

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

Pâmela Cristina Lima

**SÍNTESE DE ÉSTERES DE SOLKETAL UTILIZANDO MISTURA DE SiO₂-
SO₃H E [Bu₄N][BF₄]**

Diamantina
2018

Pâmela Cristina Lima

**SÍNTESE DE ÉSTERES DE SOLKETAL UTILIZANDO MISTURA DE SiO₂-
SO₃H E [Bu₄N][BF₄]**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia em Biocombustíveis.

Orientador: Professor Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos

Coorientador: Professor Dr. Guilherme Luiz da Costa Lage

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Diamantina
2018

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L732s

Lima, Pâmela Cristina

Síntese de ésteres de solketal utilizando mistura de SiO₂-SO₃H e [Bu₄N][BF₄] / Pâmela Cristina Lima, 2018.

78 p. : il.

Orientador: Sandro Luiz Barbosa dos Santos

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2018.

1. Catalise heterogênea. 2. Sílica sulfonada. 3. Sal de amônia quaternária. 4. Glicerol, Ésteres de solketal. I. Santos, Sandro Luiz Barbosa dos. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 660

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618

PÂMELA CRISTINA LIMA

**SÍNTESE DE ÉSTERES DE SOLKETAL UTILIZANDO MISTURA DE SÍLICA
SULFONADA AMORFA E CATALISADOR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE**

Dissertação apresentada ao
MESTRADO EM BIOCOMBUSTÍVEIS,
nível de MESTRADO como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MAGISTER SCIENTIAE EM
BIOCOMBUSTÍVEIS

Orientador (a): Prof. Dr. Sandro Luiz
Barbosa Dos Santos

Data da aprovação : 21/09/2018



Prof.Dr. SANDRO LUIZ BARBOSA DOS SANTOS - UFVJM



Prof.Dr. JUAN PEDRO BRETAS ROA - UFVJM



Prof.Dr. GABRIELA RAMOS HURTADO - UNESP

Diamantina

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo a Deus por ter me mostrado a oportunidade de realizar o mestrado e, principalmente, por ter me dado tudo que eu precisava para finalizá-lo: paciência, discernimento, fé, força, equilíbrio e sobretudo persistência.

Agradeço à minha família (papai, mamãe e meus irmãos: João Esdras, Ramony e Axel) por sempre me apoiar e compreender minhas ausências necessárias devido ao grande volume de trabalho. Sou muito grata ao meu namorado Charles pela compreensão, companheirismo e conselhos durante toda minha trajetória. A essa turma eu dedico todo meu esforço.

Sou muito feliz por ter encontrado amigos que fizeram os meus dias mais leves como os bUniTinhos Nataly, Joyce, Ângelo, Ju e os amigos da turma de capoeira. Aos amigos de trabalho: Dudu, Camila, Myrlene, Lucas, Line e Guilherme agradeço muito os ensinamentos, companheirismo, risadas e auxílios durante os experimentos, vocês fizeram diferença nos meus dias, tornando-os mais felizes. Em especial sou muito agradecida aos meus amigos Guilherme e Line que foram imprescindíveis para a finalização desse trabalho, devo muito a vocês. Tenho um agradecimento especial também para os técnicos Dilton e Breno do ICT que não mediram esforços para me ajudar no decorrer dos experimentos.

Por fim agradeço ao meu orientador Sandro por ter me confiado a realização desse projeto. Sou grata pelos ensinamentos, que me fizeram enxergar além do trabalho de bancada, pelo companheirismo, paciência e respeito ao me conduzir durante a pesquisa e principalmente pela amizade conquistada.

“Se eu pude enxergar a tão grande distância, foi subindo nos ombros de gigantes”. (Isaac Newton, 1676 – Newton e a mecânica celeste, Jean Pierre Maury)

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação e caracterização do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, obtido a partir da imobilização de grupos sulfônicos em sílica amorfa produzida previamente a partir de areia de construção e carbonato. Tal catalisador apresentou área superficial de $115 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros $0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$ e índice de H^+ de $1,32 \text{ mmol de H}^+/\text{g}$. Desenvolveu-se uma metodologia para a síntese do solketal a partir do catalisador sintetizado obtendo-se 99% de rendimento. Utilizando o mesmo catalisador foram propostas duas metodologias de síntese dos ésteres graxos de solketal: linoleato de solketal, oleato de solketal e estearato de solketal, além dos ésteres de cadeia curta: acetato de solketal, laureato de solketal e octanoato de solketal. A primeira metodologia foi realizada empregando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ utilizando tolueno como solvente, esse método atingiu rendimentos em torno de 20% na esterificação dos ácidos graxos e 85% na esterificação dos ácidos acético, láurico e octanóico. A segunda metodologia foi proposta com o objetivo de melhorar os rendimentos na síntese dos ésteres graxos de solketal utilizando uma mistura catalítica contendo o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e o sal de amônia quaternário $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$. Nesse procedimento houve um aumento significativo nos rendimentos dos ésteres graxos: 92% na síntese do linoleato de solketal, 93% na síntese do estearato de solketal e 97% na síntese do oleato de solketal.

Palavras chave: Catalise heterogênea, Sílica sulfonada, Sal de amônia quaternária, Glicerol, Ésteres de solketal.

ABSTRACT

The present work describes the preparation and characterization of the catalytic mixture SiO₂-SO₃H, which is obtained from the immobilization of sulphonic groups on amorphous silica previously produced from construction sand and carbonate. Such catalyst presented a surface area of 115 m² / g, pore volume 0.38 cm³ / g and H⁺ index of 1.32 mmol H⁺ / g. A methodology was developed for the synthesis of the solketal from the synthesized catalyst yielding 99% yield. Using the same catalyst, two solketal fatty ester synthesis methodologies have been proposed: solketal linoleate, solketal oleate and solketal stearate, as well as the short chain esters: solketal acetate, solketal laureate and solketal octanoate. The first methodology was performed using the SiO₂-SO₃H catalyst using toluene as solvent, this method achieved yields around 20% in the esterification of fatty acids and 85% in the esterification of acetic, lauric and octanoic acids. The second methodology was proposed with the aim of improving yields in the synthesis of solketal fatty esters using a catalytic mixture containing the SiO₂ -SO₃H catalyst and the quaternary ammonium salt [Bu₄N] [BF₄]. In this procedure there was a significant increase in yields of the fatty esters: 92% in the synthesis of solketal linoleate, 93% in the synthesis of solketal stearate and 97% in the synthesis of solketal oleate.

Keywords: Heterogeneous Catalysis, Sulphonated Silica, Phase Transfer Catalyst, Glycerol, Solketyl Esters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema das principais rotas químicas de conversão do glicerol	24
Figura 2 – Estrutura do solketal.....	25
Figura 3 – Processo de síntese do mono éster de glicerol de ácido esteárico	25
Figura 4 – Equação de eterificação do glicerol.....	26
Figura 5 – Processo de síntese dos ésteres de ácidos graxos de glicerol-formal.....	27
Figura 6 – Síntese dos ésteres de ácidos graxos de solketal.....	27
Figura 7 – Mecanismos de substituição nucleofílica acílica.....	28
Figura 8 – A diminuição da energia de ativação pelo catalisador.....	29
Figura 9 – Esquema da catálise de transferência de fase.....	31
Figura 10 – Fluxograma com as metodologias propostas para a síntese dos ésteres de solketal.....	33
Figura 11 - Reação de esterificação do ácido linoleico com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	35
Figura 12 – Reação de esterificação do ácido octanóico com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	36
Figura 13 – Reação de esterificação do ácido acético com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	36
Figura 14 – Reação de esterificação do ácido láurico com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	36
Figura 15 – Reação de esterificação do ácido oléico com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	36
Figura 16 – Reação de esterificação do ácido linoleico com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n\text{N}^+(\text{BF}_4)$	37
Figura 17 – Reação de esterificação do ácido octanóico com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n\text{N}^+(\text{BF}_4)$	38
Figura 18 – Reação de esterificação do ácido acético com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n\text{N}^+(\text{BF}_4)$	38
Figura 19 – Reação de esterificação do ácido oleico com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n\text{N}^+(\text{BF}_4)$	38
Figura 20 – Reação de esterificação do ácido esteárico com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n\text{N}^+(\text{BF}_4)$	38

Figura 21 – Técnica de Difração de Raio-X da sílica gel e da mistura catalítica SiO ₂ -SO ₃ H.....	41
Figura 22 – Espectro de IV da sílica gel (esquerda) e da sílica sulfonada (direita).	42
Figura 23 – Imagens de Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da sílica gel amorfa.	43
Figura 24 – Imagens de Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da sílica sulfonada.	43
Figura 25 – Isotermas de adsorção/dessorção N ₂ da sílica gel e da sílica sulfonada.	44
Figura 26 – Curvas de TGA/DTG/DTA.....	45
Figura 27 - Cromatograma da amostra de solketal	46
Figura 28: Espectro de massa da amostra de solketal	46
Figura 29 - Espectro de RMN de ¹ H do solketal	47
Figura 30 - Espectros de RMN de ¹³ C do solketal.....	48
Figura 31 – Esquema de reação da esterificação do ácido linoleico com solketal utilizando os catalisadores SiO ₂ SO ₃ H e Bu ⁿ ₄ N ⁺ (BF ₄)	51
Figura 32 - Análise em cromatografia delgada das reações em cada uma das proporções utilizadas.....	51
Figura 33 - Cromatograma da amostra do acetato de solketila.	52
Figura 34 - Espectro de massa do acetato de solketila.....	53
Figura 35 - Cromatograma da amostra de octanoato de solketila	54
Figura 36 - Espectro de massa do octanoato de solketila.....	54
Figura 37 - Proposta para formação do carbocátion m/z 243	54
Figura 39 - Espectro de RMN de ¹³ C do octanoato de solketila obtido em solução de CDCl ₃	55
Figura 40 - Espectro de RMN de ¹ H do octanoato de solketila obtido em solução de CDCl ₃	57
Figura 41 – Espectro de RMN ¹ H do laureato de solketila	58
Figura 42 - Cromatograma da amostra do oleato de solketila	59
Figura 43 - Espectro de massa da amostra do oleato de solketila.....	59
Figura 44 – Espectro de RMN ¹ H do oleato de solketila obtido em solução de CDCl ₃ . .	60
Figura 45 - Seção expandida δ 3,47 – 4,53 do espectro de RMN ¹ H do oleato de solketila.	61

Figura 46 - Seção expandida δ 0,61 – 2,47 do espectro de RMN ^1H do oleato de solketila.....	61
Figura 47 - Espectro de RMN de ^{13}C do oleato de solketila.....	62
Figura 48 – Espectro de RMN ^1H do linoleato de solketila.....	63
Figura 49 - Seção expandida δ 3,87 – 5,70 do espectro de RMN ^1H do linoleato de solketila.....	63
Figura 50 - Seção expandida δ 2,78 – δ 1,76 do espectro de RMN ^1H do linoleato de solketila.....	64
Figura 51 - Seção expandida δ 1,80 – δ -3,5 do espectro de RMN ^1H do linoleato de solketila.....	65

LISTA DE TABELA

Tabela 1- Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^1H do solketal.....	47
Tabela 2 - Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^{13}C do solketal.....	48
Tabela 3 – Tempo reacional e rendimento das esterificações via catálise heterogênea..	49
Tabela 4 - Rendimento do linoleato de solketal em relação à razão <i>ácido oleicosolketal</i>	50
Tabela 5 - Tempo reacional e rendimento das esterificações via catálise heterogênea aplicando $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$	52
Tabela 6 - Principais fragmentos encontrados para o acetato de solketal.....	53
Tabela 7 – Principais fragmentos encontrados para o octanoato de solketal.	55
Tabela 8 - Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^{13}C do octanoato de solketal.	56
Tabela 9 - Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^1H do octanoato de solketal.....	57
Tabela 10 – Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^1H do oleato de solketal.....	60
Tabela 11 - Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^{13}C do oleato de solketal.....	62

LISTA DE ABREVEATURAS

AGL	Ácido graxo livre
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CCD	Cromatografia em camada delgada
CDCl_3	Clorofórmio deuterado
CG/EM	Cromatógrafo Gasoso acoplado ao espectrômetro de Massas
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
I.E.	Impacto eletrônico
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RF	Fator de retenção
RMN ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
TGA	Análise termo gravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos.....	21
3	REVISÃO DE LITERATURA	23
3.1	Obtenção do glicerol	23
3.2	Ésteres, éteres e acetais derivados de glicerol.....	24
3.2.1	Esterificação	28
3.3	Catálise	29
4	DESENVOLVIMENTO.....	33
4.1	Preparação e caracterização do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	33
4.2	Obtenção do glicerol a partir da transesterificação do óleo residual	34
4.3	Síntese do solketal aplicando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	34
4.4	Preparação dos ésteres de solketila.....	35
4.4.1	Síntese dos ésteres de solketila aplicando a mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ utilizando tolueno como solvente	35
4.4.2	Síntese dos ésteres de solketila aplicando a mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n_4\text{N}^+(\text{BF}_4)$	37
4.4.3	Purificação e caracterização dos ésteres de solketila	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.2	Síntese e caracterização do catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	41
5.3	Transesterificação do óleo residual utilizando a mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	45
5.4	Síntese do solketal utilizando a mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	45
5.5	Síntese dos ésteres de solketila utilizando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	48

5.6	Síntese do oleato de solketila utilizando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$	50
5.7	Caracterização dos ésteres de solketila sintetizados	52
5.7.1	Acetato de solketila.....	52
5.7.2	Octanoato de solketila.....	54
5.7.3	Laureato de solketila	57
5.7.4	Oleato de solketila	58
5.7.5	Linoleato de solketila	62
6	CONCLUSÃO	67
7	ATIVIDADES FUTURAS	69
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1 INTRODUÇÃO

Devido aos impactos ambientais significativos causados pelos combustíveis derivados de petróleo, em decorrência da emissão de gases poluentes produzidos durante sua queima (MOTA, 2009), vêm sendo adotadas políticas nacionais de mitigação das emissões desses gases, causadores do efeito estufa (MME, 2017).

Vários países, entre eles o Brasil, se propuseram, através do acordo adotado na 21ª Conferência das Partes (COP21) a tomar medidas que contribuem para a redução de emissões dos gases poluentes. Dentre as medidas propostas pelo Brasil está o aumento da participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira, o que inclui o aumento da proporção de biodiesel no óleo diesel comercial (iNDC brasileira, 2016).

Atualmente, o diesel já está sendo comercializado com adição de 10% de biodiesel; essa proporção seria adicionada em 2019, segundo a Lei nº 13.263/2016, mas foi antecipada pelo governo. Vicente e colaboradores (2010) relatam que a glicerina formada na transesterificação de triglicerídeos corresponde a aproximadamente 10% do volume de óleo vegetal utilizado e, segundo Mendes e Serra (2012), a glicerina na forma bruta contém aproximadamente 30% de impurezas tais como, água, metanol, sabão, monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos.

A maior disponibilidade da glicerina resulta em dificuldades de armazenamento e reutilização da mesma, conduzindo à sua desvalorização no mercado, tornando-o atrativo como material de partida de baixo custo para a síntese de vários compostos (PINTO et al., 2015). No primeiro semestre de 2018, segundo ANP (2018), foram produzidos aproximadamente 2,91 bilhões de litros de biodiesel, esse volume de produção gera aproximadamente 291 milhões de litros de glicerol bruto.

No sentido de evitar um descarte inadequado do glicerol bruto, novos trabalhos vêm sendo produzidos com o objetivo de encontrar aproveitamentos viáveis a esse resíduo (UMPIERRE e MACHADO, 2013). Um nicho dessas aplicações é o emprego do glicerol como precursor para a síntese de diversos compostos a partir de reações de esterificação, eterificação, oxidação, polimerização, cetalização, entre outras. Os compostos obtidos a partir dessas reações citadas têm mostrado propriedades interessantes como aditivos oxigenados para combustíveis, destacando principalmente os éteres e ésteres de glicerol (LAPUERTA et. al. 2015).

É importante ressaltar que ésteres de ácidos graxos de solketal podem ser convertidos em ésteres de glicerol (monoacilgliceróis) pela abertura do anel dioxolano. A

incorporação desses compostos em misturas com biodiesel é descrita como aditivos muito eficientes (LAPUERTA, et al., 2015). Dessa forma, métodos para a produção de monoacilgliceróis são desejáveis. Atualmente, os ésteres de solketal são obtidos pela transesterificação de misturas de ésteres metílicos de ácidos graxos com solketal usando carbonato de sódio (BATISTA et al., 2011) ou óxidos derivados de materiais naturais ricos em cálcio (SANKARANARAYANAN, et al., 2017) como catalisadores, ou pela esterificação de ácidos graxos com solketal usando processos enzimáticos (LOZANO *et al.*, 2016), ou ainda catalisadores como a dicitclohexilcarbodiimida (CHANG, et al., 2008), resinas ácidas (YU et al., 2003) e o ácido p-tolueno sulfônico (PEROSA, et al., 2016).

Relatamos aqui uma preparação direta do precursor solketal usando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ como catalisador, e seu alto rendimento nas esterificações dos ácidos caprílico, láurico, esteárico, oleico e linoleico utilizando a sílica sulfonada $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ativado por $n\text{Bu}_4\text{N}^+ (\text{BF}_4)^-$, sob tolueno em refluxo. O ácido acético é facilmente esterificado com solketal sob estas condições de reação. Constatou-se uma reação concorrente às esterificações (eterificação do solketal), na qual houve a formação do éter di-solketal, que é o intermediário-chave para a síntese do oligômero linear de glicerol $((\text{HO})\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2)_2\text{O}$; oligômeros de glicerol são importantes na indústria de alimentos e indústria de cosmético, e são muito difíceis de produzir por procedimentos diretos (SANKARANARAYANAN, et al., 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo a síntese de ésteres de solketila a partir de reações de esterificação empregando a metodologia inédita envolvendo a mistura catalítica de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e o sal de amônio quaternário tetrabutilamônio-tetrafluoroborato.

2.2 Objetivos específicos

- Preparação e caracterização do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$;
- Transesterificação do óleo residual utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$;
- Síntese de solketal utilizando catalisador de transferência de fase e sílica sulfonada amorfa;
- Síntese de ésteres de solketila empregando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$;
- Síntese de ésteres de solketila empregando a mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e o sal de amônia quaternária tetrabutilamônio-tetrafluoroborato;
- Isolar os compostos sintetizados e caracterizar mediante CG/EM e RMN de ^1H ^{13}C .

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Obtenção do glicerol

O Glicerol é uma substância atóxica. No Brasil é utilizado como aditivo para alimentos assegurado pela Resolução da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) de nº 386, de 5 de agosto de 1999 (ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2006).

O termo glicerol é utilizado apenas para o composto 1,2,3-propanotriol e o termo glicerina aplica-se aos compostos purificados encontrados comercialmente, que contém quantidades de aproximadamente 95% de glicerol. Tal composto é encontrado naturalmente nos óleos graxos de origem animal ou vegetal, pode ser obtido pelo processo de saponificação ou transesterificação com etanol ou metanol (síntese de biodiesel) desses triacilgliceróis. (KNOTHE et al., 2006).

Além da saponificação e transesterificação de óleos graxos, o glicerol pode ser obtido a partir de outros três diferentes processos químicos: a partir da reação com o propeno e hidrólise de triacilgliceróis (APPLEBY, 2006).

