

## Acetalização do glicerol com ácido propiônico em Fe/Co-Al-MCM-41

## Glycerol acetalization with propionic acid in Fe/Co-Al-MCM-41

### RESUMO

Na sequência de desenvolvimento deste trabalho investigou-se a reação de acetalização do glicerol com ácido propiônico utilizando catalisadores de ferro e cobalto em Al-MCM-41 dando ênfase a avaliação de diferentes temperaturas e concentrações do reagente em excesso. A 130 °C foi observado as melhores condições de reação, o que resultou em um rendimento ao produto monopropionato em até 68 por cento. Também se observou deslocamento da reação aos produtos reacionais com conversão de até 83 por cento a 110 °C com um excesso de ácido em razão 1:7 em relação ao glicerol como reagente limitante do processo. Tanto o aumento da temperatura quanto o aumento da concentração de ácido favoreceram a formação de dipropionatos e tripropionatos derivados do glicerol.

**PALAVRAS-CHAVE:** Catálise heterogênea. Glicerina. Biocombustíveis. Recursos naturais renováveis.

### ABSTRACT

In despite of the continuous development of this work, the acetalization reaction of glycerol with propionic acid was investigated using iron and cobalt catalysts in Al-MCM-41, emphasizing the evaluation of different temperatures and excess reagent concentrations. At 130 °C, the best reaction conditions were reached which resulted in a yield to monopropionate product of up to 68 percent. It was also observed a reaction shifting to the reaction products with conversion values of up to 83 percent at 110 °C with an excess of acid in a 1:7 ratio in relation to glycerol as the process limiting reagent. Both the increase in temperature and the increase in the acid concentration favored the formation of dipropionates and tripropionates derived from glycerol.

**KEYWORDS:** Heterogeneous catalysis. Glycerin. Biofuels. Renewable natural resources.

**Fabio Ribeiro Tentor**  
[fabiotentor94@gmail.com](mailto:fabiotentor94@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Diego Boreli Dias**  
[diego\\_lp18@hotmail.com](mailto:diego_lp18@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Mateus Rosolen Gomes**  
[mateus.rosolen.gomes@gmail.com](mailto:mateus.rosolen.gomes@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Márcio Eduardo Berezuk**  
[berezuk@utfpr.edu.br](mailto:berezuk@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Recebido:** 01 set. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis tem sido responsável pelos danos ambientais dentre os quais o aquecimento global se apresenta como um dos mais conhecidos, ocasionando a alteração do clima em todo o planeta e como consequências alterando também todo o dinamismo da fauna e flora do planeta. A sociedade moderna busca encontrar alternativas tecnológicas para minimizar os efeitos do aquecimento global por meio de matérias primas renováveis para a produção de combustíveis alternativos aos hidrocarbonetos derivados do petróleo, como por exemplo, o uso de biodiesel. A produção de biocombustível em larga escala possui subprodutos de menor valor agregado, como o glicerol. O uso da glicerina tem se tornado um problema, pois a cada 9 kg de biodiesel produzido forma-se também 1 kg de glicerina bruta produzida industrialmente (ZHENG et al., 2008).

Após a criação de uma legislação que obriga o petrodiesel a ter uma percentagem de 3% de biodiesel (B3), em 2008, a produção de glicerina aumentou significativamente na ordem de 100 mil toneladas por ano. Segundo a ABIQUIM (2007) o consumo nacional de glicerina não ultrapassa 30 mil toneladas ano. Como a nova mistura de 10% de biodiesel ao petrodiesel, no Brasil, a oferta de glicerina aumenta ainda mais. Com o excedente na produção de glicerol é necessário agregar valor econômico a sua produção.

As reações de eterificação do glicerol com o ácido propiônico, também denominada de acetalização, formam éteres do glicerol que aumentam as propriedades de queima da gasolina, podem melhorar a viscosidade da mistura, atuar como agentes anti-congelantes e anti-oxidantes, portanto podem ser considerados importantes aditivos aos combustíveis automotores. Os acetais do glicerol também auxiliam em melhorias para misturas com biodiesel (GARCIA et al., 2008).

A peneira molecular MCM-41, (*Mobil Composition Mater*), pertence à classe de materiais mesoporosos, com tamanho de poros situados entre 20 a 100 Å, e tem ganhado destaque na indústria química como material para catálise heterogênea, tendo como características importantes os poros uniformes, grande área específica e alta capacidade de adsorção (BECK et al., 1992; CAI et al., 1999).

