UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia Químico-Farmacêutica

Abordagem tecnológica da síntese de carbonato de glicerila:
ensaios físico-químicos, espectroscópicos e viabilidade
econômica

Rossana Giudice Ribeiro de Araujo

São Paulo
2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia Químico-Farmacêutica

Abordagem tecnológica da síntese de carbonato de glicerila:
ensaios físico-químicos, espectroscópicos e viabilidade
econômica

Rossana Giudice Ribeiro de Araujo

Versão original

Tese para obtenção do grau de
DOUTOR

Orientador:
Prof. Dr. Bronislaw Polakiewicz

São Paulo
2016

Rossana Giudice Ribeiro de Araujo

Abordagem tecnológica da síntese de carbonato de glicerila:
ensaios físico-químicos, espectroscópicos e viabilidade
econômica

Comissão Julgadora
da
Tese para obtenção do Título de DOUTOR

Prof. Dr. Bronislaw Polakiewicz
Orientador /Presidente

1º examinador

2º examinador

3º examinador

4º examinador

São Paulo, _____ de _____.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Bronislaw Polakiewicz, pela confiança, dedicação, auxílio e orientação durante todo o decorrer do trabalho.

Aos professores do departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutico pelo incentivo e colaboração.

Às amigas Adriana Maia Bezerra e Natália Marchesan Bexiga por todo companheirismo, paciência, dedicação e incentivos constantes.

À Ligia Passos Maia e ao Artur Mendes Correia por todo auxílio nas análises. Ao Prof. Reinaldo Camino Bazito e À Profa. Patrícia Busko di Vitta, do Instituto de Química, por terem cedido os equipamentos para as análises qualitativas e quantitativas.

Ao Prof. Wilson Miguel Salvagnini, da Escola Politécnica, por toda sabedoria e auxílio.

Aos funcionários do departamento, por toda ajuda.

A todos meus familiares, em especial à minha mãe, Silvana Brigida Giudice, e ao meu pai, Mauricio Ribeiro de Araujo, por me ajudarem na formação da minha vida e pelo apoio incondicional.

Às agências de fomento Capes e CNPQ pelo apoio financeiro.

E por fim, agradeço a todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

Obrigada!

*"A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado. A
imaginação circunda o mundo"*
(Albert Einstein)

RESUMO

ARAÚJO, R.G.R. **Abordagem tecnológica da síntese de carbonato de glicerila: ensaios físico-químicos, espectroscópicos e viabilidade econômica.** 2016. 161f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Este trabalho trata da proposta para a produção carbonato de glicerila como continuação de trabalho de Mestrado. Propõe-se estabelecer uma sequência para a obtenção e a purificação do produto, que envolve remoção e o aproveitamento de amônia e a remoção de eletrólitos, bem como a utilização de novos catalisadores. De maneira geral, análises espectrofotométricas demonstraram que o produto purificado apresentou características semelhantes às da especificação constante de produto já existente no mercado cedido para comparação (JEFFSOL®, Huntsman). Além disso, foi calculado o custo de produção tanto em escala laboratorial como em escala industrial. Análises de Ressonância Magnética Nuclear e Cromatografia a Gás, aliadas à Espectrofotometria no Infravermelho permitiram avaliar tanto a evolução das reações, bem como os rendimentos reacionais. Foi demonstrada a aplicabilidade das técnicas de RMN ^1H e ^{13}C para o cálculo dos rendimentos reacionais, bem como para a elucidação dos mecanismos reacionais. A partir de análises em escala laboratorial, foi possível verificar que, para as condições reacionais estudadas foram obtidas baixas conversões da glicerina e baixas seletividades para o carbonato de glicerila. E ainda, o sulfato de zinco apresentou o melhor desempenho. É importante salientar que, mesmo para baixas conversões, sua produção ainda é economicamente viável devido ao seu elevado valor de mercado. O estudo da produção em escala industrial contemplou a síntese de fluxograma de processo e posterior simulação, incluindo o dimensionamento dos principais equipamentos de processo para fins de análise econômica, via cálculo de custos de capital (CAPEX) e operacionais (OPEX). Os resultados indicaram viabilidade econômica do projeto, sendo demonstrado que a implantação de uma nova unidade de produção de carbonato de glicerila pode ser bastante rentável mesmo para baixos rendimentos. O produto obtido possui diversas e interessantes aplicações cosméticas e farmacêuticas, principalmente por ser um tensoativo não iônico, de baixa toxicidade, biodegradável e produzido a partir de fontes renováveis. Assim, o carbonato de glicerila produzido é uma interessante forma de aproveitamento da glicerina proveniente da fabricação de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: tensoativos, carbonato de glicerina, glicerina, uréia, biodiesel, espectroscopia, análise econômica.

ABSTRACT

ARAÚJO, R.G.R. **Technological approach of glyceryl carbonate synthesis: physical-chemical, spectroscopic and economic viability.** 2016. 161f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

This work deals with the proposal for the production of glyceryl carbonate as a continuation of the Master's work. In this paper it is proposed to establish a sequence for obtaining and purifying the product, which involves removal and the use of ammonia and removal of electrolytes as well as the use of new catalysts. In general, spectrophotometric analysis showed that the purified product showed similar characteristics to the specification of the existing product on the market given for comparison (JEFFSOL ®, Huntsman). Furthermore, it was calculated the cost of production in both small and large scales. Nuclear Magnetic Resonance and Gas Chromatography, combined to Infrared Spectroscopy analysis allowed to evaluate the reaction pathways and calculate the yields. It was demonstrated the suitability of NMR ^1H and ^{13}C techniques to calculate reaction yields as well as for the elucidation of the reaction mechanism. From analysis in laboratory scale, it was found that for the reaction conditions studied there were obtained low glycerin conversions and low selectivities for glyceryl carbonate. And yet, zinc sulfate had the best performance. Importantly, even for low conversions, production is still economically viable due to its high market price. Through computer simulation and mass and energy balances, followed by analysis of economic feasibility it has been demonstrated that the implementation of a new glyceryl carbonate plant can be quite profitable. The obtained product has various and interesting cosmetic and pharmaceutical applications, mainly because it is a nonionic surfactant, low toxicity, biodegradable and produced from renewable sources. Thus, the produced glyceryl carbonate is an interesting way to use the glycerin from the biodiesel manufacturing.

KEYWORDS: surfactants, glycerin carbonate, glycerin, urea, biodiesel, spectroscopy, economic analysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. MOTIVAÇÕES E RELEVÂNCIA DO ESTUDO	2
3. OBJETIVOS	5
3.1. Objetivos Gerais	5
3.2. Objetivos Específicos	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1. O biodiesel e a glicerina	6
4.2. Tensoativos não iônicos	8
4.3. Carbonato de glicerila	9
4.3.1. Principais aplicações do carbonato de glicerila	9
4.3.2. Rotas de síntese do carbonato de glicerila	14
4.3.3. Hipóteses sobre o mecanismo de reação de síntese de CG via glicerólise	28
4.3.4. Influência dos parâmetros reacionais na síntese de CG via glicerólise	34
4.3.4.1. Influência da temperatura	34
4.3.4.2. Influência do tempo	35
4.3.4.3. Influência da proporção molar entre glicerina e uréia	36
4.3.4.4. Influência do grau de vácuo aplicado	38
4.3.5. Análises quantitativas e qualitativas das reações de síntese de carbonato de glicerila	40
4.3.5.1. Espectroscopia Raman	40
4.3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
4.3.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ¹³ C) e Hidrogênio (RMN ¹ H)	42
4.3.5.4. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS) e Detector de Ionização de Chama (CG-FID)	43
4.3.6. Modelagem computacional e análise de viabilidade econômica da síntese de carbonato de glicerila via glicerólise	45
5. MATERIAIS E MÉTODOS	48
5.1. Síntese de carbonato de glicerila	49
5.2. Análises das amostras	51
5.2.1. Espectrômetro Raman	51
5.2.2. Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
5.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ¹³ C) e Hidrogênio (RMN ¹ H)	53
5.2.4. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS) e Detector de Ionização de Chama (CG-FID)	55
5.3. Modelagem computacional da síntese de carbonato de glicerila	57
5.4. Estimativa de custos da síntese de carbonato de glicerila em escala industrial	59
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
6.1. Síntese de carbonato de glicerila e caracterização das amostras	67
6.1.1. Reações preliminares de caráter exploratório	67
6.1.2. Reações para a determinação do mecanismo e dos rendimentos reacionais: primeira parte	70
6.1.2.1. Condução das reações	70
6.1.2.2. Caracterização das amostras	74
6.1.3. Reações para a determinação do mecanismo e dos rendimentos reacionais: segunda parte	85
6.1.3.1. Condução das reações	85
6.1.3.2. Determinação dos rendimentos reacionais e proposição do mecanismo de reação	88
6.2. Simulação computacional	107
6.3. Análise de viabilidade econômica	110
6.3.1. Análise econômica da síntese de carbonato de glicerila em escala laboratorial	110

6.3.2. Projeto de uma planta hipotética de síntese de carbonato de glicerila.....	113
7. CONCLUSÃO	129
8. BIBLIOGRAFIA	131
9. APÊNDICE.....	143

1. INTRODUÇÃO

O carbonato de glicerila é um tensoativo não iônico, com baixo odor, de baixa volatilidade e um solvente polar com boa miscibilidade em água, além de possuir propriedades anfóteras (Turney et al., 2013; Behr, 2008; Klein, Marquis, 1997). Além disso, o carbonato também possui outras características interessantes, como sua baixa toxicidade e baixa irritabilidade à pele e aos olhos; não inflamabilidade, facilitando sua produção; baixa volatilidade, trazendo menos riscos às unidades fabris e ao usuário, e elevada biodegradabilidade, reduzindo os danos ao meio ambiente (Hammond et al., 2011; Climent et al., 2010; Behr, 2008).

Dadas suas inúmeras vantagens e aplicações, que serão descritas com mais detalhes na revisão bibliográfica, ele vem recebendo atenções crescentes tanto no meio acadêmico como no meio industrial, possuindo um preço de mercado maior que 8.141 US\$/ton (Marakatti, Halgeri, 2015; Schols, 2014; Teng et al., 2014; Bai et al., 2013; Nohra et al., 2012).

Este carbonato foi sintetizado no Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada a partir de glicerina e uréia primeiramente como parte do projeto de Mestrado intitulado “Aspectos tecnológicos da síntese de carbonato de glicerila e a avaliação de algumas de suas propriedades físico-químicas”. A fim de aprofundar os estudos acerca deste interessante composto, propôs-se para este trabalho de Doutorado, estudar tanto o mecanismo como o rendimento reacional. Foram avaliadas também, opções de aproveitamento da amônia gerada durante a reação. Estas compreenderam na absorção em alguns ácidos, gerando sais de amônio, que podem ser vendidos no mercado. Além disso, foram estudadas técnicas de purificação do produto final com o objetivo de remoção de reagentes e sais do meio reacional.

2. MOTIVAÇÕES E RELEVÂNCIA DO ESTUDO

As mudanças climáticas globais registradas por diversos pesquisadores são causadas principalmente pela emissão de gás carbônico na atmosfera (Calero et al., 2015; Hammond et al., 2011; Monteiro et al., 2010). Aliado a este fato, observa-se que a produção mundial de petróleo esgotará dentro de poucos anos. Logo, é importante desenvolver formas alternativas de fontes energéticas, dentre as quais se destacam os combustíveis derivados de fontes naturais (Ravindra, Saralan, Abdulla, 2012). Esta é inclusive uma preocupação crescente das Indústrias Químicas, que buscam adequar seus processos objetivando reduzir a poluição ambiental (Monteiro et al., 2010).

Assim, tendo em vista a crescente demanda por biocombustíveis, em que o biodiesel é uma das principais alternativas e tem como subproduto a glicerina, torna-se importante desenvolver novas utilizações para esta glicerina, que, além de ser gerada em grandes quantidades, muitas vezes é incinerada (Pan et al., 2012) e, portanto, tem um preço de mercado decrescente (Rathore et al., 2015; Ochoa-Gómez et al., 2012; Mota, 2006).

De fato, seu preço vem decrescendo desde 2006, sendo que, por exemplo, em 2013 o preço médio da glicerina refinada era de 900 a 965 US\$/ton, enquanto a advinda do biodiesel com pureza de 80% era em média de 240 US\$/ton (Teng et al., 2014). E, ainda, estima-se que em 2016 serão produzidos 37 bilhões de galões de biodiesel (aproximadamente 1,2 bilhões de toneladas), gerando um excedente de 4 bilhões de galões de glicerina/ano (aproximadamente 0,1 bilhão de toneladas) de glicerina (Indran et al., 2014; Yang, Hanna, Sun, 2012).

Além disso, para o consumidor, a utilização de produtos de origem natural e que sejam biodegradáveis é um interessante apelo mercadológico. Pesquisas mostraram que há um grupo considerável de consumidores que adotam os produtos de origem natural por associarem a eles uma maior segurança e acreditar que eles ajudem a preservar o planeta (Goursaud et al., 2008, Ribeiro, 2008).

Devido à presença do grupo hidroxila, diversas reações, tais como, oxidação, hidrogenólise, desidratação, pirólise, dentre outras, transformam a glicerina em diversos produtos com aplicações interessantes (Oh, Park, 2015; Teng et al., 2014; Turney et al., 2013). Estes derivados da glicerina são utilizados em diversos campos da indústria, como alimentos, cosméticos e químicos (Oh, Park, 2015), existindo inclusive estudos acerca do aproveitamento da glicerina crua obtida do biodiesel (Rathore et al., 2015;

Dou et al., 2014; Tudorache et al., 2014. Uma opção bastante interessante de aproveitamento deste subproduto e que vem atraindo crescentes estudos, é a síntese de carbonato de glicerila (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona, CAS #931-40-8). Este composto talvez seja um dos derivados da glicerina que atraia maiores interesses das indústrias e do meio acadêmico (Rubio-Marcos et al., 2010), sendo ambientalmente atrativo, biodegradável, solvente polar de baixa toxicidade e com boa miscibilidade em água (Turney et al., 2013).

Por ser um tensoativo não iônico, apresenta diversas vantagens, impulsionadas pelo aumento observado no mercado de tensoativos (Oldham et al., 2013) e que serão descritas sucintamente na revisão bibliográfica. Dentre estas vantagens destacam-se: a elevada resistência a eletrólitos, a baixa formação de espuma e o bom desempenho em ampla faixa de pH (Santos et al., 2007; Conde, 2003; Guy, 1999).

Adicionalmente, o carbonato de glicerila é utilizado como intermediário em algumas reações químicas (Choi et al., 2013; Dibenedetto et al., 2013; Nohra et al., 2012; Ochoa-Gómez, 2012; Plasman, Caulier, Boulos, 2005), podendo também ser polimerizado devido à presença do grupo hidroxila, como será discutido mais adiante (Geschwind, Frey, 2013; Zhang, Grinstaff, 2013; Raether, Maitro-Vogel, Spiegler, 2012). De fato, é crescente o número de publicações que tratam deste assunto. Outras aplicações interessantes do carbonato de glicerila estão apresentadas no Capítulo *Revisão Bibliográfica*.

Como esperado, dadas suas inúmeras vantagens, existe grande número de estudos acadêmicos e industriais (Nohra et al., 2012) acerca de sua rota de síntese, que serão mais explorados no Capítulo de *Revisão Bibliográfica*, bem como estudos que visam sua aplicação. De fato, seu preço de mercado é crescente, com valores superiores a 8141 US\$/ton (Marakatti, Halgeri, 2015; Schols, 2014; Teng et al., 2014; Bai et al., 2013; Nohra et al., 2012). Sua primeira patente data de 1957, proposta por Bell Jr. e colaboradores, no entanto, este tensoativo ainda não é produzido no Brasil, fator que motivou a investigação acerca de sua síntese.

Além disso, a rota de produção de carbonato de glicerila proposta neste trabalho utiliza uréia, que pode ser obtida a partir de CO₂ e de amônia gerada no processo reacional e que pode ser facilmente capturada. De fato, a reação entre CO₂ e amônia é o processo mais importante de aproveitamento do gás carbônico, gerando aproximadamente 10⁸ toneladas por ano (Hammond et al., 2011). Então, a síntese de carbonato a partir de uréia é uma forma de transformação de dióxido de carbono em

compostos orgânicos, reduzindo, assim, sua concentração atmosférica (Fujita, Yamanashi, Arai, 2013; Hammond et al., 2011; Wang et al., 2011). Destaca-se ainda que a reação é conduzida na ausência de solvente, sendo, portanto, mais benéfica ao meio ambiente e o único subproduto significativo gerado é a amônia, que pode ser facilmente capturada e aproveitada, como já citado (Rahim et al., 2012).

Assim, com o intuito de tornar a rota de síntese mais economicamente e ambientalmente favorável, a amônia gerada nas reações foi absorvida em soluções ácidas, formando, então, sais de amônio, que possuem diversas aplicações. Este aproveitamento de amônia possui ainda a vantagem de reduzir a geração de efluentes no processo.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

Os objetivos gerais deste trabalho são a síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia e a avaliação do mecanismo e do rendimento reacionais, determinando a viabilidade da rota escolhida.

3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos compreendem:

- Purificar os produtos obtidos, que objetiva, além da retirada de amônia, a remoção de eletrólitos, sais insolúveis e reagentes;
- Avaliar o aproveitamento da amônia gerada por meio da formação de sais;
- Utilizar as técnicas de RMN de ^{13}C e de ^1H para a quantificação dos produtos obtidos, em substituição à Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização de Chama (CG-FID), que é o método mais comumente utilizado em trabalhos acadêmicos;
- Avaliar a aplicabilidade da técnica Raman para a identificação dos compostos e comparar com dados de FTIR;
- Calcular os custos de produção de carbonato de glicerila, tanto em escala laboratorial (“custo de boca de reator”), como em escala industrial, calculados a partir de uma simulação computacional.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. O biodiesel e a glicerina

A energia é um requisito básico para a existência humana. Devido ao crescimento contínuo da população, a maior parte da energia produzida é utilizada nas indústrias, transporte e geração de energia. Entretanto, a utilização de combustíveis fósseis está relacionada a efeitos carcinogênicos, emissão de gases do efeito estufa, chuva ácida e aquecimento global. Nesse contexto, surgiu a necessidade de produção dos chamados “combustíveis verdes”, dentre o qual se classifica o biodiesel (Avhad, Marchetti, 2015).

O biodiesel, definido pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) como mono-alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais e gorduras animais, surgiu como alternativa à substituição ao diesel convencional (Avhad, Marchetti, 2015; Calero et al., 2015), sendo bastante difundido na Europa, onde muitos carros de passeio possuem o motor movido a diesel. Seu valor calorífico assemelha-se ao do diesel convencional e sua utilização deste combustível permite reduzir até 78% das emissões de gás carbônico, 46,7% das emissões de monóxido de carbono e 66,7% das emissões de partículas, sendo, portanto, uma combustível chave para ser utilizado em substituição aos combustíveis derivados do petróleo (Calero et al., 2015; Ravindra, Saralan, Abdulla, 2012). Além disso, seu maior ponto de *flash* o torna mais seguro de manipular, transportar e armazenar (Avhad, Marchetti, 2015; Calero et al., 2015). É por esta e outras vantagens que, nos últimos anos, a produção deste combustível tem aumentando significativamente a cada ano, sendo alavancada por incentivos fiscais (Silva, Soria, Madeira, 2015; Kurle, Islam, Benson, 2013). De fato, em 2011, sua produção mundial alcançou o patamar de 25 bilhões de litros (Silva, Soria, Madeira, 2015).

No Brasil, o biodiesel foi introduzido na matriz energética em 2005 por meio da Lei 11.097, que alterou a Lei do Petróleo (Brasil, 2005). Além disso, estima-se uma demanda de 2771 toneladas de biodiesel para 2015, sendo que a partir de 2010, tornou-se obrigatória a mistura de 5% de biodiesel ao diesel comum a partir da publicação da Resolução 6/2009 do Conselho de Política Energética (Brasil, 2009). E, ainda, para cada 90 m³ de biodiesel produzidos a partir da transesterificação de óleos vegetais, são

gerados em média 10 m³ de glicerina, o que equivale a 10-12 % em peso (relação massa de glicerina/massa de biodiesel) (Calero et al., 2015; Silva, Soria, Madeira, 2015; Ravindra, Saralan, Abdulla, 2012; Mota, 2006). Destaca-se, ainda, que para o ano de 2016 é estimada uma produção mundial de 4 bilhões de galões de glicerina (Indran et al., 2014; Yang, Hanna, Sun, 2012). Assim, torna-se interessante desenvolver diversas aplicações para a glicerina, dentre as quais se encontra o carbonato de glicerila.

Deve-se ressaltar, no entanto, que a glicerina crua obtida a partir do biodiesel pode não ser adequada para a aplicação direta em algumas rotas de síntese. Isso porque ela apresenta impurezas que variam de acordo com o processo de obtenção do biodiesel (Dou et al., 2014), tais como traços de catalisadores, metanol, sais, ácidos graxos livres, dentre outros, dependendo do processo que é utilizado para a obtenção do biodiesel. Catalisadores organometálicos, que podem ser utilizados na reação de síntese de carbonato de glicerila podem reagir com estas impurezas, formando produtos indesejáveis (Rathore et al., 2015; Dou et al., 2014; Teng et al., 2014; Hu, Luo, Wan, 2012).

Assim, para a aplicação da glicerina em alimentos, cosméticos e fármacos, realizam-se diversas etapas de purificação, como por exemplo, filtração, desodorização, troca iônica, destilação a vácuo, dentre outras, o que acabam encarecendo o produto final (Rathore et al., 2015; Pagliaro, Rossi, 2010). Como ressaltam Zhou et al., 2008, para que a glicerina obtida a partir de biodiesel seja aproveitada, é necessário, por exemplo, desenvolver processos de purificação economicamente viáveis, ou ainda utilizar reatores contínuos heterogêneos para a produção de biodiesel.

No entanto, apesar de existirem poucas aplicações para a glicerina crua, alguns pesquisadores já publicaram artigos envolvendo a síntese de carbonato de glicerila a partir da reação da glicerina crua, tornando interessante a ampliação dos estudos nesse sentido (Tudorache et al., 2014; Nguyen, Demirel, 2011; Herseczi, Varga, Marton, 2009).

4.2. Tensoativos não iônicos

Tensoativos ou surfactantes sintéticos são utilizados principalmente como ingredientes em detergentes, xampus e outros produtos de limpeza. Eles são aplicados também na indústria têxtil, de papel e celulose, tintas, plásticos e na indústria farmacêutica (Gomez et al., 2011). Os tensoativos possuem a propriedade de reduzir a tensão superficial da água. Em geral, são classificados de acordo com a natureza da região polar, podendo ser aniônicos, catiônicos ou não iônicos. E, ainda, há uma classe especial de tensoativos, os anfóteros ou zwitteriônicos, que possuem comportamentos diferentes de acordo com o meio em que se encontram (Santos et al., 2007; Guy, 1999).

Os tensoativos não iônicos não fornecem íons em solução aquosa (não há cargas verdadeiras, mas apenas a concentração de cargas devido às ligações polares das moléculas), e a sua solubilidade em água se deve à presença de grupamentos funcionais em sua molécula que possuem forte afinidade pela água. Como exemplo, há os derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas (Camacho, Matai, 2000; Myers, 1992; Fendler, et al., 1972).

As principais características desta classe são a elevada resistência a eletrólitos presentes na água dura, conforme será descrito no parágrafo seguinte, compatibilidade com a maioria das matérias-primas utilizadas em cosméticos, baixa irritabilidade à pele e aos olhos, baixos poderes de detergência e espuma e bom desempenho em ampla faixa de pH, quer em meio ácido ou alcalino. Esta é a classe de tensoativos mais numerosa em termos de variedades de moléculas e são utilizados principalmente como agentes emulsionantes (Conde 2003).

Esta classe de tensoativos, por não possuírem carga elétrica, é resistente à desativação pela água com alto conteúdo mineral (água dura), e por isso, são os mais eficientes na remoção de sujidades. Os sais formados não são completamente insolúveis, o que permite a permanência do tensoativo em solução (Rossi et al., 2006; Bittencourt-filha et al., 1999).

