‘

Transesterificação do glicerol com ésteres do ácido carbônico

Gustavo Medeiros de Paula, Janaina Guedes Eid, Dilson Cardoso\*

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química,
Laboratório de Catálise. Rodovia Washington Luiz, km 235, 13665-905, São Carlos, Brasil.

\*dilson@ufscar.br

Resumo/Abstract

Este trabalho estuda as reações de transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico (carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de etileno e carbonato de propileno), utilizando a sílica híbrida CTA-MCM-41 como catalisador básico. A CTA-MCM-41 foi sintetizada a partir de um método hidrotérmico. As reações foram realizadas em um reator batelada, na presença de dimetilformamida (DMF) como solvente, e os produtos reacionais foram analisados por cromatografia a gás, com e sem espectroscopia de massas (GC‑FID e GC-MS). Os resultados mostraram que a CTA-MCM-41 é um catalisador que apresenta alta atividade catalítica, formando carbonato de glicerol e glicidol como principais produtos das reações, com pequenas quantidades de monocarbonatos de glicerol, tricarbonatos de glicerol e carbonatos de glicidol sendo produzidas. O mecanismo de formação do carbonato de glicerol depende do tipo de éster usado na transesterificação: se são carbonatos lineares ou cíclicos.

*Palavras-chave:* *carbonato de glicerol, CTA-MCM-41, etapas reacionais, subprodutos, glicidol.*

ABSTRACT - This paper investigated the reactions between glycerol and different carbonic acid esters (dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate), using CTA-MCM-41 hybrid silica as basic catalyst. The reactions were performed in a batch reactor, in the presence of dimethylformamide (DMF) as solvent, and the reaction products were analyzed by gas chromatography (GC FID and GC-MS). The results showed that CTA-MCM-41 was the catalyst that showed the highest catalytic activity, forming glycerol carbonate and glycidol as the main products of the reactions, with small amounts of glycerol monocarbonates, glycerol tricarbonates and glycidol carbonates being produced. The mechanism of formation of glycerol carbonate depends on the type of ester used in the transesterification: whether they are linear or cyclic carbonates.

*Keywords: CTA-MCM-41, glycerol carbonate, glycidol, reaction steps and subproducts.*

## Introdução

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

Industrialmente, o glicerol é produzido em larga escala em plantas químicas de biodiesel, formando-se como principal coproduto do processo, na proporção de 10% em volume de biodiesel (B100) gerado [3–5]. Consequentemente, com a expansão da indústria do biodiesel, a produção do glicerol tem crescido proporcionalmente, principalmente em países como Estados Unidos, Brasil, Indonésia e Alemanha [3,5,6]. O Brasil, por exemplo, tem incentivado a produção de biodiesel nos últimos anos e produziu cerca de 6,77 milhões de m3 de biodiesel (B100) e 613 mil m3 de glicerol em 2021 [7]. Notavelmente, o carbonato de glicerol tornou-se uma molécula promissora industrialmente, por ser uma derivada do glicerol e possuir várias aplicações diretas, como na fabricação de polímeros [9] e indiretas: seus derivados podem ser utilizados como solvente [8] e aditivo para combustíveis [10].

O carbonato de glicerol pode ser produzido por carbonatação direta, transcarbonatação, transesterificação e glicerólise [11,12]. Mais especificamente, a produção do carbonato de glicerol por transesterificação ocorre a partir de reações entre o glicerol e ésteres do ácido carbônico, sendo a reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila a rota mais estudada e considerada hoje a mais simples, ecológica e economicamente viável [12,13]. No entanto, apesar de ser considerado um processo simples, a produção dessa molécula por transesterificação é complexa, podendo formar coprodutos que dependem do éster utilizado [14].

 Embora a identificação das espécies químicas formadas seja crucial para entender o processo de transesterificação do glicerol, a maioria das pesquisas não se preocupa em investigar os mecanismos reacionais, negligenciam a formação dos coprodutos, e se limitam ao uso do carbonato de dimetila como reagente. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo o estudo das reações de transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico (carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de etileno e carbonato de propileno), utilizando a sílica híbrida CTA-MCM-41 como catalisador básico. Além disso, para a melhor compreensão do processo, todas as espécies químicas produzidas foram identificadas por espectroscopia de massas.