A incorporação de metais de transição como o Sn, Zn, Co e Ir, além de, átomos trivalentes como Al, Fe e Ga nas paredes da MCM-41 cria sítios ácidos de Lewis e permite a preparação de diversos materiais com diferente acidez, o que promove propriedades catalíticas distintas (CORMA et al., 1994, HERAVI et al., 2011 e OPRESCU et al., 2013). A capacidade ácida das peneiras moleculares do tipo MCM-41 oferece ótimas condições para incorporar outros metais utilizando várias técnicas de inserção como impregnação, troca iônica, precipitação, deposição a vapor, tornando a estrutura bastante versátil; isso ocorre devido às características cristalinas da MCM-41 (MOTA et al., 2009).

Este manuscrito apresenta uma sequência de resultados previamente investigados da acetalização do glicerol com ácido propiônico utilizando catalisadores de Fe/Co-Al-MCM-41. Foram observadas duas importantes variáveis de reação que é a temperatura e a quantidade de excesso de ácido na formação dos produtos desejados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados os reagentes químicos Glicerol Bidestilado (99%, Synth), Ácido Propiônico PA (Vetec), Metanol PA (Dinâmica), Monoetilenoglicol PA (Vetec), agitadores magnéticos com aquecimento. Todos os reagentes possuem padrão analítico de pureza. Vidrarias, frascos de vidro e instrumentação laboratorial foram utilizados.

Três catalisadores diferentes foram utilizados nas reações químicas: Fe-25, Co-25 e FeCo-25 com uma relação Al/Si em 1/25 no material suporte contendo concentração máxima de 10% de metal em cada catalisador.

As reações de acetalização do glicerol com ácido propiônico se deu em frascos de vidro hermeticamente fechados de 100 mL cada, sem o uso de outros solventes orgânicos. Para manter o aquecimento térmico utilizaram-se placas de aquecimento dotadas com sistema de agitação magnética. Fixou-se a massa de catalisador em 50 mg por reação e tempo de 2 horas. Variou-se a temperatura entre 100 até 140 °C e o excesso de ácido em relação ao glicerol em 1/3, 1/5 e 1/7. Após o término das reações, filtrou-se uma alíquota do material em papel de filtro, coletando em frascos de 2 mL, guardando-os em um freezer para posteriormente realizar-se, a leitura dentro de um período de 24 horas. Os ensaios foram feitos em duplicata para melhor acerto dos dados. Os principais produtos de reação são: Monopropionato (MPG), Dipropionato (DPG) e Tripropionato (TPG) derivados do glicerol.

A análise dos compostos foi realizada por cromatografia gasosa com detector de massas da marca Shimadzu QP-2010 Ultra, utilizando a coluna Rtx-Wax (Restek) de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. A temperatura de injeção cromatográfica adotada foi 250 °C, variando a temperatura do forno de 40 °C até 200 °C. O monoetilenoglicol foi utilizado como padrão interno com diluição em metanol, para a quantificação dos elementos de reação.

Cálculos. Os cálculos de conversão do glicerol, a seletividade aos produtos desejados e o rendimento final de reação são definidos pelas Equações 1 a 3 (MISSEN et al., 1999).

$$\text{Conversão (\%)} = 100 * \frac{(\text{mols reagente inicial} - \text{mols reagente final})}{\text{mols reagente inicial}} \quad (1)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = 100 * \frac{\text{mols produto desejado}}{\sum \text{mols todos os produtos}} \quad (2)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Conversão (\%)} * \text{Seletividade (\%)}}{100} \quad (3)$$

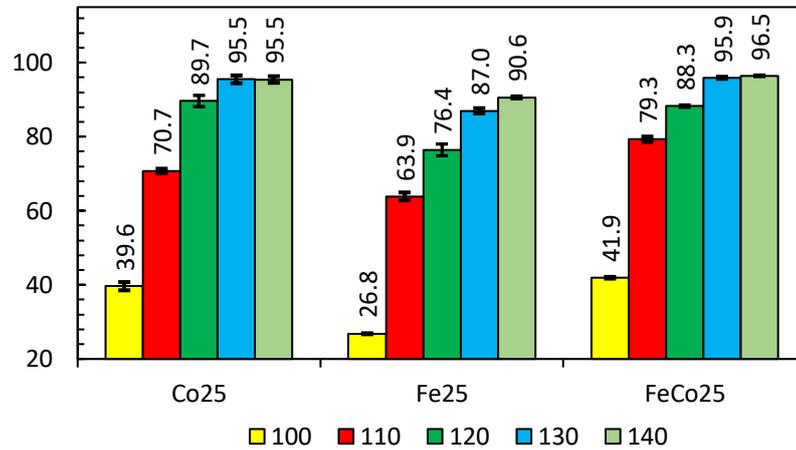
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os valores de conversão do glicerol com relação à variação da temperatura de reação.

