016.

O nível de pureza e aplicações do glicerol pode ser dividido em 3 categorias, o grau técnico é um substrato utilizado exclusivamente na síntese de produtos químicos e polímeros, podendo apresentar pureza inferior a 96% m/m, a indústria farmacêutica norte americana emprega um glicerol com 99,5% m/m, enquanto a Food Chemical Codex exige pureza igual a 99,7% m/m (LUO et al., 2016).

As técnicas apresentadas para refino do GB necessitam de altos investimentos em recursos e equipamentos. Os grandes produtores de biodiesel geram enormes quantidades de glicerol, que após tratados com pureza superior a 99,5%, podem ser utilizados pelas

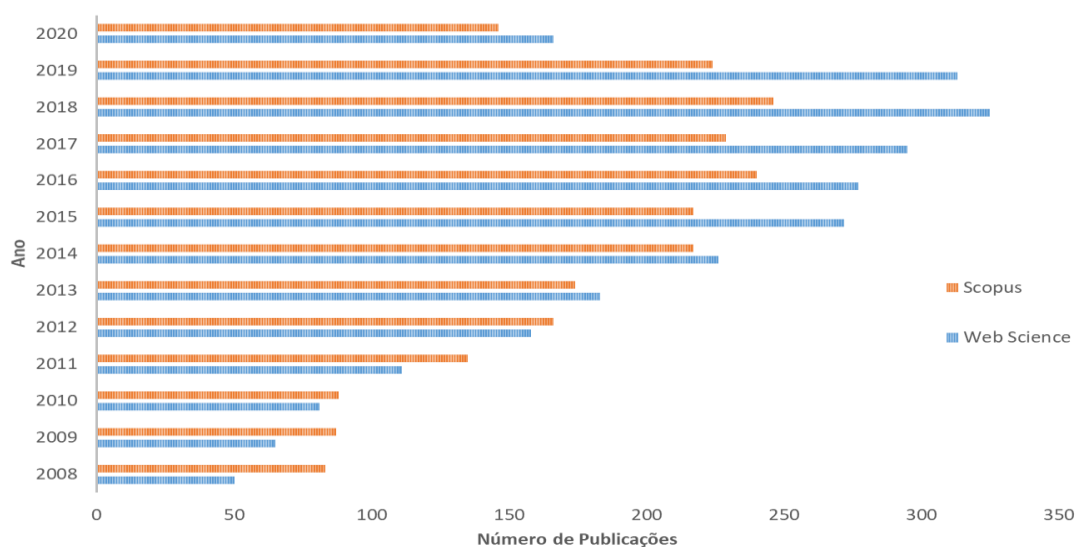
indústrias de alimentos, farmácia e cosméticos. Contudo, essas etapas tornam-se insustentáveis economicamente para os médios e pequenos produtores, por ser uma tarefa que requer elevados custos, exigindo do processo a busca por alternativas viáveis que possam destinar o GB diretamente (LUO et al., 2016; ANITHA et al., 2016).

3.3.3 Novas Estratégias para utilização do GB

A saturação do mercado do glicerol apresenta um dos principais obstáculos que o setor do biodiesel precisa enfrentar. A dificuldade da indústria tradicional em absorver a produção GB desperta a necessidade de buscar novas estratégias para utiliza-lo de forma alternativa, eliminando etapas de purificações mais severas. Além do mais, o desenvolvimento de novas aplicações para o GB é visto como uma oportunidade para consolidação do mercado do biodiesel, pois adicionar valor ao coproduto contribui para uma expansão econômica da cadeia produtiva (HE et al., 2017; LIU et al., 2012; DA SILVA et al., 2017).

O número de publicações com a temática glicerol e glicerol bruto cresceu rapidamente no período de 1990 a 2019, a Figura 7 apresenta uma prospecção de dados obtidos através da Web Science e Scopus, com total de 2522 e 2938, respectivamente (PERIÓDICOS CAPES, 2020). A literatura apresenta diversos trabalhos de revisão que focam na problemática do GB, abordando o tema sob diferentes perspectivas. Ardi et al., (2015), He et al., (2017) e Anitha et al., (2016) focam na conversão de glicerol em fontes de biocombustíveis, substrato para fermentação, alimentos para animal, produção de metanol, biopolímeros, tratamento de água residual, entre outros (ARDI et al., 2015; HE et al., 2017; ANITHA et al., 2016).

Figura 7 – Número de publicações no Web Science e Scopus sobre a temática glicerol e glicerol bruto (biodiesel)



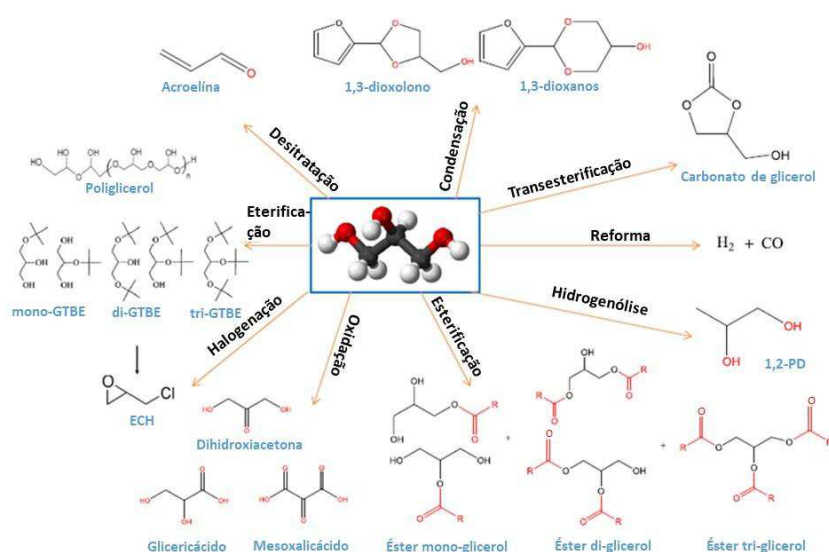
Fonte: Adaptado de Periódicos CAPES, 2020.

Vivek et al., (2017) publicou uma excelente revisão sobre diversas espécies derivadas do glicerol, principalmente as classes dos ácidos orgânicos, lipídios, mono e diols. Destaque para: (i) o ácido succínico, atual derivado da petroquímica, usado na indústria de alimentos, bebidas, resinas, revestimentos, pigmentos, plásticos, farmácia, soluções de degelo, solventes, lubrificantes, cuidados pessoais e produção de polímeros biodegradáveis; (ii) o ácido cítrico empregado como conservantes de alimentos/bebidas, medicina, metalúrgica, têxtil, agente quelante e aditivo em surfactantes e detergentes; (iii) o ácido propiônico que é um importante componente em termoplásticos, antifúngico de alimentos e rações, perfumes, sabores artificiais, solventes, herbicidas, plásticos de celulose e síntese de vitamina E; e (iv) os ácidos láctico e glicérico, que são importantes monômeros multifuncionais. Entre os álcoois, destaque para o 1,3-propanodiol e o butanodiol, usados extensivamente na indústria dos polímeros, cosméticos, solventes, aditivos de detergentes, resinas, alimentos e farmácia. Por fim, a produção de lipídios a partir do glicerol vem atraindo atenção do setor oleoquímico, possibilitando a produção de matéria-prima não comestível de baixo custo para produção de biocombustíveis (VIVEK et al., 2017).

Pagliari et al., (2007), Kong et al., (2016a), Monteiro et al., (2018) e Garlarpati et al., (2016) elucidaram várias estratégias na obtenção de compostos derivados do glicerol,

de alto valor agregado (Figura 8). A produção de *syngas* ou gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono) é considerado uma das maiores inovações industriais, pois por meio de processos de oxidação ou reformas, podemos obter uma fonte de combustíveis e produtos químicos para as biorrefinarias. Cabe ainda mencionar as reações de hidrogenólise para geração de propilenoglicol (1,2-PG), usado em resinas poliéster, fluidos funcionais, tintas, alimentos, cuidados pessoais, detergentes líquidos, componentes do tabaco e alimentação de animal. Os estudos relacionados aos processos de desidratação dão origem à acroleína, componente do ácido acrílico, usado no tratamento de fibras com aplicações em higiene, em itens como almofadas e fraldas. Via reações de oxidações catalíticas é possível a obtenção de importantes componentes, entre eles, a dihidroxiacetona (DHA), usada como aditivo para cosméticos e produtos de bronzeamento; o ácido glicérico (AG) considerado importante intermediário de síntese; e o ácido mesoxálico, produto fino valioso no tratamento de osteoporose e obesidade. As reações de halogenação estão sendo investigadas para obtenção do epicloridrina (EHC), intermediário químico para síntese de resinas epóxi, resinas de poliamida, elastômeros, polióis e entre outros derivados glicídicos. Reações de condensação estão possibilitando obter o dioxolano e o dioxano, solventes de elevada importância para a indústria dos biopolímeros e síntese farmacêutica. A produção de glicerol carbonato via transesterificação também vem sendo investigada, visto que ele é aplicado como importante componente da indústria de semicondutores, intermediário para síntese de plásticos, ativador para agricultura de plantas e solvente para medicina. Por fim, podemos destacar a produção de poliésteres e monoglicerídeos, entre outras possibilidades. (KONG et al., 2016b; PAGLIARO et al., 2007; MONTEIRO et al., 2018; GARLARPATI et al., 2016).

Figura 8 – Diferentes estratégias para obtenção de derivados do glicerol



Fonte: Adaptado de KONG et al., 2016b.

A transformação de glicerol em aditivos oxigenados para combustíveis e lubrificantes, é considerada uma das alternativas mais promissoras. Diversos trabalhos estão sendo publicados, e entre as rotas mais citadas configuram a cetalização, acetalização, eterificação e a esterificação, as quais oferecem uma mistura de compostos que melhoram o desempenho dos combustíveis, aumentando o índice de octanagem, propriedades de fluxo a frio, ação antidetonante, redução na emissão de partículas e formação de gomas (TRIFOI et al., 2016; NANDA et al., 2016; KONG et al., 2016b).

As reações catalíticas para obtenção de éteres de glicerol produzem uma mistura de compostos oxigenados que melhoram a performance do óleo diesel. Outros materiais, a exemplo dos acetais de glicerol, estão sendo identificados como aditivos poderosos capazes de substituir os compostos convencionais derivados do petróleo, como os éteres alquílicos terciários (MTBE e ETBE), causadores de problemas ambientais. Entre eles, o 2,2-dimetil-4-hidroximetil-1-3-dioxolano (solketal), que quando misturado à gasolina, causa o aumento no índice de octanagem, e para diesel ou biodiesel, reduz a emissão de óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos, aldeídos e materiais particulados poluentes.

Além disso, a produção das acetinas, por meio das reações de esterificação catalisadas por ácido se tornou uma alternativa atraente para obtenção de compostos versáteis, que também possuem propriedades de bioaditivos (MONTEIRO et al., 2018; KONG et al., 2016b; NANDA et al., 2016; SAMOILOV et al., 2016).

3.4 Esterificação do Glicerol Para Obtenção de Acetais de Glicerol

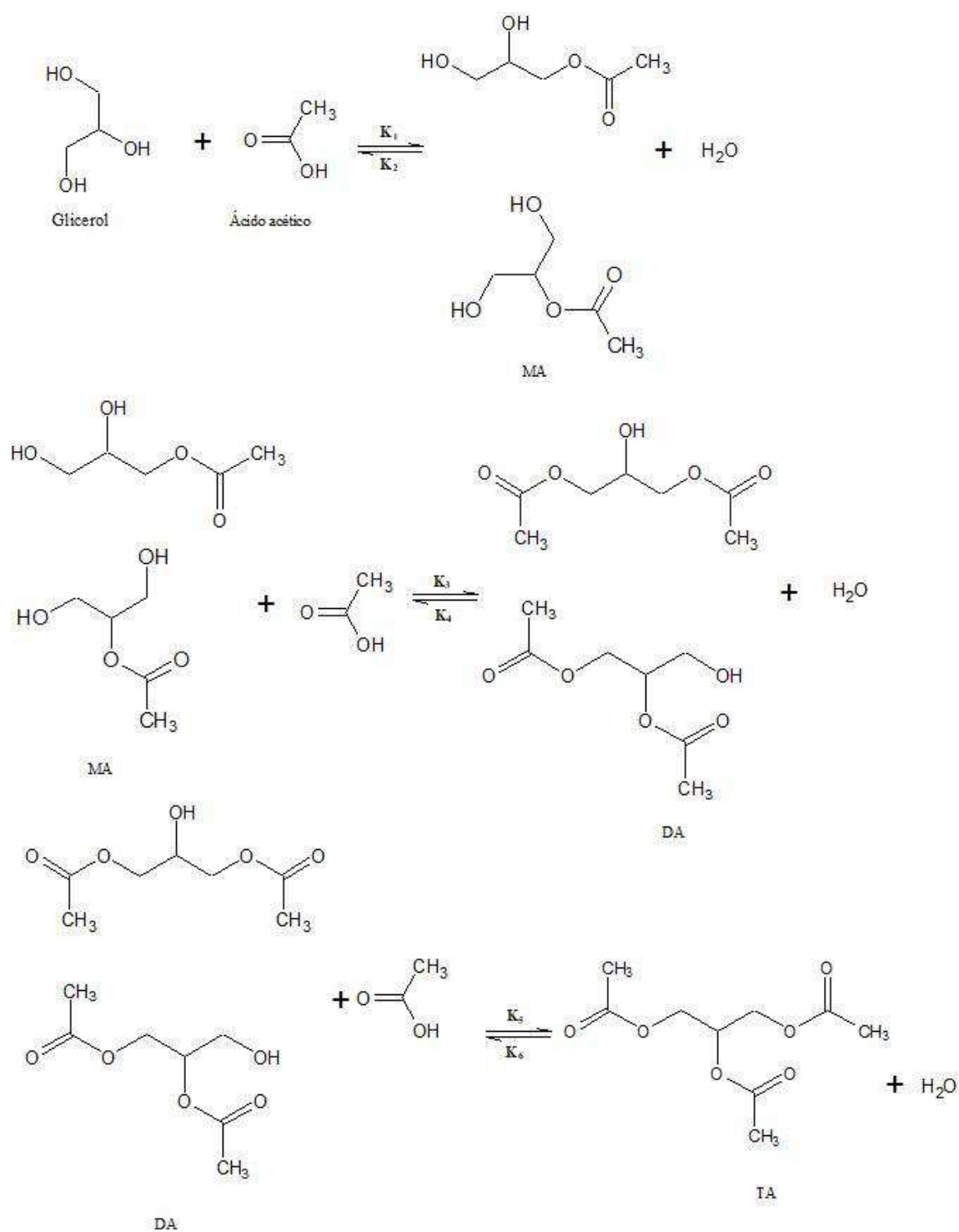
3.4.1 Esterificação do glicerol com ácido acético

Este trabalho definiu como estratégia investigar alternativas que possibilitem a produção de componentes químicos derivados do glicerol. A esterificação do glicerol para obtenção de acetais de glicerol foi o método adotado, sendo considerada uma alternativa economicamente viável, capaz de adicionar valor à cadeia produtiva do biodiesel, reduzindo custos operacionais e problemas ambientais (HE et al., 2017; ZHOU et al., 2013).

A escolha dessa alternativa está diretamente relacionada a trabalhos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa, GCAR (Grupo de Catálise e Reatividade Química), nos quais foram avaliados diversos catalisadores alternativos (complexos a base de estanho) frente a esterificação de glicerol com ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácido oleico), propondo obter mono e diglicerídeos, importantes componentes para indústria dos cosméticos, alimentos, farmácia e afins (DA SILVA, 2017).

De acordo com a literatura, a formação de ésteres a partir da mistura ácido carboxílico e álcool (ou fenóis) é definida como a reação de esterificação. Tal reação, pode ser catalisada por ácidos de Lewis ou Brønsted, levando à formação de água como coproduto. Nesse caso, o glicerol (álcool) pode reagir com o ácido acético (ácido carboxílico) para obtenção de monoacetinas (MA), diacetinas (DA) e triacetina (TA), em etapas consecutivas. Geralmente, se usa ácido acético em excesso para que o equilíbrio seja deslocado no sentido dos produtos (Figura 9), A escolha do ácido acético como agente em excesso está relacionada ao seu baixo custo (DOSUNA-RODRÍGUES et al., 2012; ZHOU et al., 2013; SOLOMONS e FRYHLE, 2012).

Figura 9 – Esquema da esterificação de glicerol com ácido acético para obtenção de acetinas



Fonte: Adaptado de KONG et al., 2016a.

3.4.2 Acetais de Glicerol (Acetinas)

Os acetatos de glicerol, ou simplesmente acetinas, podem ser sintetizados a partir da esterificação direta, utilizando ácido acético ou anidrido acético como agentes acetilantes, ou por meio da transesterificação de glicerol com acetato de metila. Entretanto, Rastegari et al., (2015) afirma a que esterificação alcança melhores rendimentos em comparação aos experimentos realizados via transesterificação. Essa classe de compostos possui um grande número de aplicações, e atualmente são considerados bioaditivos oxigenados de grande potencial. O monoacetato de glicerol, normalmente chamado de monoacetina (MA), é usado como aditivo alimentar e na fabricação de explosivos em pó sem fumaça. O diacetato de glicerol, ou diacetina (DA), tem ação plastificante, solvente, alimentos, agente fluorescente da manteiga de cacau, intermediário para fabricação de lipídios, resinas e derivados celulósicos, como a nitrocelulose. O triacetato de glicerol, chamado de triacetina (TA), é usado como solvente, agente antidetonante, emulsificante, gelatinizante, componente em filtros de cigarro, e também possui propriedades de aditivos para combustíveis, entre outras (RASTEGARI et al., 2015; HU et al., 2015; ZHOU et al., 2013).

A mistura MA e DA tem aplicações na indústria de alimentos e cosméticos, além de participar da fabricação de poliésteres criogênicos biodegradáveis, usados para armazenar substâncias de baixa temperatura. A mistura MA, DA e TA possui também diversas aplicações, entre elas, solvente de tintas para impressoras, corantes, plastificantes e amaciantes. Por fim, a mistura DA e TA são ótimos aditivos para diesel, melhorando o índice de octanagem, viscosidade e propriedades em condições frias (ZHOU et al., 2013).