A ampla gama das aplicações industriais dos tensoativos tem crescido nos últimos anos (Oldham et al., 2013). À medida que esta demanda continua a crescer, cresce também a importância da utilização de tensoativos derivados de fontes

renováveis, de baixa toxicidade e biodegradáveis. Isso porque as estações de tratamento de água não conseguem remover completamente estes compostos, causando um sério problema ambiental, pois, uma vez presentes no esgoto, estas substâncias contaminam os rios, mares e lençóis freáticos (Gomez et al., 2011). Nesse sentido, o carbonato de glicerila, tensoativo não iônico, torna-se uma alternativa bastante interessante.

4.3. Carbonato de glicerila (CG)

4.3.1. Principais aplicações e propriedades do carbonato de glicerila

O carbonato de glicerila é um interessante material na indústria química, talvez um dos mais interessantes produtos obtidos a partir da glicerina (Bai et al., 2013), pois, além de possuir amplas aplicações, apresenta diversas vantagens. Sua primeira patente data de 1957 e observa-se um número crescente de estudos que visam a sua obtenção e aplicação. É um tensoativo não iônico, biodegradável, incolor, com propriedades anfóteras, de baixa toxicidade, de baixo odor, de baixa inflamabilidade, de baixa volatilidade e com capacidade de umectação. Além disso, é pouco irritante à pele e aos olhos quando comparado a outros solventes comumente utilizados (Klein, Marquis, 1997).

Outras aplicações envolvem sua utilização como componente de membranas de afinidade para gases, componente de espumas de poliuretano (Randall, DeVos, 1991), surfactante (Weuthen, Hees, 1995), solvente reativo não volátil, material polimérico para a produção de policarbonatos e poliuretanos (Plasman, Caulier, Boulos, 2005).

Como reagente químico, o carbonato pode ser utilizado em reações com fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos, formando ésteres e éteres a partir de suas reações esterificação e eterificação, respectivamente (Plasman, Caulier, Boulos, 2005). Alguns estudos a respeito estão mostrados no próximo subitem.

Dentre suas propriedades cosméticas, destacam-se a promoção de um toque seco na pele e a promoção de uma sensação sedosa e aveludada, devido a sua capacidade de deslizamento e seu brilho (Bell et al., 1957). Ele é aplicado, por exemplo, em formulações de loções hidratantes, pois previne a perda de água transepidérmica, além de ser um ótimo agente desengordurante, sendo usado em sabonetes líquidos e xampus

(Klein, Marquis, 1997). Além disso, ele pode ser empregado em máscaras faciais, removedores de maquiagem, lenços umedecidos, removedores de esmalte, filtros solares, perfumes, *hair care*, batons, etc. Em síntese, suas principais propriedades cosméticas são (Clements, 2003):

- ✓ Hidratante;
- ✓ Promotor de brilho e conservante para maquiagem em pó (sombras, pós compactos, etc);
- ✓ Melhorador da molhabilidade e da dispersão de pigmentos;
- ✓ Solubilizador de ativos;
- ✓ Possui compatibilidade com a água;
- ✓ Evita a perda de água transepidérmica e possui pouca penetrabilidade na pele;
- ✓ Possui boa capacidade de espalhamento sobre a pele;
- ✓ É facilmente lavável.

Diferentemente dos outros carbonatos cíclicos, a reatividade do CG não está ligada somente ao anel, mas também ao grupo hidroxila presente em sua estrutura molecular. Assim, o CG participa de todas as reações referentes aos carbonatos cíclicos (reações eletrofílicas dos átomos de carbono presentes no anel) e também aos alcoóis (reações nucleofílicas) (Clements, 2003).

Um esquema com as principais reações do grupamento hidroxila que foram encontradas na literatura estão mostradas na Figura 1 abaixo, em que o grupo R podem ser os radicais butil, etil, octil, dodecanoil, palmitil, estearil ou oleil (Ochoa-Gómez, 2012):

Figura 1 – Funcionalizações possíveis do grupo hidroxila (Ochoa-Gómez, 2012)

Um produto químico muito interessante obtido a partir do carbonato de glicerila é o glicidol. Normalmente, o glicidol é obtido por meio de duas rotas: uma envolve a epoxidação de um álcool com peróxido de hidrogênio, porém possui como desvantagem o grande número de etapas e a extração do glicidol da mistura reacional, além da decomposição de alguns catalisadores; a outra rota envolve a reação da epicloridrina com uma base forte (McCoy, 2006). No entanto, apesar de a reação a partir do CG ser mais barata e gerar menor quantidade de subprodutos, existem poucos estudos acerca desta rota de síntese (Bolívar-Díaz et al., 2013).

O glicidol é utilizado como matéria-prima para a obtenção de poligliceróis e seus ésteres, éteres de glicerol, matrizes energéticas para propelentes sólidos, fármacos, cosméticos, detergentes, tintas, dentre muitos outros. Por possuir um elevado valor agregado, existem crescentes estudos acerca de sua obtenção e aplicação (Ochoa-Gómez, 2012). Um esquema da obtenção de glicidol a partir de carbonato de glicerila está mostrado na Figura 2 em que foram aplicadas temperaturas reacionais de 200 °C, sendo obtido um rendimento de 79% (Uno, Okutsu, 2011). Já outro grupo de pesquisadores obteve o glicidol com rendimento de até 98% utilizando um solvente aprótico com elevado ponto de ebulição (Choi et al., 2013).

Figura 2 – Obtenção de glicidol a partir de carbonato de glicerila, utilizando como catalisador o sulfato de sódio anidro a 200 °C, com rendimento de 79% (Uno, Okutsu, 2011)

Outra molécula obtida a partir do carbonato de glicerila é o uretano. Uretanos são compostos muito úteis na indústria química, como por exemplo, na fabricação de plásticos, adesivos e herbicidas. Sua rota de síntese mais usual utiliza isocianato, que é tóxico. Portanto, obter uretanos, mais especificamente hidroxiuretanos, a partir da

abertura do anel de carbonato de glicerila via aminólise é bem interessante (Nohra et al., 2012).

Uma classe de produtos obtidos a partir do CG são compostos heterocíclicos denominados 2-oxazolidinonas, que são utilizados principalmente nas indústrias química e farmacêutica. Particularmente, são aplicadas largamente como antibióticos, pesticidas, fármacos, espumas, adesivos e fibras. Originalmente, sua rota de produção envolvia a aplicação de fosgênio, então, a síntese via CG, que ocorre a partir da reação de GC com uréia a uma temperatura de 180 °C e conversões por volta de 25%, é mais ambientalmente favorável, como mostra a Figura 3 (Dibenedetto et al., 2013). Esta aplicabilidade é bastante interessante, pois a reação de síntese destes compostos parte das mesmas matérias-primas da rota de síntese de carbonato de glicerila escolhida neste trabalho.

Figura 3 – Obtenção de isômeros de 2-oxazolidinonas (compostos 2 e 2') a partir de carbonato de glicerila (1) (Dibenedetto et al., 2013)

Além disso, é importante mencionar que uma das principais aplicações do CG como reagente é na obtenção de polímeros. Estes possuem aplicações em diversos ramos industriais, como também nos setores cosmético e farmacêutico. Ésteres de poliéter ou de policarbonatos possuem diversas vantagens quando aplicados na área médica, como por exemplo: a presença de um grupo hidroxila livre, que pode ser funcionalizado com outros grupamentos, dando à molécula propriedades bactericidas, anti-inflamatórias, fluorescentes, etc.; geração de subprodutos de decomposição mais benéficos ao meio ambiente (glicerina e gás carbônico); diversa gama de propriedades físico-químicas, dentre outras (Zhang, Grinstaff, 2013).

Um polímero que vem sendo estudado para este fim é o poli (1,2-carbonato de glicerila), que possui propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade,

hidrofilicidade e hidrofobicidade. Ele também foi sintetizado a partir de monômeros de glicidil éter na presença de gás carbônico, o que, segundo os autores, resultou em um polímero mais estável (Geschwind, Frey, 2013).

Polímeros baseados em carbonato de glicerila também foram estudados para a aplicação como emulsificantes, reguladores de espuma, supressores de espuma, dispersantes de sólidos, agentes umificantes e tensoativos. Em comparação ao glicidol, o CG é de mais fácil manuseio e de menor toxicidade, podendo ser facilmente polimerizado, gerando gás carbônico como subproduto (Raether, Maitro-Vogel, Spiegler, 2012).

O carbonato de glicerila também vem sendo estudado para aplicação como solvente de mistura para análise de compostos de baixa polaridade via Ressonância Magnética Nuclear (RMN), técnica bastante interessante para a determinação de moléculas orgânicas de baixa massa molecular, em especial, dipeptídeos (Lameiras et al., 2011).

A Figura 4 a seguir mostra um resumo com as principais aplicações do carbonato de glicerila (Ochoa-Gómez et al., 2012):

Figura 4 – Aplicações do carbonato de glicerila (Ochoa-Gómez et al., 2012)

4.3.2. Rotas de síntese de carbonato de glicerila

Há basicamente cinco rotas de síntese para obter carbonatos cíclicos e lineares reportadas na literatura. Deve-se notar que, apesar de eles serem considerados “solventes verdes”, sua rota não segue o mesmo caminho. Isso porque as principais rotas industriais de produção de carbonatos normalmente utilizam fosgênio (reação de fosgenação) como reagente de partida (Shaikh, Sivaram, 1996), ou também utilizam carbonatos cíclicos, como o carbonato de etileno (CE) (Climent et al., 2010; Mouloungui et al., 1996; Sugita, Stone, Kaeryama, 1994; Bell, Arthur, 1959) e propileno (CP) (reação de transesterificação), sendo que a síntese via CP utilizada pela empresa Huntsman na produção comercial de carbonato de glicerila (Mouloungui et al., 1996).

A reação de transesterificação com dimetilcarbonato (DMC) ou dietilcarbonato (DEC) e glicerina é a mais utilizada para a produção de carbonato de glicerila (Ochoa-Gómez et al., 2012) e possui interesses crescentes devido às elevadas taxas de conversão obtidas (Esteban et al., 2015; Hu et al., 2015; Simanjutak et al., 2015; Yadav, Chandan, 2015; Waghmare, Vetel, Rathod, 2015; Wang et al., 2015; Algoufi, Hameed, 2014; Tudorache et al., 2014; Bai et al., 2013; Kim et al., 2007; Jung et al., 2012; Pan et al., 2012; Rokicki et al., 2005; Mouloungui et al., 1996).

Outras rotas envolvem a carboxilação, que é a reação da glicerina com CO_2 , e a carboxilação oxidativa, que utiliza CO e O_2 (Li et al., 2015; Zhang, He, 2014; Zhang et al., 2008; Aresta et al., 2006; Sakakura et al., 1999; Teles et al., 1994). Estas reações possuem a vantagem de serem mais ambientalmente favoráveis, porém são limitadas por oferecerem baixas conversões, como será mencionado mais adiante.

Por fim, propôs-se como opção mais ambientalmente e economicamente favorável, a glicerólise, que consiste na reação entre glicerina e uréia. Estas reações necessitam ocorrer sob vácuo ou com a passagem de um fluxo de gás inerte com a finalidade de remoção da amônia gerada (Chen et al., 2015; Marakatti, Algeri, 2015; Wang et al., 2015; Zuhaimi et al., 2015; Indran et al., 2014; Jagadeeswaraiiah et al., 2014; Kim et al., 2014; Sandesh, Shanbhag, Halgeri, 2014; Fujita, Yamanishi, Arai, 2013; Lee, Baek, 2013; Lertlukkanasuk et al., 2013; Turney et al., 2013; Park et al., 2012; Rahim et al., 2012; Calvino-Casilda et al., 2011; Hammond et al., 2011; Seemann, Kaszonyi, 2011; Wang et al., 2011; Aresta et al., 2009; Climent et al., 2010;

Dubois, Aresta, 2010; Rubio-Marcos et al., 2010; Yoo, Mouloungui, 2003; Okutsu, Kitsuki, 2002; Claude et al., 2000).

Nos parágrafos a seguir, serão expostos alguns trabalhos acerca da síntese do carbonato de glicerila, e, com a finalidade comparativa, as principais vantagens e desvantagens de cada técnica. A Figura 5 abaixo mostra um resumo destas reações (Teng et al., 2014):

Figura 5 – Resumo das rotas de síntese de carbonato de glicerila. (Adaptado de Teng et al., 2014)

Shaikh e Sivaram (1996) propuseram a síntese de carbonato de glicerila por meio da fosgenação, obtendo elevados rendimentos para tempos reacionais curtos. No entanto, estes e outros autores salientam acerca da toxicidade e corrosividade do fosgênio, além da necessidade de etapas de neutralização e de destilação para purificação (Kim et al., 2014; Rahim et al., 2013; Turney et al., 2013; Ochoa-Gomez et al., 2012; Climent et al., 2010; Aresta et al., 2003).

Já a síntese de carbonato de glicerila a partir da transesterificação entre o carbonato de etileno (EC) e a glicerina foi operacionalizada a temperatura de 130 °C

durante 30 minutos de reação, alcançando uma conversão de 81% (Bell, Arthur, 1959). Entretanto, foram necessárias diversas etapas de neutralização e purificação do produto devido aos catalisadores utilizados (Climent et al., 2010; Bell, Arthur, 1996). Para contornar este problema, Sugita, Sone e Kaeryama (1994) propuseram a utilização de catalisadores heterogêneos, obtendo 99% de rendimento para temperaturas entre 135-140 °C a pressões reduzidas. Foi proposta também a síntese utilizando zeólitas como catalisadores, com uma temperatura reacional de 80 °C e tempo de 2 horas, alcançando rendimento de 81%. Por fim, Climent e grupo (2010) obtiveram conversões de até 85% para uma temperatura de 50 °C e 5 horas de reação utilizando MgO como catalisador.

Contudo, a síntese a partir de carbonato de etileno possui a desvantagem em relação à alta quantidade de energia requerida para a purificação do produto devido aos elevados pontos de ebulição tanto do carbonato de etileno como do etilenoglicol, subproduto gerado na reação (Hu et al., 2015).

Deve-se citar ainda que o carbonato de etileno é obtido por meio da reação entre óxido de etileno e CO₂, utilizando como catalisadores como o bicarbonato de sódio ou o hidróxido de sódio. Por este motivo, é necessária uma etapa de neutralização seguida de destilação à pressão reduzida, aumentando os custos de produção (Álvarez et al., 2012).

Sínteses enzimáticas vêm ganhando espaço na Química Orgânica, devido às condições reacionais mais brandas e obtenção de altas seletividades. Além disso, reações enzimáticas permitem o trabalho em pH neutro ou próximo do neutro, e à temperatura ambiente, o que reduz a possibilidade de isomerização, racemização ou epimerização do produto. E, ainda, as enzimas são ótimos catalisadores, podendo aumentar a velocidade da reação em até 10¹². Finalmente, reações biocatalisadas são menos poluentes, menos perigosas e consomem menos energia quando comparadas às reações da química tradicional, afirmaram Carrea e Riva (2000).

Um grupo de pesquisadores, Kim et al. (2007), estudaram a síntese do carbonato a partir de lipases produzidas por alguns microrganismos, sendo que a enzima que apresentou atividade significativa foi a lipase B obtida pela levedura *Candida antarctica* (Novozym 435) imobilizada. É necessário, entretanto, que o carbonato de interesse contenha grupos funcionais adicionais, como o carbonato de glicerila. É importante também que os reagentes: glicerol (1) e dimetil carbonato (2) (DMC) sejam adicionados em proporção equimolar para evitar a formação de 4-carbamoiloximetil-1,3-dioxolan-2-ona (5), como mostra a Figura 6 na página a seguir (Kim et al., 2007):

Figura 6 – Síntese de carbonato de glicerila (4) catalisada por lipase B, com liberação de 3 moles de metanol. Os demais componentes são: (1) glicerol, (2) dimetilcarbonato, (3) produto intermediário e (5) 4-carbamoiloximetil-1,3-dioxolan-2-ona (Kim et al., 2007)

Jung et al. (2012) também estudaram a síntese de carbonato de glicerila a partir da mesma rota proposta acima, utilizando uma proporção molar entre DMC e glicerina de 2:1, a uma temperatura de 60 °C e a acetonitrila como solvente, obtendo conversões de até 96,25%.

Tudorache et al. (2014) também conduziram a síntese a partir de glicerina e DMC, mas testaram lipases provenientes de diversos microrganismos, sendo que a lipase extraída da *Aspergillus niger* proporcionou uma conversão de 74%, para uma temperatura reacional de 60 °C e proporção molar entre glicerina e DMC de 1:10. Foi descoberto que a presença de metanol reduziu significativamente a produção de CG, assim como a presença de elevados teores de água (acima de 30% em massa). Assim, a glicerina passou por processos de purificação a fim de reduzir e/ou eliminar estes dois contaminantes.

Assim, apesar de existirem estudos acerca da transesterificação catalítica para obtenção de carbonato de glicerila a partir de DMC e glicerina, utilizando como catalisadores lipases de *Candida Antarctica* e *Aspergillus niger*, os rendimentos obtidos foram baixos, como salientam Teng e grupo (2014). Torna-se necessário, então, determinar condições operacionais e catalisadores que proporcionem maiores conversões.

Waghmare, Vetel e Rathod (2015), a partir de uma proporção molar entre glicerina e DMC de 1:3 e temperatura de 60 °C, com a utilização de lipases como catalisadores, obtiveram conversões de até 99,75% com um reator em batelada agitado via irradiação ultrassônica.

Além da síntese enzimática de carbonato de glicerila a partir da transesterificação da glicerina e do dimetil carbonato (DMC), existem diversos estudos acerca desta rota, tendo em vista que o DMC possui alta reatividade, baixa solubilidade

em água e boa miscibilidade na maioria dos solventes orgânicos (Jung et al., 2012). Uma interessante tabela com o resumo das condições reacionais e conversões obtidas por diversos estudos publicados até o ano de 2014 pode ser encontrada no artigo de revisão escrito por Teng et al. (2014). Este trabalho também contempla um estudo comparativo dos principais catalisadores utilizados, mostrando suas vantagens e desvantagens. A seguir, serão apresentados resumidamente os principais trabalhos.

Por exemplo, por Mouloungui e colaboradores em 1996, na condução da transesterificação de carbonato de etileno com glicerina na presença de zeólita 13X como catalisador, obtiveram seletividades de 81% e 99% com destilação do carbonato de etileno, após 2 horas de reação.

Também foi sintetizado o carbonato a partir da reação de glicerina com dimetil carbonato em excesso (3:1), na presença de K_2CO_3 como catalisador, durante 3 horas, sob aquecimento de 73 a 75°C, com posterior destilação para purificação do produto. Rokicki et al. (2005), identificaram o carbonato e a evolução da reação por meio de espectroscopia no infravermelho, FTIR, obtendo elevado rendimento (97%). A destilação foi realizada para remoção de excesso de metanol e dimetilcarbonato, a 40 °C sob vácuo (0,5 mmHg ou $6,6 \times 10^{-3}$ atm). O catalisador foi removido por sua passagem através de uma resina de troca iônica (Amberlit IR 120).

Pan et al., (2012) utilizaram como catalisadores zeólitas à base de sódio. Neste estudo, a zeólita NaY foi a que apresentou a maior seletividade (100%), com uma conversão de 54%.

Já Bai et al. (2013) utilizaram como catalisadores heterogêneos $NaOH/\gamma-Al_2O_3$ com diversas concentrações de NaOH. A proporção molar entre glicerina e DMC foi de 1:2, temperatura de 78 °C e tempo reacional de 1 hora, atingindo uma conversão de 97,9%. Logo, este catalisador heterogêneo é um forte candidato para a síntese de CG.

Simajuntak et al. (2013) também estudaram a aplicação de um catalisador heterogêneo na síntese de CG a partir de DMC. Foi aplicado um óxido misto contendo magnésio e lantânio (Mg/La, sendo MgO e La_2O_3) a 85 °C, chegando em rendimentos de 80% aproximadamente, dependendo da composição do catalisador. Já outro estudo proposto aborda a utilização de 1,4-diazabicyclooctanos como catalisadores, proporção molar entre glicerina e DMC de 1:2, temperatura de 80 °C, chegando a conversão de 94,5% (Simajuntak et al., 2015).

Algoufi e Hameed (2014) utilizaram zeólitas como catalisadores, proporção entre glicerina e DMC de 1:3, temperaturas reacionais de 75% e conseguiram

conversões de 100%. Esteban et al. (2015) utilizaram metóxido de potássio como catalisador, temperaturas entre 50 e 70 °C, atingindo conversões de até 95%. Hu et al. (2015) estudaram um catalisador mais economicamente favorável, o KNO_3/CaO , obtendo conversão de 99,23% para 2h de reação. Liu et al. (2015) utilizaram hidrotalcitas à base de $\text{LiNO}_3/\text{Mg}_4\text{AlO}_{5.5}$ obtendo conversão de 96,28% com um tempo reacional de 1,5 horas e temperatura de 80 °C.

Já Yadav e Chandam (2015) propuseram uma rota mais ambientalmente favorável utilizando compósitos baseados em hidrotalcitas de Mg-Al, sendo que as proporções de glicerina e DMC que resultaram em maiores conversões (80%) foram de 1:3 e 1:4, a temperatura reacional foi de 170 °C.

Por fim, Wang et al. (2015) avaliaram a síntese de carbonato via destilações reativa e extrativa, chegando à conclusão de que à medida que aumenta a proporção molar DMC/glicerina, ocorre um aumento da conversão, sendo que a melhor taxa foi de 4:1. Para uma temperatura de 85 °C, este grupo de pesquisadores chegou a uma conversão de cerca de 99%.

Entretanto, apesar de proporcionar boas conversões, deve-se ressaltar que a rota que utiliza DMC tem como desvantagens a necessidade de utilização de grandes quantidades de DMC além do elevado preço dos catalisadores, tornando esta rota inviável economicamente (Indran et al., 2014).

Outra rota, a carboxilação do glicerol, que consiste principalmente na reação do glicerol com monóxido ou dióxido de carbono, foi estudada por Aresta e colaboradores (2006). O grupo utilizou compostos organo-estanho como catalisadores, sendo que o $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ foi o catalisador que apresentou maior atividade. A reação ocorreu à temperatura ambiente e com liberação de metanol, como mostra a Figura 7 (Aresta et al., 2006):

Figura 7 – Mecanismo de reação da carboxilação da glicerina utilizando o $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ como catalisador que apresentou maior atividade (Aresta et al., 2006)

Outras rotas sugerem a síntese direta a partir da reação de condensação de alcoóis com CO_2 , como mostram Sakakura et al. (1999), porém, há produção de água. Para contornar este problema, Teles et al. (1994) já haviam proposto a utilização de acetais, por exemplo, em CO_2 supercrítico. Na presença de catalisadores de estanho, essa rota utilizada para a obtenção de dimetilcarbonato obteve rendimentos de até 88%, com o reciclo da acetona (subproduto) para a regeneração de acetal.

A carboxilação oxidativa da glicerina com uma mistura gasosa de monóxido de carbono e oxigênio utilizando cloreto de cobre (II) como catalisador, alcançou a seletividade de 96%, como propuseram Teles et al. (1994). Porém, utilizou-se 8 bar de pressão e 20 h de reação.

Já a síntese eletroquímica de dialquilcarbonatos com CO_2 e o álcool correspondente na presença de excesso de iodeto de metila ou etila como agente alquilante, proposta por Zhang et al. (2008) obteve rendimentos acima de 74% para dimetilcarbonato (DMC) e 67% para o dietilcarbonato (DEC).

A carboxilação direta da glicerina com o CO_2 é um processo ambientalmente favorável que converte duas matérias-primas baratas em um produto com maior valor agregado e tem como subproduto gerado a água. Além disso, esta rota é uma forma de redução do gás carbônico atmosférico. Alguns catalisadores como zeólitas, resinas de troca iônica, complexos à base de estanho, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ foram aplicadas como catalisadores desta reação, porém proporcionaram baixos rendimentos reacionais (Zhang, He 2014; Li et al., 2015).

Zhang e He (2014) propuseram então, a utilização de $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$ como catalisadores, atingindo conversões de até 45%, e Li e grupo (2015) estudaram catalisadores contendo ânions como cloro, flúor e bromo e cátions como zinco, alumínio e lantânio, obtendo uma conversão máxima de 35%.