Pela Figura 1, observa-se que a reação depende fortemente do aumento da temperatura a partir de 100 °C, sendo que a conversão do glicerol tende a se estabilizar próximo a 95% a partir de 130 °C. Desta forma, uma temperatura de 140 °C não se mostrou vantajosa para aumentar significativamente os valores de

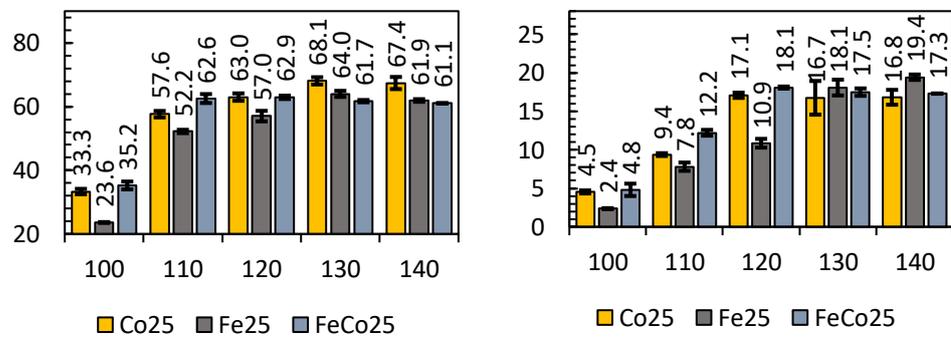
conversão de glicerol. Os catalisadores contendo cobalto mostraram-se mais ativos que o ferro, atingindo maiores valores de conversão com o aumento da temperatura.

Figura 1 – Conversão do glicerol (%) em diferentes temperaturas (°C) de reação.

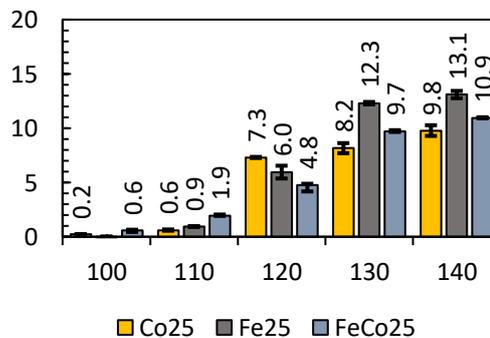


Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 2 – Rendimento aos produtos de reação (%) em diferentes temperaturas (°C).  
Monopropionato (MPG)      Dipropionato (DPG)



Tripropionato (TPG)