Podemos destacar a TA como o acetal de maior relevância para a indústria, representado 10% do mercado do glicerol. Nos últimos anos, a produção de TA ultrapassou 110 000 t, sendo a China o maior consumidor, contribuindo com 35% do comércio mundial. A demanda por TA cresce em ritmo de 5 a 10% por ano, principalmente devido à crescente aplicação de aditivos para plásticos (MIREILES e PERREIRA, 2013; KONG et al., 2016a).

A TA pode ser encontrada naturalmente no óleo de fígado de bacalhau, manteiga e algumas gorduras. É um líquido oleoso transparente de sabor amargo, o qual atualmente foi reconhecido pela *U.S. Food and Drugs Administration* como ingrediente alimentar humano. A produção tradicional de TA é dividida em duas etapas: o primeiro ciclo ocorre

com adição de ácido acético sem catalisador, visando à produção de MA, em seguida o ácido acético e a água são removidos do meio reacional. A segunda etapa, prossegue em outro reator, no qual a MA é submetida a esterificação com anidrido acético, formando TA e ácido acético. Por fim, o ácido acético produzido é reciclado e direcionado ao primeiro reator (KONG et al., 2019; GALAN et al., 2009).

Contudo, de acordo com Van Damme et al., (2014), transformar o GB produzido pelas biorrefinarias em TA, se tornou uma possibilidade interessante por trazer valorização a um material residual de baixo custo. Além disso, se o total de GB fosse transformado em TA, poderíamos aumentar a capacidade de produção dos biocombustíveis em até 20%, devido a TA ser totalmente miscível ao biodiesel, e possuir propriedades adequadas para aditivo (GALAN et al., 2009, VAN DAMME et al., 2014).

3.4.3 Desafios do Processo

A obtenção de acetinas é tradicionalmente conduzida por esterificação direta com ácido acético ou anidrido acético, em sistemas de bateladas ou contínuos, empregando diferentes catalisadores ácidos. Na comparação entre uso do ácido acético ou anidrido acético, o primeiro tem como principal vantagem seu baixo custo, porém de contrapartida, é necessário fornecer ao processo temperaturas superiores a 85°C para atingir rendimentos satisfatórios. No caso do anidrido acético, é possível alcançar bons rendimentos mesmo na temperatura ambiente, ou inferior a 30°C, considerado um ganho energético de alta valia. Por outro lado, o anidrido acético quando misturado ao ar em temperaturas próximas a 49°C, é capaz de formar vapores com potencial explosivo, tornando inviável seu uso em larga escala (KONG et al., 2016a; ZHOU et al., 2013).

Outro obstáculo do processo é sobre o uso dos catalisadores ácidos minerais, a exemplo do ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), ou mesmo ácidos fortes do tipo orgânico, tal como o ácido *p*-toluenossulfônico (CH₃C₆H₄SO₃H). Apesar de serem compostos de alta eficiência, desempenhando papel fundamental no setor químico ou petroquímico, esses materiais apresentam grande potencial corrosivo, entre alguns aspectos negativos para o meio-ambiente que levam a buscar novas alternativas (TESTA et al., 2013).

Além disso, Mallesham et al., (2016) destaca a baixa seletividade dos catalisadores tradicionais como o problema de síntese, devido à dificuldade de isolar as acetinas. Dessa forma, a fim de investigar a otimização do processo, o número de catalisadores estudados frente à esterificação do glicerol com ácido acético vem crescendo nos últimos anos, e entre mais citados estão as sílicas mesoporosas (SBA-15 ou MCM-41) funcionalizadas com grupos sulfônicos, heteropoliácidos suportados, Starbon® combinado com radiação de micro-ondas, resinas de trocas iônicas (principalmente a Amberlyst 15), zeolitas, zircônia, entre outros (DOSUNA-RODRIGUES e GAIGNEAUX, 2012; GHOREISHI et al., 2013; MALLESHAM et al., 2016; RASTEGARI et al., 2015; TESTA et al., 2013).

Ghoreishi et al., (2013) investigou o polipirrol suportado com WO_3 em diferentes teores, destacando os 98% de conversão com seletividade de 70% em TA no tempo de 10 h, com razão de 1:6 (glicerol/AcOH) e temperatura de 110°C , para o Ppy- WO_3 -20 (Ghoreishi et al., 2013). Dosuna-Rodríguez e Gaigneaux (2013) publicaram o estudo catalítico de 5 tipos de resinas de troca iônica (Amberlyst 15, Amberlyst-36, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 e Dowex 50Wx8), em um reator de batelada do tipo balão de fundo redondo, temperatura de 100°C a pressão ambiente. Entre os parâmetros avaliados, os melhores resultados foram atingidos sob razão molar 1:8 (glicerol/AcOH) com as resinas Amberlyst 36 e a Dowex 50Wx2 previamente tratadas (secagem), alcançando mais de 95% de conversões. (DOSUNA-RODRÍGUEZ e GAIGNEAUX, 2013).

Rastegari et al., (2015) apresentou um trabalho de obtenção de acetais de glicerol utilizando um sistema contínuo de fácil reprodução para larga escala, empregando a resina Amberlyst 15 como catalisador. Após a otimização das condições (razão 1:7, 100°C , pressão a 1 bar) foram atingidos os 100% de conversão, com respectiva seletividade em 43%, 44% e 13% para MA, DA e TA (Rastegari et al., 2015). Zhou et al., (2013), também destacou a Amberlyst 15 como melhor catalisador na comparação com outros sólidos ácidos. Com a otimização das condições (110°C e razão molar de 1:9) foram obtidos 98,47% de conversão, com seletividade em 8,65, 46,56 e 44,79 % para MA, DA e TA, respectivamente (ZHOU et al., 2013).

Testa et al., (2013) realizou a síntese e caracterizações de diversos catalisadores ácidos, entre eles ácido sulfônico ancorado em sílicas mesoporosas ou amorfas, sílica dopada com titânia, zircônia sulfatada e ácido nióbio. Na temperatura de 105°C , razão 1:3, as sílicas mesoporosas sulfônicas (SAS e SSBA) apresentaram os melhores

resultados, alcançando os 100% de conversão em apenas 30 min, com maior seletividade para DA (TESTA et al., 2013).

O trabalho de Hu et al., (2015) apresenta o estudo sobre diversos óxidos (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 e o Sb_2O_5). Entre eles, o Sb_2O_5 apresentou o melhor desempenho, nas condições reacionais de 120°C , 1:6, 3,5 h e 2,2% de catalisador, foram atingidos 96,8% de conversão, com seletividade em 54,2% para DA, 33,2% e 12,6% para MA e TA, respectivamente (HU et al., 2015).

Podemos ver na Tabela 2 exemplos de catalisadores que vem sendo estudados (GALAN et al., 2009; MALLESHAM et al., 2016).

Tabela 2 – Resultados dos catalisadores avaliados frente a esterificação do glicerol com ácido acético. X_G = Conversão de glicerol

	Catalisador	T (K)	t (h)	X_G (%)	MA/DA/TA
1	Amberlyst-70	378	4	100	2,5/51,7/45,8
2	Ag1PW	393	0,25	96,8	48,4/46,4/5,2
3	SnO_2	373	2	41,6	85,2/14,1/0,1
4	$\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$	373	2	66,3	81,2/15,7/3,1
5	WO_3/SnO_2	373	2	71,5	82,2/15,7/2,1
6	SO_4/SnO_2	373	2	89	73/21,2/5,8
7	$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	393	3	91,5	54,7/39,4/5,8
8	$\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	393	3	99	53,2/40/6,8
9	$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	393	3	100	52/40,4/7,6
10	$\text{SO}_4^{2-}/12\text{ZrKIL-2}$	373	1	100	2,7/77,1/20,1
11	HSiW/ZrO_2	393	1	96,4	28,3/60,5/11,2
12	HPW/ZrO_2	393	1	90,6	35,2/56,8/8
13	HPMo/ZrO_2	393	1	88,3	37,4/55,8/6,8
14	Óxido de grafeno	393	1	98,5	15,5/60/24,5
15	$\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	393	1	100	25,8/57,7/16,5

Fonte: MALLESHAM et al., 2016.

A conversão de glicerol em acetais de glicerol é apontada na literatura como alternativa promissora de alto valor agregado, gerando produtos versáteis. Os excedentes GB gerados na indústria do biodiesel tornaram os sistemas tradicionais para obtenção de acetinas insustentáveis, gerando a necessidade de otimização do processo (GALAN et al., 2009; MALLESHAM et al., 2016).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

A Tabela 3 destaca todos reagentes e compostos utilizados nas realizações deste trabalho. A maioria dos materiais foram adquiridos comercialmente e usados sem necessidade de pré-tratamento. Outros materiais avaliados foram sintetizados por nosso grupo de pesquisa em trabalhos anteriores.

Tabela 3 – Lista de Reagentes

Componente	Pureza	Fornecedor	Sigla
Glicerol P.A	99%	Sigma Aldrich	GP
Ácido acético	P.A	Dinâmica	AcOH
Oxido de estanho (IV)	-	Sigma Aldrich	SnO ₂
Óxido de antimônio (III)	-	Sigma Aldrich	Sb ₂ O ₃
Óxido de antimônio (V)	-	Sigma Aldrich	Sb ₂ O ₅
Óxido de molibdênio (VI)	-	Sigma Aldrich	MoO ₃
Óxido de tungstênio (VI)	-	Sigma Aldrich	WO ₃
Tricloreto de antimônio	-	Sigma Aldrich	SbCl ₃
Pentacloreto de antimônio	-	Sigma Aldrich	SbCl ₅
Ácido clorídrico	99%	Checo-indústria e Comercio LDTA	HCl
Etanol	99,8%	Êxodo Científica	EtOH
Bezoato de benzila	-	Oakwood Chemical	BZB
Óxido de estanho (IV)	-	Via síntese	SnO ₂
Óxido de nióbio	-	Via síntese	Nb ₂ O ₅
Óxido misto de estanho (IV) e nióbio (V)	-	Via síntese	SnO ₂ . Nb ₂ O ₅

Fonte: Autor, 2020.

4.2 Sistema Reacional

A obtenção de mono, di e triacetina a partir do glicerol e ácido acético foram realizadas em reatores do tipo batelada (sistema fechado). O sistema reacional consiste

de um banho maria com aquecimento controlado através de um termopar. Os reagentes e catalisadores são adicionados em lotes (vials), reatores de vidro com volume de 5 mL, no qual são submetidos ao aquecimento desejado (Figura 10). Além disso, são adicionados pequenos agitadores magnéticos na forma de barras, visando manter agitação constante durante os períodos reacionais.

Figura 10 – Sistema Reacional de Batelada em reatores (Vials) de 5 mL



Fonte: Autor, 2020.

4.3 Ensaios Catalíticos

Os primeiros ensaios catalíticos foram realizados seguindo parâmetros reacionais disponíveis na literatura, com o objetivo de obter a reprodutibilidade do processo conduzido em nosso sistema (HU et al., 2015; KONG et al., 2016a). Além disso, as diversas repetições experimentais foram necessárias para o desenvolvimento do método analítico adequado para detecção dos produtos alvos. Contudo, estão sendo realizados trabalhos paralelos em nosso grupo de pesquisa que visam o aperfeiçoamento do método analítico para quantificação das acetinas via cromatografia a gás (CG) de alta resolução, no qual, grande parte desse estudo corroborou no desenvolvimento do método de caracterização das acetinas por CG.

Neste trabalho, diversos óxidos metálicos foram avaliados como catalisadores. Entre eles, o óxido de estanho (IV) (SnO_2), óxido de antimônio (III) (Sb_2O_3), óxido de antimônio (V) (Sb_2O_5), óxido de tungstênio (VI) (WO_3) e o óxido de molibdênio (VI) (MoO_3). Posteriormente, outros ensaios com óxidos metálicos foram seguidos utilizando composto sintetizados em nosso grupo de pesquisa (óxidos não comerciais), dessa forma, foram avaliados o óxido de estanho (IV) (SnO_2), óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5) e óxido misto de estanho (IV) e nióbio (V) ($\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$).

É importante afirmar que a maioria dos ensaios catalíticos entre os óxidos metálicos utilizaram as mesmas condições reacionais, tais como: tempo reacional (15, 30, 45, 60, 120 e 180 min), temperatura a 80°C , agitação de aproximadamente 3000 rpm, e a razão molar de 1:4 entre glicerol e o ácido acético, respectivamente. A carga de catalisador utilizada foi fixada na razão molar do centro metálico, e uma quantidade de 0,166 mmol de metal ($\text{M}^{\text{N}+}$) foram adicionadas para todos os experimentos, independente do catalisador adotado. Em outras palavras, por considerar que os centros metálicos são efetivamente os sítios catalíticos, em todos os experimentos foram adicionados 0,166 mmol de metal presente em cada material (SILVA, et al., 2020).

Uma segunda parte dos ensaios focou na avaliação de composto de coordenação a base de antimônio, e os catalisadores avaliados foram o cloreto de antimônio (III) (SbCl_3) e o cloreto de antimônio (V) (SbCl_5). Os parâmetros avaliados foram a temperatura (40 e 80°C), razão molar 1:4 (glicerol/ AcOH) e tempo reacional (15, 30, 45, 60, 120 e 180 min). As reações foram realizadas com agitação magnética constante de 3000 rpm.

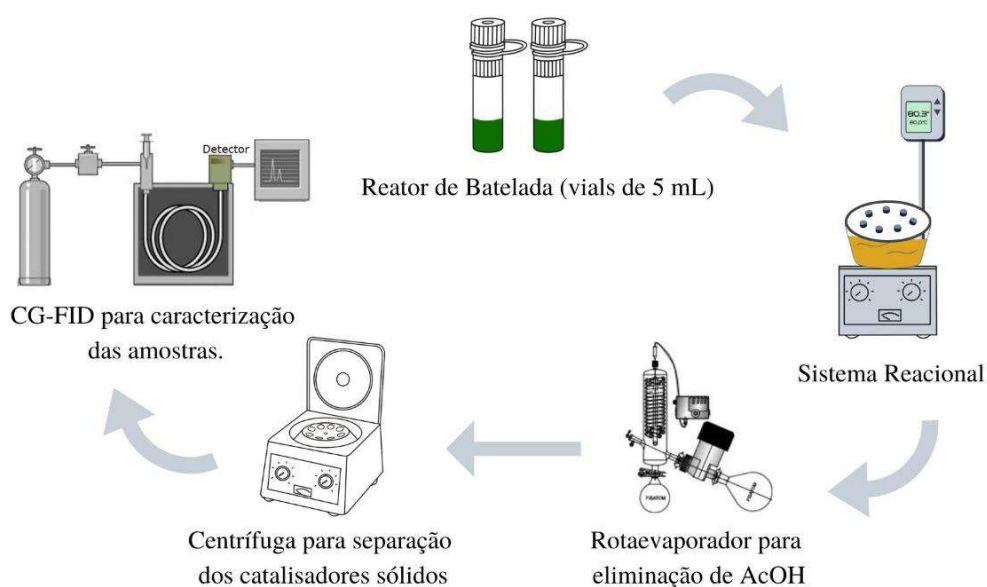
Devido seu melhor desempenho em relação aos demais compostos, o cloreto de antimônio (V) (SbCl_5) foi avaliado em outras condições reacionais, para obter melhores informações sobre o desempenho catalítico em parâmetros diferentes. Foram realizados estudos mais aprofundados de temperatura, verificando as condições de 40 , 50 , 60 e 80°C , e estudos sobre razão molar, variando entre 1:3, 1:4 e 1:5 (glicerol/ AcOH). Por fim, foram feitos testes alterando as cargas de catalisador empregado, e as quantidades adicionadas corresponderam a 0,042, 0,083 e 0,166 mmol de centro metálico (Sb), presente no meio reacional.

Posteriormente, foram realizados estudos comparativos entre o desempenho catalítico do SbCl_5 em relação ao ácido clorídrico (HCl), um catalisador tradicionalmente

usado para obtenção de acetinas. As condições avaliadas foram semelhantes aos testes com SbCl_5 . Devido as circunstâncias de nossos estudos, foram avaliadas duas situações com o HCl , a qual será debatida posteriormente, empregando cargas de 0,166 e 0,83 mmol de H^+ ao meio reacional.

A Figura 11 destaca um esquema do método experimental, inclusivo as etapas de caracterização de caracterizações das acetinas, discutidas no item 4.4.

Figura 11 – Esquema do método experimental



Fonte Autor, 2020.

4.4 Caracterizações das Acetinas

Após o término do tempo reacional determinado, as amostras contendo catalisadores sólidos (óxidos metálicos) foram submetidas em processos de centrifugação, para separação do material sólido. Em seguida, o ácido acético foi eliminado via rota-evaporação a vácuo, nas condições de 80°C , agitação de 110 rpm e com duração de 5 min. É possível observar os aspectos visuais das amostras nas Figuras nas 27 e 28 (Apêndice A), no qual, aparência do conteúdo reacional se modifica com o tempo de reação. Por fim, as amostras foram diluídas em álcool etílico para seguirem com os procedimentos quantitativos via CG. Vale destacar a necessidade da adição do benzoato de benzila nas amostras reacionais, como padrão interno das análises.

As soluções contendo as amostras reacionais foram analisadas por cromatografia a gás (CG), num equipamento da Shimadzu GC 2010, com uma coluna polar (polietilenoglicol) de 6 m, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura de filme. Foi utilizado o gás de arraste hidrogênio a 2 mL min^{-1} , rampa de aquecimento de 140°C a 155°C com uma taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} , na sequência uma taxa de 20°C min^{-1} até alcançar 200°C, totalizando em uma análise de 5,25 min. Os cálculos de rendimentos foram obtidos através a normalização com padrão interno (benzoato de benzila) (SILVA, et al., 2020).

4.5 Caracterização dos Catalisadores

4.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A obtenção dos espectros convencionais de ^{13}C RMN ocorreram na frequência central de 100 MHz em um espectrômetro Bruker Avance-400 MNR Ultra Shield (9,4 tesla) a 295,15 K, com mudanças químicas em partes por milhão (ppm). As amostras foram preparadas adicionando 40 mg de amostra em 0,6 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3 , Aldrich, EUA) (SILVA et al., 2020).