Na reação de transesterificação de óleos vegetais o glicerol é facilmente separado por decantação, devido à sua insolubilidade em monoalquilésteres, porém este sai do processo com aproximadamente 30% de impurezas (FERRARI et al., 2005).

Durante a última década, a produção e o uso do biodiesel tem aumentado continuamente e está previsto aumentar ainda mais nos próximos anos, visto que foi aprovado pelo Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) no dia 23 de março de 2016 a Lei nº 13263/2016, que define sobre a adição obrigatória de biodiesel no diesel que já é comercializado; no ano de 2018, com 10% v/v de biodiesel no diesel. Entretanto, para garantir a eficiência do processo, alguns desafios devem ser superados, como encontrar soluções para utilização do glicerol, seu principal subproduto (BRANDNER 2009).

O método mais utilizado para purificação do glicerol é a destilação sob pressão reduzida devido às características físico-químicas do glicerol, como viscosidade (1400 cst, quando puro) e ponto de ebulição (290 °C), o processo demanda alto custo energético (BATISTA, 2008).

Estudos de utilização do glicerol vêm ganhando cada vez mais destaque entre os pesquisadores, visto ser uma forma de reaproveitar esse resíduo com grande disponibilidade podendo gerar compostos com maior valor agregado, como aditivos para combustíveis e plásticos (MOTA; PESTANA, 2011).

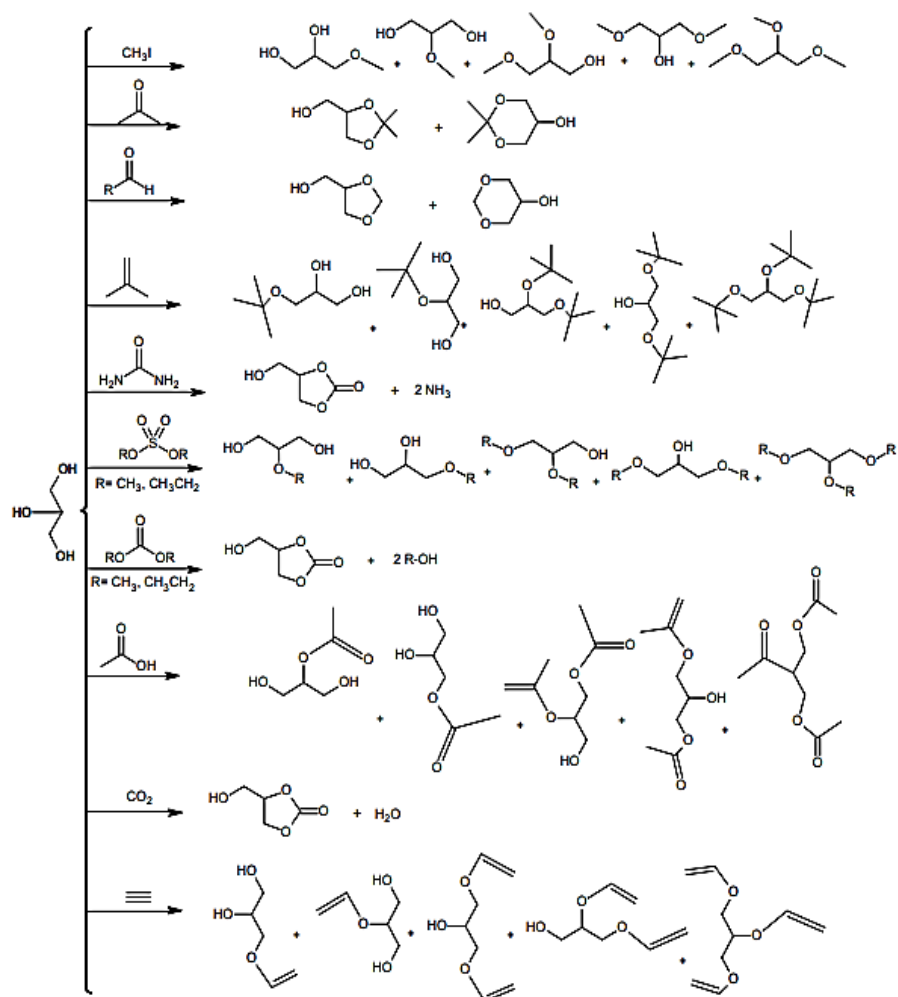
Segundo uma matéria disponível no sítio Biodieselbr, a produção de biodiesel no primeiro semestre de 2018 foi de aproximadamente 2,42 bilhões de litros, que corresponde a 242 milhões de litros de glicerina.

3.2 Ésteres, éteres e acetais derivados de glicerol

Diversos estudos vêm sendo realizados para valorizar a utilização do glicerol a fim de, além de diminuir o custo de produção de biodiesel, aproveitar um resíduo que está sendo gerado (DESSIMONI, 2015). Atualmente tem-se estudado a transformação do glicerol em aditivos oxigenados para o próprio biodiesel (BARBOSA, et al. 2018).

Na Figura 1 estão representadas as principais rotas de transformações químicas de transformação do glicerol.

Figura 1 – Esquema das principais rotas químicas de conversão do glicerol

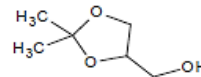


Fonte: CERON, 2010

Oprescu e colaboradores (2014) confirmaram experimentalmente que os acetais de glicerol e os ésteres de acetais de glicerol têm propriedades aditivas nas misturas com diesel atuando na diminuição da emissão de particulados e CO. Os ésteres de acetais de glicerol apresentaram melhores resultados.

O cetal derivado da reação de glicerina com acetona, o solketal (FIG. 2) foi testado em mistura com gasolina, aumentando em cerca de dois pontos o número de octanagem e diminuindo consideravelmente a formação de goma (BIODIESELBR, 2009). Esses compostos têm ainda outras aplicações como surfactantes (PIASECKI et al., 1997), flavorizantes (CLIMENT *et al.*, 2002), solventes para medicina (SARI et al. *apud* MOTA et. al., 2009).

Figura 2 – Estrutura do solketal

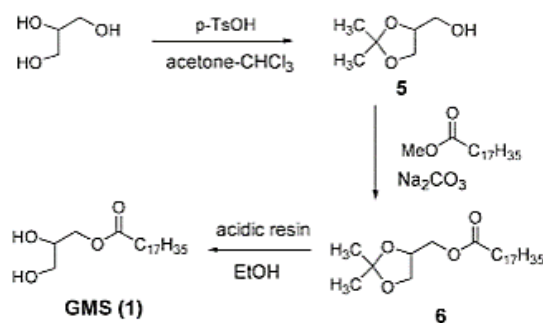


Fonte: BATISTA 2008, p. 23.

Batista (2008) realizou um estudo da síntese do solketal a partir da cetalização do glicerol com propanona, com a proposta de esterificação desse composto na síntese seletiva do monoéster de glicerol.

Monoestearato de glicerol foi sintetizado seletivamente por YU e colaboradores (2003) a partir da esterificação do solketal com ácido esteárico. A rota utilizada pelos autores está representada pela Figura 3.

Figura 3 – Processo de síntese do mono éster de glicerol de ácido esteárico



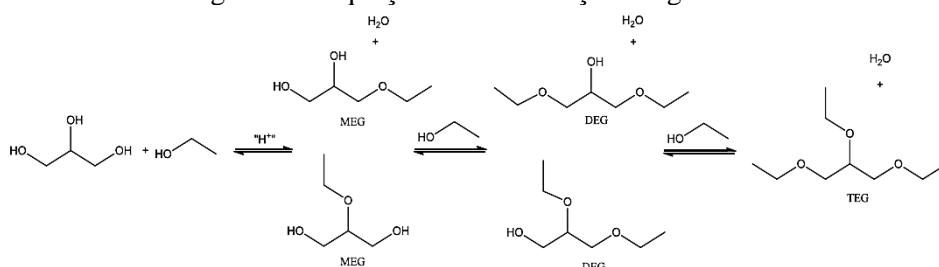
Fonte: YU et al. 2003, p. 1229.

Magdouli e colaboradores 2017 utilizaram o glicerol bruto como fonte de carbono para aumentar a produção de lipídeos e lipases em levedura. GONÇALVES et al.

2015 propuseram novos catalisadores verdes a partir da carbonização de resíduos industriais, entre eles o glicerol bruto.

Éteres de glicerol e etanol foram sintetizados e testados como aditivos por PINTO e colaboradores (2016), tais pesquisadores sintetizaram uma mistura contendo éteres mono-etil-glicerol (MEG), di-etil-glicerol (DEG) e tri-etil-glicerol (TEG) (FIG. 4) utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. A mistura de éteres obtida foi testada em proporções diferentes com biodiesel, a fim de comparar os efeitos no ponto de névoa e ponto de fluidez. Obtiveram resultados positivos.

Figura 4 – Equação de eterificação do glicerol

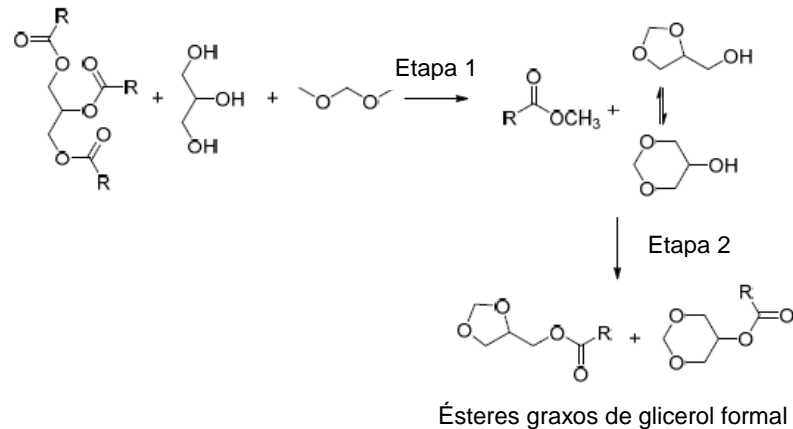


Fonte: PINTO et al. 2016, p. 78.

Cornejo e colaboradores (2017) citaram rotas sintéticas já estudadas para síntese de diversos aditivos oxigenados a partir do glicerol, tais como reações de acetalização/cetalização do glicerol com aldeídos e cetonas, reações do glicerol com ácidos acéticos e anidridos acéticos, reação de eterificação com isobutileno e reações de esterificação dos cetais de glicerol.

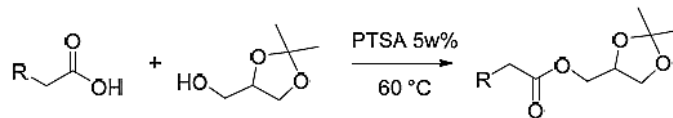
Perosa e colaboradores (2016) sintetizaram a partir do glicerol bruto, obtido da transesterificação de óleos residuais, ésteres de ácidos graxos de glicerol formal (FIG. 5) e ésteres de ácidos graxos de solketal (FIG. 6). Segundo o autor, esses compostos têm alto poder de lubricidade e alta cetanagem comparado ao biodiesel puro.

Figura 5 – Processo de síntese dos ésteres de ácidos graxos de glicerol-formal



Fonte: PEROSA et al. 2016, p. 2.

Figura 6 – Síntese dos ésteres de ácidos graxos de solksetila



Fonte: PEROSA et al. 2016, p. 3.

Os monoglicerídeos (monoacilgliceróis) são bastante utilizados como surfactantes nas indústrias farmacêuticas, alimentícia e de cosméticos devido as suas propriedades emulsionantes, estabilizantes, condicionantes e plastificantes. Características particulares de estruturas que apresentam uma cabeça polar (parte hidrofílica) e uma cadeia apolar (parte hidrofóbica). E esses compostos promovem a “mistura” entre moléculas hidrofílicas e lipofílicas (FERRETI *apud* SANTOS, 2016).

Dentre tantos estudos de conversão do glicerol, Molinero e colaboradores (2014) assumem que as reações de esterificação do glicerol representam uma das principais vias de transformação do glicerol devido ao valor dos produtos obtidos. Segundo os mesmos autores os ésteres de glicerol de baixo peso molecular como os acetatos podem ser utilizados para a fabricação de perfumes e aromas artificiais, além de adoçantes alimentares. Já os ésteres graxos de glicerol podem atuar como aditivos para combustíveis.

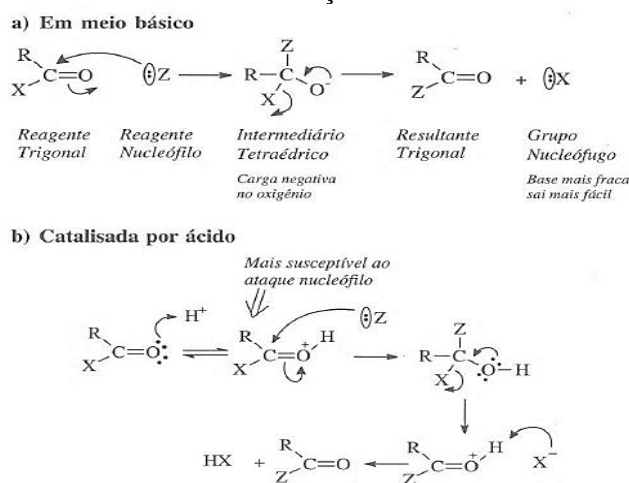
3.2.1 Esterificação

Os ésteres estão entre os compostos mais comuns de todos os compostos naturais, muitos ésteres são líquidos e de odor agradável, responsáveis pela fragrância de flores e frutos. Na indústria química os ésteres são utilizados para uma variedade de propósitos como solventes, plastificantes, que evitam que os polímeros se quebrem entre outras aplicações (Mc MURRY, 2016).

O método geral para a síntese de ésteres é a partir da reação de um álcool com ácido carboxílico catalisada por ácido que é frequentemente referida como esterificação de Fischer. Trata-se de uma reação de adição nucleofílica acílica que ocorre em ácidos carboxílicos e seus derivados (ésteres, amidas, anidridos e cloretos ácidos) (PELISSON, 2004).

A substituição nucleofílica acílica pode ocorrer tanto em meio ácido, como em meio básico (FIG. 7) e se processa em duas etapas, sempre com a formação de um composto tetraédrico.

Figura 7 – Mecanismos de substituição nucleofílica acílica



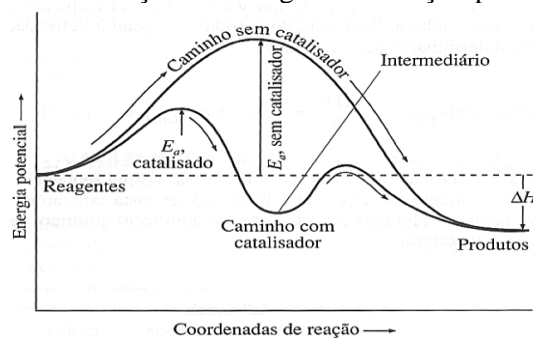
Fonte: PELISSON, 2004, p 34.

Os compostos sintetizados utilizando o glicerol como nucleófilo, na reação de esterificação, têm chamado a atenção de pesquisadores por serem ésteres de alto valor agregado. Tais compostos, como mono, di e triacetilglicerol, possuem uma potencialidade na aplicação como aditivos oxigenados para combustíveis (MALLESHAM, 2016).

3.3 Catálise

Mais de 85% dos processos industriais de transformação química são promovidos por catalisadores (DUPONT, 2002). Catalisador é uma substância que, sem ser consumida durante a reação aumenta sua velocidade. Atua tornando possível um novo mecanismo com energia de ativação menor. Pode ser observado na Figura 8 que o catalisador promove um caminho alternativo onde a energia de ativação é menor, fazendo com que o mecanismo catalisado predomine no decorrer da reação (RUSSEL, 1994).

Figura 8 – A diminuição da energia de ativação pelo catalisador



Fonte: RUSSEL, 1994

Os catalisadores podem ser químicos (homogêneo ou heterogêneo) ou biológicos (LIMA, 2017)

Os catalisadores enzimáticos ou biológico consistem na atuação das enzimas que são naturais e biodegradáveis. As mesmas são capazes de catalisar reações em condições moderadas de temperatura e pressão, o que torna sua aplicação vantajosa, devido aos incontestáveis ganhos ambientais (DIAS, 2012).

A catálise química em fase homogênea é o processo catalítico mais conhecido e comumente empregado para obtenção dos ésteres de interesse industrial (MOLINERO, et al., 2014). Segundo Clayden e colaboradores (2012), catalisadores homogêneos são aqueles que são solúveis na mistura reacional, pode ser básico ou ácido.

Apesar de a catálise homogênea ser bem aceita como principal método catalítico nos processos industriais, a extração do produto de interesse envolve etapa adicional de neutralização do catalisador e uso de grande quantidade de solventes. Esses fatores geram resíduos que contribuem para a poluição ambiental (AL-ARAFI e SALIMON, 2011; ZHAO et al., 2013, NGAOSUWAN et al., 2016) assim como aumento dos custos de produção (BASSAN et al., 2013). Devido a esses fatores a sua não recuperação se torna inviável para reutilização em novos processos reacionais (NAGVENKAR et al., 2015). Devido a todas

essas desvantagens, há algum tempo, a comunidade científica tem voltado seus estudos para o desenvolvimento de uma nova classe de misturas catalíticas, os catalisadores heterogêneos (KURIAKOSE e NAGARAJU, 2004).

Os catalisadores heterogêneos ácidos vêm sendo aplicados em uma série de processos em síntese orgânica devido a vantagens como (GUPTA E PAUL, 2014):

- Fácil separação dos produtos do meio reacional;
- Recuperação e reutilização em outros processos reacionais sem perda de atividade;
- Processo reacional limpo e obtenção de produtos com alta pureza;
- Menor ocorrência de reações concorrentes.

O uso de minerais como argilas aniônicas tem despertado cada vez mais interesse dos pesquisadores devido às suas potencialidades como catalisadores heterogêneos (SERWICKA, 2004). Os catalisadores heterogêneos podem ser produzidos a partir de espécies ativas impregnadas em suporte (PEREIRA, 2014).

Alguns compostos inorgânicos têm sido alvo de estudos para aplicação como suporte para catalisadores. Podem ser citados as zeólitas, os polímeros, a zircônia e a sílica gel que tem se mostrado o suporte mais eficaz (GUPTA e PAUL, 2014).

A sílica gel consiste em um sólido de superfície coberta por grupos silanóis reativos. Pode sofrer modificações através da reação dos silanóis com grupos orgânicos (organofuncionalização) ou inorgânicos (inorganofuncionalização) (LAZARIN E SERNAGLIA, 1998)

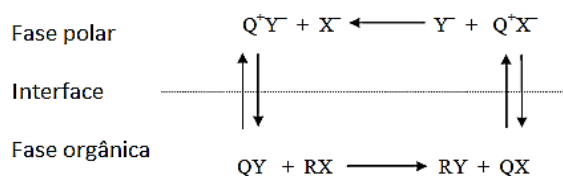
Tem sido amplamente investigado o uso de sílica gel modificada, principalmente para imobilização de ácidos inorgânicos, cuja aplicação em catálise é bem conhecida. A funcionalização com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico é interessante em processos industriais por apresentarem menor toxicidade, maior estabilidade e por ser reutilizável (MACEDO, 2013). As sílicas funcionalizadas com ácidos inorgânicos são preferidas na síntese de moléculas orgânicas, uma vez que se encontram inseridas no contexto de energia limpa e tecnologias verdes (ZOLFIGOL et. al., 2006).