## Experimental

*Preparação do catalisador*

A síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41 foi realizada a partir de um método hidrotérmico, conforme descrito na literatura [14,15], utilizando uma mistura reacional com composição molar fixa de 1 SiO2: 12,5 NH3: 0,4 CTAB: 174 H2O: 4 EtOH.

*Caracterização*

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para verificar a formação da sílica híbrida e analisar as fases presentes. Para essas análises, utilizou-se um difratômetro modelo Rigaku Multiflex com radiação Cu Kα (λ = 0,15418 nm), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade do goniômetro de 2,0°.min-1, tamanho do passo de 0,01 e com ângulo 2θ percorrido de 1,0º a 10,0º para a CTA-MCM-41.

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

*Avaliação catalítica*

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

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



**Figura 1.** Formação do carbonato de glicerol por transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico.

A análise quantitativa das alíquotas retiradas durante as reações foi realizada em um cromatógrafo a gás (GC-2010, Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama (FID). A quantificação do carbonato de glicerol e do glicidol foi realizada atraves de curvas de calibração com produtos comerciais. Não foi possível quantificar os demais subprodutos por dificuldade em encontrar produtos comerciais. No entanto, todos produtos e subprodutos foram identificados utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GCMS‑QP2010 Plus, Shimadzu, Tóquio, Japão). Os métodos cromatográficos, as colunas cromatográficas utilizadas, os cálculos das conversões e seletividades das reações, bem como os métodos de calibração e espectros de massas das espécies químicas podem ser encontrados de forma detalhada na literatura [14].

## Resultados e Discussão

*Caracterização do catalisador*

Atraves da difração de raios X e da análise termogravimétrica identificou-se que a sílica híbrida preparada possui as mesmas propriedades que a CTA‑MCM-41 descrita em trabalhos anteriores [16-18].

A Figura 2 apresenta as conversões obtidas nas reações de transesterificação do glicerol com os quatro ésteres do ácido carbônico, catalisadas pela sílica híbrida CTA‑MCM‑41. Nela pode-se observar que, em iguais condições reacionais, os dois ésteres de cadeia cíclica, o carbonato de etileno e o carbonato de propileno (CARBE e CARBP, figura 1) apresentaram reatividade muito maior que os ésteres de cadeia linear: o dicarbonato de metila ou de dietila (DMC e DEC). Observa-se também que o aumento da cadeia alquílica do éster linear (de metila para etila) ou cíclico (de etileno para propileno) provoca uma redução de suas reatividades. Esse efeito já foi observado em outras reações de transesterificação e foi atribuído ao aumento da estabilidade do éster, por efeito indutivo do carbono adicional [16]. A Figura 2 mostra também que as reações com os ésteres cíclicos (carbonato de etileno e carbonato de propileno, RCE e RCP) se estabilizaram após 5 min de reação, com conversões de 94% e 83%, respectivamente. No entanto, as reações com carbonato de dimetila e carbonato de dietila (RME e RET), alcançaram conversões muito mais baixas, 52% e 24% respectivamente, após 20 min de reação e não se estabilizaram até esse tempo de reação.



**Figura 2.** Efeito do tipo de éster do ácido carbônico (EAC) na conversão do glicerol -*lineares* (cruz) ou *cíclicos* (círculos)- catalisada pela sílica híbrida CTA‑MCM‑41: Condições de reação: 2 EAC: 1 GLI; 80 ºC e 1% de CTA-MCM-41.

A Figura 3 apresenta a seletividade aos dois principais produtos das transesterificações, nas mesmas condições reacionais que a figura anterior, usando os carbonatos lineares: o carbonato de glicerol (CARBG, losangos)) e o glicidol (GLIC, triângulos), tendo como reagentes o carbonato de metila (símbolos pretos) ou carbonato de etila (símbolos vermelhos). Os resultados mostram que ambos os reagentes formam esses dois produtos, sendo que o carbonato de glicerol é formado através das reações apresentadas na Figura 1. A figura 3 mostra também que a formação do carbonato de glicerol é mais seletiva quando a transesterificação é realizada com o carbonato de metila, atingindo 64%.