4.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier

A técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier foi utilizada para a caracterização do catalisador Sb_2O_5 antes e após a utilização nas reações de acetilação. O aparelho utilizado foi o Espectrômetro Nicolet 6700 FT-IR utilizando o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. Para a produção das pastilhas, foram determinadas as massas das amostras e do KBr. Os parâmetros operacionais foram definidos na faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} , com medida de 64 scans em modo de transmitância, e resolução de 4 cm^{-1} (SANTOS, et al., 2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições adotadas na realização dos primeiros ensaios catalíticos tiveram como parâmetro trabalhos disponíveis na literatura, visando principalmente as validações do sistema reacional e do método de análise (HU et al., 2015; KUNG et al., 2016a). De fato, se apoiar em condições e catalisadores já revisados, facilitam o entendimento dos resultados obtidos e as comparações com as tendências observadas.

A princípio foram avaliados catalisadores sólidos na forma de óxidos metálicos, entre eles o óxido de estanho (IV) (SnO_2), óxido de antimônio (III) (Sb_2O_3), óxido de antimônio (V) (Sb_2O_5), óxido de tungstênio (VI) (WO_3), óxido de molibdênio (VI) (MoO_3), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxido misto formado por estanho (IV) e nióbio (V) ($\text{SnO}_2.\text{Nb}_2\text{O}_5$). Outra parte do trabalho deu ênfase aos estudos com catalisadores inorgânicos na forma de complexos, e os compostos avaliados foram o tricloreto de antimônio (SbCl_3) e o pentacloreto de antimônio (SbCl_5). Os principais resultados obtidos a partir desse trabalho estão resumidos na Tabela 6 (Apêndice B).

5.1 Etapas de Caracterizações dos Produtos

Antes que os ensaios catalíticos fossem abordados de forma mais minuciosa, tratando os efeitos que os diferentes parâmetros reacionais têm sobre os rendimentos e seletividade, houve a necessidade de desenvolver um método analítico empregando a técnica de cromatografia a gás (CG), com vistas à quantificação dos produtos. Esses procedimentos iniciais demandaram parte do tempo laboral, tendo em vista a necessidade de repetir diversos experimentos, visando garantir a reprodutibilidade do método reacional e analítico.

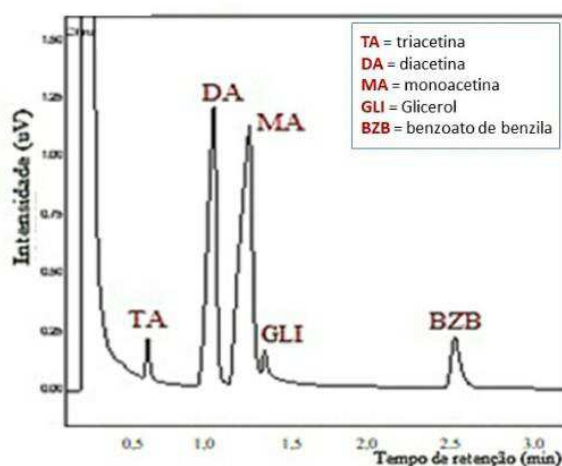
Vale ressaltar que parte desse estudo corroborou com trabalhos que atualmente são executados em nosso grupo de pesquisa, pois diversos esforços estão sendo realizados visando o desenvolvimento de técnicas analíticas para caracterização das acetinas.

Entre as principais técnicas utilizadas na quantificação do glicerol, se destacam a CG, método do periodato, espectrofotometria e método do dicromato. Contudo, a CG é o

procedimento mais utilizado na caracterização do biodiesel e seus derivados, por fornecer resultados com alta precisão na análise de produtos minoritários (ROCHA, 2009).

A partir dos resultados experimentais obtidos nesse trabalho, Silva (2019b) realizou um estudo avaliando diversas colunas com diferentes níveis de polaridade, e a melhor interação entre a fase estacionária (coluna de separação) e a fase móvel (solução padrão com conteúdo reacional) foi observada com a coluna polar de polietilenoglicol Rtx – Wax (6m x 0,32 mm I.D x 0,25 μ m). Outros parâmetros também foram avaliados, e o gás de arraste adotado foi H_2 com fluxo de 2 mL min^{-1} , com rampa de aquecimento definida de 140°C a 155°C com taxa de 5°C min^{-1} , seguido de 20°C min^{-1} até 220°C. A Figura 12 apresenta um cromatograma referente à separação dos compostos. Com auxílio de softwares são realizados a integração dos picos para determinação dos rendimentos (SILVA, 2019b).

Figura 12 – Cromatograma obtido a partir da separação das acetinas.



Fonte: Silva, 2019b.

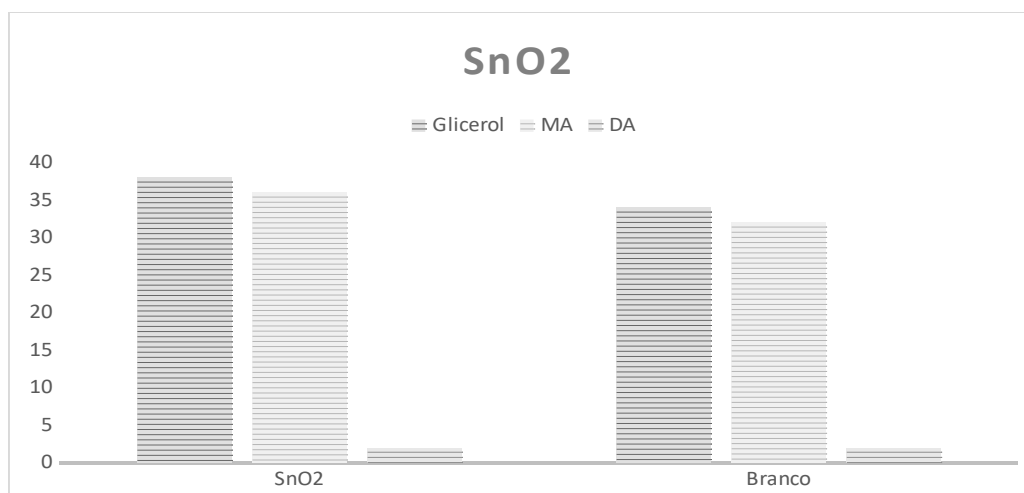
5.2 Ensaios Preliminares e o Branco

Para efetuar uma abordagem comparativa com os resultados obtidos entre os trabalhos publicados, os ensaios preliminares utilizaram o óxido de estanho (IV) (SnO_2) como catalisador. Hu et al., (2015) publicou estudos catalíticos avaliando diversos óxidos metálicos, a exemplo do SnO_2 , na condição de 1:6 (glicerol/ $AcOH$), temperatura em 120°C, carga de catalisador de 2,2% (em relação a massa do glicerol), com duração de 1

h. Os resultados publicados apresentaram conversão de aproximadamente 48%, com respectiva seletividade de 40,32% e 7,68%, para MA e DA (HU et al., 2015).

As escolhas dos parâmetros iniciais para realizações dos experimentos catalíticos preliminares estavam de acordo com as condições apresentadas no trabalho de Hu et al., (2015), visando facilitar futuras comparações em relação ao nosso método experimental. A Figura 13 apresenta os resultados obtidos utilizando o SnO_2 em nosso sistema de batelada. Os rendimentos obtidos foram semelhantes aos dados disponíveis na literatura, sendo convertidos 38% de glicerol em 1 h de reação, com rendimentos próximos a 33% de MA, e 5% para DA (HU et al., 2015).

Figura 13 – Resultados obtidos na condição de 120°C, razão 1:6 (glicerol/AcOH), carga de catalisador em 2,2%, agitação magnética em 3000 rpm e tempo de 1 h.



Fonte: Autor, 2020.

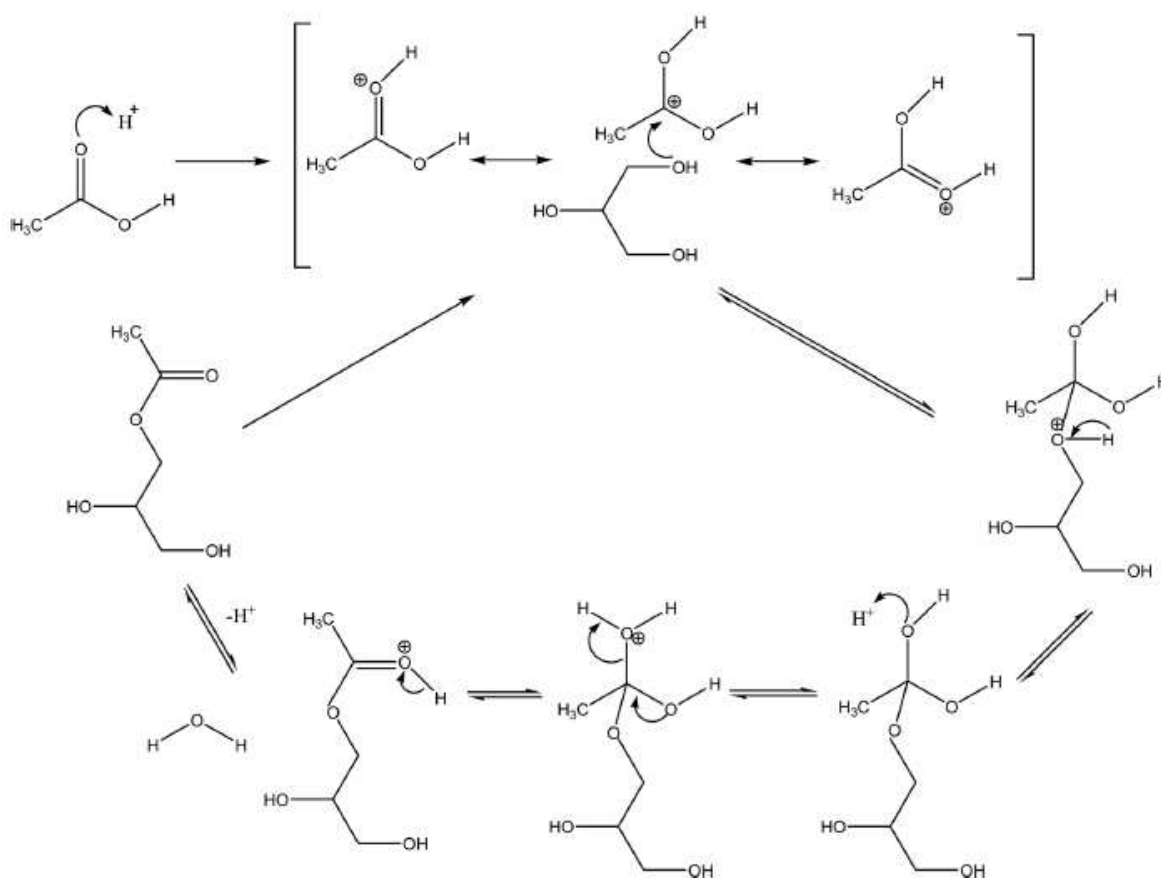
A Figura 13 além de apresentar os resultados com SnO_2 , destacou o desempenho da reação sem adição de catalisador, denominada de branco. A necessidade em avaliar a condição reacional e discutir os resultados obtidos com a reação isenta de catalisador, é justificada pelo fato da esterificação ser autocatalisada, pois o ácido acético tem a capacidade de participar como catalisador, deslocando o equilíbrio para formação dos produtos ao atuar como ácido de Brønsted.

Na comparação entre os resultados obtidos com SnO_2 e o branco, não foi possível observar um ganho catalítico com a adição do óxido metálico ao meio reacional, pois ambos apresentaram rendimentos semelhantes. A mesma tendência também foi comentada em trabalhos anteriormente publicados, em relação ao comportamento

catalítico do SnO_2 e o branco apresentarem resultados semelhantes (HU et al., 2015, TESTA et al., 2013; RASTEGARI et al., 2015).

O mecanismo proposto para a reação autocatalisada inicia com a protonação da carbonila do ácido acético a partir de um próton liberado por outra molécula de ácido acético, configurando uma esterificação catalisada via ácido de Brønsted (Figura 14). A espécie intermediária formada torna-se mais suscetível ao ataque nucleofílico realizado por uma hidroxila presente no glicerol. As etapas posteriores seguem com a liberação de água, regeneração do íon H^+ , seguido da formação do monoéster (KONG et al., 2016a).

Figura 14 – Mecanismo ácido de Brønsted para reação autocatalítica



Fonte: KONG et al., 2016a.

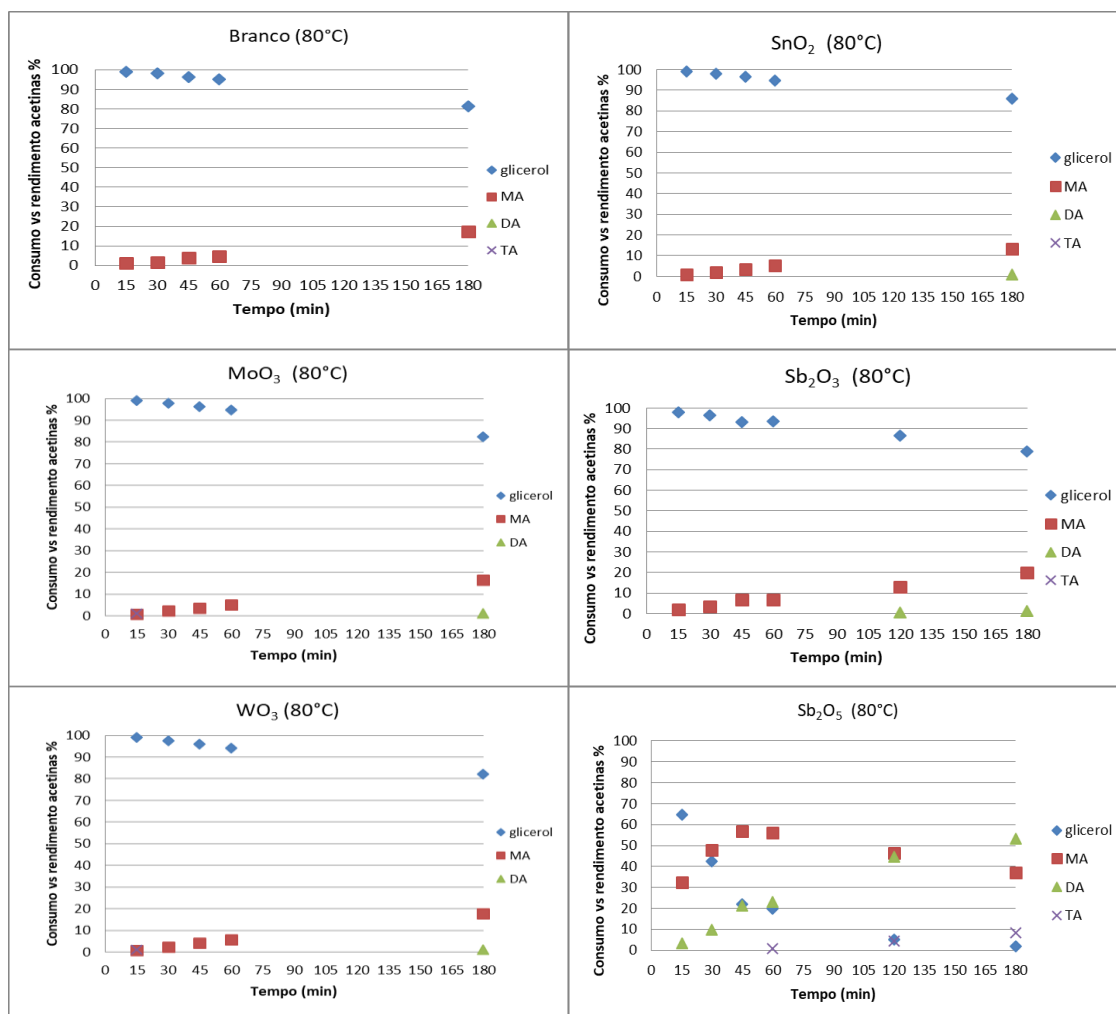
5.3 Óxidos Metálicos

Após atingir a reprodutibilidade dos métodos reacionais e analíticos, foram iniciados os ensaios catalíticos mais detalhados. A fim de verificar a influência das condições reacionais, em relação aos parâmetros usados nos ensaios preliminares, foram propostas a diminuição da temperatura para 80°C e a redução na quantidade de ácido acético presente, utilizando razão molar de 1:4 (glicerol/AcOH).

Além do SnO_2 , também foram avaliados outros óxidos metálicos em diversos períodos de tempo (15, 30, 45, 60 e 180 min). A Figura 15 apresenta o consumo de glicerol e o rendimento dos produtos obtidos com o óxido de antimônio (III) (Sb_2O_3), óxido de antimônio (V) (Sb_2O_5), óxido de molibdênio (VI) (MoO_3) e o óxido de tungstênio (WO_3), sempre em comparação com o branco.

Vale salientar que para todos os experimentos realizados, a carga de catalisador foi estabelecida a partir da quantidade de sítios metálicos adicionados ao meio reacional. A quantidade adicionada foi mantida em 0,166 mmol de centro metálico para todos catalisadores, por considerar que as etapas catalíticas ocorrem a partir da interação entre o metal e os substratos via mecanismos ácido de Lewis. Dessa forma, podemos realizar uma comparação eficiente do desempenho catalítico ao adicionar a mesma quantidade de sítios ativos. Assim, quando são garantidas as mesmas quantidades de centros metálicos no meio reacional para todos os catalisadores, podemos verificar de forma mais efetiva a capacidade do metal em interagir com os substratos nas etapas reacionais.

Figura 15 – Consumo e rendimento nas condições de 80°C, Razão Molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico e rotação a 3000 rpm



Fonte: Autor, 2020.

Os óxidos de estanho, molibdênio, tungstênio e o óxido de antimônio (III) apresentaram rendimentos semelhantes à reação sem catalisador, não sendo possível observar um ganho catalítico ao utilizar essas espécies. No período de 60 min os resultados foram inferiores a 10% de conversão para todas as amostras analisadas, inclusive o branco, atingindo aproximadamente 20% de conversão após 180 min, com seletividade para MA.

A exceção para os catalisadores óxidos metálicos foi o comportamento do óxido de antimônio (V). Logo nos 15 min iniciais já houve conversão de 36% de glicerol em MA (33%) e DA (3%). A atividade catalítica do Sb₂O₅ foi muito superior comparado ao desempenho do branco e dos demais catalisadores óxidos. Com isto, todos os experimentos que não utilizaram o Sb₂O₅ como catalisador, apresentaram conversões próximas de 20%, mesmo para o período mais longo (180 min).