Portanto, apesar das vantagens ambientais e econômicas da produção de carbonato de glicerila via carboxilação, há sérias limitações para esta rota, particularmente em relação ao equilíbrio termodinâmico desfavorável, necessitando elevadas temperatura e pressão e oferecendo baixos rendimentos reacionais devido à alta estabilidade química do gás carbônico (Hammond et al., 2011; Rahim et al., 2012; Indran et al., 2014; Jagadeeswaraiah et al., 2014; Kim et al., 2014; Marakatti, Halgeri, 2015; Wang et al., 2015).

Para resolver estas limitações, propôs-se a produção do carbonato a partir da reação direta de uréia com glicerina, em meio alcalino, como descrito nas patentes de

Claude et al. (2000) e Okutsu e Kitsuki (2002), que avaliaram a presença diversos catalisadores, como sulfato de sódio, sulfato de magnésio, sulfato de zinco, resinas de troca iônica a base de zinco, óxidos metálicos ou na ausência de catalisador, obtendo taxas de conversão acima de 80% e rendimentos de 83% para tempos reacionais de 5 a 6 horas. Okutsu e Kitsuki (2002) não mencionaram dados dos rendimentos obtidos.

Esta reação é denominada na literatura de carbonilação ou glicerólise. Yoo e Moulougui (2003) também propuseram a síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia, mas com redução do tempo reacional para 2 horas baixas concentrações de catalisador (ZnSO_4), obtendo rendimentos de até 86% e simples remoção do catalisador por precipitação. A Figura 8 abaixo mostra um esquema simplificado da reação:

Figura 8 – Síntese do carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia, sendo (1) glicerina e (2) carbonato de glicerila

Esta foi a rota escolhida para este trabalho, após revisão literária de todas as rotas propostas expostas e será descrita em detalhes no Capítulo *Materiais, equipamentos e métodos*. Esta reação tem como vantagem a utilização da glicerina, subproduto da produção de biodiesel, conforme já mencionado, sendo um produto barato e excedente no mercado. A uréia também é de fácil obtenção e manipulação, além de ser benéfica ao meio ambiente (Fujita, Yamanishi, Arai, 2013; Turney et al., 2013). E ainda, a amônia formada pode ser facilmente convertida em uréia, já que esta é formada reagindo-se amônia com dióxido de carbono, ou seja, a síntese de CG e uma forma indireta de transformar o CO_2 em compostos orgânicos (Fujita, Yamanishi, Arai, 2013). Neste trabalho, como alternativa mercadológica, propôs-se a absorção da amônia em soluções ácidas, gerando os respectivos sais de amônio.

Como catalisadores foram estudados o sulfato de sódio (Na_2SO_4), o sulfato de magnésio (MgSO_4), o sulfato de zinco (ZnSO_4), o óxido de zinco (ZnO), o cloreto de

magnésio (MgCl_2) e o cloreto de zinco (ZnCl_2) por serem de baixo custo, por serem facilmente removidos do produto final e também por terem sido citados na literatura como sendo catalisadores eficientes que proporcionaram conversões de pelo menos 70% (Claude et al., 2000; Yoo, Mouloungui, 2003; Okutsu, Kitsuki, 2002; Climent et al., 2010; Hammond et al., 2011; Seemann, Kaszonyi, 2011; Fujita, Yamanishi, Arai, 2013)

Existem basicamente dois métodos para a remoção da amônia gerada e que são citados na literatura: a injeção de um gás inerte como o nitrogênio, N_2 , ou a aplicação de vácuo (Wang et al., 2011). No trabalho de Mestrado, foi proposta e testada com sucesso a remoção da amônia residual por meio de desodorização em placa plana. Um resumo da importância da remoção da amônia será apresentado mais adiante neste trabalho.

Uma das alternativas para a separação do carbonato de glicerila da glicerina residual, se esta estiver em quantidades importantes, é a extração líquido-líquido. Nesta técnica, é importante salientar que o solvente utilizado deve ser capaz de formar uma solução estável com o carbonato de glicerila, sendo infinitamente solúvel neste e insolúvel ou pouco solúvel em uréia e glicerina. Assim, pode-se adicionar metanol ou acetona (Rubio-Marcos et al., 2010) e depois fazer uma rotoevaporação para remoção do solvente.

Assim, sinteticamente, comparando-se com outros estudos, observa-se que a rota proposta possui diversas vantagens, tais como poucas e simples etapas de purificação, possibilidade de reciclo de catalisador, aproveitamento da uréia, reduzindo as emissões de gás carbônico, possibilidade de obtenção produto com valor agregado maior em comparação ao da glicerina. Portanto, esta rota foi escolhida por ser simples, utilizar reagentes baratos e ser mais benéfica ao meio ambiente.

Entretanto, como todas as rotas propostas, esta também apresenta desvantagens, que são as temperaturas reacionais elevadas e o prolongado tempo de reação. Contudo, estes fatores podem ser compensados pelo baixo preço dos reagentes e para comprovar esta inferência, devem-se realizar estudos de viabilidade econômica, que foram propostos neste trabalho.

A seguir, será exposto um resumo dos trabalhos que contemplam esta rota de síntese, elencados por ordem cronológica.

Aresta et al. (2009) aplicaram como catalisador heterogêneo o fosfato de zircônio, obtendo 80% de conversão. A principal conclusão deste trabalho foi de que a glicerólise é viável para produção industrial, com fácil remoção da amônia e purificação do produto final. Já o estudo proposto por Climent et al. (2010) avaliou alguns

catalisadores sólidos, sendo que o ZnO foi o que proporcionou maiores conversões (82%), com seletividade de 88%. Estes pesquisadores sinalizaram em suas conclusões que é necessário conduzir as reações em temperaturas mais baixas possíveis a fim de evitar a formação de subprodutos.

Rubio-Marcos et al. (2010) avaliaram catalisadores mistos de óxidos de cobalto e zinco ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$), atingindo apenas 69% de conversão, mas com 97% de seletividade. Este estudo possui a vantagem da utilização de catalisadores heterogêneos sintetizados por nanodispersão à temperatura ambiente e com tempo reacional de 4 horas. Posteriormente, o estudo foi aprofundado e os produtos gerados foram analisados via FTIR, sendo sugerido um mecanismo de reação, com a formação de um composto denominado uretano de glicerol ou carbamato de glicerila (Calvino-Casilda et al., 2011).

O estudo conduzido por Hammond et al. (2011) testou partículas de ouro contendo sulfatos e óxidos depositados via impregnação ou deposição. O catalisador que proporcionou maiores conversões foi o ZnO (88% de conversão). No entanto, a seletividade obtida foi de apenas 56%. Posteriormente, foram estudados catalisadores depositados em partículas de ouro e paládio, proporcionando conversão de 87% para o óxido de magnésio, com seletividade de 77% (Rahim et al., 2012). A principal desvantagem destes métodos é o elevado preço dos catalisadores e também suas baixas atividades após o reciclo. Mais recentemente a este trabalho, o grupo composto por estes pesquisadores estudou a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como catalisador heterogêneo, obtendo 92,8% de conversão e 90,1% de seletividade para uma temperatura de 150 °C em 4 horas de reação (Zuhaimi et al., 2015).

Seeman e Kaszony (2011) realizaram um interessante estudo sobre a síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia, alterando os catalisadores e analisando a influência de parâmetros como temperatura e quantidade de água no sistema. Os autores concluíram que a umidade presente na glicerina não afeta o rendimento reacional. Além disso, dentre os catalisadores testados, os que proporcionaram maiores conversões foram o cloreto de zinco, ZnCl_2 , (88,2%) e o nitrato de zinco, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (85,6%), sendo a faixa de temperatura ideal entre 135-145 °C, para tempos reacionais de até 6 horas, como mostra a Figura 9 na página a seguir:

Figura 9 – Influência da temperatura na formação de carbonato de glicerila (Seemann, Kaszonyi, 2011)

Wang et al. (2011) utilizaram óxido de lantânio como catalisador, obtendo conversões de até 68,5% e seletividades de 98,6%. A principal vantagem deste estudo foi o baixo tempo reacional de apenas 1 hora, porém, para ser economicamente vantajosa, a reação deve apresentar conversões maiores. Além disso, o catalisador utilizado contém metal pesado e que não pode ser reciclado, tornando-o ambientalmente desfavorável.

Park et al. (2012) estudaram o desempenho de diversos catalisadores à base de zinco, obtendo conversão de 83,1% e seletividade de 99,7%. Outro grupo de pesquisadores utilizou como catalisadores o ZnO, o ZnCl₂ e o MgCl₂ a uma temperatura de 130 °C, pressão de 3kPa e tempo de 3 horas, alcançando conversões de 84% e seletividade de 97% para o cloreto de zinco (Fujita, Yamanishi Arai, 2012).

Lee e Baek (2013) patentearam a síntese de carbonato de glicerila utilizando como catalisadores óxidos mistos de zinco e alumínio, obtendo conversão de 82,7% e seletividade de 99,5%. Lertlukkanasuk e grupo (2013) sintetizaram o carbonato via destilação reativa, utilizando catalisadores mistos de Co₃O₄/ZnO, uma temperatura de 145 °C à pressão ambiente e obtiveram 93,6% de conversão. A principal vantagem deste estudo foi a economia de energia em relação às glicerólises conduzidas sob vácuo.

Turney et al. (2013), também estudaram a síntese de carbonato a partir de glicerina e uréia utilizando monoglicerolato de zinco como catalisador a uma temperatura de 140 °C, 40mbar de pressão, atingindo rendimentos de até 83%. Este grupo utilizou óxido de zinco como catalisador, obtendo seletividade de 85% e conversão de 98%.

Indran et al. (2014) utilizaram um catalisador interessante e barato, as cinzas de caldeira, que possuem íons de potássio em sua composição, obtendo conversão de 93,6% e seletividade de 90,1%. Jagadeeswaraiah et al. (2014) estudaram a aplicabilidade de óxidos mistos de estanho e tungstênio como catalisadores. Estes catalisadores foram propostos por possuírem maior estabilidade e possibilidade de maior atividade após o reciclo, porém, possibilitaram apenas 52% de conversão e 95% de seletividade.

Kim et al. (2014) propuseram a utilização de catalisadores metálicos contendo líquidos iônicos suportados por polímeros, obtendo conversão de 71,7% e 84,1% de seletividade. Sandesh, Shanbhag e Halgeri (2014) estudaram o hidroxiestanato de zinco como catalisador heterogêneo, obtendo elevadas conversões (98%) e seletividades (100%). Além disso, este catalisador apresentou boa estabilidade térmica e boa atividade após o reciclo, sendo necessários maiores estudos de sua aplicabilidade na síntese de carbonato de glicerila e outras reações orgânicas.

Em busca de um catalisador que não contivesse metais pesados em sua composição e, conseqüentemente fosse mais ambientalmente favorável, Chen et al. (2015) aplicaram diversos líquidos iônicos. Este trabalho é inédito no sentido de estudar catalisadores não-metálicos para a síntese de carbonato de glicerila, mas apresentou baixas conversões (71%) e baixas seletividades (66%).

Marakatti e Halgeri (2015) estudaram como catalisadores zeólitas de troca iônica, como catalisadores heterogêneos, obtendo 94,6% de conversão e 98% de seletividade. As zeólitas apresentaram boa atividade e elevada aplicabilidade após o reciclo.

Por fim, Wang et al. (2015) estudaram compostos à base de lantânio como catalisadores, obtendo conversão de 95,4% e seletividade de 99,9%. No entanto, como já mencionado, este catalisador possui a desvantagem de conter um metal pesado em sua composição.

Em relação à extração líquido-líquido mencionada, uma questão importante na escolha do solvente é a sua temperatura de ebulição: além de ela precisar ser diferente da temperatura de ebulição do carbonato de glicerila, deve evitar que haja grandes perdas de solvente por evaporação durante a reação de síntese, que ocorre em temperaturas relativamente altas. Portanto, em escala industrial, em que o solvente de extração pode ser adicionado durante a reação, no caso de um reator contínuo, deve-se escolher um solvente com ponto de ebulição acima de 145 °C, como apontam Dubois e

Aresta (2010), que, ao analisarem diferentes solventes, utilizaram a acetonitrila, a propionitrila e a isovaleronitrila para a etapa de purificação. Isso porque, além das características descritas, foram facilmente removidas do meio por destilação.

A Tabela 1 abaixo apresenta dados encontrados na literatura acerca da solubilidade da glicerina, uréia e do carbonato de glicerila em diversos solventes:

Tabela 1 – Solubilidade da uréia, glicerina e do carbonato de glicerila (CG) em diversos solventes, sendo: S = solúvel, NS = não-solúvel e $\pm$ S = parcialmente solúvel

Solvente	Glicerina	Uréia	CG	Referência
Acetona	NS	--	S	Aresta et al., 2006; Vieville et al., 1998
Acetonitrila	$\pm$ S	NS	S	Dubois, Aresta, 2010
Etanol	S	--	--	Merck Index
Isovaleronitrila	NS	$\pm$ S	S	Dubois, Aresta, 2010
Glicerina	S	--	$\pm$ S	Dubois, Aresta, 2010
Propionitrila	$\pm$ S	NS	S	Dubois, Aresta, 2010

De um modo geral, considerando todos os estudos que utilizaram esta rota, a temperatura reacional varia de 130 a 150 °C, com tempos de três até 10 horas e é feita com vácuo ou com a injeção de gás nitrogênio, a fim de deslocar o equilíbrio termodinâmico no sentido de formação de carbonato, já que a amônia gerada é constantemente removida. São formados, assim, monômeros de carbonato de glicerila, com conversões de 62 a 87% e seletividades variando entre 92 a 98% (Ochoa-Gómez et al., 2012).

Diversos catalisadores foram estudados, sendo que a maioria dos pesquisadores utilizou catalisadores à base de zinco e outros metais. É importante ressaltar que, quando são utilizados óxidos metálicos, estes formam sais solúveis no carbonato, dificultando sua purificação (Climent et al., 2010). A porcentagem em massa de catalisadores deve estar entre 0,001 a 10 %, em relação à massa de glicerina. (Chen et al., 2015; Marakatti, Algeri, 2015; Wang et al., 2015; Zuhaimi et al., 2015; Indran et al., 2014; Jagadeeswaraiyah et al., 2014; Kim et al., 2014; Sandesh, Shanbhag, Halgeri, 2014; Fujita, Yamanishi, Arai, 2013; Lee, Baek, 2013; Lertlukkanasuk et al., 2013; Turney et al., 2013; Park et al., 2012; Rahim et al., 2012; Calvino-Casilda et al., 2011;

Hammond et al., 2011; Seemann, Kaszonyi, 2011; Wang et al., 2011; Aresta et al., 2009; Climent et al., 2010; Dubois, Aresta, 2010; Rubio-Marcos et al., 2010; Okutsu, Kitsuki, 2002; Yoo, Mouloungui, 2003; Claude et al., 2000).

Em síntese, a Tabela 2 na página a seguir apresenta as condições reacionais de todos os estudos que realizaram a síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia e que serviram de base para o presente trabalho. A conversão apresentada foi calculada com base na conversão da glicerina e a seletividade em relação ao carbonato de glicerila leva em consideração os subprodutos gerados, conforme foi citado na literatura estudada. Observa-se que nesta Tabela foram expostos apenas os catalisadores e as condições reacionais que proporcionaram as maiores rendimentos:

Tabela 2 – Comparação das rotas propostas pela literatura das reações de glicerólise para a síntese de carbonato de glicerila que partiram da glicerina e uréia como reagentes, sendo: P – pressão (mbar), t – tempo (h), G – glicerina (mol), U – uréia (mol), C – catalisador, X – conversão da glicerina (%), S – seletividade (%) ZMG – monoglicerolato de zinco

T(°C)	P	t	G	U	C	X	S	Referência
150	40	5	1	1	ZnSO ₄	83,0	-	Claude et al., 2000
120	130	6	1	1	MgSO ₄	62,0	93,0	Okutsu, Kitsuki 2002
140	30	2	1	1	ZnSO ₄	-	-	Yoo, Mouloungui, 2003
145	0,2	3	1	1	γ -ZrPO ₄ (H ₂ PO ₄).2H ₂ O	80	-	Aresta et al., 2009
145	40	5	1	1	ZnO	82,0	88,0	Climent et al., 2010
140	0,01	4	-	-	CO ₃ O ₄ /ZnO	69,0	97,0	Rubio-Marcos et al., 2010
145	0,01	4	-	-	CO ₃ O ₄ /ZnO	69,0	-	Calvino-Casilda et al., 2011
150	0,01	4	1	1,5	Au/ZnO	88,0	56,0	Hammond et al., 2011
140	40	6	0,7	1	ZnCl ₂	88,2	72,2	Seemann, Kaszonyi, 2011
140	30	1	1	1	La ₂ O ₃	68,5	98,6	Wang et al., 2011
150	26,7	2	1	1	Zn(NH ₃)Cl ₂	85,0	99,7	Park et al., 2012
150	-	4	1	1,5	Au/Pd/MgO	87,0	77,0	Rahim et al., 2012
130	30	3	1	1	ZnCl ₂	84,0	97,0	Fujita, Yamanishi, Arai, 2012
140	40	5	1	1	Zn(NO ₃).6H ₂ O	82,7	99,5	Lee, Baek, 2013
145	1000	6	1	1	CO ₃ O ₄ /ZnO	93,6	-	Lertlukkanasuk et al., 2013
140	40	7	1	1,5	ZMG	98,0	85,0	Turney et al., 2013
150	-	4	1	1,5	Cinzas de caldeira	93,6	90,1	Indran et al., 2014
140	-	4	1	1	Sn/WO _x	52,0	95,0	Jagadeeswaraiah et al., 2014
140	147	6	1	1	PS-(Im) ₂ ZnI ₂	71,7	84,1	Kim et al., 2014
165	-	5	1	1	(ZnSn(OH) ₆)	98,0	100	Sandesh, Shanbhag, Halgeri
150	-	4	1	1,5	[HOEMIm][PF ₆]	71,0	66,0	Chen et al., 2015
150	-	3	1	1	Zn-HY-3	94,6	98,0	Marakatti, Halgeri, 2015
150	50	3	1	1	LaCl ₃	95,4	99,9	Wang et al., 2015
150	-	4	1	1,5	CaSO ₄ .2H ₂ O	92,8	90,1	Zuhaimi et al., 2015

4.3.3. Hipóteses sobre o mecanismo de reação de síntese de CG via glicerólise

Existem diferentes hipóteses para o mecanismo de reação de síntese de carbonato de glicerila. O mais comumente encontrado na literatura consiste em duas etapas: primeiramente ocorre a carbamilação da glicerina a carbamato de glicerina, liberando um mol de amônia (Climent et al., 2010; Aresta et al., 2009). Esta etapa ocorre a uma taxa maior que a segunda etapa, a da carbonilação do uretano de glicerina a carbonato de glicerila com a eliminação de um segundo mol de amônia, conforme a Figura 10 (Climent et al., 2010). O sítio catalítico ácido (Lewis) ativa o grupo carbonila, proporcionando o ataque nucleofílico da glicerina adsorvida ao sítio catalítico básico (Lewis), de acordo com a Figura 11:

Figura 10 – Mecanismo da reação de produção de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia, formando como intermediário o carbamato de glicerila (Climent et al., 2010)

Figura 11 – Mecanismo de ação do catalisador óxido metálico na reação de glicerólise (Climent et al., 2010)

No entanto, além do carbamato de glicerila, foram detectados outros subprodutos, em menores quantidades, e novos mecanismos foram propostos. Rubio-Marcos et al. (2010), identificaram mais dois compostos, de acordo com estudos posteriores de outros autores. De acordo com este mecanismo proposto, ocorrem quatro etapas: (i) carbamilação da glicerina, formando carbamato de glicerila (A), (ii) carbamilação do carbamato de glicerila, formando o carbonato de glicerila (B) com a extração de amônia, (iii) carbonilação do carbamato de glicerila, formando a 5-(hidroximetil)-oxazolionin-2-ona (C) e (iv) reação do carbonato de glicerila com outra molécula de uréia para formar o (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)-metil carbamato. A Figura 12 mostra o mecanismo proposto (Indran et al., 2014; Kim et al., 2014; Climent et al., 2010; Rubio-Marcos et al., 2010):

Figura 12 – Possíveis caminhos de reação entre glicerina e uréia. Produtos reacionais (A) Carbamato de glicerila; (B) Carbamato de glicerila; (C) 5-(hidroximetil)-oxazolidin-2-ona; (D) (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbamato (Indran et al., 2014; Kim et al., 2014; Rubio-Marcos et al., 2010)

Quando as amostras foram analisadas *on line*, notou-se que, após um período de 2 horas de reação, 70% da glicerina foi convertida e, à medida que a reação progride, a concentração de glicerina diminuiu, reduzindo a cinética reacional. De acordo com o mecanismo apresentado na Figura 13, a presença de grandes concentrações de 2,3-dihidroxipropil carbamato (5) nos estágios iniciais, sugere que esta é a primeira molécula a ser formada. No decorrer da reação, sua concentração diminui, enquanto a concentração de carbonato de glicerila (6) aumenta, conforme esperado. Os compostos 4-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona (7) e (2-oxo-1,3,-dioxolan-4-il)-metil carbamato (9) foram detectados, mas em menores quantidades. Não foi detectado ácido isociânico (4) em análises de FTIR, então esta via foi excluída. O composto 11 não foi identificado por meio de análises qualitativas, eliminando o mecanismo em que a uréia reage com a hidroxila primária da glicerina. Além disso, após 3 horas, cerca de 80% da glicerina foram convertidos, mas essa taxa não aumenta significativamente para tempos superiores a 6 horas (Rahim et al., 2012; Hammond et al., 2011).

Figura 13 – Possíveis caminhos de reação entre glicerina e uréia (Rahim et al., 2012; Hammond et al., 2011)

Quando a reação envolve catalisadores à base de zinco, Fujita, Yamanishi e Arai (2013) apresentam na Figura 14 um mecanismo possível. Segundo os autores, o zinco que passa para a fase líquida reage com o ácido isocianídrico proveniente da uréia, transformando-se em um complexo de zinco (1), no qual duas moléculas de amônia estão fracamente coordenadas. Uma delas seria trocada por uma molécula de glicerina, resultando no composto (2), que, após a interação de uma hidroxila da glicerina forma o composto (3). O glicerolato de zinco é produzido a partir do composto (2), gerando o composto (4). Uma fração do zinco dissolvido pode precipitar e/ou redepositar no caso de catalisadores imobilizados.

Figura 14 – Mecanismo da reação proposto para a síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia utilizando catalisadores contendo zinco (Fujita, Yamanishi, Arai, 2013)

Turney et al. (2013) também apresentaram um mecanismo para a reação envolvendo catalisadores à base de zinco, em especial o monoglicerolário de zinco. Segundo análises, é formado um complexo intermediário de isocianato de zinco e/ou de uretano, que reage com a uréia, liberando amônia para a formação de carbonato, como apresentado na Figura 15. Foram detectados o carbamato de glicerila, a 5-(hidroximetil)-oxazolionin-2-ona e (2-oxo-1,3,-dioxolan-4-il)-metil carbamato (SP1, SP2 e SP3, respectivamente, segundo Rahim et al., 2012 e Hammond et al., 2011). Os autores identificaram a formação de carbonato de glicerila logo nos primeiros momentos, sendo que o uretano foi formado à medida que avançava o consumo de glicerina.

Figura 15 – Mecanismo da reação proposto para a síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia utilizando monoglicerolato de zinco como catalisador (Turney et al., 2013)

4.3.4. Influência dos parâmetros reacionais na síntese de CG via glicerólise

4.3.4.1. Influência da temperatura

A síntese do carbonato de glicerila via glicerólise permite obter elevados rendimentos para temperaturas entre 130 °C e 150 °C, principalmente. Obviamente, a temperatura reacional é um parâmetro de grande influência devido à reversibilidade de algumas reações, relacionada à constante de equilíbrio, e também à possibilidade de formação de compostos intermediários (Teng et al., 2014). De fato, de acordo com a equação de Arrhenius, um incremento na temperatura aumenta o número de colisões efetivas, aumentando a taxa de conversão e o rendimento reacional.