Apesar da eficiência dos catalisadores homogêneos e heterogêneos, a reação ainda pode ser lenta dependendo da diferença de polaridade entre os reagentes. A fim de melhorar a transferência de massa durante o processo reacional para proporcionar contato entre os reagentes são utilizados os catalisadores de transferência de fase (CTF) (ZHANG

et al., 2009). Esses facilitam a transferência de íons entre as fases polar e não polar. A primeira proposta mecanística para o processo de transferência de fase foi formulada em 1971 para a CTF líquido-líquido (CTF-LL), com distribuição do catalisador entre as fases aquosa e orgânica (LUCCHESI e MARZORATI, 2000).

Segundo Fiamegos, Stalikas e Karayannis (2006), um haleto de amônio quaternário dissolvido na fase aquosa ($Q^+ X^-$) sofre uma troca de ânions com o ânion do reagente dissolvido na solução aquosa. O par iônico formado ($Q^+ Y^-$) pode atravessar a interface líquido-líquido devido à sua natureza lipofílica e difunde-se na interface com a fase orgânica, sendo este passo o β "transfase". Na fase orgânica, o ânion do par de íons sendo bastante nucleofílico promove uma reação de substituição nucleofílica com o reagente orgânico que forma o produto desejado (RY). O catalisador retorna subsequentemente à fase aquosa e o ciclo continua. Uma visão geral do mecanismo de transferência de fase está representada na Figura 9.

Figura 9 – Esquema da catálise de transferência de fase



Fonte: FIAMEGOS, STALIKAS e KARAYANNIS, 2006

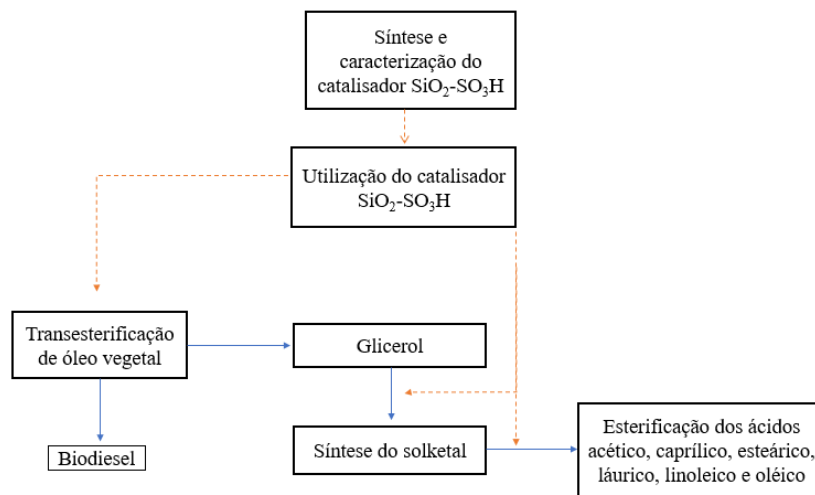
A utilização de catalisadores de transferência de fase possui vantagens como a não necessidade de utilização de solventes apróticos caros e de maior atividade, ou seja, diminui o tempo reacional. Tais catalisadores têm sido utilizados na síntese de compostos orgânicos, os CTF mais utilizados são os sais de amônio quaternário e éteres de coroa (ZHANG, 2009). Como exemplo, pode-se citar o Aliquat® 336, cloreto de metilamônio (Adogen® 464), cloreto de benziltriethylamônio (TEBA), haleto de tetra-n-butylamônio, entre outros.

O solvente utilizado na catálise de transferência de fase influencia no coeficiente de partição (relação entre as concentrações de uma substância em um solvente orgânico e em água) do par Q^+Y^- (2004, TAVARES). Os solventes apróticos para essas reações são os mais adequados, pois solvatam cátions deixando livre o íon Y^- para que ocorra a reação (DICK et. al., 2012).

4 DESENVOLVIMENTO

Inicialmente preparou-se e caracterizou-se a sílica sulfonada amorfa ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$) que foi empregada como catalisador nos processos sintéticos realizados nesse estudo. Obteve-se o glicerol a partir da transesterificação de óleo residual via catálise heterogênea utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$. O mesmo foi acetalizado na produção do solketal, que posteriormente tornou-se material de partida nas reações de esterificação de ácidos graxos para obtenção dos ésteres de solketal. O fluxograma geral do trabalho está representado na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma com as metodologias propostas para a síntese dos ésteres de solketal



4.1 Preparação e caracterização do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

A metodologia utilizada para síntese e caracterização dessa mistura catalítica foi realizada de acordo com Barbosa e colaboradores (2015).

Para o preparo do catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, 10 g de sílica foi misturada com 10 ml de H_2SO_4 10M, a mistura foi agitada à temperatura ambiente por 12 h. Em seguida, a mistura foi filtrada e seca a 200°C durante 4 horas. O catalisador obtido foi arrefecido e armazenado no dessecador. A força do ácido de 1,33 mmol de H^+ /grama de catalisador foi determinada por titulação potenciométrica.

O catalisador produzido a partir de Barbosa e colaboradores (2015) foi caracterizado por BET, DRX, EDS, IV, MEV, TGA. A área superficial e porosidade foram determinadas empregando a técnica BET (equipamento marca: Micrometric ASAP 2010).

A amostra para a micrografia de MEV foi preparada por deposição de sólidos sobre fita dupla face colada em um suporte de cobre e subsequente foi realizado o chapeamento com ouro por meio de uma descarga elétrica de um metalizador (modelo Bal-tec SCD 050) e as leituras foram realizadas em um aparelho Zeiss VEVO modelo 50. Os padrões de difração de DRX foram coletados em um difratômetro RIGAKU, operado a 30 kV e 20 mA, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 0.15405$ nm). Os EDSs foram realizados em um equipamento da IXRF Systems, modelo 500 Digital Processing. A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada usando um analisador Perkin Elmer 1700. Os espectros de infravermelho de sólidos foram registrados pelo método de pastilhas de KBr no alcance de 4000-400 cm^{-1} num espectrômetro Varian 640 funcionando no modo FT.

4.2 Obtenção do glicerol a partir da transesterificação do óleo residual

Inicialmente o óleo foi filtrado a fim de retirar os resíduos sólidos. Posteriormente o biodiesel foi sintetizado pela metodologia citada por Barbosa e colaboradores (2014).

Em um balão de fundo redondo de duas bocas foi adicionado óleo de cozinha residual, álcool etílico anidro e NaOH na proporção de 100 mL, 60 mL e 0,80 g, respectivamente. A mistura foi irradiada em micro-ondas doméstico, não modificado, por 10 minutos. Findo esse tempo a mesma foi lavada com 10 mL de hexano e transferida para um funil de separação, onde formaram-se duas fases, ésteres metílicos (fase superior) e glicerina (fase inferior).

Após a separação das fases o glicerol foi lavado com adições sucessivas de 15% em volume de hexano sob agitação moderada, após a lavagem, o mesmo foi armazenado para posterior uso como material de partida na preparação do solketal.

4.3 Síntese do solketal aplicando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

Ao balão de fundo redondo com duas bocas foram adicionados o glicerol e acetona em uma proporção molar de 1:20 respectivamente. A quantidade de catalisador utilizada foi de 20% m/m em relação ao glicerol. A mistura reacional foi mantida em agitação por 8 horas na temperatura de aproximadamente 120°C. A reação foi acompanhada por CCD, utilizando eluente com proporção 8:2 (hexano:acetato de etila) e

placas de sílica suportada em alumina. Após identificado todo o consumo de glicerol a reação foi finalizada diminuindo seu aquecimento. Manteve-se a agitação até atingir a temperatura ambiente. Ao final do arrefecimento a reação foi filtrada para remoção do catalisador heterogêneo, para posterior estudos de reutilização, e uma amostra da mistura reacional foi separada para a realização da análise CG/EM. Após a filtração, o solketal foi separado por destilação, posteriormente foi mantido sob refrigeração para ser utilizado na síntese dos ésteres de solketal. O rendimento da reação foi determinado através da massa de solketal sintetizada. Uma amostra do solketal destilado foi enviada para análise de RMN ^1H e ^{13}C .

4.4 Preparação dos ésteres de solketal

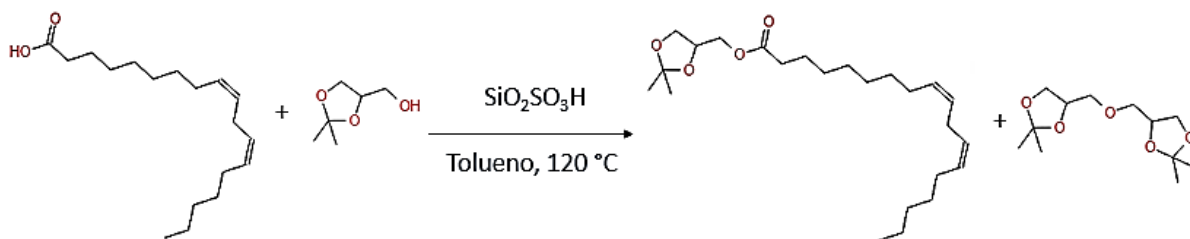
4.4.1 Síntese dos ésteres de solketal aplicando a mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ utilizando tolueno como solvente

Em um balão de duas bocas pesou-se o solketal e o ácido linoleico, na proporção de 2:1 respectivamente. A quantidade de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ foi proporcional a 10% da massa de ácido. O volume de tolueno adicionado foi de 20mL para cada mmol de ácido.

O sistema foi acoplado ao condensador de refluxo, permaneceu sob agitação constante e temperatura em torno de 120°C .

O esquema da reação está representado na Figura 11.

Figura 11 - Reação de esterificação do ácido linoleico com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$



A reação foi acompanhada por CCD utilizando como eluente a mistura de hexano e acetato de etila na proporção 9:1 respectivamente. Alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos de reação para observar o consumo dos reagentes de partida.

Após o término da reação o aquecimento foi desligado e a reação foi arrefecida até a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada, para separar o catalisador heterogêneo. Posteriormente a mistura reacional foi submetida ao processo de destilação para retirada do tolueno.

Esse procedimento foi repetido nas mesmas proporções e condições descritas acima para os ácidos: acético, octanóico, dodecanóico (láurico), oleico e esteárico (FIG 12 – 15).

Figura 12 – Reação de esterificação do ácido octanóico com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

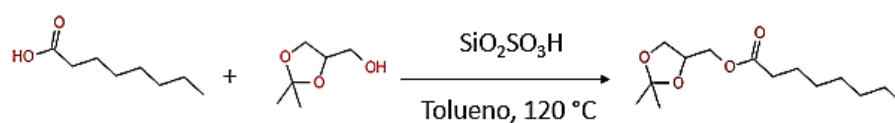


Figura 13 – Reação de esterificação do ácido acético com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

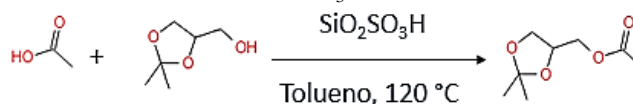


Figura 14 – Reação de esterificação do ácido láurico com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

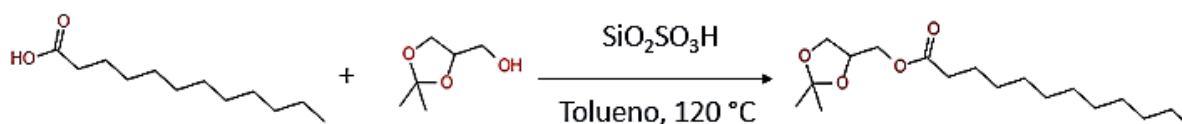
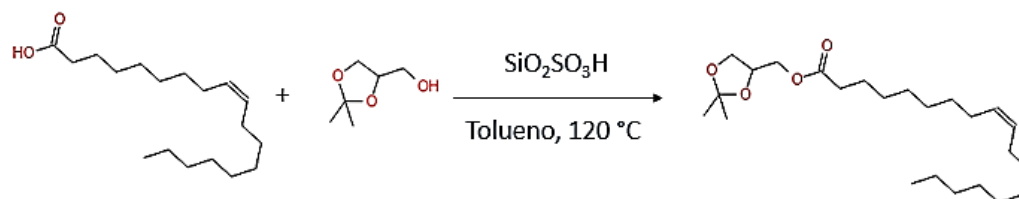


Figura 15 – Reação de esterificação do ácido oléico com solketal utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

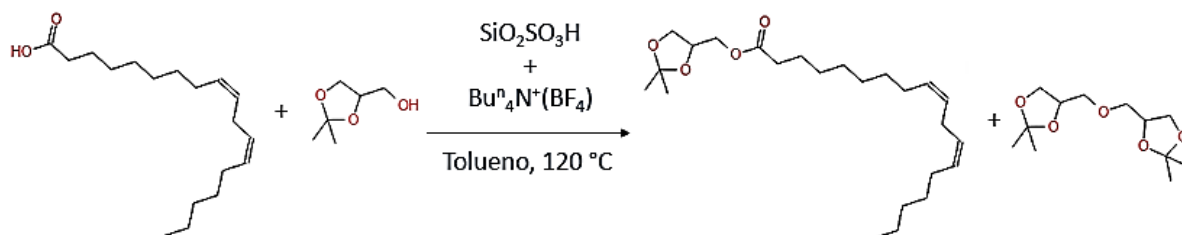


4.4.2 Síntese dos ésteres de solketal aplicando a mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n_4\text{N}^+(\text{BF}_4)$

Em um balão de duas bocas, pesou-se o ácido linoleico e o solketal. Foram realizados 5 ensaios com diferentes razões *ácido/solketal* ($1/2$, $1/1$, $2/1$, $3/1$, $4/1$). A quantidade utilizada dos catalisadores foi de 10% da massa do reagente de partida com menor proporção molar, por exemplo, para a proporção *ácido/solketal* de $1/2$, a quantidade utilizada de cada um dos catalisadores foi referente a 10% da massa de ácido, esse cálculo foi feito para cada uma das proporções utilizadas. A quantidade de tolueno usada foi de 20 mL para cada mmol de ácido. O sistema foi acoplado ao condensador de refluxo, permaneceu sob agitação constante e temperatura em torno de 120°C .

O esquema da reação está representado na Figura 16.

Figura 16 – Reação de esterificação do ácido linoleico com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n_4\text{N}^+(\text{BF}_4)$



A reação foi acompanhada por CCD utilizando como eluente a mistura de hexano e acetato de etila na proporção 9:1 respectivamente. As amostras foram coletadas a cada 30 minutos de reação para se observar o consumo dos reagentes de partida.

Após o término da reação o aquecimento foi desligado e a reação arrefecida até a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada, para separar o catalisador heterogêneo. Posteriormente a amostra foi submetida ao processo de destilação para retirada do tolueno.

Esse procedimento foi repetido nas mesmas proporções e condições descritas acima para os ácidos: acético, octanóico, dodecanóico (láurico), oleico e esteárico (FIG. X).

Figura 17 – Reação de esterificação do ácido octanóico com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n_4\text{N}^+(\text{BF}_4)$

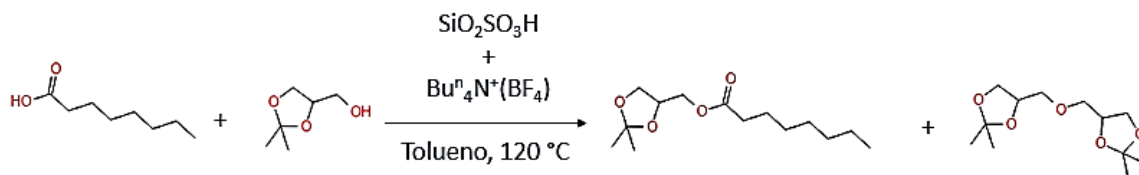


Figura 18 – Reação de esterificação do ácido acético com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n_4\text{N}^+(\text{BF}_4)$

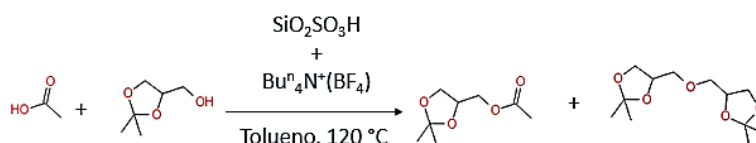


Figura 19 – Reação de esterificação do ácido oleico com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n_4\text{N}^+(\text{BF}_4)$

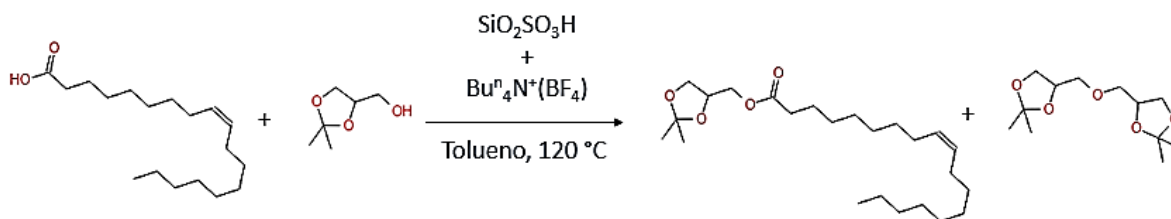
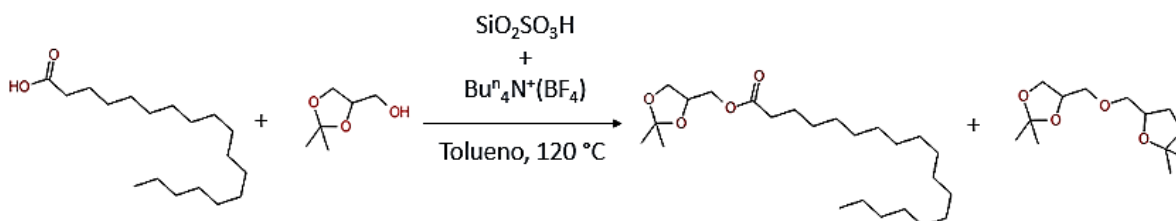


Figura 20 – Reação de esterificação do ácido esteárico com solketal utilizando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n_4\text{N}^+(\text{BF}_4)$



4.4.3 Purificação e caracterização dos ésteres de solketal

Os ésteres sintetizados foram purificados utilizando a técnica em cromatografia em coluna.

Para empacotar a coluna de vidro foi utilizado sílica gel 230-400 mesh em suspensão no eluente utilizado (mistura com proporção de 9:1 de hexano e acetato de etila,

respectivamente, com exceção da purificação do acetato de solketa que se utilizou o eluente com a proporção 8:2) o eluente utilizado foi testado inicialmente utilizando CCD em cada mistura a fim de verificar a eficácia do mesmo na separação dos produtos.

Primeiramente foi depositado algodão na extremidade inferior da coluna de vidro para impedir a passagem de partículas de sílica e adicionou-se uma pequena quantidade de solvente no interior da coluna e posteriormente a sílica, em suspensão, foi sendo adicionada lentamente com a torneira semiaberta. Ao longo da coluna, durante o depósito da sílica, foram dadas batidas, com auxílio de um bastão de borracha, com a finalidade de expulsar todo o ar presente no meio e obter uma compactação uniforme.

Após o empacotamento da sílica adicionou-se mais uma quantidade de eluente à coluna, e quando este estava mais próximo possível do nível da sílica foi introduzida a amostra a ser separada. O eluente foi sendo continuamente adicionado à coluna. As amostras foram coletadas seguidamente em pequenas quantidades utilizando tubos de ensaio devidamente enumerados. A técnica de cromatografia em camada delgada foi empregada para auxiliar na análise das amostras coletadas.