O aumento do tempo reacional foi um fator que contribuiu para deslocamento do equilíbrio para formação dos produtos, pois após 60 min de reação foram atingidos mais de 80% de conversão, com seletividade de 58% e 22% para MA e DA, respectivamente. As conversões foram satisfatórias para os períodos mais longos, alcançando 94 e 98% para 120 e 180 min, respectivamente.

Podemos constatar pelos tempos reacionais examinados utilizando o Sb_2O_5 , que o equilíbrio químico não foi atingindo em nenhum período de tempo avaliado. Esse comportamento fica notório na mudança de rendimentos, no qual, ocorrem alterações na ordem de seletividade entre a MA e a DA (MA>DA para DA>MA), entre os períodos de 120 a 180 min.

O resultado destaque para o Sb_2O_5 foram os 98% de conversão alcançados em 180 min de reação, com rendimento respectivo de 53, 37 e 8% em DA, MA e TA

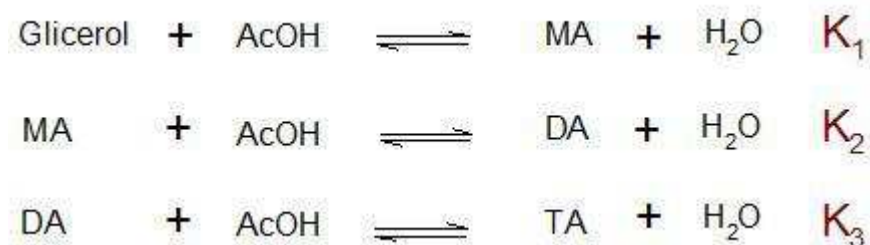
Com o emprego do Sb_2O_5 , o aumento do tempo reacional levou a maiores rendimentos em DA, mostrando que o monoéster (MA) produzido majoritariamente na primeira etapa, principalmente nos períodos iniciais, passaram a ser convertidos em DA pela esterificação da MA com ácido acético. De fato, nos 30 min iniciais foram convertidos 58% de glicerol, sendo que a maior parte (50%) foram convertidos em MA, atingindo 78% de conversão em 45 min, com formação de 58% em MA e 20% para DA. Contudo, pouco de TA foi produzido mesmo nos períodos mais longos.

Além disso, após os 45 min de reação foram observadas alterações nos rendimentos em MA. A partir dos 60 min iniciou-se uma redução contínua no rendimento para MA, sendo melhor confirmado nos períodos de 120 e 180 min de reação. Em 120 min, os rendimentos em MA e DA foram bem semelhantes, atingindo 47% em MA e 43% para DA, posteriormente no período de 180 min, ocorreram mudanças na ordem de seletividade, DA (53%) > MA (37%).

Mesmo com a conversão quase completa do glicerol para MA, obtidas nos tempos mais longos, não houve impedimento na redução no rendimento em MA, visto após os 45 min de reação. Esse comportamento está relacionado às etapas consecutivas presentes no processo, representado na Figura 16. Em outras palavras, após os primeiros períodos reacionais, as moléculas de MA participam do segundo equilíbrio químico com mais frequência, devido sua maior concentração no meio, no qual via as etapas reacionais

subsequentes passam a ser convertidas em DA, ou seja, via esterificação da MA com ácido acético (KONG et al., 2016a).

Figura 16 – Esquema das etapas consecutivas do processo representado por equações químicas.



Fonte: Autor, 2020.

Foi comentando anteriormente (sessão 4.3.4) que Hu e colaboradores (2015) haviam investigado diversos catalisadores na forma de óxidos metálicos na reação de esterificação do glicerol com AcOH, entres eles o SnO_2 , Bi_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 , e o Sb_2O_5 . Os experimentos foram realizados em um sistema de batelada munido de um balão de fundo redondo conectado a um condensador sob refluxo e aquecimento (HU et al., 2015).

Novamente a exceção dos resultados foi a atividade do Sb_2O_5 , como mostra a literatura. Foram atingidos resultados satisfatórios próximos aos 98% de conversão no período de 3,5 h, temperatura de 120°C , e razão molar de 1:6 (glicerol/AcOH). Além disso, a seletividade foi de 54% para DA, 33 e 13% para MA e TA, respectivamente. O rendimento e conversão dos demais óxidos foram semelhantes ao desempenho apresentado pelo branco (HU et al., 2015).

Os resultados encontrados para os óxidos metálicos nesse trabalho estão de acordo com os dados disponíveis na literatura. Aponta-se para fatores como densidade superficial e natureza dos sítios ácidos, características fundamentais para a atividade catalítica em reações de esterificação com glicerol. Estudos já realizados com absorção de piridina avaliaram a natureza ácida dos óxidos metálicos, com isso, os autores comentam que a maioria dos compostos possuem sítios ácidos de Lewis capazes de coordenar-se com a piridina, exceto o Bi_2O_3 que apresenta características básicas. Entretanto, o Sb_2O_5 além de apresentar sítios ácidos de Lewis foi o único composto entre os óxidos metálicos a demonstrar presença de sítios ácidos de Brønsted, destacando que nessas condições os sítios ácidos de Lewis não tiveram efeito catalítico detectado (HU et al., 2015).

5.3.1 Óxidos de metais sintetizados

Os estudos com os óxidos metálicos tiveram continuidade utilizando compostos que foram sintetizados e aplicados como catalisadores em outras linhas de pesquisa investigadas no GCAR, entre eles o óxido de estanho (IV) (SnO_2), o óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5) e o óxido misto composto por $\text{SnO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Vale destacar, em relação ao óxido misto avaliado, sua composição em massa foi obtida através da relação percentual de 80% de SnO_2 e 20% de Nb_2O_5 , baseado no método de síntese (método de Pechini) e algumas caracterizações. Além do mais, alguns dados em relação as características dos óxidos de síntese estão apresentadas na Tabela 4, informações sobre área de superfície específica, volume e diâmetro de poros (SANTOS et al., 2020).

Tabela 4 – Propriedades estruturais e de textura dos materiais.

Amostra	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V^{b} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{BJH}}^{\text{c}}$
SnO_2	69,9	0,100	51,0
Nb_2O_5	85,2	0,129	50,8
$\text{SnO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	166,6	0,184	40,4

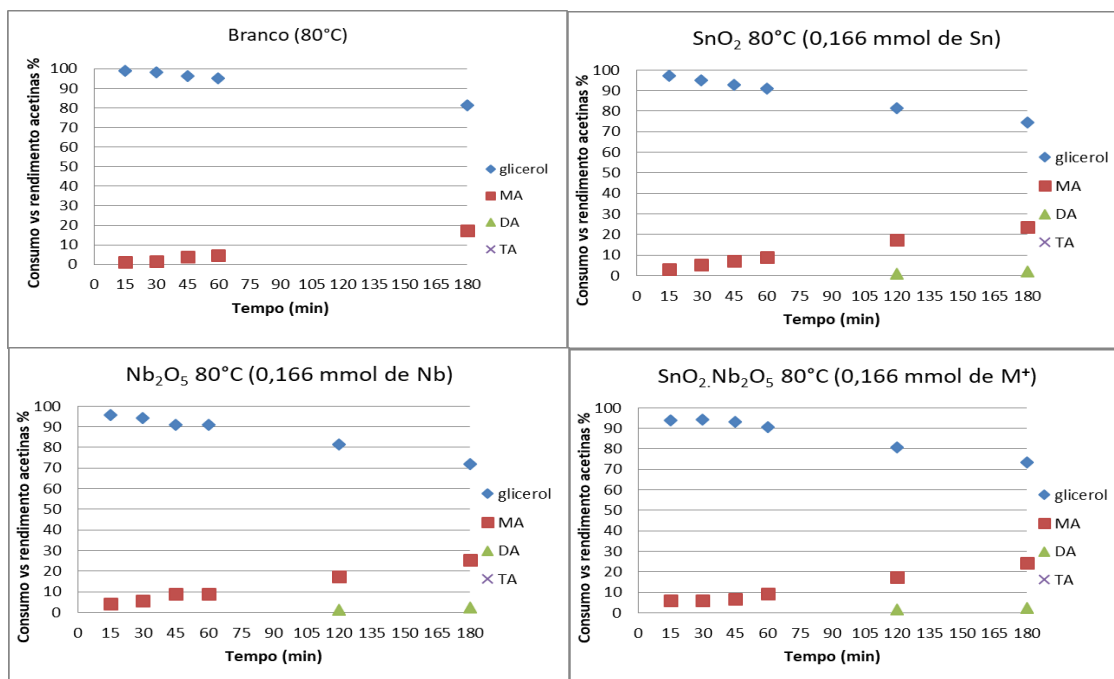
^a S_{BET} , BET área de superfície específica; ^b V , volume de poros; ^c D_{BJH} , diâmetro de poros. As áreas de superfície específicas, volume totais de poros e diâmetro de poros foram calculadas pelas equações BET e BJH.

Fonte: Adaptado de SANTOS et al., 2020.

Podemos citar como exemplo, as áreas superficiais dos óxidos comerciais de SnO_2 e MoO_3 , que apresentam 12,5 e 4,5 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), respectivamente. Em comparação aos óxidos adquiridos comercialmente, os óxidos sintetizados apresentam uma área superficial maior, característica preponderante que levou o interesse em investigá-los como catalisadores na esterificação com glicerol e ácido acético. A área superficial, assim como acidez superficial, são fatores que influenciam a atividade catalítica de catalisadores sólidos, levando em consideração que as etapas reacionais ocorrem pela interação dos substratos na superfície do sólido (MEDEIROS et al., 2019; SANTOS et al., 2018)

Os parâmetros reacionais foram os mesmos utilizados com os catalisadores óxidos comerciais, tais como a temperatura de 80°C, razão molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de catalisador fixada em 0,166 mmol de centro metálico, avaliando os períodos de 15, 30, 45, 6, 120 e 180 min. Os resultados estão disponíveis na Figura 17.

Figura 17 – Consumo e rendimento utilizando os óxidos de metais sintetizados nas condições de 80°C, Razão Molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico e rotação a 3000 rpm.



Fonte: Autor, 2020.

Foi possível observar que nessas condições os catalisadores obtidos via síntese apresentaram baixos rendimentos, com seletividade quase que absoluta em MA. As conversões de glicerol foram 23, 25 e 26 % para o SnO₂, SnO₂.Nb₂O₅ e o Nb₂O₅, respectivamente. Apesar de não atingir resultados satisfatórios, os óxidos sintetizados tiveram uma leve superioridade na comparação aos demais óxidos, com a exceção do óxido de antimônio (V), os demais catalisadores comerciais (SnO₂, WO₃ e o MoO₃) conduziram a conversões inferiores a 20%. Contudo, nas condições avaliadas é verificado uma baixa eficiência dos metais óxidos obtidos via síntese.

5.4 Compostos de Coordenação a Base de Sb

Tendo em vista o desempenho catalítico do Sb₂O₅, surgiu a possibilidade de avaliar de forma pioneira a atividade dos compostos de coordenação a base de antimônio

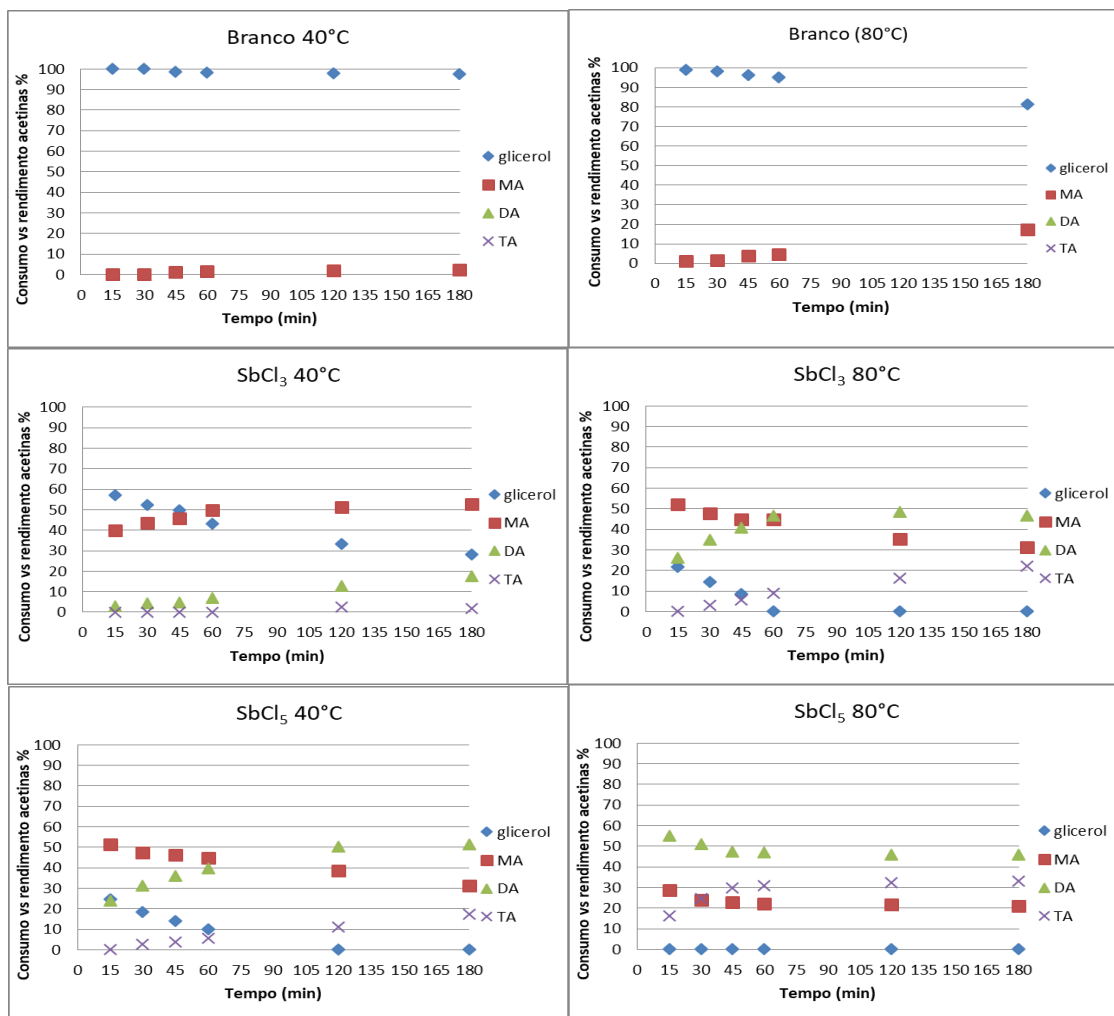
frente às reações de esterificação do glicerol com ácido acético, para obtenção de acetais de glicerol. Foi apresentado anteriormente, dados da literatura em que uma quantidade apreciável de catalisadores foram investigados em diversas condições, mas pouco se comenta da possibilidade de empregar catalisadores na forma de complexos (DOSUNA-RODRÍGUEZ e GAIGNEAUX, 2012; ZHOU et al., 2013).

Comumente, os compostos de coordenação de antimônio têm aplicações no campo da medicina, comutadores ópticos, materiais condutores, ópticas não lineares, células solares, catálise, conservação de energia solar e células fotoeletroquímicas (REDDY et al., 2007). Em particular, os complexos de antimônio clorados estão sendo usados como fotocatalisadores na degradação de corantes do tipo calmagita, que apresentam riscos ao meio ambiente por sua baixa biodegradabilidade e um elevado grau de aromaticidade (SOURY et al., 2019).

Inicialmente os compostos avaliados foram o tricloreto de antimônio (SbCl_3) e o pentacloreto de antimônio (SbCl_5). A escolha por compostos de coordenação com ligantes clorados foi induzida por resultados obtidos paralelamente no GCAR, em que Silva (2019a) avaliou uma série de complexos organoestânicos, com diferentes ligantes, tais como oxo, alcóxidos, derivados hidroxila e os clorados. Entre eles, o dimetildicloroestanho e o butiltricloroestanho, ambos compostos clorados, apresentaram os melhores rendimentos em relação aos demais catalisadores. Na temperatura de 80°C , razão molar 1:4 (glicerol/ AcOH), e 0,166 mmol de Sn, foi possível obter 100% de conversão em 180 min de reação utilizando butiltricloroestanho, com seletividade em 46, 31 e 23% para DA, TA e MA, respectivamente. No caso do dimetildicloroestanho, após os 180 min foi convertido 94% de glicerol, com ordem de seletividade em DA (46%) > MA (42%) > TA (6%) (SILVA et al., 2019a).

Para realizar uma melhor comparação entre o comportamento dos complexos de Sb, foi definido avaliar duas temperaturas, 40 e 80°C . Contudo, os demais parâmetros reacionais foram mantidos: razão molar de 1:4 (glicerol/ AcOH), carga de 0,166 mmol em relação ao centro metálico (Sb) e agitação magnética de 3000 rpm. Os resultados foram comparados com os brancos a 40 e 80°C , e são apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Consumo e rendimento utilizando os catalisadores SbCl_3 e SbCl_5 nas condições de 40 e 80°C, razão molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, rotação a 3000 rpm, em comparação com o branco.



Fonte: Autor, 2020.

Entre os diferentes complexos clorados de antimônio, o SbCl_5 apresentou maior atividade catalítica em todas condições avaliadas, como demonstraram os resultados da Figura 18.

Um aspecto positivo para o uso dos complexos de Sb foi a comparação com os resultados obtidos a partir do branco. Na condição do branco 40°C, para os 30 min iniciais não foram detectados qualquer sinal das acetinas, e somente após 180 min foram obtidas pequenas quantidades de MA (2%). Como já discutido anteriormente, após os 180 min, o branco 80°C alcança 20% de conversão, com total seletividade para MA.

Na temperatura de 40°C, o SbCl_3 converteu 43 % nos 15 min de reação, com seletividade majoritária para MA (39%). Com o aumento do tempo reacional foi possível observar um maior consumo de glicerol, visto que apenas 43% de glicerol restavam após

60 min, e 28% ao término da reação. Contudo, o SbCl_3 apresentou maior seletividade para MA, não havendo redução no rendimento em MA para todos períodos examinados. Nessas condições, apenas 2% de TA foi detectado em 180 min, enquanto para a DA, os melhores rendimentos foram encontrados nos períodos mais longos, alcançando 12% em 120 min e 17% no tempo final.