Entretanto, deve ser levada em consideração também a estabilidade química dos reagentes e a possibilidade de formação de subprodutos. Sabe-se, por exemplo, que a uréia é degradada a temperaturas superiores a 150 °C, logo, temperaturas superiores podem reduzir significativamente os rendimentos (Chen et al., 2015; Climent et al., 2010; Schaber et al., 2004). Foi demonstrado também que temperaturas elevadas podem favorecer a formação de carbamatos de glicerila e oxazolidinas, além da possibilidade de ocorrência de reações de polimerização (Chen et al., 2015; Marakatti, Algeri, 2015; Kim et al., 2014; Turney et al., 2013; Park et al., 2012).

Park et al. (2012) estudaram temperaturas entre 100 °C e 170 °C, sendo que a temperatura que proporcionou maiores conversões e rendimentos (cerca de 78%) foi a de 150 °C, apesar de a maior conversão da glicerina ter atingido o máximo a 130 °C (80%). Os autores afirmam que este comportamento é típico de uma reação que ocorre em duas etapas, corroborando com estudos anteriormente publicados (Climent et al., 2010). Como a conversão da glicerina manteve-se constante para temperaturas superiores a 150 °C, os autores sugeriram que a decomposição da uréia nestas temperaturas foi o fator preponderante para a redução do rendimento.

Turney et al. (2013) estudaram a síntese do carbonato para temperaturas variando entre 100 e 150 °C para 7 horas de reação, observando aumentos significativos tanto na conversão como na seletividade à medida que a temperatura aumentava. Para uma temperatura de 100 °C obteve-se apenas 12% de conversão e 6% de rendimento, enquanto a 150 °C estes valores subiram para 71% e 65%, respectivamente.

Kim et al. (2014) avaliaram a condução das reações para temperaturas entre 100 e 160 °C com tempos de 6 horas, sendo que a seletividade máxima em relação ao carbonato de glicerila deu-se para uma temperatura de 140 °C (84,1% de seletividade e 60,3% de rendimento), reduzindo drasticamente para temperaturas superiores a 150 °C (68,3% de seletividade e 53,5% de rendimento). A 160 °C foi percebida a polimerização do carbonato de glicerila e/ou da glicerina, mas este aspecto não foi totalmente elucidado pelos autores (5,1% de seletividade e 4,3% de conversão).

Chen et al. (2015) analisaram temperaturas entre 100 e 170 °C, sendo que a melhor temperatura encontrada foi de 150 °C (70% de conversão e 45% de rendimento). Os autores também observaram que temperaturas acima de 150 °C degradam a uréia, o que reduz significativamente a conversão, a seletividade e o rendimento.

O efeito da temperatura também foi avaliado por Marakatti e Algeri (2015) para reações com proporção molar entre glicerina e uréia de 1:1 para temperaturas entre 130 °C e 160 °C. Foi observado um aumento da conversão e da seletividade quando a temperatura aumentou, sendo que a melhor condição foi a temperatura de 150 °C (94,6% de conversão, 98% de seletividade e 92,7% de rendimento).

4.3.4.2. Influência do tempo

O tempo reacional tem influência direta na produção de carbonato de glicerila. Tempos reduzidos possuem, por questões econômicas, maiores atratividades para as indústrias. O menor tempo reacional que proporcionou rendimentos significativos (89,1%) foi de 1 hora (Wang et al., 2011). No entanto, a maioria dos autores utilizou tempos de 3 a 6 horas, conforme Tabela 1 apresentada anteriormente neste trabalho.

Maiores tempos reacionais podem ser vantajosos por permitirem maior tempo para a glicerina reagir com a uréia. Similarmente ao efeito da temperatura, elevados tempos podem reduzir a seletividade ao carbonato de glicerila, o que pode ocorrer devido à formação de subprodutos devido à elevada reatividade do grupo hidroxila presente no carbonato (Marakatti, Algeri, 2015; Indran et al., 2014).

Aresta et al. (2009) avaliaram as reações de síntese para tempos de 1 a 5 horas, obtendo um rendimento máximo de 78% e conversão de 80% para uma temperatura de 145 °C.

Para uma proporção molar entre glicerina e uréia de 1:1,5 e temperatura de 150 °C, Hammond et al. (2011) estudaram a evolução das reações para tempos entre 1 e 7 horas, sendo que o ponto ótimo foi obtido para 7 horas de reação (88% de conversão e 80% de rendimento).

Wang et al. (2011) analisaram tempos de até 70 minutos e concluíram que após 40 minutos de reação, a velocidade reacional é maior, sendo que o ponto ótimo ocorre em 60 minutos, com um pequeno decréscimo para tempos a partir de 80 minutos.

Park et al., (2012) analisaram que em 0,5 horas, a seletividade foi de apenas 70%, indicando que havia compostos intermediários no meio reacional. Já para 2 horas, esta aumentou para 99%, mantendo-se constante para tempos superiores a 3 horas.

Turney et al. (2013) analisaram a evolução das reações para tempos entre 1 e 7 horas para uma temperatura fixa de 140 °C, sendo que os maiores valores foram obtidos para este último tempo reacional (61% de conversão e 55% de rendimento).

Indran et al. (2014) avaliaram a influência do tempo reacional nos rendimentos e chegaram à conclusão de que um tempo de 4 horas proporcionou o maior rendimento, sendo que houve uma queda significativa de 4 para 5 horas de reação (84,3% para 63,1%). Isso ocorreu porque houve degradação do carbonato de glicerina devido à reação do grupo hidroxila presente no carbonato com a uréia presente no meio reacional.

Chen et al. (2015) também avaliaram a influencia do tempo reacional, determinando como ponto ótimo 4 horas para uma temperatura de 150 °C. A conversão foi de 71% e o rendimento, de 47%.

Nos estudos de Marakatti e Algeri (2015), foi observa-se um aumento da conversão e da seletividade com o aumento do tempo reacional, sendo que o tempo ideal foi de 3 horas. Após este período, a formação de carbonato de glicerila teve um acréscimo marginal devido à formação de mais subprodutos.

4.3.4.3. Influência da proporção molar entre glicerina e uréia

Em teoria, são necessários 1 mol de glicerina para 1 mol de uréia para produzir 1 mol de carbonato de glicerila, conforme Figura 8 já apresentada. Do ponto de vista econômico e ambiental, é mais interessante a utilização da proporção equimolar. No entanto, há estudos acerca de utilização de excesso de uréia para obtenção de maiores

conversões. Mas, na maioria dos estudos, quando da utilização de uréia em excesso, ocorreu a formação de maior quantidade de subprodutos devida principalmente à reação da uréia com o carbonato de glicerila, reduzindo, assim, a seletividade ao carbonato de glicerila (Chen et al., 2015; Marakatti, Algeri, 2015; Turney et al., 2013; Park et al., 2012; Hammond et al., 2011).

Para uma temperatura de 150 °C e 4 horas de reação, a proporção molar entre glicerina e uréia que proporcionou melhores resultados no estudo de Hammond et al. (2011) foi de 1:2, com 67% de conversão e 21% de rendimento na ausência de catalisador. Já a reação catalisada obteve 88% de conversão e 49% de rendimento para uma proporção de 1:1,5. Em estudo posterior, para uma proporção de 1:1,5 a 110 °C e 4 horas, foi obtida uma conversão de 87% e rendimento de 65%.

Park et al. (2012) avaliaram que a conversão do glicerol aumentou à medida em que a proporção molar entre glicerina e uréia fosse maior que 1:1,5, chegando ao máximo de 90,4% de conversão para uma proporção de 1:2,5. Em contrapartida, o rendimento e a seletividade reduziram com o aumento desta proporção molar devido à maior geração de subprodutos.

Utilizando uma proporção molar entre glicerina e uréia de 1:1 e 1:1,5, com temperaturas de 140 °C e 150 °C e tempo de 7 horas, Turney et al. (2013) chegaram à conclusão de que o ponto ótimo foi de uma temperatura de 140 °C e proporção molar 1:1,5. (conversão de 98% e rendimento de 83%). No entanto, os autores salientam que, embora as taxas de conversão aumentem com este excesso de uréia, no decorrer da reação a seletividade em relação ao carbonato de glicerila diminui, devido à reação da uréia com o carbonato, gerando o carbamato de glicerila.

Variando a proporção molar de 1:0,5 a 1:2,5, Chen et al. (2015) observaram que os melhores resultados foram obtidos quando utilizados 1 mol de glicerina para 1,5 mol de uréia. A conversão foi de 75% e o rendimento foi de 45%.

Marakatti e Algeri (2015) avaliaram também diferentes proporções molares de 2:1 a 1:3. Os autores observaram que a conversão da glicerina aumentou à medida que a proporção molar de uréia aumentou, mas a seletividade ao carbonato de glicerila diminuiu, sendo que a proporção que resultou em maiores conversões e seletividades foi 1:1.

4.3.4.4. Influência do grau de vácuo aplicado

Como a glicerólise produz amônia, sua constante remoção deslocará o equilíbrio químico no sentido dos produtos, aumentando, portanto, a conversão da glicerina. Além disso, a amônia pode reagir com outros subprodutos, gerando mais subprodutos indesejáveis.

A amônia é um gás incolor à temperatura ambiente e possui um odor característico extremamente forte, além de ser irritante aos olhos e à mucosa nasal. Ela possui pontos de fusão e de ebulição de $-77,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-33,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente (Barros, 1992). Devido a suas características tóxicas, o limite de exposição que uma pessoa pode se submeter sem causar danos à saúde é de 30 ppm por um tempo de 8h de trabalho (Stuerchler, 2002).

Kim et al. (2014) avaliaram a influencia do grau de vácuo aplicado no rendimento reacional. Este grupo de pesquisadores observou que a conversão da glicerina aumentou à medida que o vácuo aplicado aumentava devido à maior remoção da amônia. Por exemplo, para um vácuo de 101,3 kPa obteve-se conversão da glicerina de 43,6% e seletividade de 27,5% em relação ao carbonato de glicerila. Já para o vácuo de 3,1 kPa, a conversão obtida foi de 74,9%, e a seletividade, de 64,3%. A aplicação de 150mL/min de N_2 proporcionou 73,8% de conversão e 61,8% de rendimento.

Além disso, Dibenedetto et al., (2013) estudaram a reação da amônia com o carbonato de glicerila (1) durante a síntese de carbonato a temperaturas superiores a $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ (430K), gerando carbamatos de glicerila (2 e 2'), como mostra a Figura 16. Foi demonstrado também que esta reação ocorre mesmo em temperatura ambiente com 100% de conversão nos carbamatos. A teoria sugerida é de que a amônia ataca o grupo carbonila presente no carbonato. A seletividade entre os produtos 2 e 2' também pode ser alterada de acordo com a temperatura, sendo que a seletividade de 2' aumenta com o aumento da temperatura.

Figura 16 – Reação do carbonato de glicerila (1) com uréia em temperaturas superiores a 157°C (430K), formando carbamatos de glicerila (2/2') Dibenedetto et al., 2013)

Nestas condições reacionais, os carbamatos 2 e 2' são instáveis e são decompostos de três diferentes maneiras, como mostra a Figura 17: (i) perda de ácido isocianico para formar glicerina (1); (ii) perda de amônia, formando carbonato de glicerila (2); e (iii) perda de dióxido de carbono, gerando aminopropanodiol (4/4') (Dibenedetto et al., 2013). Além disso, foi demonstrado que o carbonato de glicerila reage com a amônia presente na amostra inclusive em temperatura ambiente. Logo, para evitar a decomposição da uréia e amônia, os pesquisadores recomendam que seja utilizada uma temperatura reacional inferior a 150°C (Dibenedetto et al., 2013).

Figura 17 – Degradação térmica do carbamato de glicerila, sendo: (1) glicerina, (2) carbonato de glicerila, (3) carbamato de glicerila e (4) aminopropanodiol (Dibenedetto et al., 2013)

4.3.5. Análises qualitativas e quantitativas das reações de síntese de carbonato de glicerila

4.3.5.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman teve origem em 1928 quando C.V. Raman publicou um artigo na revista *Nature* onde descrevia a observação experimental do espalhamento inelástico da luz visível (Raman, Krishnan, 1928), feito este que lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1930. Assim como a espectroscopia de absorção (ou emissão) no infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular. Como os processos físicos envolvidos em cada uma dessas duas técnicas são diferentes, com regras de seleção diferentes, as informações fornecidas por elas não são as mesmas, mas complementares (Faria, Santos, Gonçalves, 1997).

Nesta técnica ocorre um espalhamento inelástico de luz e a radiação eletromagnética interage com a matéria por meio de seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual. Esse estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos: a molécula pode retornar ao estado de vibração original ou pode retornar a outro estado de diferente energia. No primeiro caso, tem-se o espalhamento elástico de luz, ou espalhamento Rayleigh, enquanto que no segundo caso tem-se o espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman (Sala, 1996).

A espectroscopia Raman detém uma série de vantagens sobre a espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) sendo que a principal é a possibilidade de obtenção do espectro de substâncias em meio aquoso. Mais ainda, trata-se de uma técnica de investigação não destrutiva (Millen et al., 2005).

Esta técnica ainda não foi aplicada por outros autores no estudo das reações de síntese de carbonato de glicerila. Neste trabalho propõe-se, então, avaliar sua aplicabilidade como técnica qualitativa.

4.3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho produz espectros de absorção (e/ou transmissão) por meio da incidência de um feixe de luz na região do infravermelho sobre uma substância, determinando as frequências absorvidas por ela. Mede-se diretamente o quanto de cada comprimento de onda (ou frequência) da radiação incidente é absorvido (ou transmitido). Estas absorções ou transmissões dependem da massa atômica e das forças elétricas que ligam os átomos, sendo, portanto, específicas para cada molécula (Leite, Prado, 2012). Esta técnica tem sido largamente utilizada devido à confiabilidade nos dados gerados em relação à caracterização, identificação e quantificação da estrutura da amostra analisada (Skoog, 2010).

Dentre os instrumentos utilizados para a espectroscopia no infravermelho, a técnica de FTIR é utilizada para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Além disso, ela requer pouco preparo das amostras e é facilmente encontrada em laboratórios. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz infravermelha é guiada por meio de um interferômetro. Depois de passar pela amostra, obtém-se o interferograma, que é o sinal medido. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia de infravermelho convencional (Skoog, 2010).

Outra vantagem desta técnica é que os espectrofotômetros FTIR são mais baratos do que os convencionais, já que é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. E, ainda, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica, pois as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que sejam realizadas múltiplas leituras de uma mesma amostra, fazendo-se uma média, aumentando, assim, a sensibilidade da análise (Souza, Poppi, 2012).

Na avaliação da condução das reações de síntese de carbonato de glicerila, esta técnica vem sendo aplicada por diversos autores. Foi demonstrado que ela permite a identificação precisa dos principais compostos, bem como auxiliar na elucidação do mecanismo reacional (Zuhaimi et al., 2015; Kim et al., 2014; Wang et al., 2014; Fujita, Yamanishi, Arai, 2013; Turney et al., 2013; Park et al., 2012; Rahim et al., 2012; Calvino-Casilda et al., 2011; Hammond et al., 2011; Wang et al., 2011; Aresta et al., 2009).

Ochoa-Gómez et al., (2009) validaram um método para determinação do rendimento de reação se síntese de carbonato de glicerila a partir da construção de uma curva de calibração para a espectroscopia FTIR. Este método é baseado na adição de conhecidas quantidades de glicerina às amostras e posterior avaliação da relação das áreas dos picos de 1785 cm^{-1} e 923 cm^{-1} , característicos do carbonato de glicerila e da glicerina, respectivamente. O erro do método é de menos de 6%, sendo mais preciso para concentrações de carbonato de 80% em massa ou mais. Assim, pode-se calcular a concentração de carbonato de glicerila por meio das equações que envolvem as quantidades de glicerina antes e depois de sua adição.

4.3.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C) e de Hidrogênio (RMN ^1H)

Como todas as técnicas espectroscópicas, a RMN está correlacionada com a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Esta técnica fundamenta-se em três etapas: alinhamento, excitação e detecção de radiofrequência. Quase todos os elementos químicos possuem ao menos um isótopo com um núcleo atômico com momento magnético e, quando ele é excitado na região de radiofrequência ressonante com sua frequência de pressão, o núcleo é retirado de seu estado fundamental por meio de transições de dipolo magnético entre dois estados de *spins* (Novotny, 2002).

Assim, após este estímulo, os *spins* nucleares excitados retornarão ao estado fundamental, emitindo uma radiação eletromagnética específica para cada elemento (Novotny, 2002).

O elemento carbono possui dois isótopos estáveis, o carbono ^{12}C e o carbono ^{13}C , cujas abundâncias naturais são 98,9 e 1,1%, respectivamente. Destes, somente o ^{13}C possui momento magnético (*spin* nuclear diferente de zero). Isso limita a espectroscopia de RMN do carbono a este isótopo, reduzindo também a sensibilidade desta técnica (Cook, 2004). O átomo de hidrogênio também apresenta estas características, sendo também aplicado na técnica de RMN. Deve-se salientar, entretanto, que a constante magnética do ^{13}C é cerca de um quarto da constante magnética do ^1H , o que torna a técnica de RMN de ^1H mais sensível (Gonsalves, Melo, 2006).

Uma importante característica da técnica de RMN de ^1H é que as áreas dos picos são proporcionais ao número de prótons de cada espécie. Sendo assim, podem-se quantificar as composições das substâncias. Após a passagem de uma série de pulsos curtos (radiofrequência) é produzido um sinal de decaimento livre que, por Transformada de Fourier, é convertido no espectro convencional. Normalmente é utilizado o intervalo de 1 segundo entre a aplicação dos pulsos (Almeida, 2012).

Na avaliação da condução das reações de síntese de carbonato de glicerila, esta técnica vem sendo aplicada por diversos autores. Assim como o FTIR, foi demonstrado que ela permite análises qualitativas e quantitativas. Aresta et al. (2009) utilizaram RMN de ^{13}C e ^1H para a identificação dos compostos, conseguindo detectar principalmente a glicerina, o carbonato e o carbamato. Hammond et al. (2011) também aplicaram estas técnicas para análises qualitativas, determinando possíveis mecanismos reacionais, com a identificação de mais compostos intermediários além do carbamato de glicerila. Indran et al. (2014), Kim et al. (2014), Chen et al. (2015) e Zuhaimi et al. (2015) realizaram monitoramentos em linha das reações, identificando os compostos por RMN de ^{13}C e FTIR para a determinação do mecanismo reacional.

Já Rahim et al. (2012) e Turney et al. (2013) quantificaram os produtos reacionais via RMN de ^{13}C pelo método de adição de um padrão externo. Esta foi a única técnica quantitativa utilizada por Rahim et al. (2012), sendo que Turney et al. (2013) compararam os resultados obtidos com a técnica de GC FID. Por fim, apenas Chen et al. (2015) utilizaram o RMN de ^1H para o cálculo de rendimento reacional, demonstrando a aplicabilidade desta técnica para este fim.

4.3.5.4. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS) e Detector de Ionização de Chama (CG-FID)

A cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas e de melhor desempenho (Chiaradia, Collins, Jardim, 2008). Dentre estas combinações, encontram-se o espectrômetro de massas (CG-MS) e detector de ionização de chama (CG-FID). Estes métodos permitem a identificação de compostos a partir dos diferentes tempos de retenção na coluna, já que a

permanência de cada composto difere devido às diferentes interações entre as fases e afinidades entre compostos.

A cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) é um método analítico que permite a identificação de compostos a partir da junção de dois métodos: a cromatografia a gás e a espectrometria de massa. A primeira permite a separação dos componentes de uma mistura, já a segunda permite a identificação desses componentes e sua quantificação. O acoplamento de um cromatógrafo com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade) (Skoog, 2010).

Dentre a bibliografia estudada que contempla a síntese do carbonato via glicerina e uréia, Aresta et al. (2009) Wang et al. (2011) e Jagadeeswaraiah et al. (2013) utilizaram a CG-MS para a análise qualitativa das reações de glicerólise.

A CG-FID apresenta grande aplicabilidade, alta sensibilidade (detecta na faixa de ppb), estabilidade e uma boa resposta (resposta rápida e com baixo nível de ruído e linear). Os íons são gerados pela combustão das amostras na chama, em elevadas temperaturas. Os gases utilizados na chama são o hidrogênio, o hélio, o argônio e o nitrogênio, misturados ao ar atmosférico, o que encarece o processo. Os íons e elétrons que se formaram na chama ficam presos em um eletrodo coletor permitindo que uma corrente flua no circuito externo. A corrente é proporcional aos íons formados, o que depende da concentração de hidrocarbonetos nos gases sendo então, detectada por um eletrômetro e apresentado na saída análoga (Skoog, 2010).

A cromatografia a gás acoplada ao FID é comumente utilizada na detecção de compostos orgânicos, sendo uma análise qualitativa e quantitativa. Sua principal desvantagem além do elevado preço é a destruição total da amostra (Skoog, 2010). Esta é a técnica quantitativa mais utilizada na avaliação da condução das reações de síntese de carbonato de glicerila, permitindo identificar e quantificar os compostos presentes no meio reacional (Zuhaimi et al., 2015; Indran et al., 2014; Kim et al., 2014; Fujita, Yamanishi, Arai, 2013; Jagadeeswaraiah et al., 2013; Lertlukkanasuk et al., 2013; Turney et al., 2013; Climent et al. 2010; Wang et al., 2011; Rubio-Marcos et al., 2010).

4.3.6. Modelagem computacional e análise de viabilidade econômica da síntese de carbonato de glicerila via glicerólise

Apesar do grande número de pesquisas, existem poucas publicações sobre o estudo econômico da síntese de carbonato de glicerila em escala industrial. Então, este trabalho apresenta uma simulação hipotética adaptada às condições brasileiras. Herseczki, Varga e Marton (2009) simularam um processo matemático de obtenção de carbonato de glicerila a partir de glicerina e DMC na ausência de solvente e utilizando K_2CO_3 como catalisador, obtendo elevadas conversões. Este trabalho é interessante por prover um modelo de reator que pode ser aplicado a diversas reações de síntese de carbonato de glicerila, bastando o ajuste de alguns parâmetros. Assim, torna-se possível fazer um estudo de viabilidade econômica.

Nguyen e Demirel (2011) fizeram um estudo de custos de produção de carbonato de glicerila em uma planta de biodiesel a partir da reação direta da glicerina crua com CO_2 . Este trabalho mostra que é economicamente interessante produzir o carbonato em uma planta integrada à planta de biodiesel, mesmo para conversões pequenas. Posteriormente, Nguyen (2012) publicou um trabalho envolvendo a integração da planta de biodiesel com a de carbonato de glicerila, sendo que neste trabalho foram comparadas economicamente as rotas de carboxilação e glicerólise. A utilização de dados estatísticos mostrou que a rota via glicerina e uréia mostrou ser a mais rentável.

Monteiro et al. (2010) realizaram uma pesquisa com a finalidade de montar uma planta química integrada, que utiliza CO_2 para a produção de metanol, óxido de etileno, amônia, uréia, DMC, etilenoglicol, carbonato de glicerila, betacaroteno, 1,2-propanodiol e olefinas. O carbonato de glicerila é produzido a partir de DMC e uréia, que são gerados na própria planta integrada. Foi feita uma simulação computacional e a análise econômica mostrou uma grande viabilidade econômica e ambiental do projeto proposto.

Nos parágrafos a seguir serão explanados os procedimentos utilizados tanto para a simulação computacional quanto para o cálculo estimativo dos gastos em larga escala.

Considerando um processo no estado estacionário, qualquer fluxograma de processo conduz a um conjunto finito de equações algébricas. E, para pequenos sistemas simples, o número de equações pode ser gerenciável manualmente ou usando aplicativos simples.

Porém, para processos mais complexos, quando são usadas diversas colunas de destilação, trocadores de calor e absorvedores com muitas correntes de purga e reciclo, o número de equações facilmente chega a várias dezenas de milhares, tornando difícil a resolução do sistema de equações algébricas.