Ao final da separação juntou-se os tubos onde foram identificados os produtos puros, e foram posteriormente rota-evaporados para secar o solvente e posteriormente pesados para o cálculo do rendimento.

Os rendimentos das reações foram obtidos a partir da massa dos produtos purificados de cada reação pela equação dada abaixo:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{(m/MMp) * 100}{mmols^{\circ}}$$

Onde:

m = massa obtida na purificação	MMp = massa molar do produto	$mmols^{\circ}$ = mmols utilizados do reagente limitante.
-----------------------------------	--------------------------------	---

Após a obtenção dos produtos puros e secos os mesmos foram encaminhados para análise de ressonância magnética nuclear, que foi realizada no Departamento de Química da USP do campus de Ribeirão Preto e no Departamento de Química da UFVJM do Campus JK.

As caracterizações do catalisador foram efetuadas no Departamento de Química da USP em Ribeirão Preto e UNESP Campus São José dos Campos.

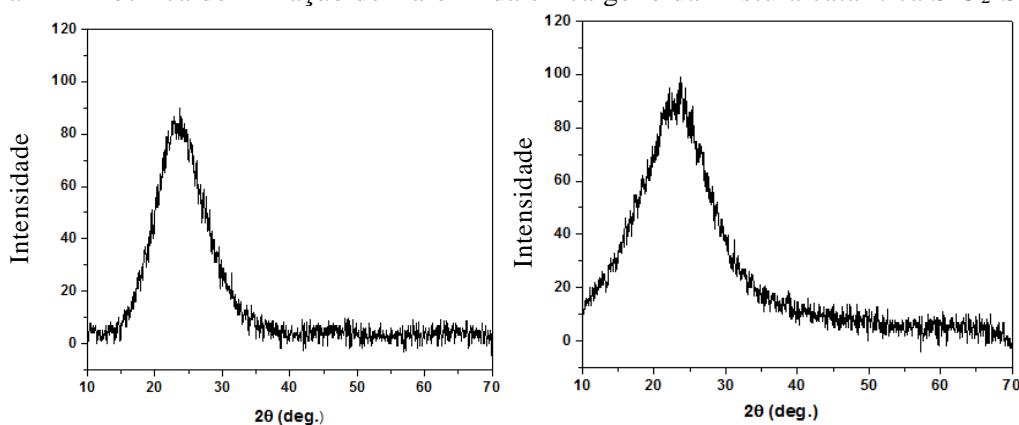
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 Síntese e caracterização do catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

A mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ sintetizada pela equipe LAPROBIO foi analisada comparando com o suporte utilizado, sílica previamente sintetizada a partir de areia de construção, a fim de comprovar a presença dos grupos sulfônicos suportados na mesma.

A natureza não cristalina de ambos, catalisador e sílica foram confirmadas pela análise de Difração de Raios-X (DRX) que apresentou picos largos centrados em $2\theta = 23^\circ$. Como pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 – Técnica de Difração de Raio-X da sílica gel e da mistura catalítica $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

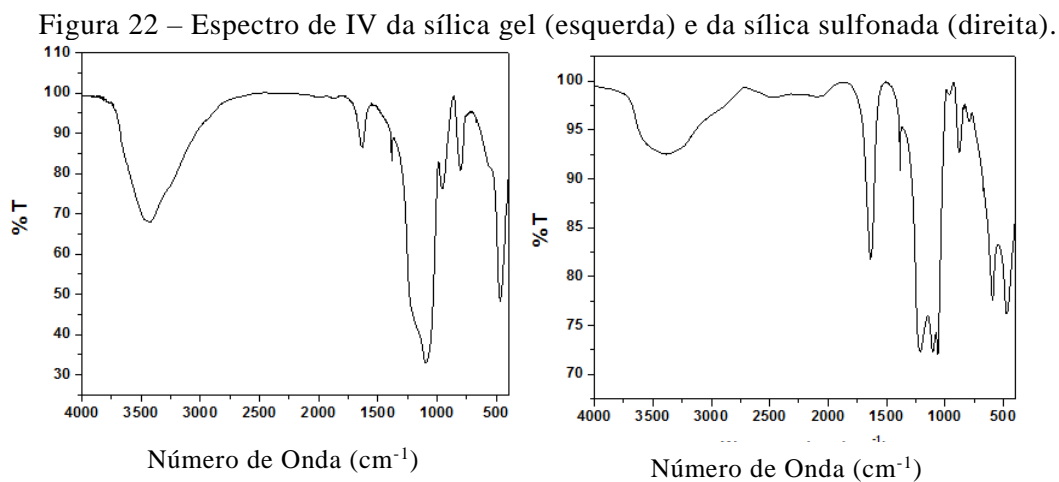


* sílica gel precipitada (à esquerda) e do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (à direita).

A partir da análise de infravermelho (FIG. 22), também foi confirmada a característica amorfa de ambos os sólidos, e ainda diferenças notáveis entre eles, o que pode ser devido à presença dos grupos sulfônicos.

Do espectro de IV da sílica gel (FIG. 22, esquerda), as bandas características em torno de 3400 e 1630 cm^{-1} estão associadas ao estiramento e ao modo de deformação angular da molécula de água remanescente adsorvida, as bandas em 3200 cm^{-1} e uma fraca absorção em 960 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações -OH dos grupos silanóis da sílica. As bandas em 1090 e 1190 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de estiramentos assimétricos das ligações Si-O-Si (grupos siloxanos). A absorção em 800 cm^{-1} é referente ao anel tetraédrico estruturado SiO_4 (Si-O-Si estiramentos simétricos), em 470 cm^{-1} flexões vibracionais Si-O-Si , e os harmônicos típicos das sílicas amorfas na região de $1800\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ completam o espectro da sílica gel.

Já no espectro de infravermelho da sílica sulfonada (FIG. 22, direita), as bandas de absorção da água pelos grupos silanóis da sílica em 3400 cm^{-1} tornam-se mais amplas, com características de ligações de hidrogênio intramoleculares adicionais em 2900 a 2100 cm^{-1} , percebe-se também um aumento no pico de flexão angular da H_2O em 1637 cm^{-1} . Essas mudanças refletem a interação das moléculas de água remanescentes através das ligações de hidrogênio com os grupos Si-OH e $-\text{O-SO}_3\text{H}$ da sílica sulfonada. O desdobramento em $1210\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ no espectro do catalisador, indicam uma profunda alteração da estrutura da superfície total do arranjo original Si-O-Si , o que reflete também no maior enfraquecimento da banda Si-OH em 960 cm^{-1} . A contribuição dos grupos $-\text{O-SO}_3\text{H}$ para as absorções dos espectros de IV do catalisador são ambíguas, devido à grande proximidade dos pesos atômicos do silício e do enxofre tetra oxigenado. No entanto, é possível que o aumento da vibração transversal-longitudinal óptica (LO) de Si-O-Si em 1210 cm^{-1} e da deformação transversal óptica (TO) das ligações Si-O-Si em 592 cm^{-1} possam ser devido à presença dos grupos $-\text{O-SO}_3\text{H}$ do catalisador (PUTZ & PUTZ, 2012; ALMEIDA et. al., 1990).



Das imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV), pôde-se observar também diferença entre os materiais (FIG. 23 e 24). A distribuição uniforme das partículas de sílica, responsáveis pela grande área superficial, tende a formar agregados mediante sulfonação, na sílica sulfonada os agregados são bem separados por macroporos.

Figura 23 – Imagens de Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da sílica gel amorfa.

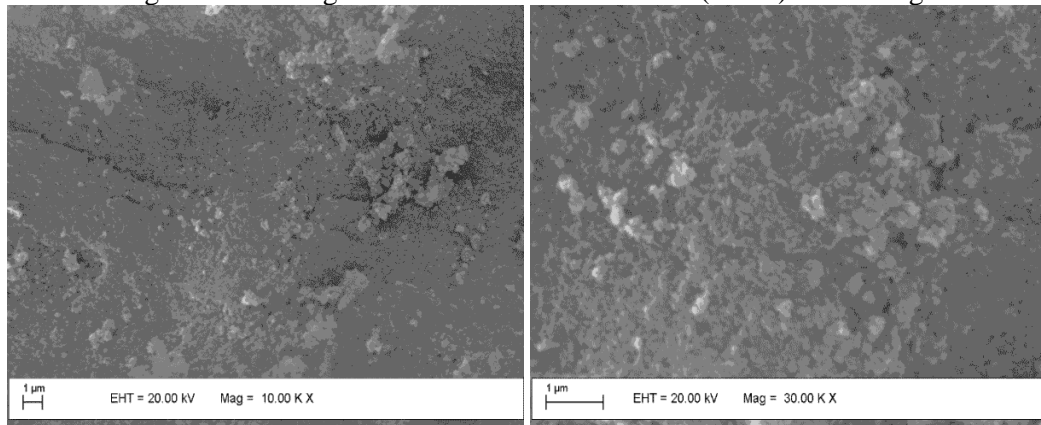
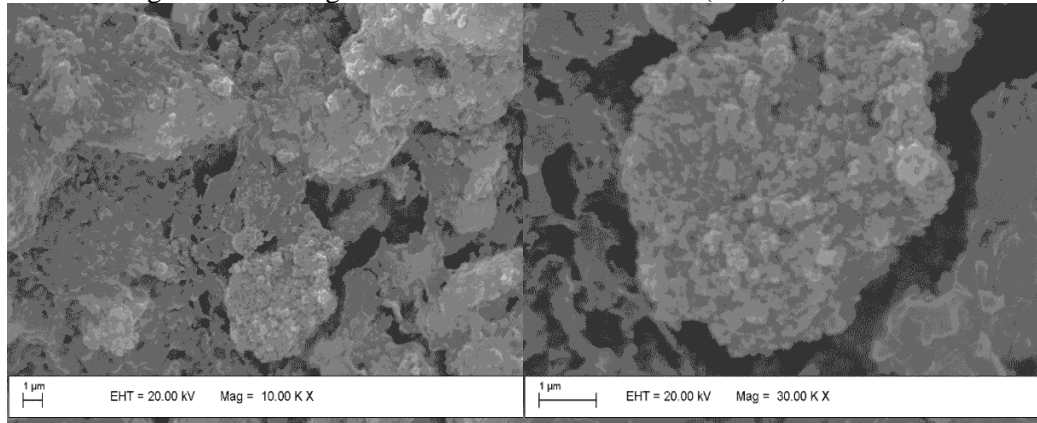


Figura 24 – Imagens de Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da sílica sulfonada.

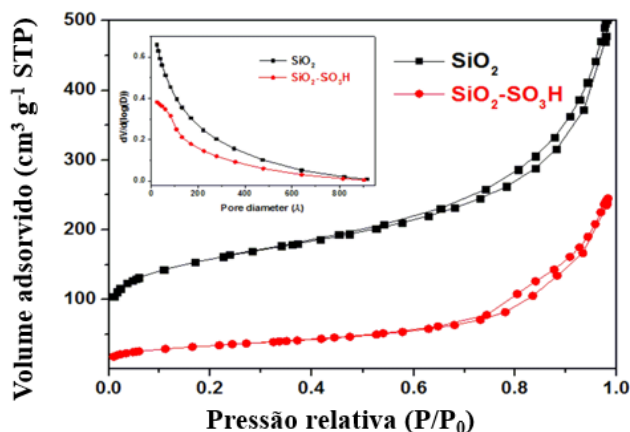


A área superficial e o volume dos poros foram determinados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 25), que apresentaram um comportamento típico de isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos, com histereses do tipo H1, conforme classificação da IUPAC, relacionadas aos materiais com poros de seção transversal constante (SING et. al.,1985).

Após a modificação da superfície da sílica com a imobilização dos grupos $-SO_3H$, houve uma diminuição na área superficial específica (S_{BET}) de 507 para $115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e uma diminuição do volume dos poros 0,78 para $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Logo, foi observada uma redução de 77% da área superficial e uma redução de 51% no volume dos poros após a modificação da superfície da sílica pelos grupos $-SO_3H$. A distribuição do diâmetro dos poros mostrou uma variedade de tamanhos, entre 10 até 200 nm. Através do perfil isotérmico na região de baixa pressão do SiO_2-SO_3H , nota-se grande modificação dos micro e mesoporos pelos grupos sulfônicos, em comparação com o perfil de SiO_2 , de acordo com as curvas de distribuição dos poros por Barret-Joyner-Halenda (BJH). Além

disso, o material $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ apresentou constante de Brunauer-Emmett-Teller (C_{BET}), 240, mais elevada em relação à encontrada, geralmente, para sílicas amorfas (80-150), o que indica uma polaridade elevada da superfície do catalisador (SING et al., 1985), devido à substituição parcial dos grupos silanóis por sulfônicos.

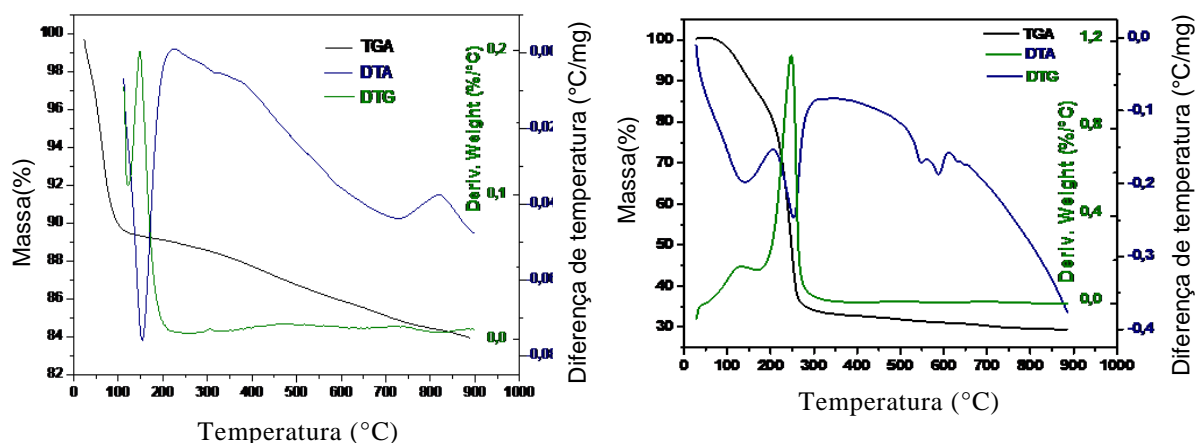
Figura 25 – Isotermas de adsorção/dessorção N_2 da sílica gel e da sílica sulfonada.



*Sílica gel (preto) e o catalisador (vermelho) com gráfico de distribuição do diâmetro dos poros.

O comportamento térmico da sílica gel e do catalisador foi determinado pela técnica de análise termogravimétrica (TGA). De acordo com as curvas obtidas, a decomposição da sílica gel (Figura 26) em atmosfera de ar sintético ocorre em uma única etapa. Esse evento térmico foi observado desde a temperatura ambiente até $149,71\text{ }^\circ\text{C}$ e está relacionado à eliminação endotérmica de moléculas de água e à formação da sílica gel anidra. Já a decomposição do catalisador ocorre em duas etapas. O primeiro passo, corresponde ao intervalo da temperatura ambiente até $169,39\text{ }^\circ\text{C}$, que também está relacionado à eliminação endotérmica de moléculas de água e à formação de catalisador anidro; o segundo passo compreende o intervalo até $240\text{ }^\circ\text{C}$, devido à perda endotérmica do trióxido de enxofre.

Figura 26 – Curvas de TGA/DTG/DTA.



5.3 Transesterificação do óleo residual utilizando a mistura catalítica SiO₂-SO₃H

Estudos do emprego do catalisador SiO₂-SO₃H em reações de esterificação, transesterificação, cetalização e eterificação têm sido desenvolvidos por Barbosa et. al. (2014, 2015, 2018). Desta forma, neste trabalho, o catalisador SiO₂-SO₃H (área de superfície de 115 m²g⁻¹, índice de H⁺ de 1,32 mmol de H⁺/g), foi empregado na síntese de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) e de glicerol a partir da esterificação e da transesterificação simultânea dos ácidos graxos livres (AGL) e dos triglicerídeos contidos no OGR.

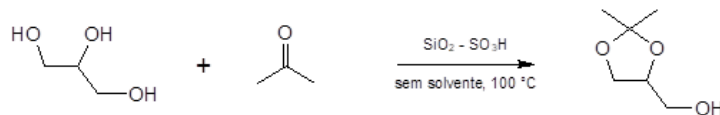
O uso do catalisador de SiO₂-SO₃H apresentou a vantagem de na presença de AGL não conduzir à formação de sabões ou emulsões. A metodologia utilizada resulta na obtenção de um biodiesel de excelente qualidade e conversão dos triacilgliceróis superior a 98% segundo Barbosa e colaboradores (2014).

5.4 Síntese do solketal utilizando a mistura catalítica SiO₂-SO₃H

Ao manter a mistura com proporções molares de 20:1 de acetona e glicerol sob refluxo na temperatura em torno de 100°C foi observada a formação do 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol, conhecido como solketal, após 8 horas de reação, sem vestígios do seu isômero com anel de 6 membros (2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol). O rendimento desse procedimento foi de 99%, sendo os outros 1% de glicerol não reativo.

A equação química desse procedimento de síntese do solketal está representada na Equação 5.

Figura 27 - Reação de cetalização do glicerol



Após extração, uma amostra da reação foi levada para análise de CG/EM que gerou o cromatograma representado na Figura 13 que apresentou um tempo de retenção do solketal de 6,99 min. O espectro de massa gerado está representado na Figura 14.

Figura 28 - Cromatograma da amostra de solketal

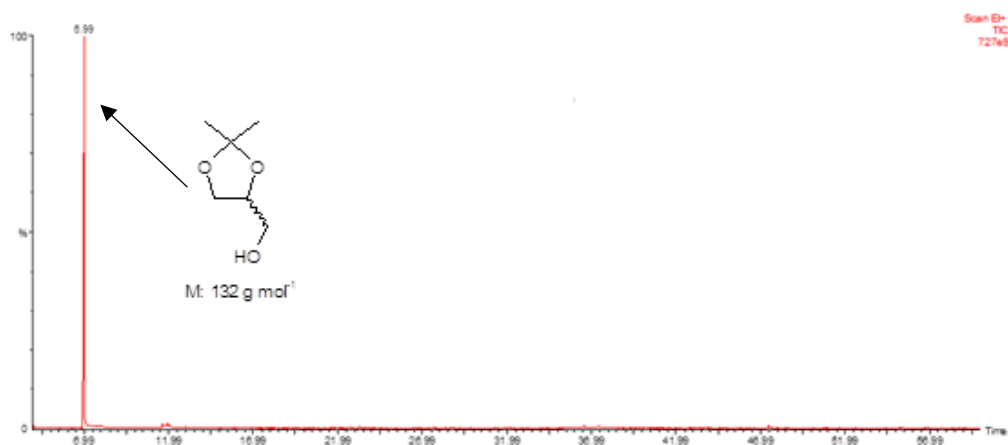
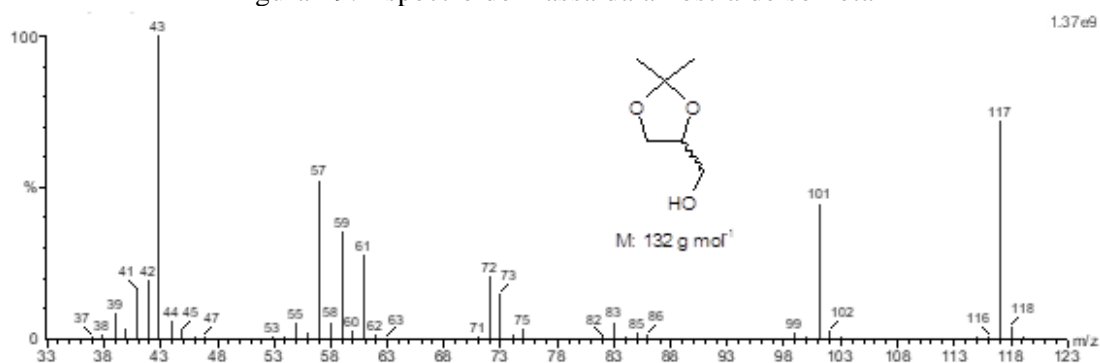


Figura 29: Espectro de massa da amostra de solketal



O solketal apresentou conforme o espectro de massas (FIG. 14) por ionização por impacto eletrônico (I.E.), a identificação do pico [M-15] em m/z 117, além dos picos íons fragmentários [M-CH₂OH] em m/z 101 e em m/z 43 (pico base) atribuído à formação do íon acetil CH₃CO⁺ como descrito por McCloskey e colaboradores (1965).