Enquanto o SbCl_3 apresentou maior seletividade para MA em todos os tempos avaliados na temperatura de 40°C, o SbCl_5 obteve maior atividade para DA, com exceção dos 60 min iniciais, que apresentaram maiores rendimentos em MA. De acordo com os resultados da Figura 18, nos 15 min iniciais com o SbCl_5 , foi obtido 51% de MA. A partir desse ponto, se inicia uma redução no rendimento de MA, para o qual foram obtidos 48, 46 e 44 % nos tempos de 30, 45 e 60 min, respectivamente. A diminuição no rendimento em MA, é acompanhado com o aumento no rendimento para DA, devido as etapas de equilíbrio químico estabelecidas a partir da esterificação da MA em DA. Como visto, foram obtidos 23, 31, 36, e 39% de DA nos tempos de 15, 30, 45 e 60 min, respectivamente.

Além disso, o SbCl_5 na temperatura de 40°C converteu 75% de glicerol em 15 min, seguido de 82, 86 e 90% de conversão nos tempos de 30, 45 e 60 min, respectivamente. O aumento do tempo reacional levou a conversão total, 100% em 2 h de reação, com rendimento respectivo de 50, 39 e 11% para DA, MA e TA. No tempo de 180 min, a seletividade do SbCl_5 para DA quase não foi alterada (51%) em relação aos 120 min. Já para as TA ocorreu um aumento de 11 para 17% entre o período de 120 a 180 min, sugerindo um consumo de DA a partir da segunda esterificação com AcOH. O consumo de DA levou aos menores rendimentos em MA, 31% em 180 min, devido ao deslocamento de equilíbrio químico causado pela esterificação das DA.

Os resultados obtidos a 80°C foram superiores que os obtidos na temperatura de 40°C, para ambos catalisadores em todos os períodos. Tal comportamento era esperado, devido a maior compatibilidade entre os componentes em condições mais enérgicas. Além disso, o aumento da temperatura melhora a transferência de massa facilitando a interação entre catalisador e substrato (SILVA, 2017).

O SbCl_3 a 80°C converteu 78% de glicerol apenas em MA (52%) e DA (26%) nos 15 min iniciais, resultado bem superior quando comparamos ao SbCl_3 a 40°C, para o qual foi alcançando 72% de conversão apenas no tempo final. Além disso, com o SbCl_3 a

80°C, as melhores conversões foram alcançadas com o aumento do tempo reacional, destacando os resultados de 85 e 91 % de conversão nos tempos de 30 e 45 min, respectivamente. A partir dos 60 min, foram alcançados 100% de conversão, com ordem de seletividade em DA (47%) > MA (45%) > TA (9%). As conversões completas também foram observadas nos tempos de 120 e 180 min. Avaliando o período de 120 min, o rendimento respectivo foi 49, 35 e 16 % para DA, MA e TA, enquanto para o 180 min, foram obtidos 47, 31 e 22 % para DA, MA e TA, respectivamente.

Os experimentos conduzidos com o SbCl_3 a 80°C tiveram maior seletividade para DA, com exceção dos 45 min iniciais, que apresentaram maior seletividade para MA. Como visto, foram obtidos 52, 48, 44 de MA nos tempos de 15, 30 e 45 min, respectivamente, enquanto para DA foram obtidos 26, 35, 41 %, para os mesmos períodos. A partir dos 60 min, houve maior seletividade para DA (47%), enquanto foram obtidos 44% para MA, o mesmo comportamento é visto para os períodos de 120 e 180 min.

Aumentando os tempos reacionais para os períodos de 120 e 180 min, foram observados os maiores rendimentos percentuais em TA, consequentemente ocasionando redução para MA e DA, na condição do SbCl_3 a 80°C. Em 120 min de reação havia 35% de MA, caindo para 31% após os 180 min, enquanto para a DA, houve redução de 48 para 47 % entre os períodos de 120 a 180 min. As reduções nos rendimentos em MA e DA, levaram a maiores resultados para formação de TA, no qual tinha 9% em 60 min, aumentando para 17% em 120 min, e 22% no tempo final.

Os ensaios catalíticos realizados com o SbCl_5 na temperatura de 80°C mostraram os melhores desempenhos, mesmo comparado as condições reacionais e catalisadores disponíveis na literatura. O tempo de 15 min de reação foi suficiente para obter 100% de conversão, com seletividade em 55, 28 e 16% para DA, MA e TA, respectivamente.

Na condição do SbCl_5 a 80°C, ocorreu uma maior seletividade para DA em todos os tempos avaliados, mas vale ressaltar o alto rendimento em TA, maiores percentuais entre todos os experimentos realizado. A exemplo, foram obtidos resultados de 16, 25 29 % em TA, nos períodos de 15, 30 e 45 min, respectivamente. O aumento da seletividade em TA observado nos primeiros três períodos reacionais avaliados, acarretaram reduções nos rendimentos de MA e DA. No caso da MA, houve rendimento em 28, 24 e 23% para

os períodos de 15, 30 e 45 min, enquanto a DA, apresentou rendimento de 55, 51 e 48%, respectivamente.

Contudo, após os 45 min de esterificação quase não ocorre alterações nos rendimentos percentuais das acetinas. Como visto, foram obtidos 47, 31 e 22 % em DA, TA e MA em 60 min, comparado aos 46, 33 e 21% de DA, TA e MA obtidos em 180 min de reação, respectivamente. Vale destacar, que a quantificação utilizou um método baseado na adição de padrão interno (BZB), e os erros foram determinados em 0,8, 0,5, 0,7 e 0,4% para o glicerol, MA, DA e TA, respectivamente. As análises são realizadas na forma duplicada.

Seria precoce a afirmação que após os 45 min de reação o equilíbrio químico foi estabelecido, pois para essa conclusão seria necessário realizar um estudo bem mais detalhado para determinação das constantes de equilíbrio. Mais de fato, não se pode descartar o alcance das condições de equilíbrio, principalmente quando são comparados os resultados entre os períodos de 60 a 180 min.

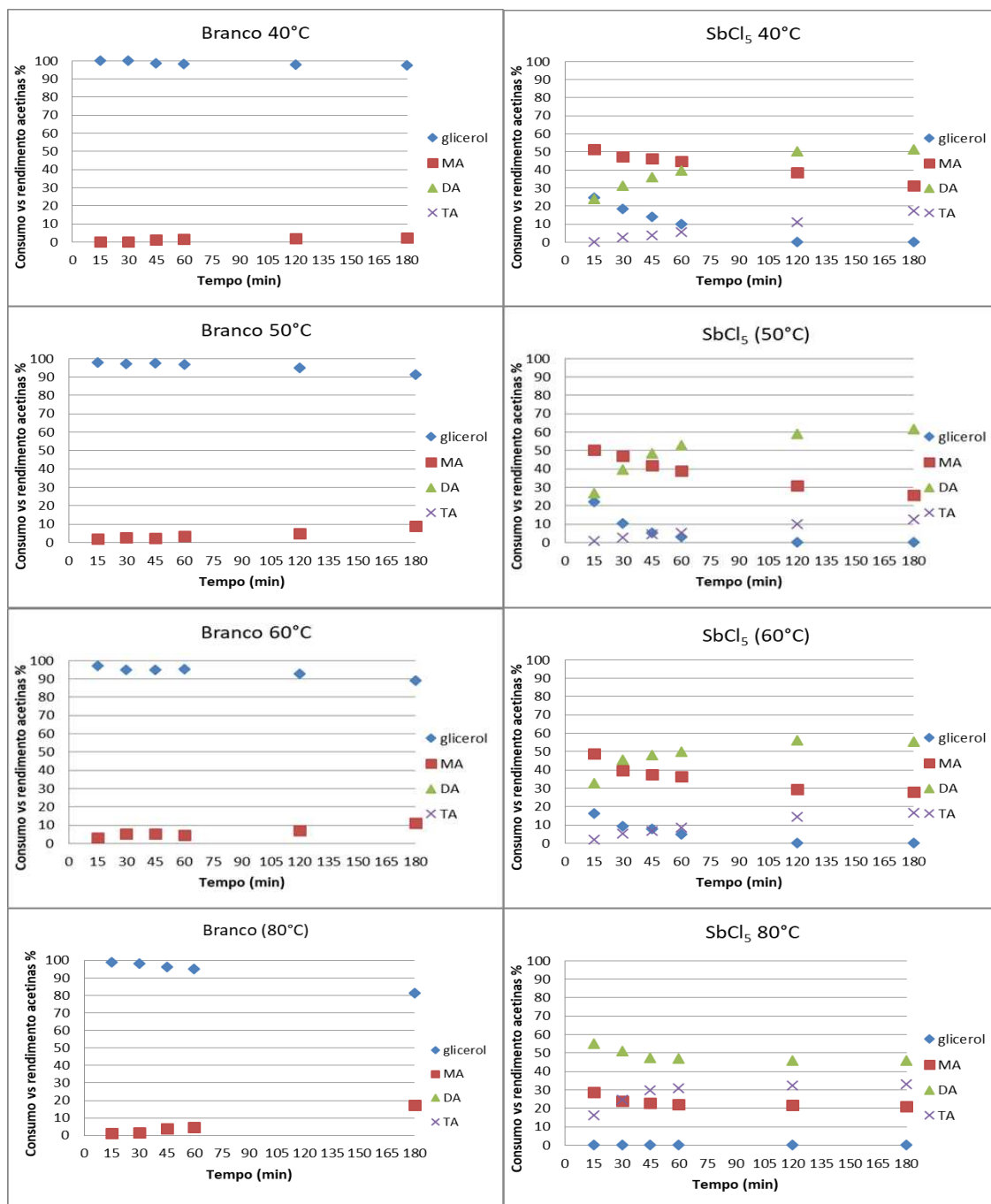
5.5 SbCl₅: variação de temperatura

Devido aos ótimos resultados apresentados nos experimentos usando o SbCl₅ como catalisador, tornou se viável a continuidade do trabalho avaliando apenas tal complexo. As conversões e rendimentos são promissores quando comparado a outros estudos catalíticos que investigaram a obtenção de acetinas via esterificação do glicerol com ácido acético (MALLESHAM et al., 2016).

Kong et al., (2016a) e Mallesham et al., (2016) publicaram trabalhos que revisam uma série de catalisadores alternativos que atualmente estão sendo utilizados para obtenção de acetinas a partir do glicerol. A utilização do SbCl₅ é vista com bons olhos, devido o aparente ganho energético, se compararmos os resultados apresentados nos últimos anos, empregando outras espécies catalíticas, e pouco se comenta de experimentos conduzidos em temperaturas inferiores a 100°C (KONG et al., 2016a, MALLESHAM et al., 2016). Como visto nos resultados da Figura 18, utilizando o complexo de Sb, foi possível obter 100% de conversão de glicerol nas condições de 40 e 80°C.

Além das temperaturas já avaliados anteriormente, 40 e 80°C, esse tópico faz uma comparação com os resultados obtidos nas condições de 50 e 60°C, afim de entender melhor a cinética reacional a partir dos efeitos da temperatura. Contudo, os demais parâmetros reacionais foram mantidos, e os resultados estão disponíveis na Figura 19.

Figura 19 – Consumo e rendimento utilizando do SbCl_5 nas condições de 40, 50, 60 e 80°C, Razão Molar 1:4 (glicerol/AcOH), carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, rotação a 3000 rpm na comparação com branco.



Fonte: Autor, 2020.

Como esperado, os resultados obtidos na condição de 80°C obtiveram os melhores valores de conversões nos menores períodos de tempo. Foram convertidos 100% de glicerol em 15 min, com ordem de seletividade para: DA > TA > MA, a partir 45 min. No entanto, o perfil dos novos ensaios realizados a 50 e 60°C, apresentaram um desempenho mais próximo a condição de 40°C (discutidos na sessão 5.4), no qual, foram convertidos 75, 78 e 84% de glicerol em 15 min, nas respectivas condições: 40, 50 e 60°C.

Além disso, a cinética de reação para formação de DA é maior nas temperaturas mais elevadas. Na temperatura de 80°C, foram obtidos os maiores percentuais em DA no período de 15 min, a partir disso, foram observadas seguidas reduções nos rendimentos em DA para os períodos mais longos, devido a formação de TA. Ao contrário, para as condições de 40, 50 e 60°C, houve maior seletividade em MA no período inicial, no qual, seguindo os períodos mais longos, foram observados uma crescente formação de DA, alcançando percentuais de produto majoritário, consequentemente ocasionando reduções nos rendimentos em MA. Dessa forma, para as temperaturas de 40, 50 e 60°C, a ordem seletividade foi MA > DA > TA, no período de 15 min, alterando para DA > MA > TA, nos períodos de 120, 45 e 30 min, respectivamente.

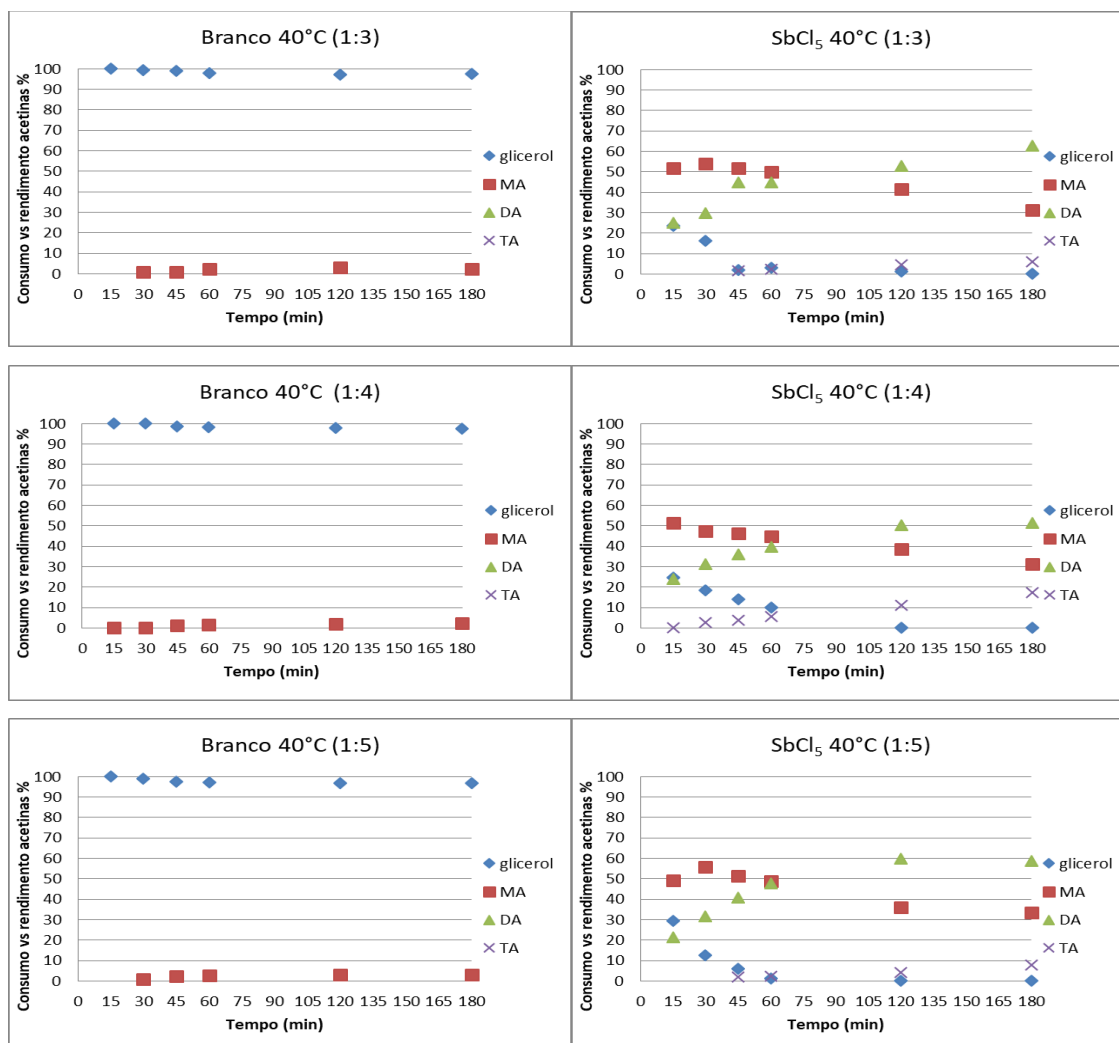
Por fim, quando comparando ao ensaio realizado a 80°C, as temperaturas de 40, 50 e 60°C conduziram a menores rendimentos em TA, obtendo-se 18, 13 e 17%, respectivamente. Enquanto para a formação da mistura DA+MA, foram obtidos 82, 88 e 83%, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, respectivamente.

5.6 SbCl₅: variação da razão molar Glicerol/AcOH

Estudos sobre razão molar foram avaliados neste trabalho, afim de entender os efeitos que as concentrações dos reagentes podem causar na cinética química.

A maioria dos ensaios anteriores utilizaram a razão molar de 1:4 (glicerol/AcOH), e a partir desses resultados foram realizados outros experimentos variando a quantidade dos reagentes. Na Figura 20 estão apresentados os resultados obtidos com as razões molares de 1:3, 1:4 e 1:5 (glicerol/AcOH) para o SbCl₅ e o branco. Além disso, foi adotada a temperatura de 40°C para realização dos estudos relativos à variação da razão molar, contudo, os demais parâmetros foram mantidos.

Figura 20 – Consumo e rendimento utilizando do SbCl_5 nas condições de 1:3, 1:4 e 1:5 razões molares (glicerol/AcOH), temperatura de 40°C, carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, rotação a 3000 rpm na comparação com branco.



Fonte: Autor, 2020.

A partir dos resultados apresentado na Figura 20, foi possível verificar que as conversões nas condições do branco foram semelhantes para todas as razões molares avaliadas. Como previsto, os rendimentos não foram satisfatórios, alcançando de 2 % nas condições de 1:3 e 1:4, e 3% para 1:5 (glicerol/AcOH), em 180 min.