Por este motivo, existem aplicações denominadas simuladores de fluxograma de processos especializadas em resolver esses tipos de conjuntos de equações de grande escala. Dentre os mais utilizados estão o Aspen Plus, o ChemCad e o PRO/II. Estes *softwares* possuem interfaces de usuário altamente refinadas e bancos de dados *on-line* e são usados para aplicações reais, que vão desde a interpretação de dados coletados na escala do laboratório até o monitoramento de uma planta completa.

O Aspen HYSYS é uma ferramenta de modelagem de processos para projetos conceituais, e é também utilizado na otimização, planejamento de negócios, gerenciamento de ativos e monitoramento de desempenho normalmente indicado para a produção de petróleo e gases, o processamento de gases, o refino de petróleo e as indústrias de separação de ar. Uma das particularidades interessantes deste *software* é a possibilidade de substituir propriedades específicas para obter uma maior precisão.

Caso algum componente não seja encontrado no banco de dados, uma seleção abrangente de métodos de estimativa disponível possibilita a criação de componentes hipotéticos totalmente definidos. Assim, torna-se necessário conhecer as propriedades físico-químicas de todos os componentes do processo.

Além disso, os pacotes de propriedades incorporados no banco de dados fornecem propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte confiáveis para hidrocarbonetos, não hidrocarbonetos, petroquímicos e fluidos químicos. Assim, após a simulação computacional, pode-se ter uma estimativa de custos em escala industrial.

Sabe-se que é de suma importância verificar o potencial econômico do desenvolvimento de uma nova tecnologia para a implementação da produção em larga escala. Assim, estudou-se neste trabalho a viabilidade econômica da síntese de carbonato de glicerila tanto em escala laboratorial (custo das matérias-primas) como em escala industrial.

O investimento total de capital para a construção de uma planta química depende dos custos relacionados à compra e instalação dos equipamentos, assim como os custos relacionados ao terreno. De acordo com Turton e grupo (2001), os fatores que influenciam a estimativa do investimento total de capital são:

- ✓ Os gastos diretos do projeto (equipamentos, materiais e trabalho para instalação destes);
- ✓ Os gastos indiretos do projeto (taxas de transporte, seguro, salários e benefícios da equipe de engenharia);
- ✓ As taxas e contingências (gastos para cobrir circunstâncias imprevisíveis);
- ✓ As construções auxiliares (melhoria do terreno, construção de prédios auxiliares e depósitos para matéria-prima, etc.).

A partir das características dos equipamentos (diâmetro, altura, capacidade, pressão de operação, temperatura, recheio, material de construção) e das correlações de Turton, foram estimados os custos dos equipamentos. Os parâmetros e as condições utilizados, bem como as correlações com os resultados obtidos estão discutidos em mais adiante.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes como, por exemplo, uréia, glicerina e os catalisadores são de grau técnico. As vidrarias, vasos, agitadores, medidores de pH, balanças analíticas, provetas e outras vidrarias foram as disponíveis no **Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada**.

A reação de síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia foi conduzida em um balão de fundo redondo aquecido a temperaturas entre 140 °C e 150 °C, já que temperatura de degradação da uréia é de cerca de 150 °C (Chen et al., 2015; Climent et al., 2010; Schaber et al., 2004). O tempo reacional variou de 0 a 24 horas e as reações foram conduzidas na ausência de solvente. Os catalisadores testados foram: MgSO_4 , Na_2SO_4 e ZnSO_4 , MgCl_2 , ZnO , ZnCl_2 . A uréia foi triturada e a glicerina foi primeiramente aquecida à temperatura desejada para a posterior adição dos demais reagentes. Para efeitos comparativos, foram sintetizadas amostras à pressão ambiente e sob vácuo.

As amostras foram avaliadas qualitativamente e quantitativamente por meio de técnicas espectroscópicas, sendo elas: o Raman e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e também por Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C) e de Hidrogênio (RMN ^1H). Para corroborar os resultados obtidos pelas técnicas espectroscópicas, propôs-se a utilização de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (GC-MS) e Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização de Chama (CG-FID). Estas técnicas permitiram estudar os parâmetros: tempo de reação, temperatura e tipo de catalisador a fim de verificar sua influência sobre os rendimentos reacionais. Na tentativa de avaliação do mecanismo, foi realizado também um monitoramento em linha de algumas reações por meio de análise de FTIR.

Os custos de produção de carbonato de glicerila em escala laboratorial foram estimados a partir dos custos dos reagentes, sem considerar o preço das vidrarias, equipamentos e energia elétrica. Após esta etapa, foi realizada uma simulação computacional e, a partir do balanço de massas, foi calculado o custo de implantação de uma indústria hipotética de carbonato de glicerila no Brasil.

Um maior detalhamento de todas estas fases explanadas será exposta nos subitens a seguir.

5.1. Síntese do carbonato de glicerila

O carbonato de glicerila foi preparado conforme as patentes de Claude et al. (2000) e de Okutsu, Kitsuki (2002), que utilizam como reagentes a uréia e a glicerina. As proporções molares entre glicerina e uréia utilizadas foram de 1:1 e 1:1,5.

Primeiramente, foram sintetizadas amostras de carbonatos em caráter exploratório. Estas reações tiveram como objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores MgSO_4 , Na_2SO_4 e ZnSO_4 , já que a reação apresenta melhores resultados na presença de um agente desidratante. Foi utilizada uma temperatura fixa de 140 °C e um tempo de 6 horas.

Após estas reações de caráter exploratório, foi montado um planejamento experimental com o objetivo de monitoramento em linha via FTIR para a determinação do mecanismo reacional e tentativa de cálculo dos rendimentos via curva de calibração. Foram avaliados os catalisadores MgCl_2 , ZnO , ZnCl_2 e ZnSO_4 e a temperatura reacional foi fixada em 140 °C. As proporções molares de glicerina e uréia foram de 1:1 e 1:1,5 e o tempo foi de 6 horas.

Posteriormente, a síntese foi realizada por meio da reação de glicerina e uréia com proporção molar de 1:1 utilizando como catalisadores ZnO , ZnCl_2 e ZnSO_4 . Estas sínteses foram avaliadas com o objetivo de calcular os rendimentos reacionais, bem como identificar os principais produtos. Foram avaliados também a influência dos catalisadores e do parâmetro tempo na evolução das reações. Os tempos aplicados variaram de 5 a 24 horas.

Para a remoção da amônia gerada, propôs-se a injeção de ar atmosférico por meio de uma bomba e também pela aplicação de vácuo. Para remover a glicerina não reagida, às amostras foi adicionado um solvente solúvel no carbonato de glicerila, mas insolúvel na glicerina. Para a escala laboratorial, foi escolhida a acetona (cerca de 5mL), como foi proposto por Aresta e colaboradores (2006) e Vieville e colaboradores (1998).

Para a retirada de catalisadores e demais sais presentes no meio reacional, necessária tanto para a padronização do produto como para possibilitar os ensaios analíticos, foram adicionados pequenos volumes de metanol (gotas), com a posterior remoção dos precipitados e do solvente por meio de filtração e da rotoevaporação, conforme mencionado na literatura estudada (Jagadeeswaraiah et al., 2014; Turney et

al., 2013; Calvino-Casilda et al., 2011; Climent et al., 2010; Rubio-Marcos et al., 2010; Aresta et al., 2009).

Para a rotoevaporação foram utilizadas amostras de 1mL a uma temperatura de 45 °C por um tempo de 10 minutos. Este procedimento foi repetido duas vezes. As amostras finais foram comparadas a uma amostra de carbonato de glicerila já existente no mercado (JEFFSOL®, Huntsman).

5.2. Análises das amostras

5.2.1. Espectrômetro Raman

O espectrômetro Raman modelo FRA106 (da Bruker Optics) acoplado a um espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) (modelo IFS 28/N), vide Figura 18, do Departamento de Engenharia Química da USP, que possui como responsável o Professor Reinaldo Giudici. Amostras foram analisadas via *off-line* (em uma cela de quartzo com um caminho óptico de 5 mm) à temperatura ambiente (20 °C), utilizando uma resolução de análise de 4 cm^{-1} , potência do *laser* igual a 500 mW e uma varredura de 128 *scans*. A aquisição de dados e tratamento dos espectros foi desenvolvida por meio do pacote computacional OPUS, próprio do equipamento.

O espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), de modelo IFS 28/N, possui um interferômetro mecânico com alinhamento robusto, este é controlado por um laser de He-Ne. O *laser* emite uma luz de 633 nm. A saída nominal do laser é de 1Mw, com uma faixa de frequência de $12500 - 5300\text{ cm}^{-1}$ e uma resolução de 32 cm^{-1} . Possui um detector de Diodo Ge e um quartzo como divisor de feixe. O equipamento está dotado de uma célula para a análise *off-line* e de conexões para uso da fibra óptica. A velocidade de varredura é de 2 espectros/s. As informações coletadas pela sonda são enviadas a um microprocessador controlado por um banco óptico com um controlador de velocidade digital, sistema de diagnóstico e verificador de sistemas avançados.

Figura 18 – Espectrômetro Raman do Laboratório de Reações Químicas da Escola Politécnica da USP

5.2.2. Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizado o espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR, da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, do Laboratório de Química Verde e Ambiental, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, vide Figura 19. O responsável deste Laboratório é o Professor Reinaldo Camino Bazito. As amostras foram analisadas em brometo de potássio (KBr), e os espectros obtidos foram com resolução de 4cm^{-1} , região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e 40 varreduras. As análises foram realizadas pela BSc. Ligia Maia.

Figura 19 – Espectrômetro Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR, do Laboratório de Química Verde e Ambiental do Instituto de Química da USP

5.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e de ^1H

Os compostos presentes no meio reacional das reações estudadas foram analisados por RMN ^1H (Varian Gemini200 200 MHz Figura 20 **a**, Inova 300 MHz Figura 20 **b** e Bruker AIII 300 MHz Figura 20 **c**; utilizando amostras pré-tratadas). As análises foram feitas pela BSc. Ligia Maia do Laboratório de Química Verde e Ambiental, do Instituto de Química da USP. Amostras selecionadas foram analisadas por RMN ^{13}C quantitativo (sequência de pulso: zgig; tempo de aquisição: 0,84 s; mesmos equipamentos utilizados para o RMN ^1H), sendo que as análises foram feitas pela Me. Janaina Vilcachagua, da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

Figura 20 – Equipamentos de RMN da Central Analítica do Instituto de Química USP

Os valores obtidos por RMN foram calculados com base no número de mols dos compostos identificados (**método a**).

Atribuições dos compostos identificados por RMN

- Glicerol (1): RMN ^1H (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 3,46-3,7 (m, 5H, CH e CH_2) e 4,84 (s, 3H, OH). RMN ^{13}C quantitativo (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 64,54 (CH_2) e 74,00 (CH).

- Carbonato de glicerila (2): RMN ^1H (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 3,59-3,88 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 4,35-4,59 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$) e 4,76-4,86 (m, 1H, CH). RMN ^{13}C quantitativo (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 62,04 ($\text{CH}_2\text{-O-}$), 67,51 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 78,72 (CH), pico da carbonila não detectado devido à baixa concentração.
- 2,3-dihidroxipropil carbamato (3): RMN ^1H (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 3,96-4,12 (m, 2H, $\text{CH-CH}_2\text{-O-}$), demais picos foram sobrepostos. RMN ^{13}C quantitativo (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 64,19 ($\text{CH}_2\text{-O-}$), 66,98 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 71,63 (CH), 160,04 (C=O).
- 4-(hidroximetil) oxazolidin-2-ona (5): RMN ^{13}C quantitativo (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 43,01 (CH-O-), 63,65 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 66,65 ($\text{CH}_2\text{-N}$) pico da carbonila não detectado devido a baixa concentração.
- 1,3-dihidroxipropil carbamato (6): RMN ^{13}C quantitativo (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 63,75 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 73,73 (CH), pico da carbonila não detectado devido a baixa concentração.
- 5-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona (7): RMN ^{13}C quantitativo (25 °C em MeOD- d^4 , δ em ppm): 53,7 ($\text{CH}_2\text{-O-}$), 63,27 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 77,08 (CH-N) pico da carbonila não detectado devido à baixa concentração.

5.2.4. Cromatografia a Gás acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS) e Detector de Ionização de Chama (CG - FID)

A Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo possui um cromatógrafo a gás, então, amostras de carbonato de glicerila foram analisadas depois de solubilizadas em metanol, e foi utilizada uma coluna do tipo Carbowax®. As análises foram realizadas pela Me. Cristiane da Penha M. Xavier, sendo que a responsável técnica pelo Laboratório é a Alessandra de C. Ramalho. As especificações são: Shimadzu QP5050 A, temperatura do forno de 50 °C, temperatura de injeção de 280 °C, comprimento da coluna de 30 m, diâmetro da coluna de 0,25 mm, pressão de 150 kPa, vazão da coluna de 2,7 ml.min⁻¹. No entanto, este aparelho não possui o FID, logo, não foi possível realizar a análise quantitativa das amostras. Também não foi viável a análise via Headspace, uma vez que os compostos de interesse possuem elevado ponto de ebulição. A Figura 21 mostra o equipamento utilizado:

Figura 21 – Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (CG-MS) da Central Analítica da USP

Posteriormente, foram realizadas análises em um equipamento de CG-FID do Laboratório STRES (Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes), do Instituto de Química da USP, que possui como responsável a Professora Patrícia Busko di Vitta e técnico o Artur Mendes Correia. As especificações são: Shimadzu 17A, com uma coluna Agilent - 125-1334 - DB624 de 30 m, diâmetro interno 0,53 mm e espessura do filme de 3,00 μm ; a temperatura do injetor e do detector foram mantidas em 225 e 250 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, e a programação do forno foi: 2 min de estabilização a 80 $^{\circ}\text{C}$, rampa até 250 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) seguida de patamar por 3 min, tendo tempo total de corrida de aproximadamente 22 min; gás carregador utilizado foi o hélio com uma vazão na coluna de 3,3 mL min^{-1}), para comparação.

Os valores obtidos por CG foram calculados com base nas porcentagens em massa de glicerol, carbonato de glicerila e subprodutos apresentados nos cromatogramas das amostras (**método b**). A Figura 22 mostra o equipamento utilizado:

Figura 22 – Cromatógrafo a gás acoplado a detector de ionização de chama (CG-FID) do Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes da USP

5.3. Modelagem computacional da síntese de carbonato de glicerila

A simulação de uma planta de produção de carbonato de glicerila foi realizada utilizando o *software* Aspen HYSYS 7.3. A modelagem computacional de processos envolve a definição dos componentes químicos, a seleção de modelos termodinâmicos apropriados, condições das operações unitárias e definição das correntes. Para compostos que não estão presentes no banco de dados, como é o caso do carbonato de glicerila, por exemplo, pode-se utilizar uma função em que simula o composto a partir de suas características físico-químicas. Como resposta, obtém-se valores de balanço de massa e energia dos equipamentos, bem como as principais características das correntes. Estes dados são muito úteis para a avaliação econômica, como já mencionado no Capítulo de *Revisão Bibliográfica*.

Neste trabalho, foi utilizado para todos os componentes e todas as etapas o modelo termodinâmico UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) com um modelo de vapor ideal.

Este modelo, proposto por Prausnitz, considera o sistema como um grupo de moléculas e usa concentrações locais. Ele consiste em dois termos: um termo combinatorial que leva em conta a diferença de tamanho e forma das moléculas, e um segundo termo residual que leva em conta as interações entre moléculas.

Esse modelo de apenas dois parâmetros ajustáveis por binários proporciona uma boa representação dos equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido para uma variedade de misturas líquidas binárias e multicomponentes não-eletrólitos, tais como: hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, aminas, álcoois ou nitrilos.

Como referência para a simulação, utilizou-se o fluxograma de processo proposto por Aresta e colaboradores (2006) e está apresentado na Figura 23, sendo que algumas modificações foram realizadas, tendo por base as reações conduzidas no laboratório.

Figura 23 – Fluxograma do processo de obtenção de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia que foi utilizado como base para a simulação (adaptado de Aresta et al., 2006)

5.4. Estimativa de custos da síntese de carbonato de glicerila em escala industrial

A estimativa dos custos de uma planta pode ser realizada de duas maneiras: a partir de uma planta ou equipamento já existente e similar ao estudo em questão, atualizando este custo em relação à capacidade e ao ano de compra ou construção; ou também pode ser realizada a partir de um projeto novo (custo *Grass Roots*).

O método escolhido para estimar o total desses custos foi a Técnica de Guthrie explanada por Turton et al., (2009,2001), que consiste em uma estimativa a partir de dados tabelados. A primeira etapa (etapa 1) consiste em calcular o custo dos equipamentos baseados nas condições padrão, utilizando o material mais barato (geralmente aço carbono) e a pressões próximas da pressão atmosférica (C_p^0). Calcula-se o parâmetro “A”, que é dado pela equação (1):

$$\log C_p^0 = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2 \quad (1)$$

Os parâmetros K_1 , K_2 e K_3 dependem do tipo de equipamento (tabelados) e “A” é a unidade de operação, variando de acordo com o equipamento também. Pode ser volume, área, vazão, etc. Este parâmetro prevê o custo do equipamento individual. A Tabela 3 na página a seguir apresenta o peso médio dos componentes no custo total de uma planta:

Tabela 3 – Detalhamento dos componentes do custo total de uma planta química
(Turton et al., 2009)

COMPONENTES DO CUSTO	PESO MÉDIO (%)
Equipamentos	61,0
Equipamentos e máquinas	31,1
Tubulação, válvulas e conexões	12,2
Instrumentação e controle	4,3
Bombas e compressores	4,3
Equipamento elétrico	3,1
Estruturas, isolamentos e tintas	6,1
Mão-de-obra de construção e instalação	22,0
Prédios, materiais e mão-de-obra	7,0
Engenharia e supervisão	10,0

A seguir (etapa 2), calcula-se o *Bare Module Factor* (F_{BM}), que está apresentado por meio de tabelas para os diferentes tipos de equipamentos. Este fator prevê os custos de instalação, transporte e acoplados do equipamento, tais como instrumentos de medição e tubulações a fim de calcular o custo total do equipamento já instalado.

Na etapa 3, calculam-se os fatores de pressão e material se a condição de operação for diferente da condição padrão (F_P e F_M , respectivamente). Esses fatores multiplicam o custo do equipamento, uma vez que pressões maiores ou menores que a padrão e material diferente do padrão encarecem o equipamento.

Segue-se para a determinação do *Bare Module Cost* do equipamento (C_{BM}). O custo total é calculado multiplicando-se os fatores de *bare*, pressão e material pelo custo inicial calculado para o equipamento individual (etapa 4). A equação (2) mostra os cálculos para trocadores de calor e bombas e a equação (3) para demais equipamentos, em que B_1 , B_2 , C_1 , C_2 e C_3 são parâmetros tabelados e P (pressão bar g):

$$C_{BM} = C_p^0 (B_1 + B_2 F_P F_M) \quad (2)$$

$$\log F_P = C_1 + C_2 \log(P) + C_3 [\log(A)]^2 \quad (3)$$

Para os demais equipamentos, são utilizadas as equações da Tabela 4 abaixo:

Tabela 4 – Cálculo do custo C_{BM} para diversos equipamentos (Turton et al., 2009)

Tipo de Equipamento	Equação
Compressores e Sopradores (sem o motor)	$C_{BM} = C_p^0 F_{BM}$
Motores para Compressores e Sopradores	$C_{BM} = C_p^0 F_{BM}$
Evaporadores e Vaporizadores	$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} F_P$
Ventiladores com motor elétrico	$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} F_P$
Torres de Pratos	$C_{BM} = C_p^0 F_{BM}$

C_{BM} = custo do módulo; C_p^0 = custo de compra; F_{BM} = fator de módulo; F_P = fator de pressão;

O valor calculado é corrigido para um valor atual de acordo com o índice da *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI), obtendo-se o valor de C_T (etapa 5), equação (z). O livro de consulta foi publicado em setembro de 2001, quando o índice era de 397. Atualmente (2015), o índice é de 573,4¹. Dessa forma, a fim de corrigir o valor encontrado pelo método para um valor atual é preciso multiplicar o preço final pela razão entre os índices, de acordo com a equação x, ou seja, $573,4/397 = 1,444$. A Figura 24 na página a seguir apresenta a evolução de índices econômicos ao longo do tempo (Turton et al., 2009).

$$C_T = C_{BM_{base}} \left(\frac{I_{atual}}{I_{base}} \right) \quad (4)$$

¹ Em <http://www.heresources.com>. Último acesso em 23/09/2015

Figura 24 – Evolução de índices econômicos (Turton et al., 2009)

O custo total *Grass Roots* (custos relativos a um projeto novo) dos módulos de uma planta é calculado por meio da equação (5), que inclui 15% do C_{BM} para contingências e 3% para taxas:

$$CAPEX = 1,18 \sum_{i=1}^n C_{BM_i} + 0,5 \sum_{i=1}^n C_{p_i}^0 \quad (5)$$

Assim, pode-se calcular o Custo Total de Operação (OPEX, *Operational Expenditure*), que é a soma dos diversos custos presentes no empreendimento. Nele estão incluídos os Custos de Produção e os Custos Gerais. Os Custos de Produção incluem os Custos Diretos e os Custos Fixos. De um modo geral, há custos com matéria-prima e reagentes, com utilidades, com manutenção, com suprimentos operacionais, com mão de obra operacional e de supervisão, com administração, com a utilização de laboratórios, com patentes e *royalties*. A Tabela 5 apresenta a descrição dos itens que compõem as classes de custos:

Tabela 5 – Detalhamento dos componentes para o cálculo do OPEX (custo operacional)

Componentes do custo	Variável	Fatores
CUSTO DIRETO DE PRODUÇÃO (CDP)		
Matérias-primas	CRM	
Tratamento de efluentes	CWT	
Utilidades	CUT	
Mão-de-obra	COL	
Supervisão direta	a*COL	0,1 a 0,25
Manutenção e reparos	b*CAPEX	0,02 a 0,1
Suprimentos operacionais	c*CAPEX	0,002 a 0,02
Taxas de laboratório	d*COL	0,1 a 0,2
Patentes e <i>Royalties</i>	e*OPEX	0 a 0,06
CUSTO FIXO DE PRODUÇÃO (CFP)		
Depreciação	0,1*CAPEX	0,1
Impostos locais e seguros	0,032*CAPEX*	0,014 a 0,05
Custos indiretos da planta	f.(COL+a*COL+b*CAPEX)	0,5 a 0,7
GASTOS GERAIS		
Custos administrativos	0,15.(COL+a.COL+b.CAPEX)	
Custos de distribuição e vendas	0,11*OPEX	0,02 a 0,2
P&D	0,05*OPEX	0,05
** Os impostos adotados por esta metodologia tomam como base valores de mercado para os EUA		

De um modo geral, o OPEX pode ser calculado pela equação (6), em que os custos com matéria-prima (CRM), utilidades (CUT) e tratamento de efluentes (CWT) são calculados a partir das vazões das correntes envolvidas no processo e seus respectivos preços. A mão de obra (COL) é calculada a partir da estimativa do número de operadores, o número de operadores necessários (N_{op}), levando-se em consideração que cada operador trabalhe 245 turnos por ano e que a planta opere 1095 turnos por ano (24h/dia e 343 dias/ano), por meio da equação (7):

$$OPEX = 0,18*CAPEX + 2,73*COL + 1,23*(CRM+CUT+CWT) \quad (6)$$

$$N_{op} = 4,5 \left(6,29 + 31,7 P^2 + 0,23 N_{eq} \right)^{0,5} \quad (7)$$

Onde:

- N_{op} = número de operadores;
- P = número de operações envolvendo sólidos;
- N_{eq} = número de equipamentos principais

Os custos das utilidades e suprimentos são dados pela Tabela 6 (Turton et al., 2009):

Tabela 6 – Custos das utilidades e suprimentos (Turton et al., 2009)

Custos (US\$/GJ)	Preço
Vapor de baixa pressão	13,28
Água de resfriamento	0,354
Eletricidade	16,80
Gás natural	11,10

Por fim, a análise da viabilidade econômica leva em conta o lucro teórico que será obtido depois de posta em funcionamento a planta teórica de produção de carbonato de glicerina. Foi aplicado o método do fluxo de caixa descontado (FCD), de acordo com os elementos detalhados na Tabela 7:

Tabela 7 – Fatores para o cálculo do Fluxo de Caixa

Componentes	Descrição	Fórmula
Custos	OPEX + Depreciação	OPEX + d
Impostos	(Receita – Custos – Depreciação).taxa	$(R - OPEX - d) \cdot t$
Lucro líquido	Receita – Custos – Impostos	$(R - OPEX - d) \cdot (1 - t)$
Fluxo de caixa	Lucro líquido + Depreciação	$(R - OPEX - d) \cdot (1 - t) + d$

t = taxa de imposto; d = depreciação; OPEX = custo de produção; R = receita com a venda do produto final

O fluxo de caixa foi desenvolvido considerando-se um período de 20 anos de utilização da planta. As premissas utilizadas foram (Turton et al., 2009):

- Investimento dividido em duas parcelas: 60% no primeiro ano e 40% no segundo ano;
- Depreciação calculada por meio do método MACRS (“*Modified Accelerated Cost Recovery System*”) a partir do terceiro ano (início da operação da planta)
- Taxa de impostos total (t) de 45% para o cálculo do lucro líquido e do fluxo de caixa;
- Taxa de risco de 10% para o cálculo do fluxo de caixa descontado.