Precedido da destilação, o solketal foi analisado por RMN ^1H e ^{13}C (FIG. 15 e 16).

Como observado no espectro de RMN ^1H (FIG. 15), seguido da Tabela 1 que apresenta as atribuições dos hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos, os dois singletos registrados em δ 1,37 e δ 1,43 correspondem aos seis hidrogênios metilícos (H-e e H-f). Os hidrogênios diastereotópicos H-c, H-d, H-b e H-a foram registrados como multipletos. O multipletto em δ 4,22 foi atribuído ao átomo de hidrogênio H-b, mais desblindado que os hidrogênios H-c, H-d e H-a. Por sua vez, os dois hidrogênios H-a são mais blindados que os hidrogênios (H-c e H-d) e seus deslocamentos foram atribuídos em δ 3,65. Os sinais referentes aos hidrogênios H-d e H-c foram atribuídos como dois multipletos, o primeiro na região entre δ 4,06 e δ 4,02 e segundo entre δ 3,79 e δ 3,74.

Figura 30 - Espectro de RMN de ^1H do solketal

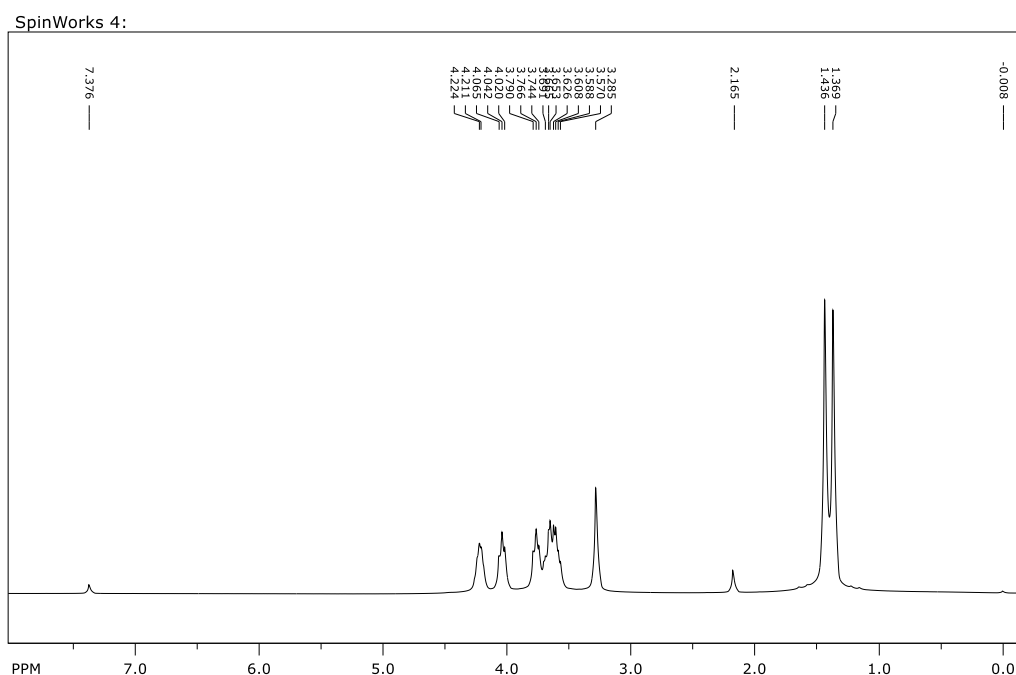
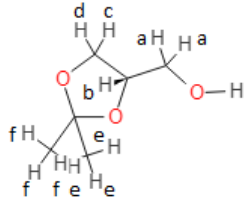


Tabela 1- Deslocamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^1H do solketal.

	Atribuição	Deslocamento químico
	a	3,65
	b	4,22
	c	4,06-4,02
	d	3,79-3,74
	e	1,37
	f	1,43

O espectro de RMN ^{13}C (FIG.16), seguido da Tabela 2, que apresenta as atribuições dos carbonos e seus respectivos deslocamentos químicos, mostram seis sinais,

identificados como sendo: dois carbonos metilênicos, um carbono metínico, dois carbonos metílicos e um carbono não hydrogenado. O sinal em δ 109,3 foi atribuído ao carbono não hydrogenado C-4. O sinal em δ 76,2 foi atribuído ao átomo de carbono metínico C-2. Os demais sinais, referentes aos carbonos metilênicos, foram assim atribuídos: δ 65,8 (C-1), δ 62,9 (C-3) e os dois carbonos metílicos (C-5 e C-6) δ 26,6 a δ 25,1; o tripleto em δ 77,1 pertence ao solvente CDCl_3 .

Figura 31 - Espectros de RMN de ^{13}C do solketal

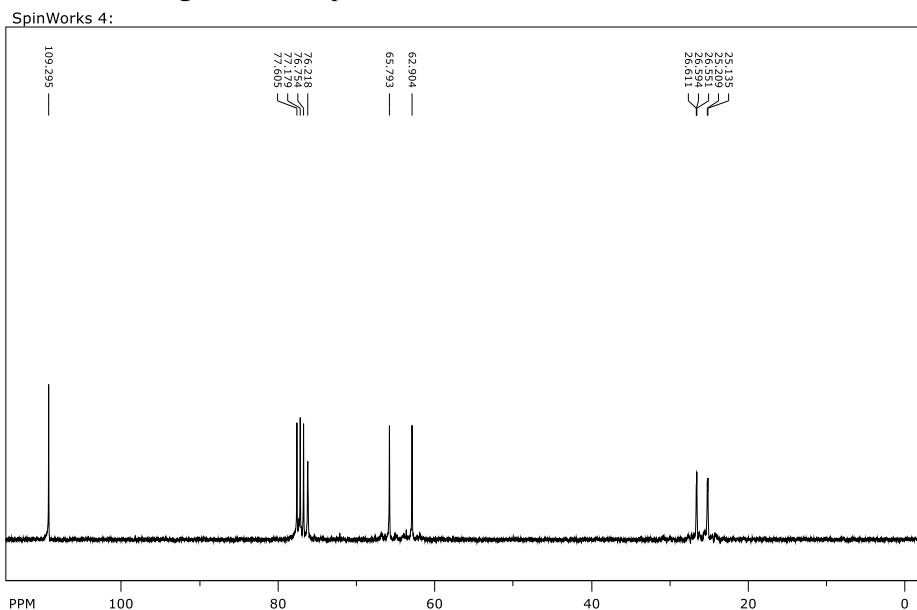


Tabela 2 - Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^{13}C do solketal

	Atribuição	Deslocamento químico
	1	65,8
	2	76,2
	3	62,9
	4	109,3
	5	26,6
	6	25,1

5.5 Síntese dos ésteres de solketila utilizando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

A primeira tentativa de síntese dos ésteres graxos de solketal foi realizada por SANTOS e colaboradores (2016), que estudaram a utilização do $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ em reações de esterificações livres de solventes. As reações apresentaram bons resultados com ácidos carboxílicos de até 12 carbonos; para compostos com cadeias carbônicas maiores a reação não ocorria.

A explicação da autora para tal fato reside na provável dificuldade de escoamento das grandes cadeias carbônicas dentro dos poros do catalisador. Entretanto, no mesmo trabalho, foi realizada a síntese utilizando tolueno como solvente e irradiação por micro-ondas obtendo o produto de interesse, porém com baixos rendimentos. Outros solventes foram testados (acetonitrila, heptano, clorofórmio), mas não foram efetivos.

O presente estudo busca a continuidade da investigação dessas reações. Foram realizados ensaios com diferentes ácidos carboxílicos com a finalidade de avaliar o efeito do uso do tolueno no rendimento e no tempo de reação, observando o tamanho da cadeia do ácido empregado.

A utilização de tolueno como solvente proporcionou a síntese dos ésteres pretendidos, provavelmente a inclusão do tolueno pode ter interferido positivamente na interação dos reagentes com a superfície polar do catalisador. Os resultados avaliados por CCD foram satisfatórios, pois indicaram a presença dos ésteres, foi detectada também a presença do éter di-solketal, como subproduto, em baixas proporções. O tempo de esterificação de cada ácido está listado na Tabela 3. As reações ocorreram sob temperatura aproximada de 120 °C acoplada ao sistema de refluxo.

Tabela 3 – Tempo reacional e rendimento das esterificações via catálise heterogênea

Produto	Tempo de reação (h)	Massa molar do produto (g/mol)	Rendimento (%)
Acetato de solketila	2	174	95
Octanoato de solketila	4,5	258	85
Dodecanoato de solketila	4,5	314	80
Linoleato de solketila	72	394	20
Estearato de solketila	72	398	19
Oleato de solketila	72	396	21

Apesar da presença do éster de solketila observada por CCD em todas as reações, é notável a diferença no tempo reacional de esterificação dos ácidos acético, octanóico e láurico em relação aos ácidos graxos de 18 carbonos. O fato confirma que o tamanho e polaridade das moléculas interfere na interação dos reagentes com o catalisador. A presença do tolueno aumenta esse contato, solvatando as moléculas do ácido graxo e escoando-as sobre a superfície do catalisador, promovendo assim a reação. Apesar da utilização do tolueno, os rendimentos ainda estão baixos quando se utiliza ácidos com cadeias carbônicas maiores. O tempo reacional com os ácidos acético e

octanóico foram diminuídos de 5 e 7 horas (SANTOS, 2016) para 1 e 4,5 horas, respectivamente.

5.6 Síntese do oleato de solketal utilizando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$

Pensando na diferença de polaridade entre o catalisador e o ácido graxo, encontrou-se uma maneira de aumentar essa interação utilizando tolueno como solvente, entretanto, o tempo reacional para a esterificação de ácidos graxos ainda era inviável, fazendo-se necessária a busca de novas tentativas para otimizar esse tempo de conversão.

A partir de processos anteriores utilizando catalisador de transferência de fase em catálise homogênea foi verificada a eficiência de tal método na diminuição do tempo reacional entre reagentes de diferentes polaridades. Nesse contexto foram realizados ensaios utilizando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e o sal de amônia quaternária $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, como um co-catalisador, a fim de definir condições ótimas para a síntese de ésteres graxos de solketal. A quantidade de cada catalisador utilizada foi de 10% em relação ao reagente de partida de menor proporção molar.

Inicialmente utilizou-se o dobro de solketal em relação à proporção molar de ácido. Ao utilizar um excesso de solketal foi observada a formação do subproduto éter de di-solketila em maior proporção. Esse resultado levou à utilização de novas proporções diminuindo-se a quantidade de solketal em relação ao ácido graxo. O resultado foi satisfatório para formação do éster à medida em que a proporção de ácido aumentava em relação à proporção de solketal.

A Tabela 4 apresenta as proporções utilizadas nos ensaios realizados e os respectivos rendimentos. A Figura 31 representa o esquema da reação de esterificação do ácido linoleico com solketal utilizando os catalisadores $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$.

Tabela 4 - Rendimento do linoleato de solketal em relação à razão *ácido oleico*/*solketal*

Razão molar <i>Ácido oleico</i>/<i>solketal</i>	1/2	1/1	2/1	3/1	4/1
Rendimento oleato de solketal (%)	5	17	63	72	100
Rendimento Éter de dissolketal (%)	95	83	37	28	0

Na Figura 32 estão ilustradas as análises em placas de cromatografia em camada delgada ao final de cada uma das reações. Foi calculada a média dos valores do fator de retenção para o linoleato de solketal, o valor encontrado foi 0,633.

Figura 32 – Esquema de reação da esterificação do ácido linoleico com solketal utilizando os catalisadores $\text{SiO}_2\text{SO}_3\text{H}$ e $\text{Bu}^n_4\text{N}^+(\text{BF}_4)$

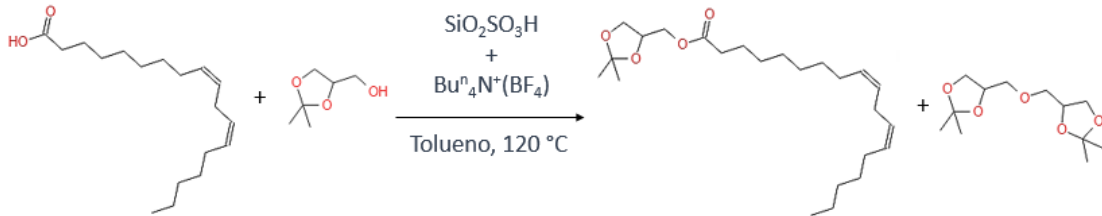
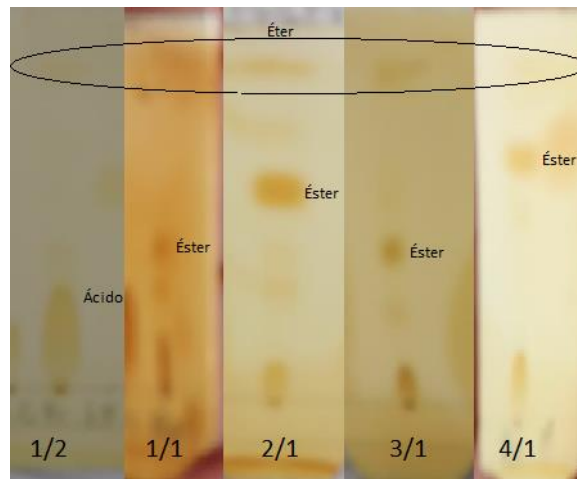


Figura 33 - Análise em cromatografia delgada das reações em cada uma das proporções utilizadas.



Em razão dos resultados obtidos com o ácido linoleico, foram expandidos os procedimentos para os ácidos acético, octanóico, láurico, oleico e esteárico na proporção de 4/1 (ácido/solketal). Os rendimentos obtidos após purificação e tempos reacionais de todas as reações realizadas estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Tempo reacional e rendimento das esterificações via catálise heterogênea aplicando $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$.

Produto	Tempo de reação (h)	Rendimento (%)
Acetato de solketila	0,5	99
Octanoato de solketila	2	92
Dodecanoato de solketila	2	93
Linoleato de solketila	3	92
Estearato de solketila	3	93
Oleato de solketila	3	97

Pôde-se verificar, dessa forma, a eficiência de catalisadores de transferência de fase em reações via catálise heterogênea. Como pode ser comprovado através das análises apresentadas na seção seguinte.

5.7 Caracterização dos ésteres de solketila sintetizados

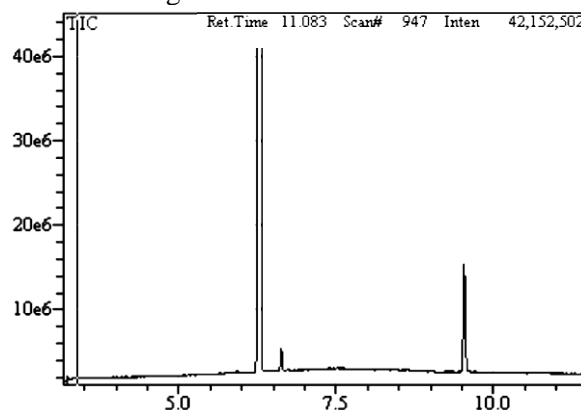
Finalizadas as reações os produtos foram isolados por cromatografia em coluna e posteriormente levados para análise de ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM). Os cromatogramas obtidos estão descritos nos subitens que seguem.

5.7.1 Acetato de solketila

Após purificado, o acetato de solketila foi enviado para análises de CG/EM e RMN.

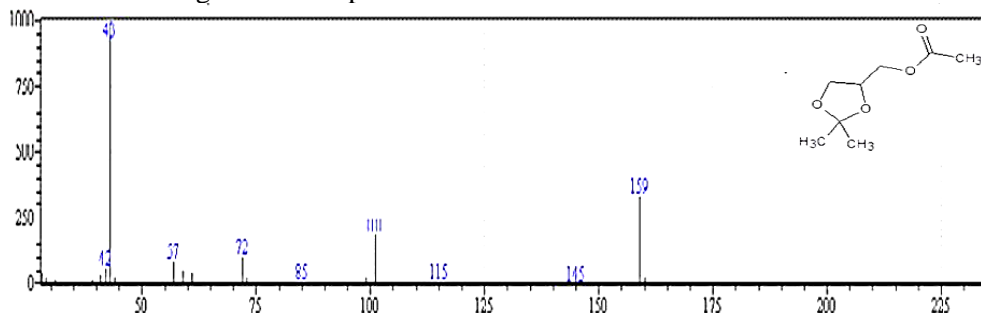
O cromatograma obtido pelo CG do acetato 2,2 –dimetil-1,3- dioxolan-4-il metil (“acetato de solketila”) produzido com rendimento de 95%, está apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Cromatograma da amostra do acetato de solketila.



O acetato de solketila apresentou um tempo de retenção de 6,2 min, conforme seu espectro de massa (FIG. 35) com as fragmentações adquiridas por ionização por impacto eletrônico (I. E).

Figura 35 - Espectro de massa do acetato de solketila



Ainda que não tenha sido possível identificar o pico íon molecular, identificou-se, entretanto, o pico [M-15] em m/z 159 e m/z 101 [M-CH₂OH] fragmentação típica do anel dioxolano (Tabela 6). Outro fragmento característico encontrado é pico base m/z 43 (íon acílio). DE JONGH & BIEMANN (1964), McCLOSKEY & McCLELLAND (1965) e EKEBERG & MORGEENLIE (2004) corroboram com essa hipótese que a existência desse fragmento parece ter origem do anel dioxolano. Outra hipótese para formação desse fragmento é a quebra em alfa ao grupo carbonila do éster.

Tabela 6 - Principais fragmentos encontrados para o acetato de solketila.

<i>m/z</i>	Fragmentos
43	<chem>H3C-C#O+</chem>
101	<chem>C=C1OC(C)O1+</chem>
159	<chem>CC(=O)OCC1OC(C)O1+</chem>

5.7.2 Octanoato de solketila

Os dados obtidos do CG/EM permitiram confirmar a formação do éster octanoato de solketila com um rendimento de 85% (FIG. 35 e 36). O cromatograma (FIG. 20) apresentou sinal com tempo de retenção de 36,02 min, atribuído ao octanoato de solketila.