**Figura 3.** Seletividade ao carbonato de glicerol -CARBG- (*losangos*) e seletividade ao glicidol -GLI-(*triângulos*), a partir do carbonato de dimetila (símbolos pretos) ou do carbonato de dietila (símbolos vermelhos) catalisada pela sílica híbrida CTA‑MCM‑41.

O glicidol é formado a partir da decomposição do produto desejado, o carbonato de glicerol, [20] Figura 4. A Figura 3 mostra também que a formação do glicidol é ligeiramente maior, quando a transesterificação é realizada com o carbonato de metila.

Figura 4: Formação do glicidol por decomposição do carbonato de glicerol.

Na Figura 3 é interessante observar ainda que, no início da transesterificação, quando a conversão ainda está próxima a zero (Figura 2), as seletividades ao carbonato de glicerol e ao glicidol também tendem a zero usando ambos os ésteres de cadeia aberta (DME e DEC). Isso significa que ambos são produtos secundários, muito provavelmente formados a partir dos monocarbonatos de glicerol, portanto produtos primários, apresentados como P1 e P2 na Figura 5. Esses dois produtos foram identificados por espectroscopia de massas nos nossos cromatogramas, mas não puderam ser quantificados devido a sua baixa concentração e por inexistência de seus padrões.

Figura 5: Produtos primários formados na transesterificação do glicerol com carbonatos de monoálcoois (lineares)

Na figura 3 pode-se observar também, independente do carbonato linear usado na transesterificação do glicerol (DMC ou DEC), a soma da seletividade ao carbonato de glicerol e da seletividade ao glicidol não atinge o valor de 100%. Isso se deve a que, além dos dois produtos principais já citados, há a formação de mais dois subprodutos: o tricarbonato de glicerol e o carbonato de glicidol (T2 e Q1, Figura 6). Esses subprodutos foram identificados por espectroscopia de massas, mas não foram quantificados, também por estarem em baixas concentrações. Nessa figura, o radical R é, respectivamente, R=H quando se realiza a transesterificação com o carbonato de etileno e R = CH3 no caso do carbonato de propileno.



Figura 6: Subprodutos formados durante a transesterificação do glicerol com carbonatos orgânicos lineares: o tricarbonato de glicerol e o carbonato de glicidol

 A figura 7 apresenta as seletividades aos dois produtos principais (carbonato de glicerol e glicidol) durante a transesterificação do glicerol com carbonatos de cíclicos, ou seja, oriundos de diálcoois vicinais: o carbonato de etileno e carbonato de propileno. Pode-se observar que, para as reações com estes ésteres de cadeia cíclica o comportamento da seletividade ao carbonato de glicerol é oposto aos ésteres de cadeia aberta. Ou seja, sua seletividade tende a ser de 100% quando a reação se inicia. Esse é o comportamento típico para um produto primário de uma reação. As seletividades ao glicidol, ao contrário, tendem a 0% quando as reações se iniciam, mostrando que ele é não é um produto primário: ele é formado a partir do carbonato de glicerol, como já mostrado na Figura 4.



Figura 7: Seletividade ao carbonato de glicerol (*losangos*) e ao glicidol (*triângulos*) formados por transesterificação do glicerol com carbonatos cíclicos.

A partir dos resultados apresentados, é possível concluir que as transesterificações utilizando ésteres do ácido carbônico lineares ou cíclicos ocorrem seguindo mecanismos reacionais distintos. O mecanismo reacional mais aceito para a formação do carbonato de glicerol usando ésteres lineares foi proposto por Ochoa-Gómez et al. [19], mas esse mecanismo não está de acordo com os resultados apresentados neste trabalho, para as transesterificações usando ésteres cíclicos.

Assim sendo, considerando os resultados das seletividades ao carbonato de glicerol obtidas a partir do carbonatos cíclicos (Figura 7), os quais sugerem que nestas condições ele é um produto primário, e considerando também o mecanismo proposto por Ochoa-Gómez et al. [19] para a transesterificação a partir de ésteres lineares, sugerimos que o mecanismo de transesterificação do glicerol com ésteres cíclicos ocorra através das etapas indicadas na Figura 8.