O Valor Presente Líquido do fluxo de caixa (VPL) é a soma algébrica de todos os recebimentos e pagamentos atualizados com base em uma taxa de descontos que corresponda ao custo de oportunidade do capital investido. Sendo i a taxa de descapitalização, n a vida útil do investimento e FCL_j o valor do fluxo de caixa no instante j , temos:

$$VPL = \sum_{j=1}^n \frac{FCL_j}{(1+i)^j} \quad (8)$$

A taxa de depreciação (d) é dada pela Tabela 8 (Turton, 2009). Assim, obtém-se, por meio de análise gráfica, o tempo em anos para que o VPL fique positivo. Este tempo representa o retorno do investimento.

Tabela 8 – Evolução da taxa de depreciação ao longo do tempo (Turton et al., 2009)

Ano	Depreciação (%CAPEX)
1	20
2	32
3	19,2
4	11,52
5	11,52
6	5,76

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Síntese de carbonato de glicerila e caracterização das amostras

6.1.1. Reações preliminares de caráter exploratório

A síntese em caráter exploratório do carbonato de glicerila deu-se de acordo com o esperado. Em um primeiro momento, foram comparados os catalisadores Na_2SO_4 , MgSO_4 e ZnSO_4 , com tempos reacionais de 6 horas e temperatura de 140 °C. No caso das reações que utilizaram os sulfatos de sódio e magnésio como catalisadores, obtiveram-se produtos incolores, de elevada viscosidade, com formação de espuma quando agitados e odor de amônia característico.

No entanto, deve-se ressaltar que o carbonato sintetizado a partir do sulfato de magnésio como catalisador apresentou diferenças no incremento da viscosidade e turvação. Já a reação que utilizou o sulfato de zinco como catalisador apresentou uma solução com as mesmas características, mas de cor levemente amarelada, correspondente à cor do sulfato de zinco. Este precipitou após resfriamento, sendo facilmente removido da solução por meio de centrifugação e filtração, sendo que a solução final ficou ligeiramente amarelada, de acordo com o padrão cedido pela empresa Huntsman (JEFFSOL ®). As quantidades dos reagentes utilizados, bem como as condições reacionais estão sintetizadas na Tabela 9 e as amostras obtidas estão apresentadas na Figura 25:

Tabela 9 – Preparação de amostras de carbonato de glicerila para estudos preliminares

Amostra	Uréia (g)	Glicerina(g)	MgSO_4 (g)	Na_2SO_4 (g)	ZnSO_4 (g)	T(°C)	t(h)
a	60	92	--	12	--	140	6
b	60	92	11	--	--	140	6
c	18	27,6	--	--	2,7	140	6

Figura 25 – Amostras de carbonato de glicerila preparadas com diversos catalisadores conforme Tabela 9, sendo: (a) CG sintetizado com Na_2SO_4 , (b) CG sintetizado com MgSO_4 , (c) CG sintetizado com ZnSO_4 e (d) CG padrão (Huntsman)

A condução das reações sob vácuo, ou com a passagem de fluxo de gás nitrogênio, permitiu uma melhor remoção do odor de amônia, quando comparada à síntese à pressão ambiente.

Todas as amostras foram analisadas por meio de espectroscopia Raman e FTIR para efeitos comparativos. Os resultados da espectroscopia Raman estão mostrados na Figura 26 abaixo:

Figura 26 – Representação espectral Raman de diversas amostras de carbonato de glicerila (CG), sendo: (a) CG sintetizado com Na_2SO_4 , (b) CG sintetizado com MgSO_4 , (c) CG sintetizado com ZnSO_4 e (d) CG padrão (Huntsman), conforme Tabela 9

A Figura 26 da página anterior exhibe na região dos $1750\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ uma formação de picos em 1777 cm^{-1} e 1786 cm^{-1} atribuídos à forte probabilidade de formação de carbonatos (alquil e aril carbonatos, respectivamente), sendo que esta região foi confirmada na literatura (Socrates, 2001) com espectros de espectroscopia de infravermelho realizados por Calvino-Casilda et al. (2011), por Aresta et al. (2009) e também por Rokicki et al. (2005). Seguindo o mesmo critério de avaliação foram confirmados outros picos que podem ser atribuídos à formação de carbonatos, vide mesma figura em que foi observada a formação do pico em 717 cm^{-1} aproximadamente, isto pode ser atribuído provavelmente à vibração de deformação da ligação $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Adicionalmente, foi observado um incremento no pico em 852 cm^{-1} apontado fortemente à vibração de deformação da ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (ésteres alifáticos) (Socrates, 2001).

A técnica vibracional de espectroscopia de infravermelho, FTIR, permitiu a identificação dos mesmos picos, como pode ser observado na Figura 27 abaixo:

Figura 27 – Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila, sendo: (a) CG sintetizado com Na_2SO_4 , (b) CG sintetizado com MgSO_4 , (c) CG sintetizado com ZnSO_4 e (d) CG padrão

Comparando com o padrão (amostra d), percebe-se que o perfil espectroscópico de todas as amostras é similar, apesar de apresentar pequenas diferenças, que podem ser atribuídas à presença de impurezas no meio reacional, como glicerina não reagida e

compostos intermediários. Os compostos intermediários estão identificados com maior precisão mais adiante neste trabalho.

Por fim, deve-se levar em consideração que a amostra padrão é sintetizada utilizando outra rota, o que pode explicar algumas ligeiras diferenças no perfil espectroscópico.

De um modo geral, todas as amostras foram sintetizadas satisfatoriamente, e as espectroscopias Raman e FTIR foram suficientes na identificação dos principais picos, como já havia sido demonstrado em estudos anteriores. Para que sejam calculados os rendimentos e os custos reacionais é necessário purificar o produto final.

Comparando os três catalisadores, o sulfato de zinco mostrou-se como uma alternativa interessante, pois, além de necessitar de um menor tempo reacional, ele é adicionado em menores quantidades e ainda pode ser recuperado no processo, de acordo com a literatura estudada (Fujita, Yamanishi, Arai, 2013; Hammond et al., 2011; Yoo, Mouloungui, 2003; Okutsu, Kitsuki, 2002; Claude et al., 2000; Climent et al., 2010; Dubois, Aresta, 2010). Então, para as próximas etapas, os sulfatos de sódio e magnésio foram excluídos, sendo mantido o sulfato de zinco como catalisador.

6.1.2. Reações para a determinação do mecanismo e dos rendimentos reacionais: primeira parte

6.1.2.1. Condução das reações

Com o intuito de determinar o mecanismo e os rendimentos reacionais via curva de calibração com o monitoramento em linha (análises de FTIR), foi montada uma matriz de experimentos. Ela objetiva avaliar a influência da quantidade de reagentes e do tipo de catalisador nas reações. Nesta etapa é importante salientar que, além do sulfato de zinco, foram testados os catalisadores ZnO , MgCl_2 e ZnCl_2 . A proporção mássica dos catalisadores em relação à glicerina foi de 5%. A temperatura foi fixada em 140 °C. As amostras foram retiradas a cada 30 minutos, até um tempo total de 6 horas. Utilizou-se uma proporção molar entre glicerina e uréia de 1:1,5 e 1:1. A Tabela 10 mostra as condições reacionais.

Tabela 10 – Planejamento experimental das reações de síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia com o objetivo de determinar o mecanismo e a evolução da reação.

Sendo: G – glicerina (mol), U – uréia (mol)

Reação	T (°C)	t(h)	G	U	Catalisador
G1	140	6	1	1,5	ZnSO ₄
G2	140	6	1	1,5	ZnO
G3	140	6	1	1,5	MgCl ₂
G4	140	6	1	1,5	ZnCl ₂
G5	140	6	1	1	ZnSO ₄
G6	140	6	1	1	ZnO
G7	140	6	1	1	MgCl ₂
G8	140	6	1	1	ZnCl ₂

Observou-se que amostras sintetizadas utilizando-se como catalisadores o sulfato de zinco (G₁ e G₅) e óxido de zinco (G₂ e G₆) apresentaram a formação de precipitados. Já para as reações que utilizaram cloreto de magnésio (G₃ e G₇) e cloreto de zinco, não foi observada a formação de precipitado, o que significa que a etapa de purificação para a utilização destes catalisadores deverá ser mais complexa. De fato, Yoo e Mouloungui (2003) demonstraram que o sulfato de zinco é precipitado ao final da reação. A Figura 28 é um exemplo de algumas amostras finais obtidas:

Figura 28 – Produto das reações de síntese de carbonato de glicerila, utilizando como catalisadores, nesta ordem: ZnSO₄, ZnO, MgCl₂ e ZnCl₂

As amostras G₁, G₂, G₃ e G₄, preparadas com uma proporção maior de uréia, apresentaram maior formação de precipitado em relação às demais amostras. Este fato pode ser atribuído ao excesso de uréia no meio reacional ou à existência de reações paralelas, como a de polimerização do carbonato. De fato, deve-se atentar à quantidade de uréia, pois, além do exposto anteriormente, como demonstraram Zhao, Zhang e

Wang (2004), elevadas concentrações de uréia levam à aceleração de sua decomposição, reduzindo, assim, a formação de carbonato, como mostra a Figura 29:

Figura 29 – Reação de decomposição da uréia em ácido cianúrico e amônia (Zhao, Zhang, Wang, 2004)

Nas Figuras 30 a 37 a seguir estão apresentadas as amostras obtidas das reações G1 a G8:

Figura 30 – Amostras da reação G₁. Percebe-se que a solução se manteve incolor e que houve formação de corpo de fundo em amostras mais à direita, conforme avanço da reação

Figura 31 – Amostras da reação G₂. Solução translúcida de coloração amarelada, com intensa formação de precipitado ao longo do experimento

Figura 32 – Amostras da reação G₃. Amostra inicial com presença de sólidos cristalinos não dissolvidos. Amostras seguintes variando de incolor livre de precipitado a amarelado com formação de cristais ao fundo.

Figura 33 – Amostras da reação G_4 . Observa-se pouca formação de sólidos no fundo

Figura 34 – Amostras da reação G_5 . Líquido incolor translúcido com precipitado ao fundo, sendo observada uma maior formação de precipitado

Figura 35 – Amostras da reação G_6 . Pode-se ver que a coloração das amostras varia gradualmente do branco ao marrom. No fundo do balão volumétrico havia grande formação de sólidos

Figura 36 – Amostras da reação G_7 . Nota-se com pouca formação de sólidos no fundo

Figura 37 – Amostras da reação G_8 . Solução incolor em que a formação de cristais foi presente apenas nas três primeiras horas de reação

6.1.2.2. Caracterização das amostras

Seguiu-se então, para a caracterização destas amostras. Devido a um problema técnico no aparelho de Raman, fez-se somente a Cromatografia por Infravermelho, FTIR. Os resultados das análises estão apresentados nas Figuras 38 a 45. Foram percebidos os mesmos picos reacionais relativos à formação de carbonato de glicerila para todas as amostras, conforme era esperado.

Entretanto, não foi possível fazer uma curva de calibração com o intuito de quantificar o carbonato, pois a variação das alturas dos picos não seguiu um padrão com o decorrer do tempo. Além disso, esta metodologia é mais sensível para conversões elevadas (Rokicki et al., 2005). Então, estas análises FTIR são apenas qualitativas.

Por meio de análise dos espectros, percebe-se que já há formação de carbonato nos 30 minutos iniciais, mas os picos são mais expressivos à medida que a reação avança. E, ainda, o perfil espectroscópico é semelhante para todas as reações, fato que significa que todos os catalisadores permitiram a obtenção de carbonato de glicerila.

Figura 38 – Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila da reação G_1

Figura 39 – Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila da reação G_2

Figura 40 – Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila da reação G_3

Figura 41 – Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila da reação G_4

Figura 42 – Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila da reação G_5

Figura 43 – Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila da reação G_6

Figura 44– Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila da reação G_7

Figura 45 – Representação espectral FTIR de diversas amostras de carbonato de glicerila da reação G_8

Paralelamente, foi aplicada uma técnica adicional na tentativa de determinar o rendimento das reações: a Cromatografia a Gás acoplada a um Espectrômetro de Massas (CG/MS). Amostras da reação G₁ foram submetidas à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo e foram solubilizadas em metanol, utilizando uma coluna do tipo Carbowax®. Uma amostra do carbonato de glicerila fornecido pela empresa Huntsman (JEFFSOL®) também foi analisada, com o intuito comparativo. Entretanto, como o cromatógrafo utilizado é um aparelho mais antigo, ele não possui acoplamento ao detector de chama por ionização (FID), o que permitiria fazer as análises quantitativas.

Também não foi possível fazer as análises via *headspace* dado ao elevado ponto de ebulição dos compostos. Porém, esta técnica permitiu a confirmação dos picos referentes ao carbonato de glicerila. Os pesquisadores Pelet, Yooo e Mouloungui (1999) já haviam validado esta técnica para a identificação de carbonatos orgânicos cíclicos, utilizando condições semelhantes. A seguir, nas Figuras 46 a 59 estão apresentados os perfis cromatográficos das amostras, que permitiram a detecção carbonato de após uma hora de reação.

É importante observar que esta técnica permitiu a identificação da formação de compostos intermediários a partir de $t = 4.0\text{h}$ ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ e $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$) e, para $t = 5.5\text{h}$ ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$), que foram consumidos e não apareceram no cromatograma para $t = 6.0\text{h}$. Estas duas moléculas intermediárias são do tipo “*crown éter*” e não aparecem na literatura como intermediários dos mecanismos de síntese de carbonato de glicerila. Por meio da análise da altura dos picos, percebe-se que, mesmo na amostra retirada após 6 horas de reação, ainda há significativa quantidade de glicerina não reagida, o que leva a estudar a condução da reação em tempos maiores.

Figura 46 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila padrão (Huntsman)

Figura 47 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G1 para $t = 1.0h$

Figura 48 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G₁ para $t = 1.5h$

Figura 49 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 2.0h$

Figura 50 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 2.5h$

Figura 51 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 3.0h$

Figura 52 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 3.5h$

Figura 53 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 4.0h$

Figura 54a – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 4.0h$, mostrando a formação do composto $C_8H_{16}O_4$

Figura 54b – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 4.0h$, mostrando a formação do composto $C_{10}H_{20}O_5$

Figura 55 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 4.5h$

Figura 56a – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 4.5h$, mostrando a formação do composto $C_8H_{16}O_4$

Figura 56b – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 4.5h$, mostrando a formação do composto $C_{10}H_{20}O_5$

Figura 57 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 5.0h$

Figura 58a – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 5.5h$

Figura 58b – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 5.5h$, mostrando a formação do composto $C_8H_{16}O_4$

Figura 59 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas da amostra de carbonato de glicerila da reação G_1 para $t = 6.0h$

Por meio da análise feita com a CG-MS, percebeu-se que nas amostras analisadas existem ainda compostos intermediários, levando à conclusão de que a conversão não foi de 100%. Além disso, há a possibilidade de o carbonato de glicerila ter sido transformado em outros produtos. No entanto, os picos referentes ao carbonato de glicerila são mantidos em relação à amostra padrão. Isso mostra que foi obtido o produto desejado, em consonância com os espectros de infravermelho das amostras.

6.1.3. Reações para a determinação do mecanismo e dos rendimentos reacionais: segunda parte

6.1.3.1. Condução das reações

Nesta etapa, a síntese foi realizada por meio da reação de glicerina e uréia com proporção molar de 1:1 utilizando como catalisadores ZnO, ZnCl₂ e ZnSO₄. Estas reações foram avaliadas com o objetivo de calcular seus rendimentos, bem como complementar a identificação dos principais produtos via técnicas de FTIR, RMN ¹³C, RMN ¹H e CG-FID. Os tempos reacionais variaram de 5 a 24 horas e as correlações das análises estão apresentadas nas Tabelas 11 e 12 abaixo. Deve-se salientar que no planejamento experimental inicial, foram sintetizadas mais amostras, mas elas não foram utilizadas para as análises quantitativas. Por este motivo, o número das reações foi alterado e pode-se observar pelas fotos apresentadas na próxima página que há inconsistência em relação ao número escrito à caneta nos béqueres.

Tabela 11 – Preparação de amostras de carbonato de glicerila para reações sem compressor, sendo: G – glicerina (mol), U – uréia (mol), massa de catalisadores 5% em relação à glicerina

Reação	T (°C)	G	U	Catalisador
A	140	1	1	ZnSO ₄
B	140	1	1	ZnO
C	140	1	1	ZnCl ₂

Tabela 12 – Código para cada reação sem compressor

Número da reação	t (h)
1	5
2	6
3	7
4	12
5	18
6	24

Nesta etapa, percebeu-se que as amostras sintetizadas com um tempo de 18 horas (A5, B5 e C5, antigas amostras A9, B9 e C9) apresentaram uma visível degradação do produto, como mostra a Figura 60. Assim, não foram realizadas sínteses de carbonato para tempos superiores a 18 horas.

Figura 60 – Amostras A5, B5 e C5

Já para as demais amostras, percebeu-se a formação de um líquido amarelado de elevada viscosidade, como na Figura 61, que mostra como exemplo as amostras A2, B2 e C2, antigas amostras A4, B4 e C4.

Figura 61 – Amostras A2, B2 e C2

Com o intuito de remoção da amônia gerada para o deslocamento do equilíbrio termodinâmico no sentido dos produtos, foi montado um aparato com um compressor e a amônia foi absorvida em soluções ácidas 1M até a saturação destas soluções para testes. Foram utilizados os seguintes ácidos: sulfúrico, cítrico, láctico, acético e succínico e o pH das soluções foram monitorados por meio de fitas indicadoras. A saturação foi atingida quando o pH das soluções tornou-se básico. Inicialmente, testou-se utilizar um frasco lavador de gases, porém, este apresentou uma elevada diferença de pressão, impossibilitando a absorção da amônia. Então, ele foi substituído com êxito por um béquer com água. As Tabelas 13 e 14 expõem as condições reacionais e a Figura 62 mostra a montagem experimental:

Tabela 13 – Preparação de amostras de carbonato de glicerila para reações com compressor, sendo: G – glicerina (mol), U – uréia (mol), massa de catalisadores 5% em relação à glicerina

Reação	T (°C)	G	U	Catalisador
Ab	140	1	1	ZnSO ₄
Bb	140	1	1	ZnO
Cb	140	1	1	ZnCl ₂

Tabela 14 – Código para cada reação com compressor

Reação	t (h)
1	6
2	12
3	18

Figura 62 – Esquema do aparato de laboratório para absorção de amônia gerada na reação.

Para estas reações, observou-se a formação de um precipitado branco, como mostra a Figura 63:

Figura 63 – Precipitados gerados pela reação de absorção da amônia em meios ácidos, formando os respectivos sais de amônio

6.1.3.2. Determinação dos rendimentos reacionais e proposição do mecanismo de reação

As amostras obtidas foram analisadas via FTIR, RMN ^{13}C , RMN ^1H e CG FID, como já mencionado. Primeiramente, foram realizadas a espectroscopia FTIR e o RMN ^{13}C de uma única amostra (Ab1) para a identificação dos compostos presentes no meio

reacional. Esta amostra foi escolhida por ter sido utilizado o ZnSO_4 como catalisador e tempo reacional de 6 horas. Um exemplo de cálculo de rendimento a partir da análise via RMN ^1H também será apresentado para esta amostra. Acredita-se que estas sejam as condições que possibilitem maiores rendimentos de acordo com a literatura estudada (Fujita, Yamanishi, Arai, 2013; Hammond et al., 2011; Yoo, Mouloungui, 2003; Okutsu, Kitsuki, 2002; Claude et al., 2000; Climent et al., 2010; Dubois, Aresta, 2010).

Uma análise preliminar dos espectros mostrou a presença de glicerina, uréia, carbamato de glicerila e carbonato de glicerila. Já a análise mais aprofundada de todos os compostos presentes, que inclui a identificação dos picos menores, bem como sua quantificação, será apresentada mais adiante. A Figura 64 mostra o espectro de FTIR e a Figura 65 mostra o espectro de RMN ^{13}C obtidos para a amostra Ab1:

Figura 64 – Espectro de FTIR da amostra Ab1 com a identificação dos picos

Figura 65 – Ampliação da faixa de interesse de RMN ^{13}C para a amostra Ab1 com a identificação dos principais compostos reacionais

Compilando o planejamento experimental, foi montada a Tabela 15, que contempla tanto as reações com o compressor como as reações sem compressor. Na primeira coluna está mostrada a nomenclatura antiga e, na segunda, a nova numeração das reações. Todas estas amostras foram quantificadas via RMN ^1H e, as amostras que apresentaram maiores rendimentos, foram quantificadas via RMN ^{13}C e CG-FID.

Tabela 15 – Planejamento experimental da síntese de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia para temperaturas de 140 °C e proporção molar entre glicerina e uréia de 1:1

Antiga	Nova	t(h)	Catalisador	Compressor
A6	1	5	ZnSO ₄	NÃO
A7	2	6	ZnSO ₄	NÃO
A5	3	7	ZnSO ₄	NÃO
A8	4	12	ZnSO ₄	NÃO
B6	5	5	ZnO	NÃO
B7	6	6	ZnO	NÃO
B5	7	7	ZnO	NÃO
B8	8	12	ZnO	NÃO
C6	9	5	ZnCl ₂	NÃO
C7	10	6	ZnCl ₂	NÃO
C5	11	7	ZnCl ₂	NÃO
C8	12	12	ZnCl ₂	NÃO
Ab1	13	6	ZnSO ₄	SIM
Ab2	14	12	ZnSO ₄	SIM
Ab3	15	18	ZnSO ₄	SIM
Bb1	16	6	ZnO	SIM
Bb2	17	12	ZnO	SIM
Bb3	18	18	ZnO	SIM
Cb1	19	6	ZnCl ₂	SIM
Cb2	20	12	ZnCl ₂	SIM
Cb3	21	18	ZnCl ₂	SIM

Cálculo dos rendimentos reacionais via RMN ^1H (método a)

Passo 1. Análise do espectro do carbonato de glicerila puro

Na estrutura do carbonato de glicerila há três tipos de hidrogênios ligados a carbonos na molécula, como mostra a Figura 66:

Figura 66 – Estrutura química do carbonato de glicerila

- ✓ No carbono secundário “a”, há dois hidrogênios ligados;
- ✓ No carbono terciário “b”, há um hidrogênio ligado;
- ✓ No carbono secundário “c”, há dois hidrogênios ligados.

No espectro de RMN ^1H , os vários hidrogênios aparecem com diferentes sinais, pois cada hidrogênio interage com elementos diferentes que estão ao seu redor na molécula. Porém, os hidrogênios ligados ao mesmo carbono aparecem com sinais semelhantes e próximos, já que há a interação com os mesmos átomos vizinhos.

Então, analisando o espectro do carbonato de glicerila puro (padrão Huntsman), é possível diferenciar e caracterizar os picos correspondentes a cada tipo de hidrogênio (a,b,c), e, após integração, obtém-se a área correspondente a estes hidrogênios, que é proporcional à concentração dos mesmos na amostra.