Figura 36 - Cromatograma da amostra de octanoato de solketila

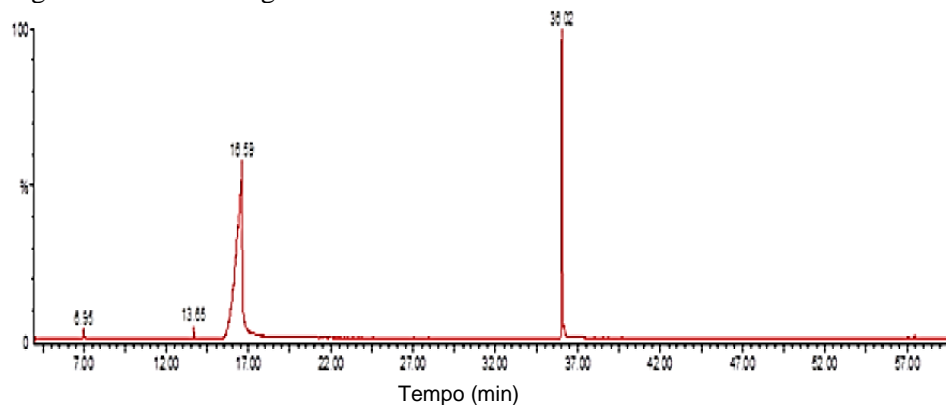
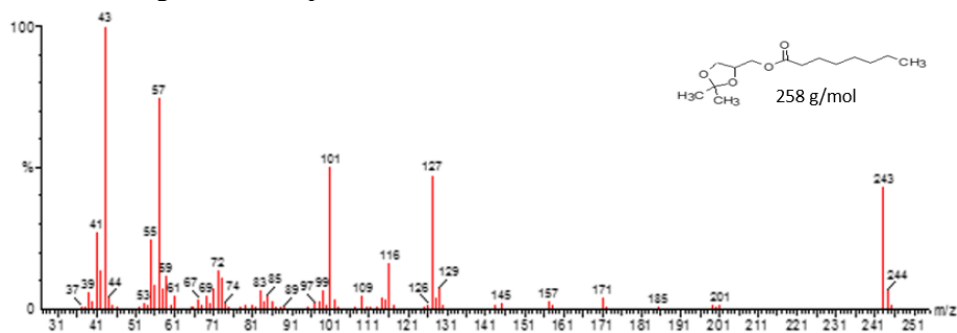
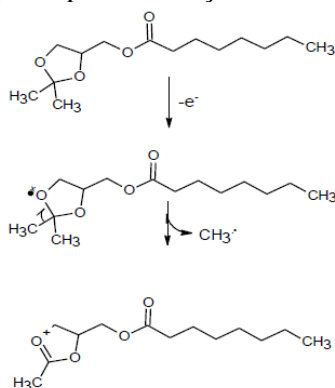


Figura 37 - Espectro de massa do octanoato de solketila



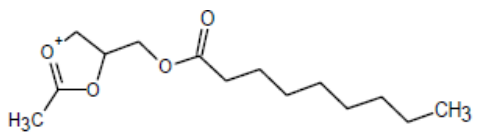
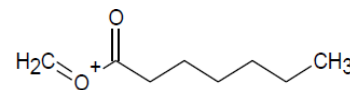
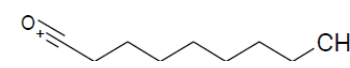
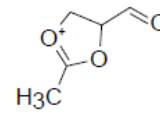
O espectro de massas (FIG. 36) forneceu o íon fragmento em m/z 243 [M-15] (massa molar 258 g/mol). Íon formado pela estabilidade do carbocátion incipiente (FIG. 37).

Figura 38 - Proposta para formação do carbocátion m/z 243



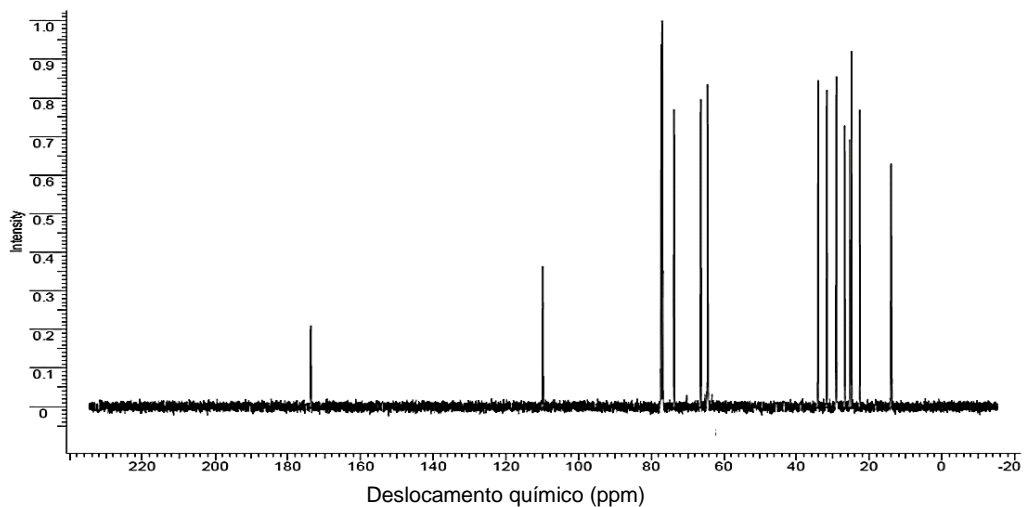
As quebras na região alfa ao grupo carbonila do éster forneceram os outros picos importantes apresentados no espectro em m/z 157, 101, 116 e 127 (Tabela 7). A presença do íon m/z 57 é obtida a partir da fragmentação do anel dioxolana, como também do íon acetil m/z 43 conforme De Jongh e colaboradores (1964).

Tabela 7 – Principais fragmentos encontrados para o octanoato de solketila.

m/z	Fragmentos
243	
157	
127	
116	

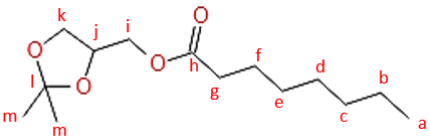
O espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3), para a amostra de octanoato de solketila está apresentado na Figura 39.

Figura 39 - Espectro de RMN de ^{13}C do octanoato de solketila obtido em solução de CDCl_3



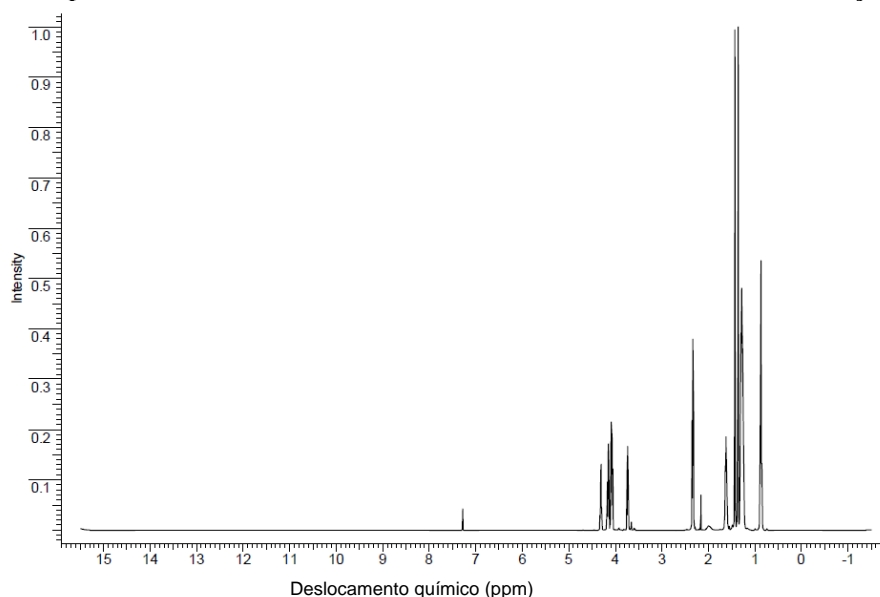
O carbono metílico da cadeia carbônica encontra-se na região δ 13,71, já os carbonos metilênicos (b-e) encontram-se na região de δ 22,25 e δ 28,57. O carbono da carbonila apresenta um sinal em δ 173,36. Já os sinais em δ 33,79 e δ 31,31 são referentes aos carbonos metilênicos α e β ao carbono carbonílico. Os carbonos metilênicos (k) do anel dioxolano apresentam sinal em δ 65,3, o carbono metínico em δ 77,38, os carbonos metílicos em δ 28,73. O carbono quaternário foi atribuído ao sinal em δ 109,5. Já o carbono metilênico, alfa ao anel dioxolano (i), encontra-se na região de δ 69,93, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^{13}C do octanoato de solketal.

	Atribuição	Deslocamento químico
	a	13,71
	b	22,25
	c	24,5
	d	28,57
	e	26,33
	f	31,31
	g	33,79
	h	173,36
	i	69,93
	j	77,38
	k	65,3
	l	109,5
	m	28,73

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do produto da reação do ácido octanóico com solketal (CDCl_3) encontra-se na Figura 40.

Figura 40 - Espectro de RMN de ^1H do octanoato de solketila obtido em solução de CDCl_3



Os átomos de hidrogênios metilênicos (b) da cadeia encontra-se na região de δ 1,29, conforme apresentado na Tabela 9. Já os hidrogênios metílicos estão em δ 0,88. Os sinais em δ 2,35 e δ 1,63 foram atribuídos aos metilênicos α e β ao carbono carbonílico. Os hidrogênios metilênicos e metínico do anel dioxolano encontram-se na região entre δ 1,37 e δ 1,44, respectivamente. Os hidrogênios diastereotópicos (e) foram registrados como multipletos sendo o hidrogênio metínico o mais desblindado (δ 4,36-3,44).

Tabela 9 - Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^1H do octanoato de solketila.

	Atribuição	Deslocamento químico
	a	0,88
	b	1,29
	c	1,63
	d	2,35
	e	4,36-3,44
	f	1,44
	g	1,37

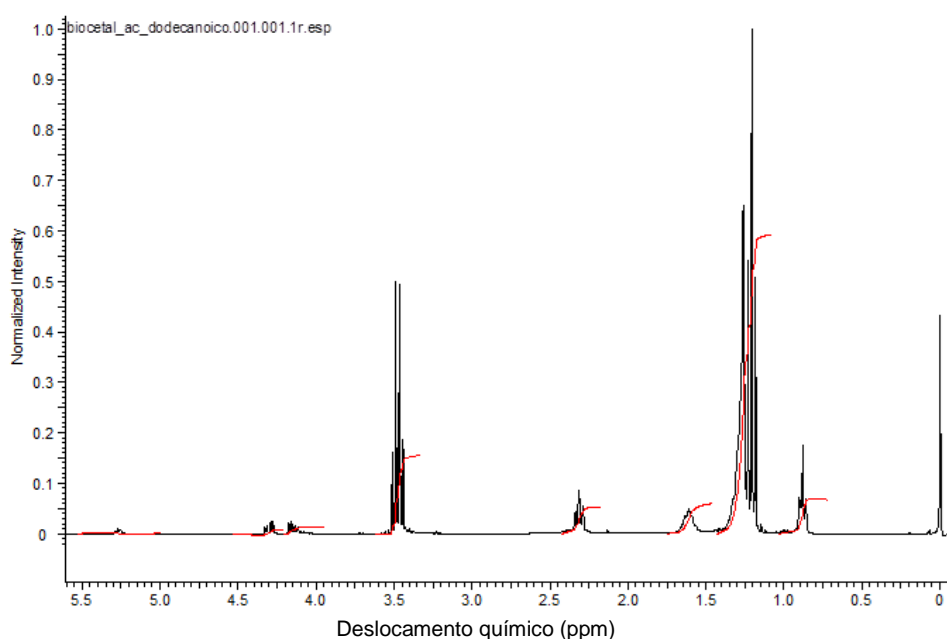
5.7.3 Laureato de solketila

A Figura 41 mostra o RMN ^1H para o laureato de solketila.

Os hidrogênios metilênicos da cadeia hidrocarbônica derivada do ácido encontra-se na região entre δ 1,27 – 1,55; os hidrogênios metilênicos α e β à carbonila foram identificados com deslocamentos químicos de δ 2,28 e δ 1,63, respectivamente, cuja multiplicidade não pôde ser determinada.

Os hidrogênios oriundos do anel dioxolano, os hidrogênios metilênicos (2 H) e o hidrogênio metínico são diastereotópicos, seus respectivos deslocamentos estão sobrepostos verificado em δ 3,49 (multipletto). Os hidrogênios metilênicos que intercalam o anel e o grupo carboxila são os mais desblindados, não sendo possível determinar a multiplicidade dos referidos sinais. Os hidrogênios metílicos (3 H) da extremidade da cadeia δ 0,86 e os hidrogênios metílicos do anel δ 1,33 foram identificados como multipletos.

Figura 41 – Espectro de RMN ^1H do laureato de solketila

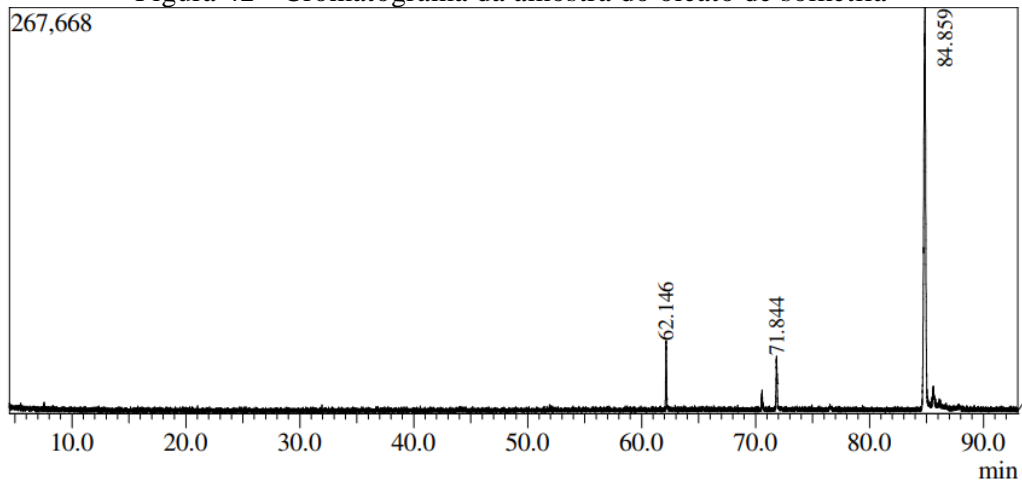


5.7.4 Oleato de solketila

O oleato de solketila após purificação foi submetido às análises de CG/EM e RMN para sua caracterização.

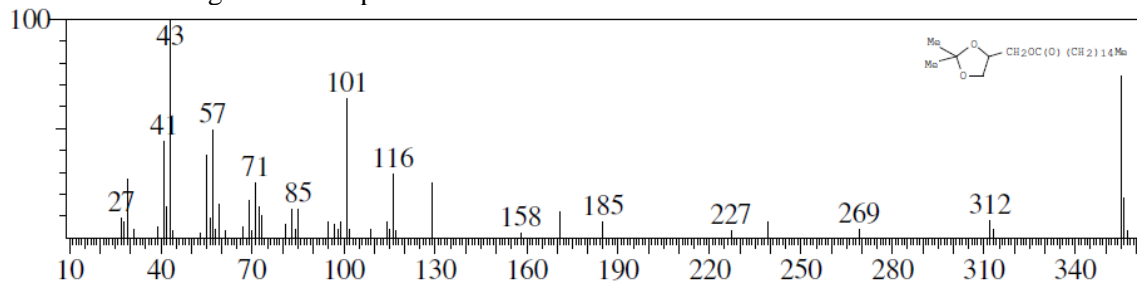
Os dados obtidos do CG/EM permitiram confirmar a formação do éster oleato de solketila. O cromatograma (FIG. 42) apresentou um sinal com tempo de retenção de 84,85 min, atribuído ao oleato de solketila.

Figura 42 - Cromatograma da amostra do oleato de solketal

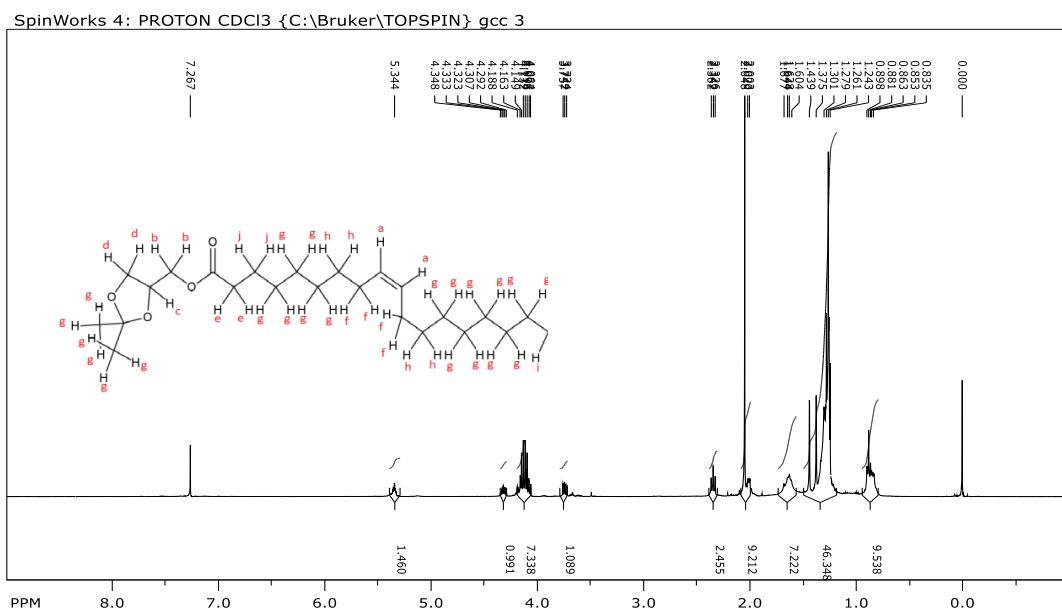


O espectro de massas (FIG. 43) forneceu o íon fragmento em m/z 101 e m/z 43 conforme esperado pela fragmentação do solketal e do éster.

Figura 43 - Espectro de massa da amostra do oleato de solketal



O espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do oleato de solketal obtido em solução de CDCl_3 encontra-se na Figura 44 e as atribuições com seus respectivos deslocamentos químicos estão representados na tabela 10.

Figura 44 – Espectro de RMN ^1H do oleato de solksetila obtido em solução de CDCl_3 .

Para uma atribuição mais segura quanto aos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio, realizou-se a expansão de duas seções do espectro (FIG. 45 e 46).

Os hidrogênios metilênicos (g) da cadeia hidrocarbônica derivada do ácido encontra-se na região de δ 1,25; os hidrogênios metílicos (i) estão na região de δ 0,88. O multipeto em δ 5,35 é referente aos dois hidrogênios dos carbonos insaturados (a). Os multipetos referentes aos hidrogênios α e β ao carbono carbonílico estão sinalizados na região de δ 2,32 e δ 1,62.

Os hidrogênios oriundos do solketal (c e d) são diastereotópicos sendo o H-c o mais desblindado estão sinalizados nas regiões de δ 3,75, δ 4,06 e δ 4,33. Não foi possível determinar a multiplicidade dos referidos sinais. Os hidrogênios localizados na posição α e β à insaturação (f e h) estão na região compreendida entre δ 1,98 e δ 1,43.