Figura 8: Provável mecanismo reacional da formação do carbonato de glicerol através da transesterificação do glicerol com ésteres de cadeia cíclica.

## Conclusões

Os resultados das avaliações catalíticas mostraram a sílica híbrida CTA‑MCM‑41 é um catalisador básico que pode ser aplicado na reação de transesterificação do glicerol usando ésteres do ácido carbônico.

Os resultados mostraram que os ésteres de cadeias cíclicas possuem uma reatividade muito maior que os ésteres de cadeias lineares. No entanto, independentemente do tipo de éster usado na transesterificação, as seletividades para a formação do carbonato de glicerol e do glicidol foram muito semelhantes.

Além desses dois produtos principais, também foi identificada a presença de pequenas quantidades de monocarbonatos de glicerol, tricarbonato de glicerol e carbonato de glicidol formados em reações paralelas durante a transesterificação do glicerol com ésteres do ácido carbônico.

## Agradecimentos

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

## Referências

[1] E. S. Pattison, J. Am. Oil Chem. Soc. **1958**, 35, p. 623‑626.

[2] C. J. A. Mota, B. P. Pinto, A. L. de Lima, *Glycerol Utilization, in: Glycerol*, Ed.; Springer, **2017**: p. 11‑19.

[3] A. L. De Lima, C. M. Ronconi, C. J. A. Mota, Catal. Sci. Technol. **2016**, 6, p. 2877-2891.

[4] H. W. Tan, A. R. Abdul Aziz, M. K. Aroua, Renew. Sustain. Energy Rev. 2013, 27, p. 118-127.

[5] A. E. F. Abomohra, M. Elsayed, S. Esakkimuthu, M. El-Sheekh, D. Hanelt, Prog. Energy Combust. Sci. **2020**, 81, p. 100868.

[6] D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma, A. Jhalani, Fuel. **2020**, 262, p. 116553.

[7] ANP, Oil, Natural Gas and Biofuels Statistical Yearbook 2022, **2022**. https://www.gov.br/anp/pt-br.

[8] A. E. Eisenhart, T. L. Beck, J. Phys. Chem. B. **2021**, 125, p. 2157-2166.

[9] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki, Green Chem. **2005**, 7, p. 529-539.

[10] M. Szori, B. R. Giri, Z. Wang, A. E. Dawood, B. Viskolcz, A. Farooq, Sustain. Energy Fuels. **2018**, 2, p. 2171-2178.

[11] C. Hu, M. Yoshida, H. C. Chen, S. Tsunekawa, Y. F. Lin, J. H. Huang, Chem. Eng. Sci. **2021**, 235, p. 116451.

[12] M. O. Sonnati, S. Amigoni, T. Darmanin, O. Choulet, Green Chem. **2013**, 15, p. 283-306.

[13] S. Sahani, S. N. Upadhyay, Y. C. Sharma, Ind. Eng. Chem. Res. **2021**, 60, p. 67-88.

[14] G. M. de Paula, J. G. Eid, D. Cardoso, React. Kinet. Mech. Catal. **2023**, 136, p. 107-124.

[15] J. A. Araújo, F. T. Cruz, I. H. Cruz, D. Cardoso, Microporous Mesoporous Mater. **2013**, 180, p. 14–21.

[16] L. N. R. de Paula, G. M. de Paula, D. Cardoso, React. Kinet. Mech. Catal. **2022**, 135, p. 2427-2439.

[17] J. G. Eid, G. M. de Paula, D. Cardoso, Molecular Catalysis. **2022**, 531, p. 112631.

[18] I. P. Alkimim, L. L. Silva, D. Cardoso, Microporous and Mesoporous Materials. **2017**, 254, p. 37-44.

[19] J. R. Ochoa-Gómez, O. G. J. Aberasturi, B. M. Madurga, A. P. Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M. C. Villarán-Velasco, Appl. Catal. A Gen. **2009**, 366, p. 315-324.

[20] H. Wang, T. Liu, C. Jiang, Y. Wang, J. Ma, J. Ma,, Chem. Eng. J., **2022**, 442, p. 136196,