Para a primeira região a ser integrada, o sinal percorre de 4,75 ppm a 4,87 ppm. Essa região corresponde ao hidrogênio tipo “b”. Na segunda região, em que há dois tripletos, há a integração de onde o sinal varia de 4,32 ppm a 4,59 ppm, correspondendo a dois hidrogênios do tipo “a”. Na terceira região, de sinais 3,59 ppm a 3,9 ppm há o sinal dos dois hidrogênios tipo “c”. A Figura 67 mostra o espectro obtido:

Figura 67 – Ampliação da faixa de interesse de RMN ^1H do carbonato de glicerina puro (padrão Huntsman)

Passo 2. Análise do espectro da glicerina pura

A glicerina possui cinco hidrogênios no total. Portanto, a integração da área total do espectro corresponde aos cinco hidrogênios que estão presentes na molécula. A Figura 68 mostra a estrutura da glicerina, e a Figura 69 mostra o espectro obtido:

Figura 68 – Estrutura da glicerina

Figura 69 – Ampliação da faixa de interesse de RMN ¹H da glicerina pura

Passo 3. Análise da amostra (Ab1/13)

Nesta amostra, os compostos principais presentes são: o carbonato de glicerila, o carbamato de glicerila e a glicerina (Zuhaimi et al., 2015; Turney et al., 2013; Rahim et al., 2012; Hammond et al., 2011). Em algumas faixas das análises houve a sobreposição de picos na região da glicerina com o carbonato. Por decorrência disso, foi integrada para a glicerina apenas a região sem esta sobreposição. Ou seja, foi feita a integração para o composto puro, de forma que a área de integração correspondesse a uma molécula de glicerina. A Figura 70 mostra o espectro obtido.

Integrando a região correspondente à glicerina pura, a área obtida é de 1,95 ppm. Assim, este valor corresponde a uma molécula de glicerina.

Para a determinação da quantidade de carbonato, utilizou-se o fato de que para uma molécula de carbonato, há dois hidrogênios do tipo “a”. No entanto, deve-se salientar que para os picos do carbonato, há interferência da água (4,88 ppm), presente na amostra. Esta interferência pode ser percebida nos picos de H tipo “a” (4,56 ppm). Para o cálculo do rendimento, portanto, serão considerados apenas os picos

correspondentes a um átomo de H do tipo “a”, cuja área de integração é 0,04. Dessa forma, para uma molécula de glicerina, há 0,04 moléculas de carbonato.

Figura 70 – Ampliação da faixa de interesse de RMN ^1H da amostra Ab1

Passo 4. Análise da região correspondente ao carbamato de glicerila

Na região de sinal compreendida entre 3,96 a 4,14 ppm da Figura 70, observa-se a presença de picos correspondentes à molécula de carbamato. Neste caso, a região de análise corresponde a hidrogênios tipo “d”, como mostra a Figura 71 e, portanto, a área de integração é correspondente a dois átomos de hidrogênio (Zuhaimi et al., 2015; Turney et al., 2013; Rahim et al., 2012; Hammond et al., 2011).

Figura 71 – Estrutura do carbamato de glicerila

Assim, pode-se calcular a proporção de moléculas de carbamato por meio da seguinte conta:

$$\frac{1 \text{ molécula} - 2H}{X - 0,53H}$$

Logo, X=0,265 moléculas

Assim, sabe-se que para uma molécula de glicerina, há 0,265 moléculas de carbamato.

Passo 5. Cálculos preliminares dos rendimentos reacionais com base na formação de carbonato de glicerila

Sabendo-se que o rendimento do carbonato de glicerila tendo por base a glicerina consumida e a formação de carbonato e de carbamato é dada pela equação (9) abaixo:

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{moléculas de carbonato de glicerila}}{\text{moléculas de carbonato} + \text{moléculas de carbamato} + \text{moléculas de glicerina}}$$

(9)

Pode-se calcular os rendimentos em relação à formação de carbonato de glicerila para todas as amostras a partir da técnica de RMN ^1H . Para a amostra Ab1/13, tem-se, por exemplo:

$$\text{Rendimento} = \frac{0,04}{0,04 + 0,265 + 1}$$

$$\text{Rendimento} = 3,07 \%$$

Este procedimento foi repetido para todas as amostras. Para melhor visualização de todos picos que foram identificados (átomos de hidrogênio), apresenta-se na Figura 72 as enumerações dos átomos de hidrogênio presentes nas moléculas estudadas. Os picos identificados e sua integração estão apresentados na Tabela 16:

Figura 72 – Correlação dos sinais de RMN ^1H com as moléculas verificadas, nesta ordem, carbonato de glicerila, carbamato de glicerila e glicerina

Atribuições dos picos RMN ^1H (300 ou 200 MHz, METHANOL- d_4) ppm:

- **glicerina:** *l, m*: 3,45 – 3,70 (*m*, 5 H); *n, o*: 4,81 (s).
- **carbonato de glicerina** (1,2): *g*: 3,59 – 3,88 (*m*, 2 H); *i*: 4,35 – 4,57 (*m*, 2 H); *h*: 4,76 – 4,87 (*m*, 1H).
- **2,3-dihidroxipropil carbamato:** *a, b*: 3,6 – 3,9(*m*, 3H); *c*: 3,95 – 4,13 (*m*, 2H).

Tabela 16 – Correlação picos utilizados para a quantificação dos compostos via RMN ^1H , conforme Figura 72

Figura 72

Picos importantes para a quantificação													
		i				c			l,m				
Amostras	$\eta(\%)$	n	Integra	Prop.		n	Integra	Prop.		nH	Integr	Prop.	***
		H	ção*	Moléculas**		H	ção*	Moléculas**			ação*	Moléculas**	
A6	1	1,6	2	0,04	0,02	2	0,46	0,23		5	5	1	N
A7	2	6,7	2	0,18	0,09	2	0,52	0,26		5	5	1	N
A5	3	7,5	2	0,20	0,10	2	0,47	0,235		5	5	1	N
A8	4	7,7	2	0,20	0,10	2	0,40	0,20		5	5	1	N
B6	5	1,5	2	0,04	0,02	2	0,56	0,28		5	5	1	S
B7	6	8,5	2	0,24	0,12	2	0,58	0,29		5	5	1	N
B5	7	-	2	-	-	2	0,43	0,245		5	5	1	S
B8	8	0,9	2	0,02	0,01	2	0,21	0,105		5	5	1	S
C6	9	2,3	2	0,06	0,03	2	0,51	0,255		5	5	1	N
C7	10	4,5	2	0,12	0,06	2	0,53	0,265		5	5	1	N
C5	11	4,5	2	0,12	0,06	2	0,53	0,265		5	5	1	N
C8	12	0,8	2	0,02	0,01	2	0,38	0,19		5	5	1	N
Ab1	13	3,07	2	0,08	0,04	2	0,57	0,265		5	5	1	N
Ab2	14	15,4	2	0,44	0,22	2	0,42	0,21		5	5	1	N
Ab3	15	15,3	2	0,40	0,20	2	0,22	0,11		5	5	1	N
Bb1	16	5,2	2	0,14	0,07	2	0,54	0,27		5	5	1	N
Bb2	17	0,9	2	0,02	0,01	2	0,28	0,14		5	5	1	S
Bb3	18	-	2	-	-	2	-	-		5	5	1	S
Cb1	19	2,4	2	0,06	0,03	2	0,44	0,22		5	5	1	N
Cb2	20	4,0	2	0,10	0,005	2	0,39	0,195		5	5	1	N
Cb3	21	0,9	2	0,02	0,01	2	0,28	0,14		5	5	1	S

*Proporção em mol de hidrogênios. **Proporção em mol de moléculas. ***Presença de outros compostos

As análises das amostras Cb3, Bb3 e B5 foram realizadas em um momento posterior à sua síntese devido a problemas no equipamento de RMN. Percebeu-se que elas apresentaram um padrão um pouco diferente com pouco ou nenhum carbonato e mais picos do que o esperado na região do glicerol. Esta diferença provavelmente pode ser atribuída à estocagem das amostras, que pode incorrido na degradação de algumas moléculas. Aconselha-se, então, que as amostras sejam analisadas após curtos intervalos de tempo de sua síntese.

A partir dos dados da Tabela 16, observa-se que as amostras que obtiveram maiores rendimentos foram as que continham o ZnSO_4 como catalisador. Assim, foram selecionadas as amostras 2, 4, 13 e 14 (A7, A8, Ab1 e Ab2, respectivamente) para análises de rendimento via RMN ^{13}C quantitativo e CG-FID. Destaca-se que nestas próximas etapas, foram calculadas as conversões e as seletividades para que os dados fossem comparados aos da literatura pesquisadas. Assim, a Tabela 17 mostra a conversão para o reagente glicerina e a seletividade para os demais compostos identificados nos meios reacionais.

As análises via CG-FID foram realizadas com fins comparativos, já que esta é a técnica convencionalmente utilizada para a quantificação dos compostos reacionais da glicerólise (Zuhaimi et al., 2015; Indran et al., 2014; Kim et al., 2014; Fujita, Yamanishi, Arai, 2013; Jagadeeswaraiah et al., 2013; Lertlukkanasuk et al., 2013; Turney et al., 2013; Climent et al. 2010; Wang et al., 2011; Rubio-Marcos et al., 2010). Os resultados, de uma maneira geral, apresentaram boa concordância com os resultados obtidos por RMN, exceto pela reação de número 4, que, de modo inesperado, apresentou conversões da glicerina abaixo do esperado e seletividade para o carbonato de glicerila acima do esperado em relação às demais amostras.

Tabela 17 – Conversão (C) e seletividade (S) (%) reacionais calculadas via RMN ^1H , RMN ^{13}C quantitativo e GC

Amostra	RMN ^1H			RMN ^{13}C									CG	
	C(1) (%)	S(2) (%)	S(3) (%)	C(1) (%)	S(2) (%)	S(3) (%)	C'(1) (%)	S'(2) (%)	S'(3) (%)	S'(5) (%)	S'(6) (%)	S'(7) (%)	C''(1) (%)	S''(2) (%)
2	26	26	74	21	23	77	24	17	56	13	5	10	34	29
4	23	33	67	24	18	82	32	16	47	37	0	0	11	89
13	21	11	49	25	27	73	29	24	57	0	0	19	33	32
14	30	51	35	27	43	57	32	35	44	21	0	0	29	34

X(#), X'(#) e X''(#): Conversão (C) do composto # ou Seletividade (S) para o composto #, respectivamente, quando os compostos (1), (2) e (3) foram considerados, quando os compostos (1), (2), (3), (5), (6) e (7) foram considerados e quando todos os componentes da amostra foram considerados.

Passo 7. Proposição do mecanismo reacional via técnicas espectroscópicas – espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C quantitativo e FTIR

RMN ^1H

A análise das substâncias presentes no sistema ao final das reações foi realizada primeiramente por RMN ^1H , conforme dados apresentados na Tabela 14 e na Figura 73. Todos os compostos identificados e que serão discutidos ao longo do texto estão apresentados na Figura 75. Foram identificados nas amostras o composto (1), o composto (2) e o 2,3-dihidroxipropil carbamato (3). O composto (3) é apontado na literatura como o composto intermediário e principal subproduto da formação do composto (2) (Zuhaimi et al., 2015; Turney et al., 2013; Rahim et al., 2012; Hammond et al., 2011).

A concentração destes três compostos pôde ser determinada por meio da análise dos espectros dos compostos (1) e (2) puros e também por meio da análise dos espectros das amostras estudadas. Os espectros apresentaram, na região compreendida entre 3,45 e 3,55 ppm, apenas picos referentes ao composto (1) e estes picos correspondem a 1,95 H da molécula. Já na região entre 4,36 e 4,42 ppm, foram detectados apenas picos referentes a 1,0 H do composto (2). Por fim, na região entre 3,95 e 4,13 ppm, foram detectados apenas picos referentes a 2,0 H do composto (3). A relação entre o número de moléculas destes compostos foi utilizada para cálculo de conversão e seletividade da reação via RMN ^1H , conforme Tabela 16 (**método a**).

Figura 73 – Valores de Conversão e seletividade via RMN ^1H para reações conduzidas por tempos diferentes. Sem o uso de compressor: (a), (b) e (c); com o uso de compressor: (d), (e) e (f). Catalisadores: (a). Conversão do glicerol (1) (●); seletividade para o carbonato de glicerila (2) (■); e seletividade para o 2,3-dihidroxipropil carbamato (3) (▲). Sem o uso de compressor: (a), (b) e (c); com o uso de compressor: (d), (e) e (f). Catalisadores: (a) e (d) ZnSO_4 ; (b) e (e) ZnO ; e (c) e (f) ZnCl_2

A análise das reações por RMN ^1H permitiu verificar que, nas condições experimentais utilizadas, foram obtidos baixos valores de conversão do composto (1) para todas as reações, mesmo com a utilização do compressor, sendo que as reações utilizando o catalisador ZnSO_4 obtiveram valores de conversão e seletividade ligeiramente maiores quando comparados aos valores obtidos para as reações que não utilizaram o compressor. De fato, este resultado está em concordância com o princípio de deslocamento de equilíbrio de Arrhenius. A seletividade para o composto (2), em detrimento da seletividade para o composto (3), aumenta em função do tempo de reação e com o uso do compressor quando o catalisador ZnSO_4 é utilizado. Entretanto, este comportamento que não foi verificado para os demais catalisadores. Esta redução da

seletividade para o composto (2) com o aumento do tempo de reação verificada para as reações realizadas com os catalisadores ZnO e ZnCl₂ é apresentada na literatura como resultado da formação do subproduto (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbamato (4), consumindo o composto (1) e do subproduto 4-(hidroximetil) oxazolidin-2-ona (5). (Rahim et al., 2012).

Desempenho dos catalisadores

A literatura estudada aponta que o desempenho dos catalisadores à base de Zn pode estar associado à disponibilidade do cátion Zn⁺² no meio reacional (Marakatti, Algeri, 2015; Fujita, Yamanishi, Arai, 2013) ou ao potencial da espécie romper as suas ligações originais para formar espécies de maior potencial catalítico. Estas espécies são formadas pelo complexo [Zn(NCO)₂(NH₃)₂], identificado por Fujita, Yamanishi, Arai (2013) e pelo complexo Zn(C₃H₆O₃), identificado por Fujita, Yamanishi, Arai (2013), Turney et al. (2013) e Park et al., (2012), apresentaram em seus trabalhos que o complexo [Zn(NCO)₂(NH₃)₂] pode ser convertido em Zn(C₃H₆O₃) por meio de sua reação com o glicerol. O ZnSO₄ e o ZnCl₂ são catalisadores homogêneos se solubilizando no meio reacional. Já o ZnSO₄, no entanto, apresenta, conforme esperado, melhor desempenho em relação ao ZnCl₂. Isso porque ele é mais facilmente ionizável devido ao maior volume do ânion sulfato em relação ao ânion cloreto. Já o catalisador ZnO é heterogêneo, lixiviando apenas parcialmente o cátion Zn⁺² no sistema, o que explica o pior desempenho deste catalisador em relação aos demais. (Fujita, Yamanishi, Arai, 2013).

RMN ¹³C quantitativo

Devido à presença de sobreposição de picos observada nos espectros de RMN ¹H, só foi possível identificar os compostos (1), (2) e (3), presentes nos sistemas. Por este motivo, análises de RMN ¹³C quantitativo foram realizadas para amostras das reações selecionadas: 2, 3, 13 e 14. Estas foram as amostras selecionadas por terem sido sintetizadas utilizando o ZnSO₄ como catalisador, já que este apresentou melhor desempenho em relação aos demais. Esta análise permitiu identificar e quantificar,

adicionalmente, os subprodutos da reação. É importante salientar que os valores obtidos para conversão e seletividade pelo RMN ^{13}C levaram em consideração todas as moléculas identificadas: os compostos (1), (2) e (3), a 4-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona (5), o 1,3-dihidroxipropil carbamato (6) e a 5-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona (7). (Chen et al., 2015; Indran et al., 2015; Zuhaimi et al., 2015; Turney et al., 2013; Rahim et al., 2012; Hammond et al., 2011). Os gráficos (a) e (c) da Figura 74 foram plotados levando em consideração apenas os compostos (1), (2) e (3), para a verificação da consistência entre os resultados obtidos por ambas as técnicas de RMN. Os resultados obtidos com sua análise estão em concordância com aqueles apresentados nos gráficos (a) e (d) da mesma Figura. Os gráficos (b) e (d) da Figura , mostraram que o uso do compressor, além de aumentar a seletividade para o composto (1) e diminuir a seletividade do composto intermediário (3), diminui a seletividade para o subproduto (5). O composto (6) é formado na reação conduzida na ausência de compressor, nos tempos de reação menores; o composto (7) apresenta o mesmo comportamento para as duas condições reacionais.

Figura 74 – Valores de Conversão e seletividade via RMN ^{13}C quantitativo para reações conduzidas por tempos diferentes, para o catalisador ZnSO_4 . Conversão do glicerol (1) (●); seletividade para o carbonato de glicerila (2) (■); seletividade para o 2,3-dihidroxipropil carbamato (3) (▲); seletividade para o 4-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona (5) (+); seletividade para o 1,3-dihidroxipropil carbamato (6) (*); e seletividade para o 5-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona (7) (X). Sem o uso de compressor: (a) e (b); com o uso de compressor: (c) e (d). Cálculos considerando as moléculas (1), (2) e (3) apenas: (a) e (c); Cálculos considerando as moléculas (1), (2), (3), (5), (6) e (7): (b) e (d)

Rotas e mecanismo de reação

A variação da concentração das moléculas no meio reacional ao longo do tempo mostra que o composto (1) é convertido majoritariamente no composto (3) (reação iii, Figura 75), no meio reacional e que esta é a etapa mais rápida da reação. As reações utilizando o catalisador ZnSO_4 apresentaram diminuição do composto (3), que é atribuída a conversão deste intermediário ao composto de interesse (2) (reação iv, Figura 75) e à sua ciclização, gerando o composto (5) (reação v, Figura 75), cuja formação é mais acentuada na reação que ocorreu sem a utilização do compressor. O composto (6) é o composto isômero do composto (3). Sua formação é mais difícil devido à diferença de reatividade dos grupos hidroxila presentes no glicerol. Na verdade, este composto é gerado principalmente quando há acúmulo de NH_3 no meio reacional, além da presença de maiores teores de uréia no sistema (reação vii, Figura 75). Este composto também foi identificado no sistema nas reações com o compressor, condição na qual o composto (6) tem maior dificuldade em ser formado, e de fato não foi identificado nas análises, indicando que existe uma segunda rota para a sua formação. (Turney et al., 2013) mostraram que a espécie $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$ catalisa a formação do composto (7) a partir do glicerol, por uma rota favorecida pela retirada de NH_3 do sistema, o que está em concordância com o que foi observado (reação viii, Figura); podendo-se inferir que esta espécie $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$ se encontra presente no meio reacional. A Figura sumariza as rotas de reação propostas para a formação dos compostos identificados (Turney et al., 2013). Deve-se salientar que os compostos propostos diferem dos possivelmente encontrados na amostra padrão por esta ter sido obtida por meio de outra rota de síntese, conforme exposto na *Revisão Bibliográfica* (Mouloungui et al., 1996).

Figura 75 – Rotas de síntese dos compostos identificados

FTIR

As análises de FTIR foram realizadas adicionalmente a fim de corroborar com as informações obtidas a cerca da identificação das moléculas presentes nas reações estudadas.

A Figura 76 exhibe na região de $1750\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, principalmente entre $1786\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$, uma formação de picos atribuídos ao de carbonato de glicerila (Wang et al., 2015; Zuhaimi et al., 2015; Kim et al., 2014; Indran et al., 2014; Fujita, Yamainishi, Arai, 2013; Calvino-Casilda et al., 2011; Aresta et al., 2009). O carbamato de glicerila pôde ser identificado nas amostras devido à presença dos picos em 644 cm^{-1} , 1352 cm^{-1} , na região entre $172\text{--}1716\text{ cm}^{-1}$ e em 2843 cm^{-1} (Calvino-Casilda et al., 2011; Aresta et al., 2009). Os picos em 1450 cm^{-1} e 3310 cm^{-1} mostraram a presença do glicerol nas amostras (Zuhaimi et al., 2015; Kim et al., 2014; Park et al., 2012).

Figura 76 – Espectros de FTIR para as reações de glicerólise utilizando o ZnSO_4 como catalisador, sendo (a) amostra 2, (b) amostra 4, (c) amostra 13 e (d) amostra 14

6.2. Simulação computacional

Neste ponto do trabalho, é importante salientar que, para a simulação no *software* escolhido, adotou-se uma conversão fixa teórica. Isso porque ela objetiva apenas uma estimativa dos custos de projeto. E, ainda, sabe-se que, a partir de determinadas conversões, a dimensão dos equipamentos não é alterada, logo, a aproximação é razoável.

A seguir, alguns aspectos importantes relativos à etapa de simulação computacional, que já foram estudados, serão brevemente discutidos para que haja uma contextualização do problema. É importante salientar que, para a etapa de simulação, foi escolhido o sulfato de zinco como catalisador.

Primeiramente, a partir de dados coletados da literatura e das reações realizadas em laboratório, foram estabelecidas as condições das correntes de entrada, de reação e as propriedades físico-químicas dos reagentes. A glicerina, ou glicerol, é um triálcool líquido à temperatura ambiente (25 °C), inodoro, higroscópico e de sabor adocicado. Sua decomposição ocorre para temperaturas acima de 171 °C, logo, a temperatura do reator não pode exceder este valor, por exemplo.

A uréia é um composto orgânico cristalino, branco, inodoro, com temperatura de fusão entre 132 e 133 °C. Ela é solúvel em água e em álcool e ligeiramente solúvel em éter. Uma propriedade importante é o fato de que a uréia se decompõe acima do seu ponto de fusão em ácido cianúrico ((CNOH)₃) e amônia (NH₃) e, portanto, não tem um ponto de ebulição. Recomenda-se, então, cautela ao operar com amônia em temperaturas elevadas, já que o ácido cianúrico é tóxico.

O sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄, 7H₂O) é um mineral branco e que cristaliza no sistema ortorrômbico. Ele é solúvel em água e se desidrata ao ar livre.

A amônia, gás tóxico e de odor irritante e intenso, sob as condições padrão de temperatura e pressão, está sob a forma gasosa, é incolor, mais leve do que o ar. É por estes motivos que a reação de síntese de carbonato deve ser conduzida em um sistema que limite a exposição dos operadores a esse gás. Um exemplo deste sistema é a capela, sendo que, em escala industrial, a amônia é facilmente removida por vácuo ou pela injeção de um gás de arraste inerte, como o nitrogênio, por exemplo.

Na Tabela 18 a seguir, está apresentado um resumo dos estados físicos dos componentes de interesse antes, durante e depois da reação:

Tabela 18 – Estado físico dos reagentes nas três etapas reacionais: antes, durante e depois

Componente	Antes da reação	Durante a reação	Depois da reação
Glicerina	Líquido	Líquido	Líquido/Vapor
Uréia	Sólido	Líquido	Líquido/Decomposição possível em ácido cianúrico e amônia
Sulfato de zinco	Sólido	Sólido dissolvido	Sólido precipitado

Para as composições de entrada, foi tomada como base de cálculo uma tonelada (1ton) de glicerina e as vazões foram estimadas (kg/h) a partir do tempo reacional obtido em laboratório. A temperatura utilizada foi de 140 °C.

No caso deste trabalho, embora o catalisador libere íons Zn^{2+} e SO_4^{2-} , o caráter iônico da solução pode ser negligenciado, tendo em conta a proporção mássica catalisador/reagentes relativamente baixa (aproximadamente 6%). Na ausência de dados cinéticos, foi fixada uma conversão de 80%.

A partir desta simulação computacional, é possível obter todas as propriedades de todas as correntes, bem como o dimensionamento dos equipamentos. Com estes dados, pode-se fazer uma estimativa dos custos da implantação de uma unidade de produção de carbonato de glicerila.

O modelo está mostrado na Figura 77, em que os principais componentes e etapas são: aquecedor, misturador (MIX-100), reator (CVR-100), separador (V-101), tratamento da corrente líquida, resfriador, separador de sólidos e reciclo de catalisador. A Tabela 19 apresenta as principais características dos equipamentos e a Tabela 20 apresenta os Balanços de Massa e as principais características das correntes.