Tabela 10 – Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^1H do oleato de solksetila.

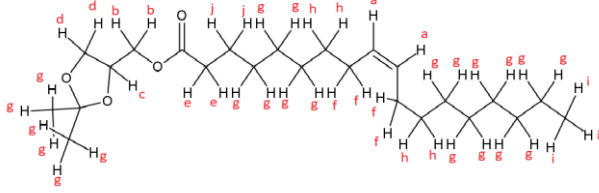
	Atribuição	Deslocamento químico
	a	5,35
	b	4,33
	c	4,06
	d	3,75
	e	2,32
	f	1,98
	g	1,25
	h	1,43
	i	0,88
	j	1,62

Figura 45 - Seção expandida δ 3,47 – 4,53 do espectro de RMN ^1H do oleato de solkétila.

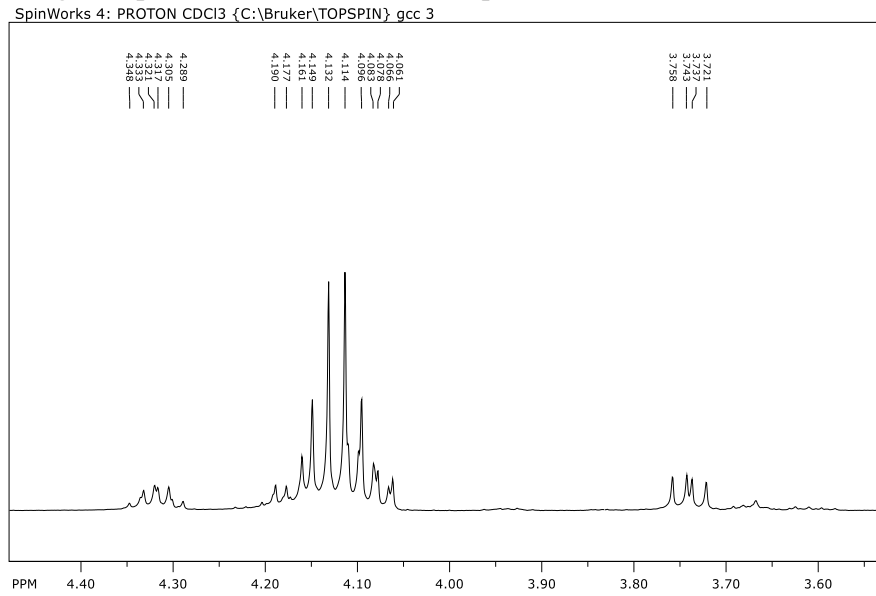
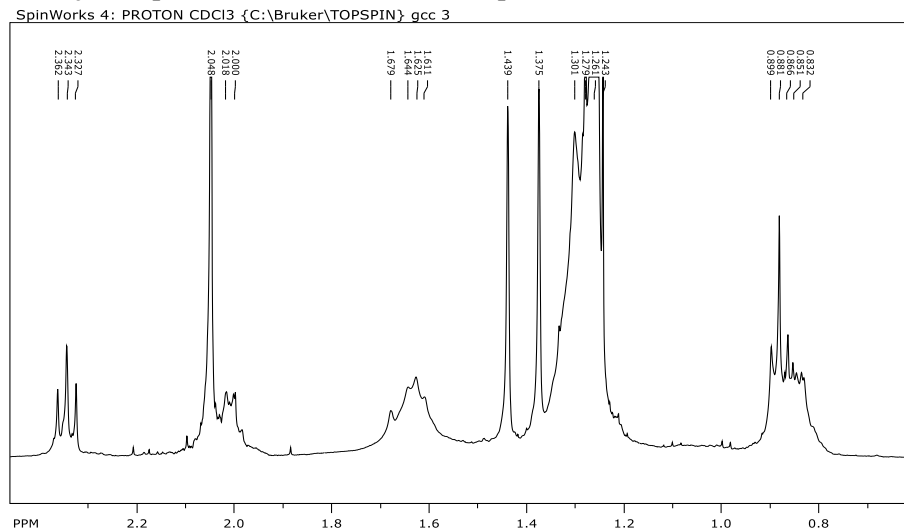
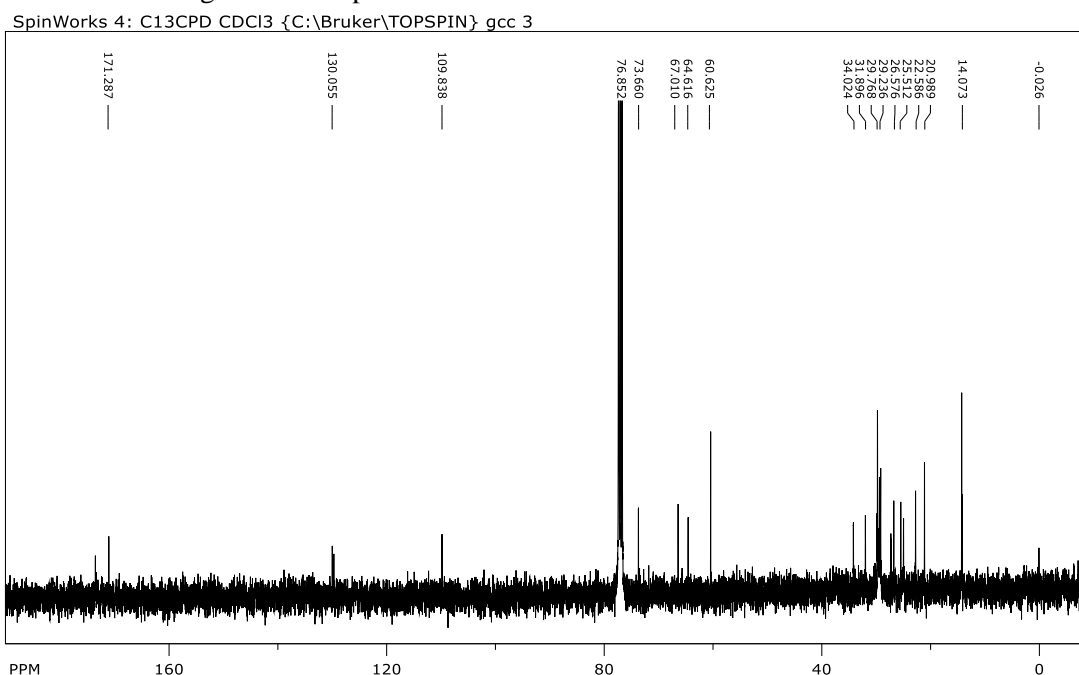
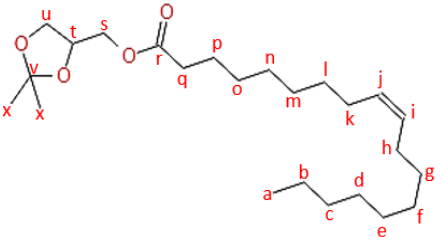


Figura 46 - Seção expandida δ 0,61 – 2,47 do espectro de RMN ^1H do oleato de solkétila.



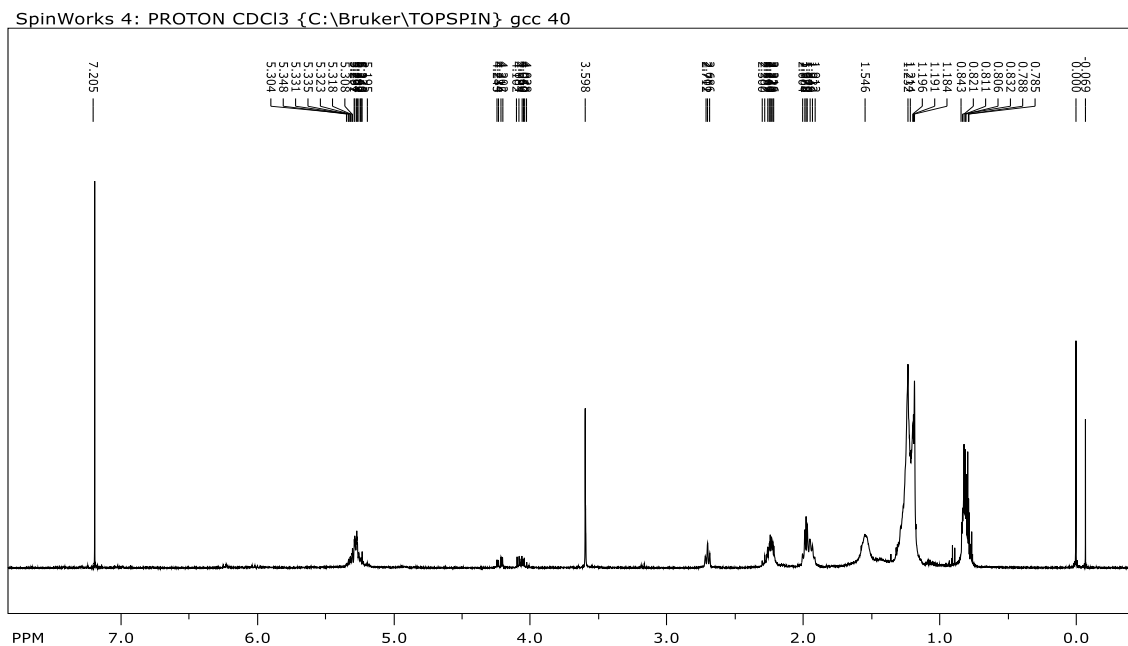
A partir do espectro de RMN de ^{13}C (FIG. 47) do oleato de solkétila destacou-se os seguintes sinais e seus deslocamentos químicos: carbono carbonílico (r) δ 171,3, dois carbonos olefínicos (i e j) em δ 130,05, um carbono não hidrogenado (v) em δ 109,83, carbono metínico (t) do anel dioxolano δ 73,66 e o carbono metilênico (u) do mesmo anel em δ 64,6; os carbonos metílicos (x) do anel dioxolano em δ 26,5 e o carbono metílico (a) da extremidade da cadeia em δ 14,07. As atribuições e seus respectivos deslocamentos químicos estão representados na Tabela 11.

Figura 47 - Espectro de RMN de ^{13}C do oleato de solksetilaTabela 11 - Descolamento químico e a atribuição dos sinais observados no espectro de RMN ^{13}C do oleato de solksetila.

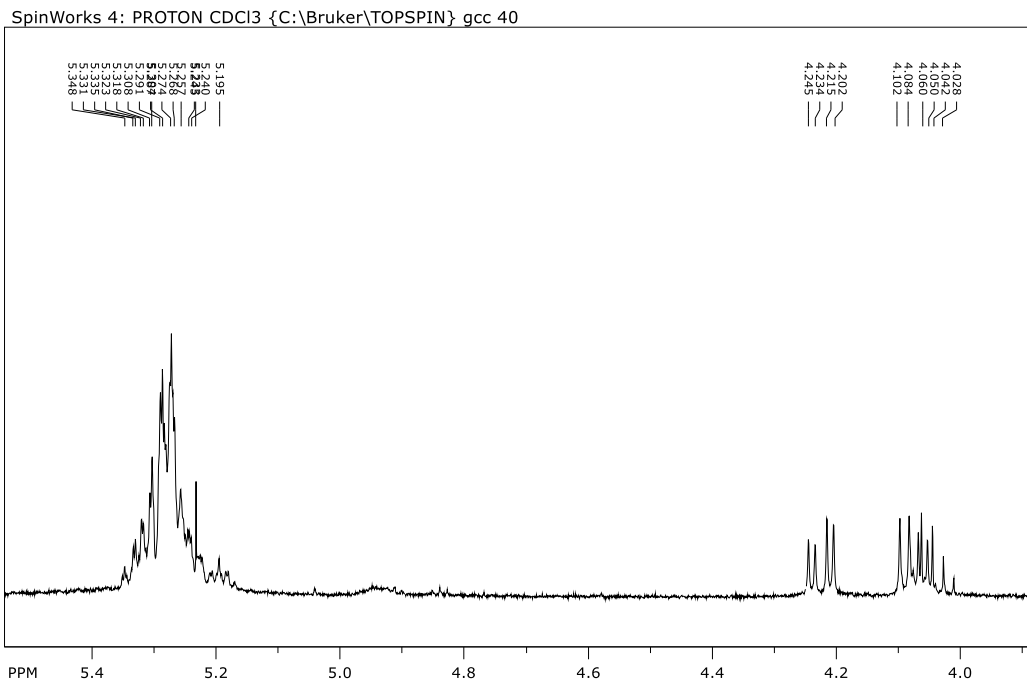
	Atribuição	Deslocamento químico
	a	14,07
	b-h	40-21
	i	130,05
	j	130,05
	k-q	40-21
	r	171,3
	s	60,62
	t	73,6
	u	64,6
	v	109,83
	x	26,5

5.7.5 Linoleato de solksetila

A Figura 48 mostra o RMN ^1H para o linoleato de solksetila. Para uma atribuição mais segura quanto aos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio, realizou-se a expansão de três seções do espectro.

Figura 48 – Espectro de RMN ¹H do linoleato de solkétila.

A Figura 49 (Seção expandida δ 3,87 – δ 5,70) permitiu as seguintes atribuições: um multipeto atribuído aos 4 hidrogênios olefínicos (δ 5,24-5,35), dois dupletos em δ 4,24 – 4,20 atribuídos aos hidrogênios metilênicos (r).

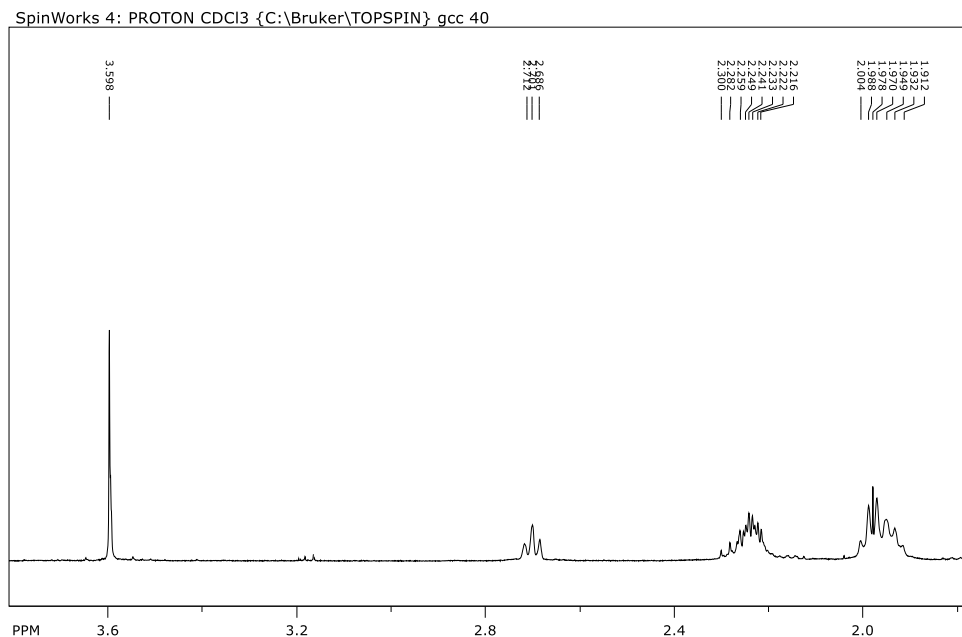
Figura 49 - Seção expandida δ 3,87 – 5,70 do espectro de RMN ¹H do linoleato de solkétila.

Na Figura 50 (seção expandida δ 2,78 – δ 1,76) foi possível atribuir os hidrogênios metilênicos da cadeia hidrocarbônica, distribuídos em duas regiões δ 2,30 –

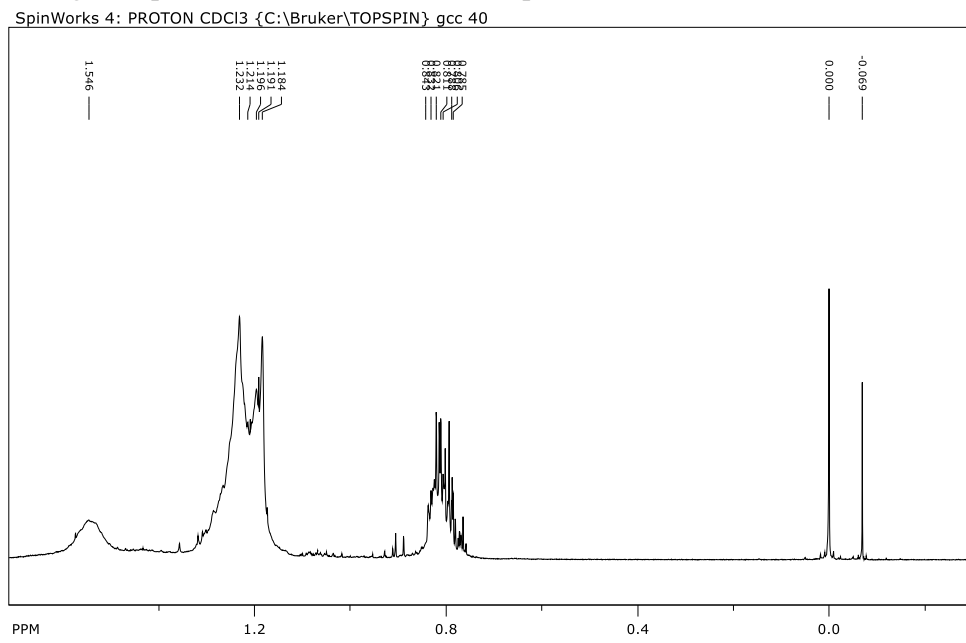
2,21 e δ 2,00 – 1,91, ambos multipletos. O tripleto em δ 2,71 foi atribuído aos hidrogênios metilênicos (h) que intercalam as insaturações.

Os hidrogênios diastereotópicos (H-t) em δ 3,59 aparecem como multipletto.

Figura 50 - Seção expandida δ 2,78 – δ 1,76 do espectro de RMN ^1H do linoleato de solkétila.



A expansão entre os deslocamentos químicos δ 1,80 – δ -3,5 do espectro de RMN ^1H está representada na Figura 51. Nessa seção pôde-se verificar um multipletto na região de 0,8 que representa os hidrogênios metílicos da cadeia carbônica e o multipletto na região de 1,2 representa os hidrogênios metílicos do anel dioxolano e os hidrogênios metilênicos da cadeia carbônica.

Figura 51 - Seção expandida δ 1,80 – δ -3,5 do espectro de RMN ^1H do linoleato de solketa.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram a eficiência das metodologias propostas na síntese dos ésteres graxos de solketal, além de serem de grande importância na cadeia de produção de biodiesel, visto que o principal subproduto da mesma, é transformado em ésteres com alto valor agregado devido suas diversas aplicabilidades, como aditivos alimentícios e para combustíveis.

A obtenção dos ésteres graxos de solketal pelos métodos aqui propostos, suplementaram as dificuldades sintéticas impostas pelas características estruturais (tamanho da cadeia carbônica – impedimento estérico) proporcionada pelos ácidos graxos.

Na metodologia utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ na presença de solvente (tolueno) foram obtidos os ésteres graxos de solketal oleato de solketal, linoleato de solketal e estearato de solketal, contudo, os rendimentos de tal método foram baixos em torno de 20% na formação de cada um dos ésteres. O tempo de esterificação para esse método foi de aproximadamente 72 horas.