Utilizado o SbCl_5 como catalisador, foi possível alcançar 100% de conversão em todas as razões molares avaliadas, após 120 min de reação. Contudo, houve pequenas alterações na velocidade de reação. Ao avaliar os experimentos no período de 45 min, foram alcançados 98% de conversão na condição de 1:3, 88% na razão de 1:4, enquanto na condição de 1:5 havia sido convertido 94% do glicerol.

Para todas as razões molares houve uma maior seletividade em DA, com exceção dos 60 min iniciais, no qual os maiores rendimentos foram para MA. No caso da TA, ocorreram baixos rendimentos em todas as situações, atingindo o máximo de 18% após 180 min na razão de 1:4 (glicerol/AcOH).

No maior tempo estudado, foram obtidos 63, 31 e 6 % para DA, MA e TA na razão molar de 1:3. No caso da razão 1:4, foram atingidos 51, 31 e 18% para DA, MA e TA, e por fim, na proporção de 1:5, foram obtidos 59, 33 e 8 % em DA, MA e TA, respectivamente. De fato, foram observadas poucas alterações nos rendimentos nas razões molares avaliadas. Por exemplo, no maior tempo de reação (180 min), foram convertidos 94, 82 e 92% do glicerol na mistura DA+MA, nas condições de 1:3, 1:4 e 1:5 (glicerol/AcOH), respectivamente.

A seletividade na mistura DA+MA alcançou números mais expressivos quando foram avaliados no período de 120 min. Como visto, com exceção da razão de 1:3 que atingiu 99% de conversão, foram atingidos 100% de conversão em 120 min, no qual os maiores rendimentos foram para DA e MA. A exemplo, nas razões molares de 1:3, 1:4 e 1:5 foram atingidos 95, 89 e 96% da mistura DA+MA em 120 min, respectivamente. Devido o número de aplicações industriais possíveis a partir da mistura DA+MA, esses resultados se apresentam como promissores (ZHOU et al., 2013).

De acordo com os princípios de Le Châtelier, a maior concentração de reagentes desloca o equilíbrio para formação dos produtos. Apesar disso, foi observado um comportamento semelhante entre as diferentes razões molares, não havendo mudanças significativas dos resultados quando variado a quantidade de AcOH do meio. Fatores como solubilidade e diluição do sistema devem ser levados em consideração. (DA SILVA, 2018, ATKINS e PAULA, 2003).

Diversos autores comentam sobre a baixa influência nos rendimentos que as variações na razão molar entre glicerol/AcOH causam no equilíbrio e nas taxas de velocidade. Okoye e colaboradores (2017) realizou um estudo de revisão sobre o avanço cinético da esterificação catalítica do glicerol para obtenção de acetinas, e foi destacado que mesmo utilizando a razão molar de 1:9 (glicerol/AcOH), não foram atingidos altos valores em DA e TA, principalmente devido a formação de água no meio reacional, causando limitações termodinâmicas. Além disso, o excesso de AcOH pode atrasar a formação dos produtos, no qual, a razão molar de 1:6 (glicerol/AcOH) apresenta os

melhores rendimentos em DA. Zhou et al., (2012), realizou um estudo cinético da razão em reator fechado de aço inoxidável, na temperatura de 95°C, com 5 h de duração, sendo observado que maior razão molar atrasou o equilíbrio de formação dos produtos e prolongou o tempo de equilíbrio, visto que o equilíbrio foi atingido em 300, 240 e 200 min nas razões molares de 1:9, 1:6 e 1:3 (glicerol/AcOH), respectivamente (OKOYE et al., 2017; ZHOU et al., 2012).

Por fim, podemos citar os exemplos de Hu et al., (2015), Kim et al., (2014) e Sandesh et al., (2015), que destacaram baixas variações de seletividade quando avaliadas as razões molares de 1:6, 1:8, 1:9 e 1:10 (glicerol/AcOH). Mufradi et al., (2014), realizou experimentos em reator balão de fundo redondo, na temperatura de 120°C, com duração de 30 min. Foram convertidos 98% de glicerol nas razões de 1:3, 1:4 e 1:5, e 99% para a razão de 1:6, além disso, o autor comenta sobre pequenas variações nos rendimentos para DA e TA (HU et al., 2015; KIM et al., 2014; SANDESH et al., 2015).

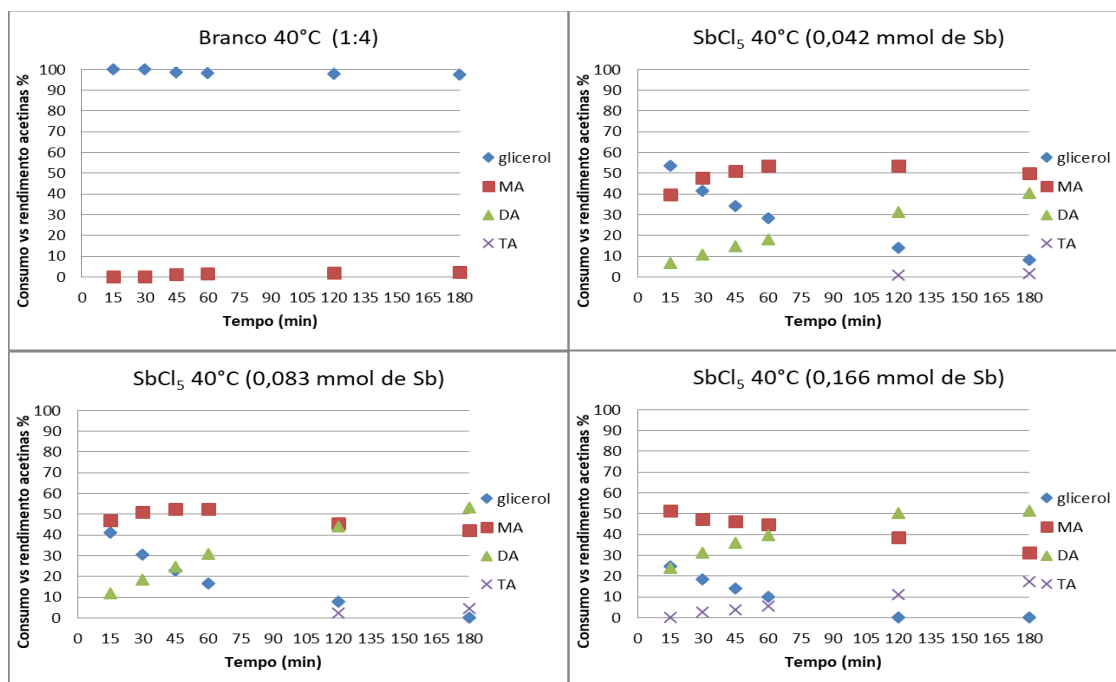
5.7 SbCl₅: variação da concentração de catalisador

Em outro momento foram avaliadas diferentes concentrações de catalisador (SbCl₅) presentes no meio reacional. Esse procedimento visa o aperfeiçoamento do processo, evitando perda de materiais e geração de resíduos que possam ter impacto ambiental e economia financeira.

Anteriormente os ensaios catalíticos utilizaram uma carga de catalisador definida a partir da quantidade de centros metálicos adicionados ao meio reacional, mantidos em 0,166 mmol de Sb. A partir disso, foram avaliadas outras concentrações de SbCl₅: 0,042 e 0,083 mmol de Sb. Vale destacar, que a temperatura adotada foi a de 40°C, razão molar de 1:4 e agitação magnética em 3000 rpm.

Para uma melhor visualização das concentrações de SbCl₅ adotadas, as quantidades de centros metálicos adicionados podem ser convertidas em quantidades em massa de catalisador em relação a quantidade em massa de glicerol presente. As relações em massas de catalisador adotado foram 2,16, 4,32 e 8,63 %, que correspondem aos valores de 0,042, 0,83 e 0,166 mmol de Sb, respectivamente. Os resultados obtidos com as diferentes quantidades de catalisador estão disponíveis na Figura 21.

Figura 21 – Consumo e rendimento avaliando as cargas de SbCl_5 em 0,042, 0,083 e 0,166 mmol de Sb adicionado, na temperatura de 40°C, razão molar de 1:4 (glicerol/AcOH) e rotação a 3000 rpm na comparação com branco.



Fonte: Autor, 2020.

Com exceção da concentração de 0,042 mmol de Sb, que conduziu a 91% de conversão com rendimento respectivo de 49, 40 e 2% em MA, DA e TA em 180 min, as demais quantidades levaram a 100% de conversão. Usando 0,083 mmol de Sb, foi alcançado 100% de conversão após 180 min, com rendimento em 53, 42 e 5 % em DA, MA e TA, enquanto a 0,166 mmol a conversão total foi atingida em 120 min, com rendimento em 50, 39 e 11% para DA, MA e TA, variando para 51, 31 e 18% após 180 min, respectivamente.

A carga de 0,166 mmol de Sb apresenta uma cinética diferente se comparamos às demais quantidades de catalisador usadas. Avaliando o período de 15 min, observa-se o maior rendimento em MA (52%) e com o aumento do tempo reacional é observada a diminuição dos valores de MA, variando de 48 a 31% entre os tempos de 30 a 180 min. Comparando às demais condições, os rendimentos em MA começam a reduzir com o decorrer do tempo reacional. Utilizando 0,083 mmol de Sb, a redução em MA iniciou se a partir dos 60 min, e aos 120 min para 0,042 mmol de Sb.

Para condições de 0,083 e 0,166 mmol a ordem de seletividade obtida foi DA > MA > TA, com exceção dos 60 min iniciais para 0,166 mmol, e dos 120 min iniciais para

a carga de 0,083 mmol, que apresentaram maior seletividade em MA. Para a condição de 0,042 mmol de Sb, a ordem de seletividade foi $MA > DA > TA$, para todos os períodos.

Nas condições de 0,083 e 0,166 mmol de Sb, foram obtidos os maiores rendimentos em DA, 53 e 51% após 180 min, respectivamente. Contudo, houve mudanças nos rendimentos em MA e TA, pois na condição de 0,166 mmol de Sb, o maior percentual em TA foi obtido (18%), comparado aos 5% de TA obtidos na condição de 0,083 mmol de Sb, após 180 min. As alterações nos rendimentos em TA, entre as cargas de 0,083 e 0,166 mmol de Sb, acarretaram nas alterações do percentual para MA, para o qual foram obtidos 42% de MA na condição de 0,083 mmol de Sb e 31% de MA para a carga de 0,166 mmol.

Além disso, vale destacar os 95% em rendimento na mistura DA+MA obtido em 180 min, na condição de 0,083 mmol, comparado aos 82% em DA+MA obtido em 0,166 mmol. No caso do 0,042 mmol de Sb, dos 92% convertido em 180 min, 90% representaram a mistura DA (40%) + MA (50%).

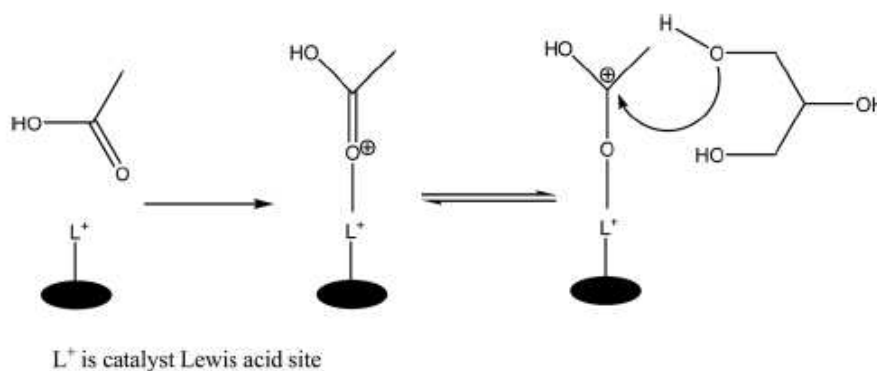
5.8 Estudos comparativos com Ácido Clorídrico (HCl)

Por considerar que a participação catalítica dos compostos de coordenação em reação de esterificação seja por meio de etapas envolvendo mecanismos via ácidos de Lewis, foram realizados estudos comparativos com ácido clorídrico (HCl), uma espécie ácida de Brønsted tradicionalmente usada em reações de acetilação.

Parte do mecanismo ácido de Brønsted foi discutido acima (sessão 5.2), e teoricamente as etapas mecanísticas via ácido de Lewis e ácido de Brønsted são bem semelhantes, por envolverem ataques nucleofílicos e adição. A pequena diferença está na atuação do ácido de Brønsted, que participa liberando um próton (H^+) no meio reacional, enquanto para um ácido de Lewis sua interação inicia a partir do centro metálico que participa como eletrófilo. A coordenação entre o metal e o oxigênio carboxílico do ácido acético promove a geração de carbocátions (Figura 22), esses intermediários são poderosos agentes eletrofílicos, locais acessíveis a receber um par de elétrons presentes nas hidroxilas do glicerol. Por fim, é formado um intermediário tetraédrico capaz de liberar uma molécula de água e se transformar em um éster (KONG et al., 2016a).

Devido à presença de orbitais do tipo 5d vazios no antimônio, o centro metálico pode expandir seu número de coordenação e receber um par de elétrons de ligantes do tipo L, principalmente de átomos de oxigênio ou nitrogênio, formando uma espécie intermediária suscetível a um ataque nucleófilo (MENEGETTI e MENEGETTI, 2015).

Figura 22 – Representação do Mecanismo para esterificação via ácido Lewis



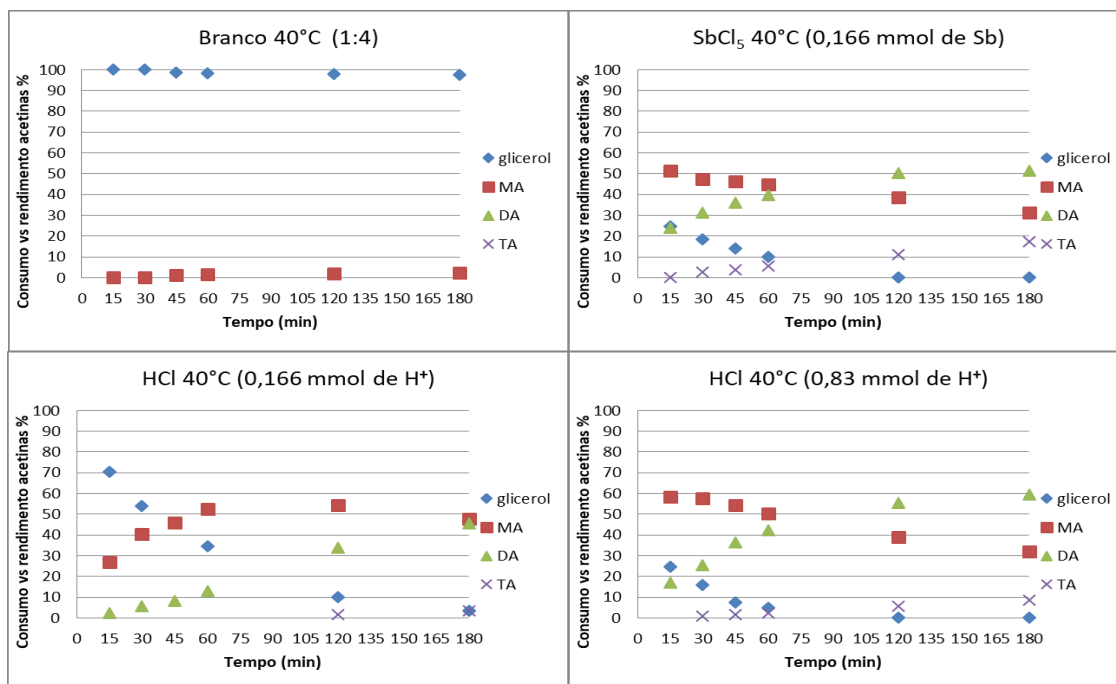
Fonte: KONG et al., 2016a.

O objetivo em investigar os mecanismos ácidos de Brønsted foram baseados inicialmente em duas propostas. A primeira levou em consideração as quantidades molares equivalentes de centros ativos disponíveis entre os catalisadores, sendo estabelecido a quantidade de 0,166 mmol de Sb e H^+ adicionado. Dessa forma, podemos realizar uma comparação direta entre a quantidade de sítios catalíticos disponíveis entre o $SbCl_5$ e o HCl.

A segunda proposta teve o interesse em investigar as etapas mecânicas envolvendo o $SbCl_5$, por considerar a hipótese de que estivesse ocorrendo etapas paralelas que levam a trocas de ligantes, o que poderia gerar a formação de espécies ácido de Brønsted no meio reacional, a exemplo do HCl. Dessa forma, foram realizados experimentos adicionando 0,83 mmol de HCl, considerando a quantidade máxima de espécies ácidas liberada a partir de 0,166 mmol de $SbCl_5$. Em outras palavras, a adição de 0,83 mmol de H^+ , uma quantidade 5 vezes maior, foi motivada pela hipótese de que seria o número máximo de espécies ácido de Brønsted formada a partir de 0,166 mmol de $SbCl_5$.

Inicialmente foram realizados os estudos comparativos entre o SbCl_5 e o HCl na temperatura de 40°C , razão molar 1:4 (glicerol/ AcOH), agitação magnética mantida a 3000 rpm e os resultados estão disponíveis na Figura 23.

Figura 23 – Consumo e rendimento dos catalisadores SbCl_5 , HCl e o branco nas condições de 40°C , Razão Molar 1:4 (glicerol/ AcOH), rotação a 3000 rpm, carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, enquanto para aos íons H^+ foram na relação 0,166 ou 0,83 mmol.



Fonte: Autor, 2020.

Realizando a comparação direta entre as mesmas quantidades de centros catalíticos adicionados (0,166 mmol de Sb e H^+), foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos. Para a reação com HCl 0,166 mmol não foi possível atingir 100% de conversão, alcançando 96% em 180 min, no caso do SbCl_5 houve conversão completa de glicerol a partir dos 120 min.

A seletividade reacional, empregando SbCl_5 e HCl a 0,166 mmol, foram diferentes. Avaliando o período de 15 min utilizando o HCl , foram obtidos 30% de conversão de glicerol com rendimento em MA (27%) e DA (3%), no caso do complexo de antimônio, foram convertidos 75% de glicerol em MA (51%) e DA (24%).