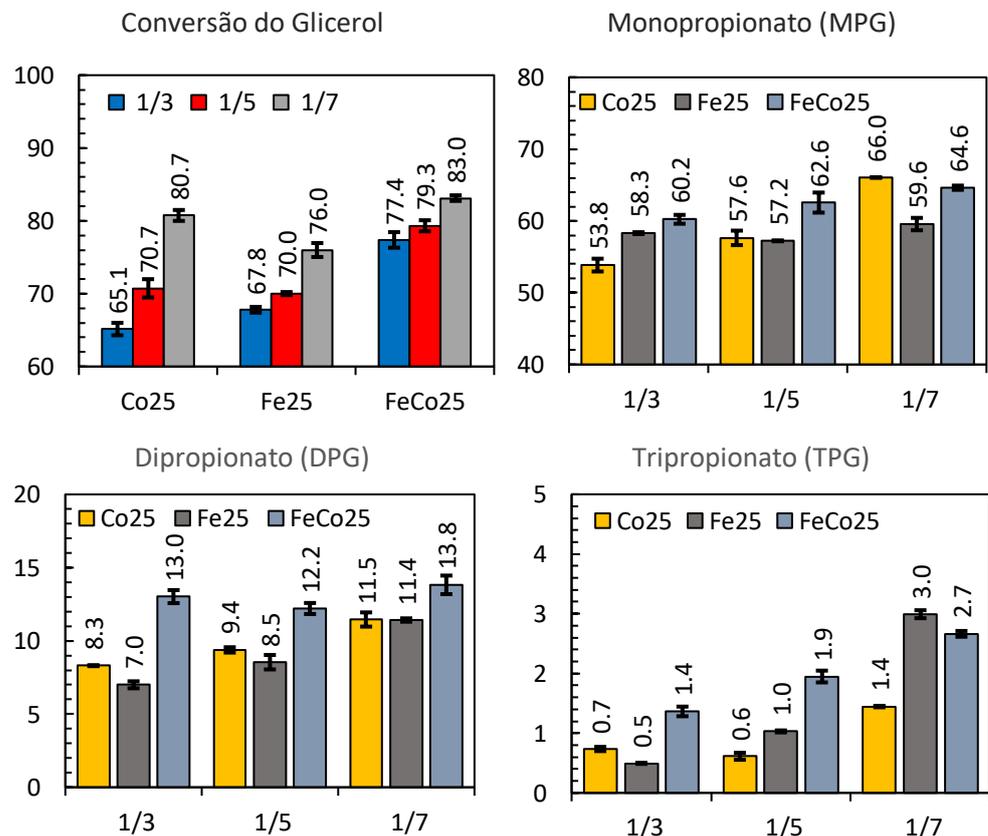


Fonte: Autoria própria (2020).

O rendimento máximo de MPG é alcançado a 130 °C (aproximadamente 68%) e tem um ligeiro declínio a 140 °C (Figura 2). Novamente, uma maior formação de TPG (13,1%) ocorre com a utilização do catalisador contendo ferro (Fe25), comportamento este que pode ser explicado pela Teoria dos Ácidos Duros e Moles de Ralph Pearson (PEARSON, 1963; VASCONCELLOS, 2014). A presença de metais trivalentes classificados como ácidos duros (maior índice de acidez) e o metal divalente como um ácido intermediário característico o que aumentaria a capacidade ácida do Fe<sup>3+</sup> e Co<sup>3+</sup> (este em conjunto com Co<sup>2+</sup>) favorecendo a formação de DPG e TPG.

As reações de acetalização do glicerol com ácido propiônico também foram realizadas alterando as concentrações dos reagentes, mantendo a temperatura constante a 110 °C e outros parâmetros constantes. Foram analisadas as reações contendo o excesso de ácido na razão Glicerol / Ácido em 1/3, 1/5 e 1/7.

Figura 3 – Conversão do glicerol (%) e rendimentos (%) considerando diferentes razões glicerol / ácido.