A segunda metodologia utilizada empregando a mistura catalítica de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, teve progresso em relação aos rendimentos e tempo reacional. Os rendimentos obtidos foram de 92% para a formação do linoleato de solketal, 93% na formação do estearato de solketal e 97% em relação à formação do oleato de solketal. Em todas as esterificações de ácido graxo utilizando esse método o tempo reacional foi de 3 horas.

Ambas as metodologias foram eficientes na esterificação dos ácidos de cadeia curta utilizados nesse experimento: ácido acético, ácido octanóico e ácido dodecanóico. A mistura catalítica de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ também melhorou os rendimentos e tempo reacional. Os rendimentos para formação do acetato de solketal, octanoato de solketal e dodecanoato de solketal foram respectivamente, 99%, 92% e 93%. Na esterificação do ácido acético o tempo reacional foi de 0,5 horas e para os ácidos octanóico e dodecanóico o tempo foi de 2 horas.

As análises realizadas comprovaram a síntese dos ésteres: acetado de solketal, octanoato de solketal, dodecanoato de solketal, estearato de solketal, linoleato de solketal e oleato de solketal por metodologias de condições suaves e tempos otimizados.

7 ATIVIDADES FUTURAS

Durante o trabalho de mestrado, a mistura catalítica, $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, foi empregada na síntese de diferentes ésteres, a partir do solketal e diferentes ácidos graxos, tais como o ácido acético, octanóico, láurico, esteárico, oleico e linoleico. Os resultados demonstraram excelentes rendimentos. Em sequência a esse trabalho, os ésteres de solketal serão submetidos à reação de hidrólise utilizando o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, tal reação promoverá a abertura do anel dioxolano transformando o produto em um monoglicerídeo. Reações iniciais já foram testadas, contudo essa etapa ainda requer estudo e aprimoramento.

Um novo método de síntese do solketal será testado utilizando a mistura catalítica, $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, devido ao sucesso que a mesma apresentou nas reações realizadas nesse projeto.

Serão realizados estudos empregando misturas distintas com diferentes líquidos iônicos juntamente com o catalisador heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ na síntese de ésteres graxos de solketal, promovendo um novo método de síntese desses compostos a fim de comparação.

Para a síntese desses ésteres graxos foram realizados testes empregando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-Nb}$, em meio livre de solventes, e os resultados foram satisfatórios, mas a aprimoração desse processo será realizado posteriormente.

Os ésteres foram sintetizados também utilizando o $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ em reações de transesterificação via catálise homogênea. Os testes demonstraram que a presença do sal de amônio quaternário diminuiu drasticamente o tempo de reação. Os estudos serão continuados para que reações de transesterificação para a síntese de ésteres graxos de solketal sejam possíveis de serem realizadas em alguns minutos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL - ARAFI, N. M., SALIMON, J. Synthesis of long chain wax ester, using the Bronsted acidic ionic liquid N- methyl-2-pyrrolidonium methyl sulphate ([NMP][CH₃SO₃]). **Research Journal of Applied Sciences**, 6, p. 361-365, 2011.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - **Resolução nº 45 de 2014**. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acessado em: 15 jun. 2017.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Aditivos**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1859-outros-combustiveis-fosseis>> Acessado em: 31 out. 2017

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. 2017. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>). Acessado em: 27 out. 2017.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO ANP 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>>Acessado em: 29 out. 2017.

APPLEBY, B. Glicerol. In: KNOTHE et. al. **Manual do Biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Brucher, p. 295-309, 2006

ARRUDA, P.V; RODRIGUES, R.C; FELIPE, M.G. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, n.26, p. 56-62, 2006.

BARBOSA, S. L.; MIRANDA, S. E. O.; BARBOSA, B. K.; OTTONE, M.; KLEIN, S. I.; BARONI, A. C. M.; HURTADO, G. R. Biodiesel from waste cooking oil: sodium carbonate modified sand as filter, tlc and the unmodified domestic microwave oven approach. **Eclética Química**, 39, 120-130, 2014.

BARBOSA, S. L.; OTTONE, M.; ALMEIDA, M. T.; LAGE, G. L. C.; ALMEIDA, M. A. R.; NELSON, D. L.; SANTOS, W. T. P.; CLOSOSKI, G. C.; LOPES, N. P.; KLEIN, S. I.; ZANATTA, L. D. ketalization of ketones to 1,3-dioxolanes and concurring self-aldolization catalyzed by an amorphous, hydrophilic sio₂-so₃h catalyst under microwave irradiation. **Journal of the Brazilian Chemical Society.**, Vol. 29, No. 8, 1663-1671, 2018.

BARBOSA, S. L.; OTTONE, M.; SANTOS, M.C.; JUNIOR, G.C.; LIMA, C.D.; CLOSOSKI, G.C.; LOPES, N.P.; KLEIN, S.I. Benzyl benzoate and dibenzyl ether from of benzoic acid and benzyl alcohol under microwave irradiation using a SiO₂-SO₃H catalyst. **Catalysis Communication**, 68, 97-100, 2015.

- BASSAN, I. A. L., NASCIMENTO, D. R., SAN GIL, R. A. S., SILVA, M. I. P., MOREIRA, C. R., BHATT, N., PATEL, A. Esterification of 1 and 2 alcohol using na ecofriendly solid acid catalyst comprising 12- tungstosilicic acid na hydrous zircônia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chmeical**, 238, p. 223-228, 2013.
- BATISTA, Luciano N. et al. Evaluation of a glycerol derived biofuel by thermal analysis. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 697-702, 2011.
- BATISTA, L. N. Desenvolvimento de um biocombustível a partir do glicerol. Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ. 2008
- BIODIESELBR, Exportação de glicerina atinge marca de 40 mil toneladas em julho, 2018. Disponível em:
<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/exportacao-de-glicerina-atinge-marca-de-40-mil-toneladas-em-julho-070818.htm?kmi=pame_lalima@hotmail.com>
Acessado em 26 ago. 2018.
- BRANDNER, A.; LEHNERT, K.; BIENHOLZ, A.; LUCAS M.; CLAUS, P. Production of biomass-derived chemicals and energy: chemocatalytic conversions of glycerol. **Top Catal.** 52, p. 278-287, 2009.
- CABALLERO, F. J. R. P.; PONCELET, G. Microporous 18 Å Al-pillared vemiculites: preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials.** p. 313-327. 2000.
- CEDEÑO, L.; HERNANDEZ, D.; KLIMOVA, T.; RAMIREZ, J., Synthesis of Nb-containing mesoporous silica molecular sieves: Analysis of its potential use in HDS catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 241, p. 39-50, 2003.
- CORNEJO, A.; BARRIO, I.; CAMPOY, M.; LÁZARO, J.; NAVARRETE B. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** 2017. p. 1400-1413.
- CHANG, Hyeun Wook et al. Monoglycerides from the brown alga *Sargassum sagamianum*: Isolation, synthesis, and biological activity. **Bioorganic & medicinal chemistry letters**, v. 18, n. 12, p. 3589-3592, 2008.
- CLAYDEN, J.; Greeves, N. and Warren, S. Organic Chemistry, 2Th edition Ed. Oxford University Press. 2012.
- CLIMENT, M.J.; VELTRY, A.; CORMA, A. Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent. **Green Chemistry**, 4, p. 565, 2002.
- DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: a visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, 32, n°3, p.776-792, 2009.
- DE JONGH, Don C.; BIEMANN, K. Mass spectra of O-isopropylidene derivatives of pentoses and hexoses. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 1, p. 67-74, 1964.

DESSIMONI, A. L. A. Estudo sobre o reaproveitamento do glicerol: produção e aplicação dos ésteres de glicerol. Tese (Doutorado em agroquímica) – Pós-graduação em agroquímica, Lavras, 2015.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual da Química**. 2012. DOI: 10.5935/1984-6835.20120060

DICK, Priscila Franken. Síntese e estudo fotofísico de marcadores moleculares fluorescentes para bicamadas lipídicas. 2012.

DUPONT, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**. Vol 25. p. 12-13. 2002.

EKEBERG, D.E.; MORGEENLIE, S. Formation of 3-hexuloses in aldol reactions, analysis of the products as their O-isopropylidene derivatives by GC-MS. **Carbohydrate Research**, 339, p.2171-2176, 2004.

FDA. U.S. **FOOD AND DRUG ADMINISTRATION**. Generally Recognized as Safe. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/>>. Acessado em: 10 jun. 2017.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. 2005. v. 28, n. 1, p. 19-23.

FERREIRA, M.O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. Dissertação (Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

FERRETI, A.C.; SOLDANO, A.; APESTEGUÍA, C.R.; Di COSIMO J. I. Monoglycerides synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid-base catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 161, p.346-354, 2010 *apud* SANTOS, M. C. **Síntese de solketal a partir de glicerol e seu uso como precursor na síntese de ésteres de solketal e monoacilglicerídeos**. 2017. 110. Dissertação (Mestrado -Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina. 15/12/2016.

FIAMEGOS, Y. C.; STALIKAS, C. D.; KARAYANNIS, M. Principles and analytical applications of phase transfer catalysis. **Pak. J. Anal. Envir. Chem**. Vol 7, p. 1-7. 2006.

GALÚCIO, C.S. **Obtenção de concentrados de monoacilgliceróis a partir do óleo de girassol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas- SP, 2011.

GAZZONI, D.L **História e biodiesel**. Portal Biodiesel Br. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: 10 jun. de 2017.

GONCALVES, M.; CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; CARVALHO, W. A. Green acid catalyst obtained from industrial wastes for glycerol etherification. **Fuel Processing Technology**. 2015. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.010>>. Acessado em: 27 out. 2017.

GUPTA, P., PAUL, S., Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. **Catalysis Today**, 236, p. 153-170, 2014.

ILER, R.K. **The chemistry of silica**. John Wiley & Sons, New York, 1979 apud MACEDO, A.L. **Produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais utilizando ácido sulfúrico imobilizado em sílica como catalisador e aplicação do glicerol na produção de cetanol**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2013.

INDC Brasileira. REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL. Pretendida Contribuição Nacionalmente Determinada para Consecução Do Objetivo Da Convenção-Quadro Das Nações Unidas Sobre Mudança Do Clima. 2016. Disponível em: <<http://www.itamaraty.gov.br/pt-BR/ficha-pais/11915-contribuicao-brasil-indc-27-de-setembro>> Acessado em: 21 out. 2017.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de biodiesel. Curitiba: Edgard Blücher, 2006.

KURIAKOSE, G., NAGARAJU, N., Selective synthesis of phenyl salicylate (salol) by esterification reaction over solid acid catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 223, p. 155, 2004.

LAZARIN, A. M.; SERNAGLIA, E. R. Adsorção do complexo H[Ru(III)Cl₂(H₂EDTA)] sobre a superfície da sílica gel modificada com [3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxissilano em soluções etanólicas. **Química Nova**. 1998. 342-344.

LANGONE, M.A.P.; ABREU, M.E.; REZENDE, M.J.; SANT'ANNA, G.A.L. Enzymatic Synthesis of medium chain monoglycerides in a solvent-free system. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 98-100, p. 987-996, 2002.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVAS, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K. Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components. **Energy & Fuel**, 20, p.2274-2280, 2006.

LAPUERTA, M.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J.; C. Estevez, N. Bayarri, Properties of fatty acid glycerol formal ester (FAGE) for use as a component in blends for diesel engines. **Biomass Bioenergy** 76, (2015), 130-140. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2015.03.008>

LAPUERTA, M.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J.; R. Garcia-Contreras, Effect of a glycerol-derived advanced biofuel - FAGE (fatty acid formal glycerol ester) - on the emissions of a diesel engine tested under the new european driving cycle. **Energy** 93, (2015), 568-579. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2015.09.070>

LIMA, C. D. **Síntese de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) e de ésteres benzílicos por reação química com catalisadores heterogêneos baseados em nbcl5 e sio2-nb**. 2017. Dissertação (Mestrado em biocombustíveis) – Programa de Pós-graduação em biocombustíveis, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2017.

LOZANO, Pedro et al. Clean enzymatic preparation of oxygenated biofuels from vegetable and waste cooking oils by using spongelike ionic liquids technology. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 11, p. 6125-6132, 2016.

LUCCHESI, A. M.; MARZORATI, L. Catálise de transferência de fase. **Química Nova**. p. 641-652. 2000.

MAGDOULI, S.; GUEDRI, T.; TAREK, R.; BRAR, S.K.; BLAIS, J.F. Valorization of raw glycerol and crustacean waste into value added products by *Yarrowia lipolytica*. **Bioresource Technology**. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.074>

MALLESHAM, B.; RAO, B. G.; REDDY, B. M. Production of biofuel additives by esterification and acetalization of bioglycerol. **Comptes Rendus Chimie**. p. 1194-1202. 2016.

MAURY, J. P. Newton e a mecânica celeste. **Objetiva**, 2008.

MCCLOSKEY, James A.; MCCLELLAND, Martha J. Mass spectra of O-isopropylidene derivatives of unsaturated fatty esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 22, p. 5090-5093, 1965.

McMURRY, J., **Química Orgânica** vol. 2. Editora Cengage Learning. Tradução da 9ª Edição Norte Americana, 2016.

MENDES, D.B.; SERRA, J.C.V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, 13, n°20, p.01-09, 2012.

MIRANDA, S. E. O. **Produção de biodiesel por rotas etílicas e metílicas promovidas por irradiação de micro-ondas oriundas de um forno doméstico não modificado**. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mururi. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-graduação em química). Diamantina. 2011.

MMA – **Ministério do Meio Ambiente**. 2016. Disponível em: <www.mma.gov.br> Acessado em: 26 out. 2017.

MME – **Ministério de Minas e Energia**. RENOVABIO. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/programas/renovabio/principal#wrapper>> Acessado em: 29/08/2018.

MOLINERO, L., LADERO, M., TAMAYO, J. J., GARCIA-OCHOA, F. Homogeneous catalytic of glycerol with cinnamic and methoxycinnamic acids to cinnamate glycerides in

solventless médium: Kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, 247, p. 174-182, 2014.

MOTA, C.J.A; DA SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química.**, 2011, 3 (5), 416-425

MUKHOPADHYAY, P.; CHAKRABORTY R. Effects of Bioglycerol Based Fuel Additives on Diesel Fuel Property, Engine Performance and Emission Quality: A Review. **Energy Procedia**. 2015. p. 671 – 676.

NAGVENKAR, A., NAIK, S., FERNANDES, J., Zinc oxide as a solid acid catalyst for esterification reaction. **Catalysis Communications**, 65, p. 20-23, 2015.

NGAOSUWAN, K., GOODWIN, J.G., PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon – based catalyst derived from coffee residue for esterification. **Renewable Energy**, 86, p. 262 – 269, 2016.

OPRESCU, E.E.; STEPAN, E.; DRAGOMIR, RADU.E.; RADU, A.; ROSCA; BOLOCAN, I; VELEA, S. Performance and emission characteristics of diesel engine powered with diesel–glycerol derivatives blends. **Fuel Processing Technology**, 110, p. 460–468, 2014.

PELISSON, M. M. M. Mecanismos de reações orgânicas. Ed. Poliedro. 2004 p. 33-35

PEREIRA, J. M. J. **Produção de monoacilglicerídeos através de catalisadores de argila**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica aplicada) - Centro de química da madeira, Universidade da Madeira, Funchal-Portugal, 2014.

PEROSA, A.; MORASCHINI, A.; SELVA, M.; NOÉ, M. Synthesis of the fatty esters of solketal and glycerol-formal:biobased specialty chemicals. **Molecules**, 21, 170, p.1-9, 2016.

PIASECKI, A.; SOKOŁOWSKI, A.; BURCZYK, B.; KOTLEWSKA, U. Synthesis and surface properties of chemodegradable anionic surfactants: Sodium (2-n-Alkyl-1, 3-Dioxan-5-yl) Sulfates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 74, p. 33, 1997.

PINTO, B. P.; LYRA, J. T.; NASCIMENTO, J. A. C.; MOTA, C. J. A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. **Fuel**. 2016. 76-80.

PUTZ, A,-M.; PUTZ, M.V. Spectral inverse quantum (Spectral-IQ) method for modeling mesoporous systems: Application on silica films by FTIR. **International Journal of Molecular Sciences**, 13, p.15925-15941, 2012.

RASHEDUL, H.K.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; ASHRAFUL, A.M.; ASHRAFUR S.M.; RAHMAN, SHAHIR S.A. The effect of additives on properties, performance and emission of biodiesel fuelled compression ignition engine. **Energy Conversion and Management**. 2014. p. 348-364.

RUSSEL, John B. Química Geral, 2-ed, 2 vols. Traduzido por: Márcia Guekezian; Maria Cristina Ricci; Maria Elizabeth Brotto; Maria Olívia A. Mengod; Paulo César Pinheiro; Sonia Braunstein Faldini; Wagner José Saldanha. **Makron**. 1994.

SALEHI, P., ZOLFIGOL, M.A., SHIRINIC, F., BAGHBANZADEHD, M., Silica sulfuric acid and silica chloride as efficient reagents for organic reactions, **Current Organic Chemistry**, 10, p. 2171–2189, 2006.

SANTOS, M. C. **Síntese de solketal a partir de glicerol e seu uso como precursor na síntese de ésteres de solketal e monoacilglicerídeos**. 2017. 110. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina. 15/12/2016.

SANKARANARAYANAN, Sivashunmugam; JINDAPON, Wayu; NGAMCHARUSSRIVICHAI, Chawalit. Valorization of biodiesel plant-derived products via preparation of solketal fatty esters over calcium-rich natural materials derived oxides. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 81, p. 57-64, 2017.

SARI, P.; RAZZAK, M.; TUCKER, I.G. **Pharm. Dev. Technol**, 9, p.97, 2004 *apud* MOTA, C.J.A; DA SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

SERWICKA, M. E.; BAHRANOWSKI, K. Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals. **Catalysis Today**. p. 85-92. 2004.

SIGMA-ALDRICH 2018. Disponível em:
<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/122696?lang=pt®ion=BR>>
Acessado em: 08/01/2017)

SING, K.S.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, 57, p.603-619, 1985.

TAVARES, Leoberto Costa. QSAR: a abordagem de Hansch. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 631-639, 2004.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual da Química**. 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130010.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI D.S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>

VICENTE, G., MATINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of diferente homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, 92, p. 297, 2004.

VICENTE, G.; MELERO, J.A.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; MARTIN, E. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured sílicas. **Green Chemistry**, 12, 899-907, 2010.

YANG, S. D.; CWYNAR, V. A.; HART, D. J.; MADANMOHAN, J.; LEE, J.; LYONS, J.; CAFFREY, M. Preparation of 1-Monoacylglycerols via the Suzuki-Miyaura Reaction: 2,3-dihydroxypropyl (z)-tetradec-7-enoate. **Org. Synth.** 2012. 89, 183-201.

YU, C.C.; LEE, Y-S.; CHEON, B.S.; LEE, S.H. Synthesis of glycerol monostearate with high purity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 24, n°8, p. 1229-1231, 2003.

ZHANG, Y.; STANCIULESCU, M.; IKURA, M. Rapid transesterification of soybean oil with phase transfer catalysts. **Applied Catalysis A: General**. p. 176-183. 2009.

ZHAO, D. LIU, M., ZHANG, J., LI, J., REN, P. Synthesis, characterization, and properties of imidazole dicationic ionic liquids and their application in esterification. **Chemical Engineering Journal**, 221, p. 99-104, 2013.