As ordens de seletividade obtidas com HCl e o SbCl_5 a 0,166 mmol apresentaram resultados diferentes. Para o SbCl_5 , ocorreu maior seletividade para DA, com exceção dos 60 min iniciais, que apresentaram maiores rendimentos em MA. Entretanto, para o HCl 0,166 mmol a ordem seletividade foi mantida em $\text{MA} > \text{DA} > \text{TA}$, durante todos os

períodos reacionais. Além disso, para o HCl 0,166 mmol a formação de MA foi acompanhada com aumento do tempo reacional, principalmente entre os períodos de 15 a 60 min. Entretanto, a partir de 120 min, os rendimentos em MA começaram a diminuir, acarretando com a maior inclinação da curva para formação DA entre os períodos 60 a 120 min, mostrando um aumento cinético das etapas consecutivas do processo reacional. No caso do SbCl₅, a redução nos rendimentos em MA inicia a partir dos 15 min, variando de 52 a 31% entre os períodos de 15 a 180 min. Por fim, a formação de TA teve baixo rendimento, alcançando 3% para o HCl 0,166 mmol e 18% para o SbCl₅, após 180 min.

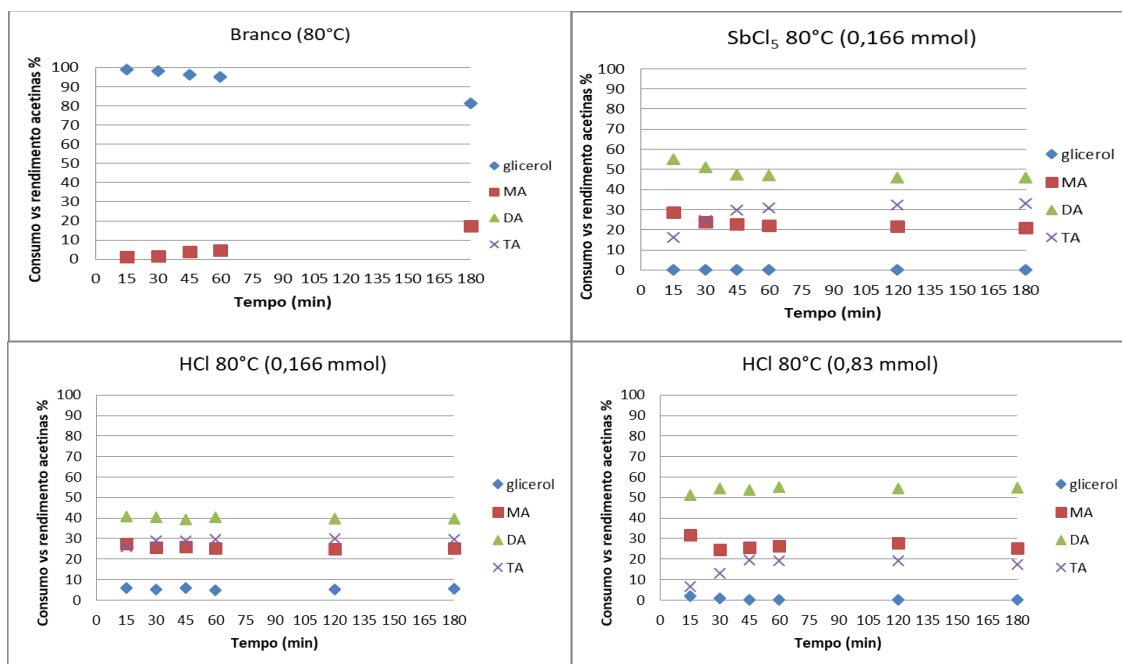
Utilizando 0,166 mmol de HCl o melhor resultado obtido foi 96% de conversão em 180 min, com rendimento respectivo de 48, 45 e 3% para MA, DA e TA. Para o mesmo período utilizando o SbCl₅ a 0,166 mmol, foram obtidos 100% de conversão com rendimento de 51, 31 e 18% para DA, MA e TA, respectivamente. Além disso, foi obtido 93% da mistura DA+MA utilizando HCl 0,166 mmol, comparados aos 82% de DA+MA utilizando o SbCl₅.

No entanto, comparando o SbCl₅ 0,166 mmol com os resultados obtidos com o HCl 0,83 mmol, foram observados comportamentos semelhantes em diversos aspectos de seletividade e cinética química. Os valores de conversões foram semelhantes para todos os períodos, no caso do SbCl₅ foram atingidos 75 a 90% de conversão entre os períodos de 15 a 60 min, enquanto para HCl 0,83 mmol ocorreu conversões entre 75 a 95% entre o período de 15 a 60 min. Além disso, foram alcançados 100% de conversão em 120 min, em ambas situações.

A ordem de seletividade entre as acetinas foram semelhantes em todos os períodos avaliando, comparando o SbCl₅ 0,166 mmol com o HCl 0,83 mmol. Entretanto, comparando tais situações, foram observadas pequenas mudanças nos rendimentos entre DA e TA, no caso do HCl 0,83 mmol foram obtidos 59% em DA e 9% em TA, enquanto para o SbCl₅ foram formados 51% de DA e 18% TA, em 180 min.

Para o melhor entendimento sobre aos estudos comparativos entre o complexo de antimônio e o haleto de hidrogênio, foram realizados novos ensaios catalíticos comparando as cargas de SbCl₅ 0,166 mmol com o HCl 0,166 e 0,83 mmol. Dessa forma, foi proposto um aumento da temperatura para 80°C, mantendo os demais parâmetros reacionais. Os resultados estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Consumo e rendimento dos catalisadores SbCl_5 , HCl e o banco nas condições de 80°C , Razão Molar 1:4 (glicerol/ AcOH), rotação a 3000 rpm, carga de 0,166 mmol de catalisador em relação ao centro metálico, enquanto para os íons H^+ foram na relação 0,166 ou 0,83 mmol.



Fonte: Autor, 2020.

Na carga de 0,166 mmol de HCl o desempenho foi inferior em comparação a performance do SbCl_5 . Além disso, os valores de conversões e rendimentos para o HCl 0,166 mmol foram semelhantes em todos os pontos da curva, sendo consumido 95% de glicerol em apenas 15 min de reação, entretanto, após os 180 min os valores de conversão se mantiveram constantes. O mesmo comportamento foi observado para formação dos produtos, no qual foram observados valores semelhantes em quase todos os tempos avaliados, atingindo 40, 30 e 25% de rendimento em DA, TA e MA em 180 min, respectivamente.

Ao adicionar uma carga cinco vezes maior de HCl (0,83 mmol) foi possível completar os 100% de conversão em 30 min, com o respectivo rendimento em 54, 25, 13 % para DA, MA e TA. Os demais períodos avaliados seguiram a mesma ordem de seletividade ($\text{DA} > \text{MA} > \text{TA}$). Quando comparamos os rendimentos obtidos com 0,166 mmol de carga, a partir dos 30 min a ordem seletividade foi de $\text{DA} > \text{TA} > \text{MA}$, em outras palavras, foi possível observar maiores rendimentos em TA na condição HCl 0,166 mmol, ocasionando mudanças nas ordens seletividade entre os experimentos com HCl .

As variações nas cargas de ácido clorídrico ocasionaram mudanças entre o equilíbrio dos produtos, mesmo sem atingir os 100% de conversão na condição de 0,166

mmol de HCl, o rendimento foi 70% para MA e DA (40% DA e 30 % MA), comparando com os 81% (55% de DA e 26% de MA) em MA e DA na condição de 0,83 mmol de HCl, ambos resultados foram obtidos em 180 min. Contudo, utilizando a carga de 0,83 mmol de ácido foram atingidos os maiores rendimentos para DA, 55% em 180 min.

O SbCl_5 quando comparado com o HCl em ambas quantidades de carga, apresentou os melhores rendimentos em triacetina, 32 e 33% de TA nos períodos de 120 e 180 min, respectivamente. De fato, é observado um comportamento diferente na seletividade dos produtos obtidos entre ácido clorídrico e complexo de antimônio, principalmente para formação de TA. Meneghetti et al., (2015) comenta que os compostos de coordenação ácido Lewis possuem uma estrutura mais volumosa, com efeitos estéreos mais significativos que àqueles observados no caso de um próton (H^+). Tal caráter estéreo pode alterar as etapas mecanísticas, levando a variações nos rendimentos dos compostos (MENEGETTI, S. e MENEGETTI, M., 2015).

Por outro lado, a cinética química obtida principalmente entre o SbCl_5 e o HCl 0,83 mmol apresentaram desempenhos semelhantes, havendo apenas alterações nos rendimentos dos produtos, sugerindo etapas ácido de Brønsted para o SbCl_5 . Além dos mecanismos ácido de Lewis discutido anteriormente nessa sessão, é visto na literatura, outras etapas mecanísticas apresentadas por complexos frente as reações de esterificação. Nunes et al., (2017) destacou os mecanismos via troca de ligantes seguido de inserção, observados em estudos realizados com complexos a base estanho. Dessa forma, existe a necessidade de efetuar um trabalho mais detalhado sobre as etapas catalíticas envolvidas nos complexos de Sb, buscando o melhor entendimento sobre o comportamento dos compostos de coordenação a base de antimônio em reação de esterificação para obtenção de acetinas (NUNES et al, 2017).

5.9 Avaliação da Estabilidade dos catalisadores a base de Sb

A caracterização das espécies catalíticas foi realizada a partir das técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier. Esses estudos têm como objetivo avaliar a estabilidade dos compostos a base Sb nas condições reacionais empregadas. Caso os

catalisadores sofram alterações durante o processo reacional, existe a possibilidade de formação de espécies cataliticamente mais ativas.

5.9.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Com intuito de verificar se ocorre troca de ligantes durante a reação nos complexos de Sb (SbCl_3 e SbCl_5), foi realizada a esterificação em tubos de RMN na temperatura de 80°C , durante 1 h. Nesse caso, o aparecimento de novos sinais devem ser atribuídos à troca de ligantes, podendo ocorrer principalmente a coordenação do acetato no centro metálico. A tabela 5 apresenta os resultados obtidos com RMN.

Tabela 5 – Deslocamentos químicos (ppm) observados nos espectros de ^{13}C RMN para o SbCl_3 e o SbCl_5 antes e depois da esterificação com glicerol e AcOH (C1 carbonil e O C2 relacionados a estrutura do AcOH).

	AcOH	SbCl_3 + AcOH + glicerol	SbCl_5 + AcOH + glicerol
C1 Carbonil	178,0	176,0	176.6
C2 CH_3	20.8	20.8	20.8
MA + DA + TA	-	170.0 a 172.0	170.0 a 172.0

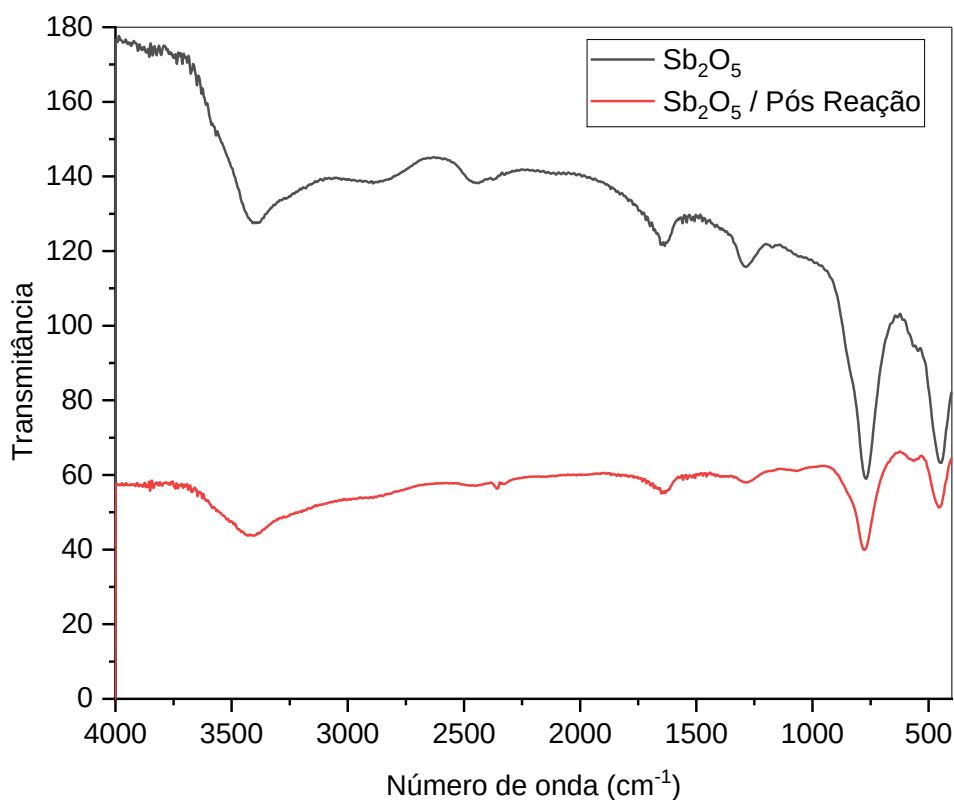
Fonte: Autor, 2020.

Os resultados apresentados na Tabela 5 indicam fortemente que não ocorreram alterações na natureza dos grupos substituintes presente no SbCl_3 e SbCl_5 , nas condições reacionais testadas, principalmente devido a ausência de novos sinais referentes a grupos do tipo acetato. Além disso, os sinais detectados entre as regiões de 170,0 a 172,0 ppm, são indicativos da formação de MA, DA e TA (MEIRELES et al., 2013). Estudos realizados com complexos clorados de Sn(IV) por do RMN de ^{113}Sn e ^{13}C , conduzidas nas condições da esterificação, também indicaram que os catalisadores permanecem inalterados após as reações (SILVA et al., 2020; MENEGHETTI, S. e MENEGHETTI, M, 2015).

5.9.2 Espectroscopia na Região do infravermelho médio por transformada de Fourier

A Figura 25 apresenta os espectros obtidos do óxido de antimônio (Sb_2O_5) na forma virgem e recuperado após a reação. As condições reacionais, foram na temperatura de 80°C , razão molar de 1:4 (glicerol/AcOH) e concentração de 0,166 mmol de Sn.

Figura 25 – Espectros na região do infravermelho médio para Sb_2O_5 obtidos com o material antes e recuperado pós reação.



Foram observados para o Sb_2O_5 a presença de 2 duas bandas nas regiões de 497 e 662 cm^{-1} . Os valores espectrais estão de acordo com o tipo de ligações presente no material, relacionados aos estiramentos das ligações O-Sb-O (497 cm^{-1}) e Sb-O (662 cm^{-1})¹⁾ (MILLER e WILKINS, 1952).

Outro aspecto importante foram os resultados obtidos com o material recuperado (pós reação), indicando que não houve modificações significativas em sua estrutura após as condições reacionais submetidas, sugerindo estabilidade do Sb_2O_5 diante do processo. Esses resultados apontam que reatividade do mesmo está relacionada às características ácidas do material, e não devido a formação de outras espécies mais ativas. Portanto, se a formação de outras espécies estivesse ocorrendo, provavelmente seria observado a formação de outras bandas no espectro do catalisador recuperado pós-reação, como por exemplo, a presença de bandas relativas a presença de ligantes acetatos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ensaios realizados com óxidos metálicos foram de grande relevância na validação do sistema reacional proposto, assim como na padronização do método analítico. Entre os óxidos avaliados, o Sb_2O_5 apresentou os melhores resultados ao atingir 98% de conversão em 180 min. O comportamento superior do Sb_2O_5 em comparação aos demais óxidos metálicos foi de grande importância, pois a mesma tendência foi observada em artigos disponíveis na literatura, vislumbrando a eficiência do sistema.

Os primeiros ensaios com os complexos clorados de antimônio, SbCl_3 e SbCl_5 , avaliaram as temperaturas de 40 e 80°C. Em ambas as condições foram obtidos resultados bem satisfatórios, demonstrando um alto desempenho dos compostos a base de antimônio frente à esterificação do glicerol com ácido acético. Foi possível obter 100% de conversão com ambas as espécies, contudo, o destaque foi SbCl_5 , que diferentemente do SbCl_3 , atingiu 100% de conversão de glicerol em 120 min, com seletividade majoritária em DA, mesmo na temperatura de 40°C.

Ensaio catalítico utilizando HCl em diferentes concentrações teve efeito comparativo. De fato, foram realizados estudos com intuito de comparar as atividades catalíticas entre HCl e o SbCl_5 , levando em consideração a possibilidade de que os complexos clorados estivessem participando da reação principalmente por mecanismos ácido de Brønsted. No entanto, os resultados avaliados nas concentrações de 0,166 e 0,83 mmol mostraram alguns rendimentos distintos aos observados para o SbCl_5 , o que corrobora com mecanismo envolvendo espécies ácido de Lewis, mas não o suficiente para descartar a formação de espécies ácido de Brønsted.

A técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho médio sugeriu boa estabilidade do composto de antimônio na forma de óxido, devido as bandas apresentadas estarem de acordo com o material virgem. No caso dos complexos, os espectros obtidos com RMN de carbono-13 mostraram evidências de que os catalisadores a base Sb são estáveis nas condições reacionais empregadas.

Existe a necessidade de avançar com os estudos de caracterizações e estabilidade dos catalisadores a base de Sb. Contudo, Devido aos problemas sanitários enfrentados no ano de 2020, sobre o combate do coronavírus (SARS-CoV-2), causador da COVID-19,

as instalações dos laboratórios permanece com acesso restrito, acarretando em dificuldades para realizações dos experimentos de forma adequada.

Os catalisadores de antimônio apresentam alta eficiência mesmo em condições brandas quando comparados a outros trabalhos publicados, portanto são bastante promissores para transformar o excedente de glicerol gerado na indústria do biodiesel em produtos químicos finos de alto valor agregado. Além disso, partir dos resultados obtidos nesse trabalho foi possível realizar a produção acadêmica de artigos científicos, entre outros (Apêndice C).

7 PERSPECTIVAS

Com o objetivo de aperfeiçoamento do processo, as perspectivas do trabalho visam avaliar de forma mais minuciosa diversos parâmetros reacionais, tais como: temperatura, razão molar entre o glicerol/AcOH e a carga de catalisador utilizada, entre outras. Podemos citar, como exemplo, a conversão total obtida na temperatura de 40°C, razão molar de 1:4 (glicerol/AcOH) e concentração de 0,083 mmol de SbCl_5 (4,32% em relação a massa do glicerol), condição branda considerando os dados disponíveis na literatura.