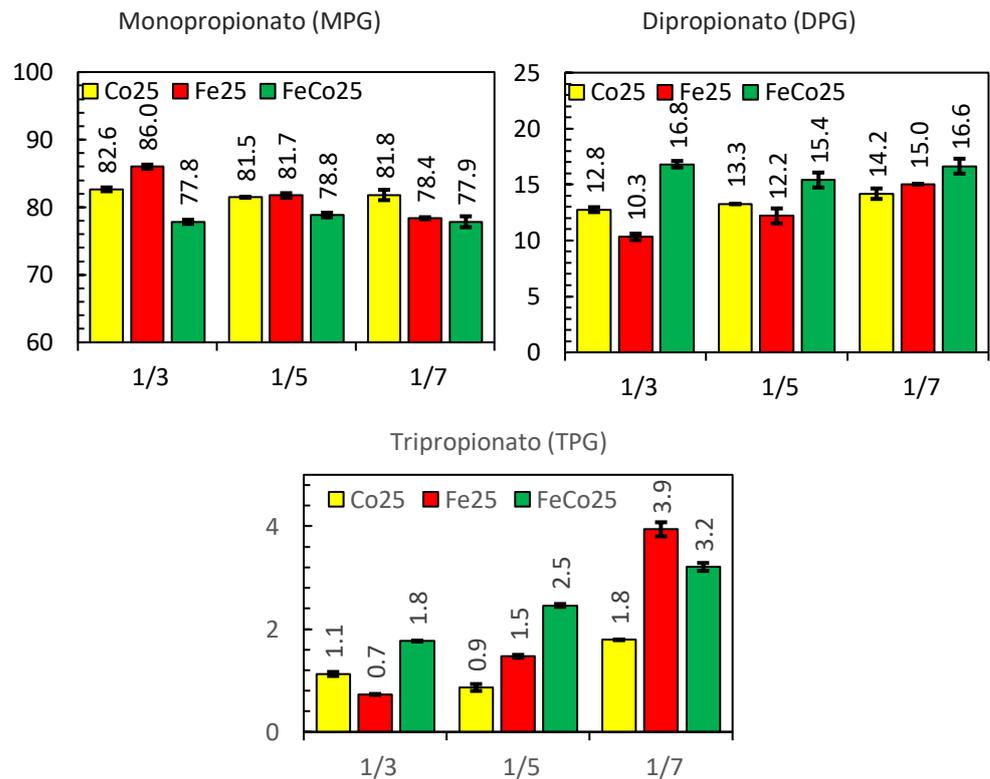


Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se que o aumento da concentração de ácido propiônico deslocou a reação aos produtos (Figura 3), aumentando a conversão do glicerol para todos os catalisadores testados e favorecendo as reações consecutivas para formar DPG e TPG. Pode-se observar também que o catalisador Co25 favoreceu mais a formação de MPG, atingindo um rendimento de até 66% com seletividade correspondente de 81,8% (Figura 4). O catalisador Fe25 foi mais inclinado a formar TPG mas

favoreceu uma menor conversão de glicerol, o que reduziu seus valores de rendimento final. O catalisador FeCo25 se mostrou mais versátil na formação de DPG, mas sua alta conversão foi responsável por apresentar os melhores valores de rendimento da reação. Como as características gerais de todos os catalisadores são muito próximas, as diferenças de seletividade e rendimento final da reação também são semelhantes, porém, todos os materiais testados são capazes de transformar o glicerol e formar MPG, DPG e TPG, importantes moléculas da plataforma verde capazes de melhorar a energia renovável tecnologias e novos produtos.

Figura 4 – Seletividade dos produtos (%) considerando diferentes razões glicerol / ácido.



Fonte: Autoria própria (2020).

## CONCLUSÃO

Foram investigadas as variáveis de temperatura e concentração de ácido propiônico utilizando catalisadores de ferro e cobalto em Al-MCM-41 na acetalização do glicerol com ácido propiônico. O incremento da temperatura em 130 °C apresentou rendimento ao MPG em até 68% mostrando ser a melhor temperatura investigada para a maximização dos produtos de reação. O aumento da concentração de ácido propiônico como reagente em excesso na reação propiciou o deslocamento de reação favorável aos seus produtos. Observou-se que em uma relação 1/7 houve grande aumento da conversão em até 83% a uma temperatura de 110 °C. Também se formaram DPG e TPG de forma significativa.

## AGRADECIMENTOS

À UTFPR – Câmpus Apucarana, ao PPGEQ-AP, ao DEQ-UEM and FACENS. Agradecemos aos laboratórios multiusuários LAMAP-UTFPR e LabmultiLD-UTFPR no auxílio para a caracterização dos catalisadores. Ao CNPq e CAPES.

## REFERÊNCIAS

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>. Acesso em: 27 jul. 2019.

BECK, J. S., VARTULLI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T. W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114 (27), p. 10834-10843, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>. Acesso em: 20 jul. 2019.

CAI, Q., LIN, W. Y., XIAO, F. S., PNG, W. Q., CHEN, X. H., ZOU, B. S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p. 1-15, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00082-7). Acesso em: 12 ago. 2018.

CORMA, A.; FORNES, V.; NAVARRO, M. T.; PEREZPARIENTE, J. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 569-574, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1243>. Acesso em: 2 mar. 2020.

HERAVI, M. M.; HOSSEINI, M.; OSKOOIE, H. A.; BAGHERNEJAD, B. Fe/Al-MCM-41: an efficient and reusable catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives. **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 55, n. 2, p. 235-239, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5012/jkcs.2011.55.2.235>. Acesso em: 29 jul. 2020.

MISSEN, R. W.; MINS, C. A.; SAVILLE, B. A. **Introduction to chemical reaction engineering and kinetics**. Nova York: John Wiley & Sons, 1999.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300008>. Acesso em: 12 mar. 2019.

OPRESCU, E.-E.; STEPAN, E.; DRAGOMIR, R. E.; RADU, A.; ROSCA, P. Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel. **Fuel Processing and Technology**, v. 110, p. 214– 217, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.017>. Acesso em: 7 abr. 2018.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol: an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 5253-5277, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr068216s>. Acesso em: 6 abr. 2018.

PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 3533–3539, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>. Acesso em: 13 mar. 2020.

VASCONCELLOS, M.L.A.A. A teoria de pearson para a disciplina de química orgânica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. **Química Nova**, v. 37, p. 171-175, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100029>. Acesso em: 14 mar. 2020.