Existe a possibilidade da realização de ensaios catalíticos utilizando glicerol bruto como substrato. Tal parâmetro visa comparar as condições propostas frente ao glicerol contendo contaminantes (oriundo do biodiesel).

O catalisador SbCl_5 se apresentou de forma promissora na reação do glicerol com AcOH para formação de acetinas, apesar dos ensaios experimentais utilizando tal classe de compostos seja de forma pioneira, a mesma deslumbra novas oportunidades, ao que se refere ao avanço catalítico do processo. Dessa forma, existe a possibilidade de avançar com os estudos posteriormente, imaginando outras formas para superar os obstáculos do processo, como exemplo, ancorar os complexos em materiais sólidos.

REFERÊNCIAS

- Anitha, M.; Kamarudin, S.K.; Kofli, N.T. The Potential of Glycerol as a Value-Added Commodity. **Chemical Engineering Journal**, 295, 119-130, 2016.
- Da Silva, M. A. Avaliação de Sistemas Catalíticos Empregando Complexos de Estanho (IV) em Reações de Glicerólise de TAG e da Esterificação de Ácidos Graxos com glicerol, para a Obtenção de MAG E DAG. **Tese de doutorado ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia** da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), 2018.
- Da Silva, M. J.; Rodrigues, F. Á.; Júlio, A. A. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid”. **Chemical Engineering Journal**, 307, 828–835, 2017.
- Esposito, R.; Cucciolito, M. E.; D'Amora, A.; Guida, R. Di; Montagnaro, F.; Ruffo, F. **Highly** efficient iron(III) molecular catalysts for solketal production. **Fuel Processing Technology**, 167,670–673, 2017.
- Galan, M.-I.; Bonet, J.; Sire, R.; Reneaume, J.-M.; Ples, A. E. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, 3775–3778, 2009.
- Garlapati, V. K.; Shankar, U.; Poirier, A. B. arc-A.; Xu, C. (Charles). Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. **Biotechnology Reports**, 9, 9–14, 2016.
- Ghoreishi, K. B.; Yarmo, M.A.; Nordin, N. M.; Samsudin, M. W. Enhanced Catalyst Activity of WO₃ Using Polypyrrole as Support for Acidic Esterification of Glycerol with Acetic Acid. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry Volume**, Article ID 264832, 10 pages, 2013.
- Gonçalves, M.; Rodrigues, R.; Galhardo, T. S.; Carvalho, W. A. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal overacidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. **Fuel**, 181, 46–54, 2016.

He, Q. (S.); McNutt J., Yang J. Utilization of the Residual Glycerol from Biodiesel Production for Renewable Energy Generation. **Renewable and Sustainable Energy Review**, 71, 63-76, 2017.

Hong, Xi; McGiveron, O.; Kolah, A. K.; Orjuela, A.; Peereboom, L.; Lira, C. T.; Miller, D. J.; Reaction kinetics of glycerol acetal formation via transacetalization with 1,1-diethoxyethane. **Chemical Engineering Journal**, 222, 374–381, 2013.

Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 23/10/18 as 11:30 h.

Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/5372-distribuidores-informar-percentual-biodiesel>>. Acesso em: 25/11/19 as 10:55 h.

Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-%C3%A9-o-programa-nacional-de-produ%C3%A7%C3%A3o-e-uso-do-biodiesel-pnpb>>. Acesso em: 23/10/18 as 09:50 h.

Disponível em: <<http://www-periodicos-capes-gov-br.ez9.periodicos.capes.gov.br/index.php?>>. Acesso em: 13/07/2020 as 15:01.

Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/020/direto-do-laboratorio-20>>. Acesso em: 15 de setembro as 09:04 h, 2019).

Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1mqgo602wyiv802hvm3j818huet.html>>. Data de acesso em: 15/09/2019 as 09:32).

Hu, W.; Yan Zhang; Huang, Y.; Wang, J.; Gao, J.; Xu, J. Selective Esterification of Glycerol With Acetic Acid to Diacetyl Using Antimony Pentoxide as Reusable Catalyst. **Journal Energy Chemistry**, 24, 632-636, 2015.

Kong, P. S.; Aroua, M. K.; Wan Daud, W. M. A.; Lee, H. V.; Cognet, P.; Pérès, Y. Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: a review”. **RSC Adv.**, 6, 68885–68905, 2016.

Kong, P. S.; Arouan M. K.; Daud, W. M. A. W. Conversion of Crude and Pure Glycerol Into Derivatives: A feasibility Evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 63, 533-555, 2016.

Liu, X.; Jensen, P. R.; Workman, M. Bioconversion of crude glycerol feedstocks into ethanol by *Pachysolen tannophilus*. **Bioresource Technology**, 104, 579–586, 2012.

Luo, X.; Ge, X.; Cui, S.; Li Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**, 215, 144–154, 2016.

Mallesham, B.; Rao, B. G.; Reddy, B. M. Production of biofuel additives by esterification and acetalization of bioglycerol. **C. R. Chimie**, 19, 1194-1202, 2016.

Marques, E. P.; Silva, V. D. J.; Almeida, M. S.; Glene, H.D. C., Aldaléa, H. R. C.; Marques, L. B. Metodologia Analítica Para Glicerol em Biodiesel: Cenário Atual. **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 18, n. especial, dez. 2011

Maximov, A. L.; Nekhaev, A. I.; Ramazanov, D. N. Ethers and Acetals, Promising Petrochemicals from Renewable Sources. **Petroleum Chemistry**, Vol. 55, No. 1, pp. 1–21, 2015.

Meireles, B. A.; Pereira, V. L. P. Synthesis of Bio-Additives: Transesterification of Ethyl Acetate with Glycerol using Homogeneous or Heterogeneous Acid Catalysts. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 24, No. 1, 17-25, 2013.

Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. S. M. P. Sn (IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **The Royal Society of Chemistry**, 015, 5, 765–771, 2015.

Monteiro, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Pinheiro, R. S.; Batalha, M. O.; César, A. S. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability Renewable and Sustainable. **Energy Reviews**, 88, 109–122, 2018.

Nanda, M. R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H. S. A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening. **Applied Energy**, 123, 75–81, 2014.

Nanda, M. R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H. S.; Poirier, M.-A.; Xu, (Charles) C. Catalytic Conversion of Glycerol to Oxygenated Fuel Additive in a Continuous Flow Reactor: Process Optimization. **Fuel**, 128, 113-119, 2014.

Nanda, M. R.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Qin, W. b.; Ghaziaskar, H. S.; Xu, (Charles) C. Catalytic Conversion of Glycerol for Sustainable Production of Solketal as a Fuel Additive: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 56, 1022-1031, 2016.

Novi, J. C.; Oliveira, S. V. W. B.; Junior, A.P. S. Oliveira M. M. B. Análise da Gestão Do Glicerol: Riscos e Oportunidades Sobre Sua Destinação Frente à Lacuna Normativa e Aspectos Sustentáveis. **REAd** | Porto Alegre – Vol. 24 –2018–p.217-243.

Nunes, R. S.; Altino, F. M.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M.P. New mechanistic approaches for fatty acid methyl ester production reactions in the presence of Sn(IV) catalysts. **Catalysis Today** 289 (2017) 121–126.

Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Pina, C. D. From Glycerol to Value-Added Products. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 4434 – 4440.

Pinto, B. P.; Lyra, J. T.; Nascimento, J. A.C.; Mota, C. J. A. Ethers of Glycerol and Ethanol as Bioadditives for Biodiesel. **Fuel** 168 (2016) 76-80.

Rastegari, H.; Ghaziaskar, H. S.; Yalpani, M. Valorization of Biodiesel Derived Glycerol to Acentins by Continuous Esterification in Acetic Acid: Focusing on High Selectivity to Diacentin and Triacetin with No byprodutos. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2015, 54, 3279-3284.

Reddy, M. P.; Venugopal A., Subrahmanyam M. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. **Applied Catalysis B: Environmental** 69 (2007) 164–170

Rocha R.P. Processos de Purificação/Valorização do Glicerol Proveniente da Produção do Biodiesel. **Dissertação de mestrado em engenharia** do Instituto Superior de Engenharia do Porto (isep), Ramo optimização energética na indústria química (Politécnico do Porto), 2009.

Rodríguez, D e Gaigneaux, E.M. Glycerol Acetylation Catalysed by Ion Exchange Resins. **Catalysis Today** 195 (2012) 14-21.

Samoilov, V. O.; Ramazanov, D. N.; Nekhaev, A. I.; Maximov, A. L.; Bagdasarov, L. N. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fueladditives. **Fuel** 172 (2016) 310–319.

Santana, K. V.; Mororó, C. M. C.; Manhke, L. C.; Henrique, J.; Freitas, E. S.; Nascimento, A. E. Glicerol Residual da Produção de Biodiesel e Suas Aplicações Industriais Por Vias Químicas e Biotecnológicas. Congresso Brasileiro de Gestão, VII Ambiental Campina Grande/PB, IBEAS. **Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais**, 2016.

Solomons T.W. G e Fryhle C.B.. Química Orgânica. Volume 1, 10ª edição, **Gen LTC**, 2012.

Soury, R.; Jabli, M.; Saleh, T. A.; Kechich, A.; Loiseau, F. S-A. ; Nasri, H. Degradation of Calmagite by dichloride (5,10,15,20 tetraphenylporphyrinato) antimony hexachlorido antimonate: [Sb(TPP)Cl₂] SbCl₆l. **Inorganic Chemistry Communications** 104 (2019) 54–60.

Testa, M. L.; Parola, V. L.; Liotta, L. F.; Venizia, A. M. Screening of Different Solid Acid Catalyst for Glycerol Acetylation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 367 (2013) 69-76.

Trifoi, A. R.; Agachi, P. Ş.; Pap, T. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 62 (2016) 804–814.

Van Damme, S.; Bram, S.; Contino, F.; Comparison of biodiesel production scenarios withcoproduction of triacetin according to energy and GHG emissions. **Energy Procedia** 61 (2014)1852–1859.

Vivek, N.; Sindhu, R.; Madhavan, A.; Anju, A. J.; Castro, E.; Faraco, V.; Pandey, A.; Binod P. Recent advances in the production of value added chemicals and lipids utilizing biodiesel industry generated crude glycerol as a substrate – Metabolic aspects,

challenges and possibilities: An overview. **Bioresource Technology** 239 (2017) 507–517

Zhou, L.; Al-Zaini, E.; Adesina, A. A. Catalytic Characteristics and Parameters Optimization of the Glycerol Acetylation Over Solid Acid Catalysts. **Full** 103 (2013) 617-625.

Silva, D. S.; Altino, F. M. R. S.; Meneghetti, S. M. P.; Bortoluzzi, J. H. Aplicação de catalisadores à base de estanho (IV) na conversão de glicerol em Insumos químicos de valor agregado. **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. 7º, 2019, Florianópolis/SC, 389-390.

Silva, D. S.; Altino, F. M. R. S.; Meneghetti, S. M. P.; Bortoluzzi, J. H. Otimização de uma metodologia analítica para a determinação dos produtos da esterificação do glycerol com ácido acético. **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. 7º, 2019, Florianópolis/SC, 165-166.

Atkins, P. e Paula, J. Físico-química. Volume 1, 7º Edição, **LTC Editora**, 2003.

Okoye, P.U.; Abdullah, A.Z.; Hameed, B.H. A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol – A byproduct of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 74 (2017) 387-401

Kim, I.; Kim, J.; Lee, D. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental** 146-149 (2014) 295-303.

Sandesh, S.; Manjunathan, P.; Halgeri, A. B.; Shanbhag, V. Glycerol acetins: fuel additive synthesis by acetylation and esterification of glycerol using cesium phosphotungstate catalyst. **RCS Adv.**, 2015, 5, 104354.

Mufrodi, Z.; Rochmadi; Sutijan; Budiman, A. Synthesis acetylation of glycerol using batch reactor and continuous reactive distillation column. **Engineering Journal**. Volume 18 Issu 2, INSS 0125-8281.

Zhou, L.; Nguyen, T.; Adesina, A. A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: kinetic and product distribution. **Fuel Processing Technology** 104 (2012) 310-318.

Miller, F. A. e Wilkins, C.H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. **Anal. Chem.** 1952, 24, 8, 1235-1294.

Ardi, M.S; Aroua, M.K.; Hashim, N.A. Progress, prospectand challenges in glycerol purification process:A review Renewable and Sustainable Energy Reviews 42 (2015) 1164–1173.

Leitão, R. C.; Vasconcelos, E. A. F.; Viana, M. B.; Vale, M. S.; Viana, Q. M., Medero, R.I. D.;Pinheiro, G. C.;Freitas, I. B. F.;Dantas, L. P.; Nunes, V. F.; Santaella, S. T. Produção de hidrogênio e metano a partir de glicerol oriundo de biodiesel. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2018, ISSN 1679-6543.

Dos Santos, T. V.; Avelino, D. O. S.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Mixed oxides based on SnO₂ impregnated with MoO₃: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications** 114 (2018) 120–123.

Dos Santos, T. V.; Pryston, D.B.A. ; Assis, G. C. ; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: Synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. **Catalysis Today**, 2020, (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.002>).

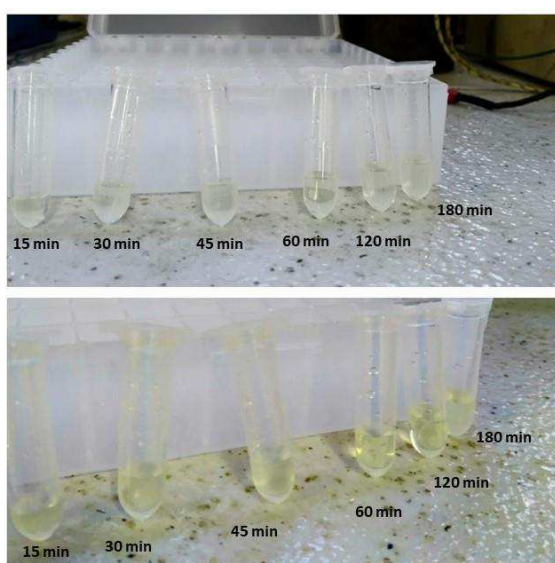
Silva, D. S.; Altino, F. M. R. S.; Meneghetti, S. M. P.; Bortoluzzi, J. H. Investigation of Sn(IV) catalysts in glycerol acetylation. **Molecular Catalysis**, 494, (2020) 111130.

APÊNDICE – A

Figura 26 – Mudança na aparência visual das amostras com o avanço do tempo reacional, utilizando o SbCl_3 . Evidenciando a formação dos produtos.



Figura 27 – Mudança de aparência visual das amostras com o avanço do tempo reacional, utilizando o SbCl_5 . Evidenciando a formação dos produtos.



APÊNDICE – B

Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos a 180 min

Cat ^a	°C	(GLI/AA) ^b	Carga de cat ^a (mmol)	Conv. (%) ^c	MA (%)	DA (%)	TA (%)
SnO ₂	80	1:4	0,166	16	15	1	-
MoO ₃	80	1:4	0,166	18	17	1	-
WO ₃	80	1:4	0,166	18	17	1	-
Sb ₂ O ₃	80	1:4	0,166	21	20	1	-
Sb ₂ O ₅	80	1:4	0,166	98	37	53	8
SnO ₂ ^d	80	1:4	0,166	26	24	2	-
Nb ₂ O ₅ ^d	80	1:4	0,166	28	26	2	-
SnO ₂ . Nb ₂ O ₅ ^d	80	1:4	0,166	27	25	2	-
SbCl ₃	80	1:4	0,166	100	31	47	22
SbCl ₅	80	1:4	0,166	100	21	46	33
HCl	80	1:4	0,166	95	24	40	30
HCl	80	1:4	0,83	100	26	55	19
-	80	1:4	-	18	18	-	-
SbCl ₃	40	1:4	0,166	72	53	17	2
SbCl ₅	40	1:4	0,166	100	31	51	18
HCl	40	1:4	0,166	97	48	46	3
HCl	40	1:4	0,83	100	32	59	9
-	40	1:4	-	2	2	-	-
SbCl ₅	40	1:3	0,166	100	31	63	6
-	40	1:3	-	3	3	-	-
SbCl ₅	40	1:5	0,166	100	32	59	8
-	40	1:5	-	3	3	-	-
SbCl ₅	40	1:4	0,042	92	50	40	2
SbCl ₅	40	1:4	0,083	100	42	53	5
SbCl ₅	50	1:4	0,166	100	26	62	12
-	50	1:4	-	9	9	-	-
SbCl ₅	60	1:4	0,166	100	28	55	17
-	60	1:4	-	11	11	-	-

^aCat, catalisador, ^b(GLI/AA), razão molar glicerol/AcOH, ^cConv. (%), conversão de glicerol, ^d SnO₂, Nb₂O₅ e SnO₂. Nb₂O₅, para os catalisadores sintetizados.

Produção Bibliográfica

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho, foi possível produzir:

Resumos Publicados em Anais de Congresso:

F. M. R. S.; Silva, D. S.; Bortoluzzi, J. H.; Meneghetti, S. M. P. Complexos clorados de Antimônio como catalisadores alternativos para obtenção de acetais de glicerol. **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. 7º, 2019, Florianópolis/SC, 277-278.

Silva, D. S.; Altino, F. M. R. S.; Meneghetti, S. M. P.; Bortoluzzi, J. H. Aplicação de catalisadores à base de estanho (IV) na conversão de glicerol em Insumos químicos de valor agregado. **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. 7º, 2019, Florianópolis/SC, 389-390.

Silva, D. S.; Altino, F. M. R. S.; Meneghetti, S. M. P.; Bortoluzzi, J. H. Otimização de uma metodologia analítica para a determinação dos produtos da esterificação do glicerol com ácido acético. **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. 7º, 2019, Florianópolis/SC, 165-166.

Artigo em Revista Periódica

Silva, D. S.; Altino, F. M. R. S.; Meneghetti, S. M. P.; Bortoluzzi, J. H. Investigation of Sn(IV) catalysts in glycerol acetylation. **Molecular Catalysis**, 494, 111130, (2020) ELSEVIER.

Artigo submetido:

Altino, F. M. R. S.; Silva, D. S.; Bortoluzzi, J. H., Meneghetti, S. M. P. Investigation of glycerol acetylation in the presence of Sb catalysts. **Biomass Conversion and Biorefinery**, under review (2020) SPRINGER VERLAG.