Figura 77 – Simulação do processo no Aspen HYSYS

Tabela 19 – Dimensionamento dos equipamentos utilizados na simulação da reação de síntese de carbonato de glicerila no Aspen HYSYS

Equipamento	Condições
E-101	$\Delta T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$; $Q = 7,5 \cdot 10^6$; $K = 16,66$
E-100	$\Delta T = 107,1\text{ }^{\circ}\text{C}$; $Q = 1,6 \cdot 10^6$; $K = 3,6 \cdot 10^{-3}$
CRV-100	$V = 18,17$; $\Delta T = 107,1\text{ }^{\circ}\text{C}$; $Q = 2,4 \cdot 10^5$
V-101	$Q = -1,7 \cdot 10^6$

Tabela 20 – Balanços de Massa das correntes envolvidas no processo simulado no HYSYS

Corrente	1	2	3	4	5	6
Componente						
Glicerina	1000	95,06	105,07	-	105,07	-
Uréia	652	130,4	-	-	-	-
ZnSO ₄	98	-	98	-	0,098	97,9
CG	-	88,84	936,82	-	936,82	-
NH ₃	-	294,40	1,42	-	1,42	-
T(°C)	25	132,1	132,1	-	24,99	24,99

Corrente	7	8	9	10	11	12
Componente						
Glicerina	105,07	1000	1000	0,03	95,03	1000
Uréia	-	652	652	130,4	-	652
ZnSO ₄	98	98	98	-	-	98
CG	936,82	-	-	0,03	88,81	-
NH ₃	1,42	-	-	291,24	3,16	-
T (°C)	24,99	130	25	24,95	24,95	25

6.3. Análise de viabilidade econômica

6.3.1. Análise econômica da síntese de CG em escala laboratorial

A partir de rendimentos reacionais teóricos de 80% e 60% e, de posse dos preços médios dos reagentes (glicerina, uréia e catalisadores), puderam-se estimar os custos de síntese de carbonato de glicerila. É importante salientar que estes rendimentos foram selecionados de acordo com os rendimentos médios encontrados na literatura e descritos no Capítulo *Revisão Bibliográfica*. Nesta etapa preliminar, não foi incluído o preço dos equipamentos e nem da corrente elétrica utilizada. Também não foi considerado o reciclo dos reagentes e nem o aproveitamento da amônia gerada. Os valores obtidos estão apresentados nas Tabelas 20 e 21, que tiveram por base a produção de 1kg de carbonato de glicerila:

Tabela 20 – Análise econômica dos experimentos realizados em laboratório, utilizando uma conversão teórica de 80% e como base de cálculo 1kg de carbonato de glicerila

Reagentes	Preço (R\$/kg)	m _i (g)	m _f (g)	Preço final (R\$/kg carbonato)
Carbonato de glicerila	-	0	1000	-
Glicerina	0,12	974,58	194,92	-
Uréia	9,00	635,59	127,12	-
Amônia	-	0	288,14	-
ZnO	27,01	48,37	48,37	7,15
ZnSO ₄ .7H ₂ O	54,06	60,03	60,03	9,08
ZnCl ₂	425	45,82	45,82	25,31
Na ₂ SO ₄	0,22	127,15	127,15	5,87
MgSO ₄	13,62	105,96	105,96	7,28
MgCl ₂	229	26,32	26,32	11,87

Tabela 21 – Análise econômica dos experimentos realizados em laboratório, utilizando uma conversão teórica de 60% e como base de cálculo 1kg de carbonato de glicerila

Reagentes	Preço (R\$/kg)	m _i (g)	m _f (g)	Preço final (R\$/kg carbonato)
Carbonato de glicerila	-	0	1000	-
Glicerina	0,12	1229,79	519,92	-
Uréia	9,00	847,67	339,07	-
Amônia	-	0	288,14	-
ZnO	27,01	98,90	98,90	10,46
ZnSO ₄ .7H ₂ O	54,06	80,06	80,06	12,11
ZnCl ₂	425	61,09	61,09	33,75
Na ₂ SO ₄	0,22	169,54	169,54	7,82
MgSO ₄	13,62	141,28	141,28	9,71
MgCl ₂	229	35,09	35,09	15,82

Comparando-se os catalisadores utilizados, o sulfato de zinco e o óxido de zinco, além de propiciarem maiores rendimentos, segundo dados da literatura estudada, permitiram uma separação mais fácil, já que estes precipitaram e puderam ser separados por simples filtração. O valor de mercado do carbonato de glicerina, dependendo da pureza desejada, oscila em torno de US\$ 3,00 a 9,00 o quilograma, o que significa algo em torno de R\$ 11,34-34,02 (1,00 US\$ = R\$ 3,18), sem o valor do frete, para cotação realizada em 04/09/15 no site Alibaba¹. Já a cotação feita no site Sigma Aldrich² na mesma data apontou um preço de R\$ 44,6/kg, sem incluir o valor do frete. De fato, de acordo com a literatura estudada, seu valor é superior a 8,1 US\$/kg (Marakatti, Algeri, 2015; Teng et al., 2014; Bai et al., 2013; Nohra et al., 2012). Nota-se, então, que até mesmo em escala laboratorial o carbonato é economicamente viável, mesmo para baixas conversões, sendo importante salientar que não foram inclusos os custos de energia elétrica, equipamentos e nem mesmo da etapa de purificação.

Já para uma conversão calculada a partir das análises descritas anteriormente de 15,4%, relativa à amostra Ab2/14, a Tabela 22 mostra os resultados obtidos. Deve-se salientar que, como os cálculos de rendimento via RMN ¹H têm por base os produtos obtidos (número de mols total de moléculas reagidas), para efeitos comparativos às tabelas de rendimentos hipotéticos, foram determinados valores com base nas quantidades de reagentes alimentados. Nota-se que o valor do carbonato obtido para esta conversão menor é de cerca de R\$ 33,60/kg em escala laboratorial, sem considerar o reciclo dos reagentes. Pode-se notar que, mesmo para baixos rendimentos este valor é ainda inferior ao valor de mercado.

Tabela 22 – Análise econômica dos experimentos realizados em laboratório, utilizando uma conversão calculada de 15,4% (Amostra Ab2) e como base de cálculo 1kg de carbonato de glicerila

Reagentes	Preço (R\$/kg)	m _i (g)	m _f (g)	Preço final (R\$/kg carbonato)
Carbonato de glicerila	-	0	1000	-
Glicerina	0,12	5067,80	3543,91	-
Uréia	9,00	3305,40	2311,56	-
Amônia	-	0	288,14	-
ZnSO ₄ .7H ₂ O	54,06	60,03	60,03	33,60

Para o *scale up* do processo, serão detalhadas a seguir, as etapas de levantamento de custos baseados nas respostas obtidas na simulação computacional e dados da literatura.

¹ Em <http://www.alibaba.com/showroom/glycerol-carbonate.html>. Último acesso em 04/09/2015

² Em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=931-40>). Último acesso em 04/09/2015

6.3.2. Projeto de uma planta hipotética de síntese de carbonato de glicerila

O estudo da viabilidade econômica partirá da implantação de uma nova unidade de produção de carbonato de glicerila, conforme já descrito. Será analisada a seguinte situação: produção diária de aproximadamente 10 toneladas em reator contínuo (CSTR) com injeção de gás N_2 para o arraste da amônia gerada. A conversão adotada foi de 57% em relação à glicerina reagida para a formação de carbonato de glicerila, com um tempo de 6h de reação, sendo que a proporção mássica de CG na corrente de saída do reator é de 38%. Já ao final do processo de purificação, sua proporção mássica é de 92%. O catalisador escolhido foi o sulfato de zinco. A capacidade de produção do carbonato de glicerila é de 3.500 toneladas ao ano. Os balanços de massa obtidos por meio das simulações e cálculos da literatura estão detalhados mais adiante.

Inicia-se o processo de estudo por meio do cálculo dos custos dos equipamentos. A Figura 78 abaixo apresenta o esquema denominado Process Flow Diagram (PFD, Diagrama de Fluxo de Processo), que indica o esquema geral da planta, incluindo os equipamentos e as correntes. Este esquema foi elaborado tendo por base trabalhos da literatura estudada, como também nas simulações computacionais (Tudorache et al., 2014; Rodríguez, Garzón, 2013; Nguyen, Demirel, 2011; Hincanpié, Córdoba, 2011; Herseczi, Varga, Marton, 2009). Para uma avaliação preliminar, considerou-se que a absorção da amônia em água, conforme sugestão da literatura estudada. Posteriormente, para o cálculo de viabilidade econômica, considerou-se a absorção nos ácidos testados em laboratório. Os reagentes e produtos são armazenados em vasos enumerados de acordo com a Tabela 24.

Figura 78 – Esquema PFD de uma planta de carbonato de glicerila, em que: R101- reator de processamento, T101-torre resfriamento, T102 -coluna de destilação, T103 -coluna de retificação, TP101 - transportadora de uréia, M101- misturador de uréia, C101 - compressor, P101 e P102 - bombas, H101 a 107 – trocadores de calor.

A glicerina é alimentada a um reator de aço inoxidável com aquecimento (R-101), juntamente com a uréia previamente triturada (M-101) e o catalisador ZnSO_4 à temperatura ambiente. O gás nitrogênio é injetado continuamente na base do reator com a finalidade do arraste de amônia. Para reduzir custos e tornar o processo mais ambientalmente favorável, este gás é reciclado no processo. A produção de amônia na reação de glicerólise, aliada à alta temperatura de trabalho e o carregamento de uréia desqualificam o aço carbono como material do reator por motivos de corrosão (Turton et al., 2009).

Assim, a melhor alternativa e provavelmente mais barata é o uso do aço inoxidável 304. O trabalho publicado por Dubois e Aresta (2010) apresenta opções interessantes de reatores que podem ser utilizados para a síntese do carbonato de glicerila. Para o seu dimensionamento, multiplicou-se a vazão pelo tempo de residência e, para o cálculo dos custos, considerou-se que o reator estava preenchido com 50% de líquido.

A saída do reator é dividida em duas correntes: a primeira contém o nitrogênio e a amônia gerada. Ela é enviada a uma coluna de absorção em aço inoxidável (T-101), onde ocorre principalmente a absorção de amônia em uma corrente de água, deixando o nitrogênio livre de amônia, para que ele possa ser reaproveitado (Hincanpié, Córdoba 2011). O nitrogênio é comprimido em um compressor centrífugo (C-101), cuja potência foi determinada por meio de simulação computacional. Já a segunda corrente é composta pelo carbonato de glicerila, subprodutos, ZnSO_4 e pelos reagentes que não foram consumidos.

A fim de purificar o carbonato de glicerila obtido, esta segunda corrente é enviada a uma torre de destilação (T-102) e, após esta etapa, a corrente que contém o carbonato é enviada a uma coluna de retificação (T-103), da qual é obtido o carbonato de glicerila com elevado grau de pureza (92% em massa) e, separadamente, uréia, que pode ser reaproveitada no processo. Ambas as torres são compostas de aço inoxidável e possuem um espaçamento entre os pratos de 0,5m. O número real de pratos foi obtido a partir de simulações computacionais e também por meio de dados da literatura estudada. A altura e o diâmetro das colunas foram calculados com um acréscimo de 15%. Assim, com as informações de número de pratos, diâmetro e altura, pode-se calcular o custo de cada módulo (Hincanpié, Córdoba 2011).

Para o armazenamento tanto dos reagentes como dos produtos, foram considerados sete tanques de aço carbono e seu volume foi estimado a partir dos dados

das densidades dos componentes e de um ciclo de 24 horas de produção de carbonato de glicerila.

Para o aquecimento e resfriamento das correntes envolvidas no processo, optou-se pela utilização de trocadores de calor em aço carbono. Seu dimensionamento foi baseado em cálculos termodinâmicos de Balanços de Massa e Energia e dados da literatura (Rodríguez, Garzóm 2013; Hincapié, Córdoba 2011; Turton et al., 2009).

A Tabela 23 na página a seguir apresenta os Balanços de Massa e de Energia do processo, onde estão apresentadas as características de todas as correntes enumeradas na Figura 78.

Tabela 23 – Balanços de Massa das correntes envolvidas no processo

Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
P(bar)	3	3	1	1	1	1	3	3	3	3	1	3
T(°C)	25	50	33	33	33	55	55	25	25	25	25	25
Frac.vapor	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente	Fluxo mássico (kg/h)											
Glicerina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	753,0	753,0
Uréia	-	-	-	-	-	-	-	491,09	491,09	-	-	-
ZnSO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	38,67	38,67	-	-
N ₂	-	-	605,6	545,14	60,46	2,5	545	-	-	-	-	-
CG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Supbrodutos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NH ₃	-	-	2	1,8	0,2	148,1	1,8	-	-	-	-	-
H ₂ O	3500	3500	25,3	22,8	2,5	3497,5	22,8	-	-	-	-	-
Total	3500	3500	632,9	569,74	63,16	3648,1	545,14	491,09	529,76	38,67	753,0	753,0

Corrente	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
P(bar)	3	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1
T(°C)	140	140	25	25	120	311	40	168	40	198	40
Frac.vapor	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente	Fluxo mássico (kg/h)										
Glicerina	347,2	-	-	-	22,46	324,74	324,74	-	-	22,46	22,46
Uréia	228,0	-	-	-	228,0	-	-	212,56	212,56	15,44	15,44
ZnSO ₄	38,67	-	-	-	-	38,67	38,67	-	-	-	-
N ₂	-	608,1	63,1	608,1	-	-	-	-	-	-	-
CG	431,2	-	-	-	431,2	-	-	5,21	5,21	425,99	425,99
Supbrodutos	66,6	-	-	-	-	66,6	66,6	-	-	-	-
NH ₃	-	150,1	-	1,8	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	22,8	22,8	-	22,8	22,8	-	-	22,8	22,8	-	-
Total	1134,47	781,84	63,1	632,84	704,46	430,01	430,01	240,57	240,57	463,89	463,89

As especificações dos equipamentos foram calculadas utilizando regras heurísticas e dados da literatura pesquisada. Além disso, algumas especificações foram obtidas a partir de simulações computacionais e de Balanços de Massa e Energia.

Para a estimativa dos custos de inversão foi tomado por base os equipamentos presentes no esquema PFD mostrado na Figura 78, de acordo com propostas de desenho de Turton (2001). As especificações dos equipamentos, bem como os custos de instalação estão apresentadas na Tabela 24.

Posteriormente, estão apresentados os cálculos dos custos necessários para a obtenção da análise de viabilidade econômica do projeto. A Tabela 28 e a Figura 79 mostram o resumo destes custos, bem como seu percentual em relação ao custo total do projeto. Por fim, está mostrada a análise econômica (análise de fluxo de caixa descontado) da planta de síntese de carbonato de glicerila conforme especificações citadas.

Tabela 24 – especificações e custos C_{BM} e CAPEX dos equipamentos utilizados

Código	Equipamento	Tipo	Capacidade	Unidade	Pressão (bar g)	Material	C_{BM}	CAPEX
P-101	Bomba	Centrífuga	1	kW	0,31	aço carbono	\$ 5.962	\$ 25.722
P-102	Bomba	Centrífuga	1	kW	0,31	aço carbono	\$ 5.962	\$ 25.722
TP-101	Transportador de uréia	Cônvaca	750	W		aço carbono	\$ 12.500	\$ 16.780
M-101	Triturador de uréia	Rolos	0,6 a 0,8	ton/h		aço carbono	\$ 5.000	\$ 21.200
C-101	Compressor	Centrífugo	792	kW		aço carbono	\$ 952.000	\$ 1.600.000
Tk-101	Tanque arm. glicerina	Teto fixo	15	m ³		aço carbono	\$ 40.027	\$ 44.030
Tk-102	Tanque arm. uréia	Teto fixo	15	m ³		aço carbono	\$ 40.027	\$ 44.030
Tk-103	Tanque arm. ZnSO ₄	Teto fixo	0,5	m ³		aço carbono	\$ 7.053	\$ 7.758
Tk-104	Tanque arm. N ₂	Teto fixo	1000	m ³		aço carbono	\$ 261.528	\$ 287.680
Tk-105	Tanque arm. H ₂ O	Teto fixo	9	m ³		aço carbono	\$ 26.408	\$ 29.048
Tk-106	Tanque arm. CG	Teto fixo	9	m ³		aço carbono	\$ 26.408	\$ 29.048
Tk-107	Tanque arm. glic+subp	Teto fixo	9	m ³		aço carbono	\$ 26.408	\$ 29.048
Tk-108	Tanque arm. uréia+subp	Teto fixo	7	m ³		aço carbono	\$ 21.867	\$ 24.054
Tk-109	Tanque arm. uréia+ ag	Teto fixo	9	m ³		aço carbono	\$ 26.408	\$ 29.048
R-101	Reator	CSTR	20	m ³		aço inoxidável	\$ 12.457	\$ 28.278
T-101	Coluna de absorção	30 pratos	12x0,45	(hxd) m ²	0	aço inoxidável	\$ 26.425	\$ 102.420
T-102	Coluna de destilação	10 pratos	9x0,4	(hxd) m ²	0	aço inoxidável	\$ 18.614	\$ 84.800
T-103	Coluna de retificação	10 pratos	9x0,4	(hxd) m ²	0	aço inoxidável	\$ 18.614	\$ 84.800
H-101	Trocador de calor	Casco e tubos	0,5	kW/m ² °C	2,11	aço carbono	\$ 5.200	\$ 22.748
H-102	Trocador de calor	Casco e tubos	0,5	kW/m ² °C	2,11	aço carbono	\$ 8.280	\$ 36.332
H-103	Trocador de calor	Casco e tubos	0,5	kW/m ² °C		aço carbono	\$ 760.000	\$ 2.868.878
H-104	Trocador de calor	Casco e tubos	0,5	kW/m ² °C		aço carbono	\$ 3.520	\$ 25.246
H-105	Trocador de calor	Casco e tubos	0,5	kW/m ² °C		aço carbono	\$ 3.520	\$ 25.246
H-106	Trocador de calor	Casco e tubos	0,5	kW/m ² °C		aço carbono	\$ 4.022	\$ 13.232
H-107	Trocador de calor	Casco e tubos	0,5	kW/m ² °C		aço carbono	\$ 3.520	\$ 21.000
Total	-	-	-	-		-	\$ 2.314.186	\$ 5.492.016

Assim, segue-se para o cálculo do OPEX, que é dado pela equação: $OPEX = 0,18*CAPEX + 2,73*COL + 1,23*(CRM+CUT+CWT)$. A seguir, os cálculos dos parâmetros serão detalhados separadamente para um melhor entendimento.

- Cálculo de COL (custos com colaboradores): para este cálculo, deve-se determinar o número mínimo de operadores, que é dado pela equação $N_{op} = 4,5 \left(6,29 + 31,7 P^2 + 0,23 N_{eq} \right)^{0,5}$, em que P corresponde ao número de operações envolvendo só lidos e N_{eq} corresponde ao número de equipamentos principais.

Logo, sabendo-se que $P = 1$ e $N_{eq} = 15$, tem-se que $N_{op} = 29$.

Então, para um salário médio anual de US\$ 30.000 temos que $COL = US\$ 87.000$.

- Cálculo de CRM (custos com matéria-prima): para este cálculo, foram considerados os preços médios encontrados no *ICISpricing*¹ e, a partir das vazões mássicas, obteve-se o valor total anual para 8.232 horas de operação, apresentados na Tabela 25 abaixo:

Tabela 25 – especificações e custos das matérias-primas

Matéria-prima	US\$/ano
Glicerina	9.566.049,80
Uréia	1.541.934,60
Sulfato de zinco	152.785,92
Nitrogênio	1.126.077,04
Total (US\$/ano)	12.386.847,39

¹ Em <http://www.icispricing.com>. Último acesso em 23/09/2015

Cálculo de CUT (custos com utilidades): para este cálculo, utilizou-se por base os preços detalhados no trabalho de Mendes (2012), e que estão apresentados na Tabela 26 (Turton et al., 2009; CCEE, 2012).

Tabela 26 – especificações dos custos de utilidades

Utilidade	Custo
Água de refrigeração	0,01 US\$/ton
Vapor de baixa pressão	10,5 US\$/ton
Energia elétrica	45,1 \$/MWh

Assim, a partir de dados de consumo energéticos obtidos por meio de balanços de massa e energia e também por meio da simulação computacional, podem-se calcular os gastos com utilidades, que estão apresentados na Tabela 27:

Tabela 27 – especificações dos custos de utilidades

Equipamento	Utilidade	Eficiência	Consumo (kW)	Custo (US\$)
P – 101	Energia elétrica	0,7	14,29	5.303,76
P – 102	Energia elétrica	0,7	14,29	5.303,76
TP – 101	Energia elétrica	1	7	2.652,00
M – 101	Energia elétrica	1	7	2.652,00
C – 101	Energia elétrica	0,7	1.131,43	420.057,8
R – 101	Energia elétrica	0,9	50,91	18.900
T – 101	Energia elétrica	1	134,7	50.000
T – 102	Energia elétrica	1	269,4	100.000
T – 103	Energia elétrica	1	269,4	100.000
H – 101	Vapor	1	101,7	52.659,53
H – 102	Água	1	324	3.341,962
H – 103	Vapor	1	2.700	1.398.041
H – 104	Água	1	1.300	13.409,1
H – 105	Vapor	1	536	277.536,9
H – 106	Vapor	1	458	237.149,1
H – 107	Água	1	848	8.746,86
H – 108	Água	1	750	7.736,02
CUT				2.435.313,44

- Cálculo de CWT (custos com tratamento de efluentes): neste trabalho foi considerado um valor de US\$ 0,37/kg (Nugyen, 2012). Logo, o valor aproximado para um ano de operação é de US\$ 2.231.321.

Portanto, o OPEX desta planta de carbonato de glicerila é de aproximadamente **US\$ 32.471.273,18**.

Assim, obtém-se a Tabela 28 de estimativa dos Custos Diretos, Indiretos, Gerais de Operações e de Manufatura da planta:

Tabela 28 – Cálculo dos componentes dos custos relacionados à operação e manufatura

Componentes do custo	Valor (US\$)
CUSTO DIRETO DE PRODUÇÃO (CDP)	
Matérias-primas	1.238.6847,39
Tratamento de efluentes	2.231.321
Utilidades	2.435.313,63
Mão-de-obra	870.000
Supervisão direta	156.600
Manutenção e reparos	332.682,12
Suprimentos operacionais	49.902,318
Taxas de laboratório	135.000
Patentes e <i>Royalties</i>	730.467,89
CUSTO FIXO DE PRODUÇÃO (CFP)	
Depreciação	554.470,2
Impostos locais e seguros	177.430,46
Custos indiretos da planta	815.569,27
GASTOS GERAIS	
Custos administrativos	203.892,32
Custos de distribuição e vendas	2.678.382,58
P&D	1.217.446,48

Na Figura 79 a seguir estes custos estão representados de forma gráfica para uma melhor visualização:

Figura 79 – Gráfico demonstrativo dos custos relativos ao projeto de uma planta hipotética de CG

O próximo passo é calcular a receita anual com a venda de carbonato de glicerila. A partir da vazão mássica, tem-se que a produção é de 3.506,75 ton/ano. No entanto, os dados encontrados na literatura acerca de seu preço de venda diferem muito entre si. Com um preço de venda de 2,4 US\$/kg (Nugyen, Demirel, 2011), tem-se que a receita anual é de aproximadamente US\$ 8.416.199. Já para aquisições via Sigma-Aldrich (2015), este preço sobe para 6,0 US\$/g, o que elevaria a receita para US\$ 21.040.499. Já para a importação do carbonato produzido pela empresa Huntsman, este valor gira em torno de 9,0 US\$ /kg. De acordo com a literatura estudada, este valor é superior a 8,1 US\$/kg (Marakatti, Algeri, 2015; Teng et al., 2014; Bai et al., 2013; Nohra et al., 2012). Assim, para a análise de viabilidade econômica será utilizado um valor médio de 7,0 US\$/kg, gerando uma receita anual de **US\$ 24.547.247,76.**

A partir dos gastos de receitas e despesas, utilizando a metodologia já descrita, são obtidos os valores de fluxo de caixa. Os resultados da avaliação econômica estão apresentados na Tabela 29 e de forma gráfica na Figura 80. Sabe-se que a taxa interna de retorno (TIR) é a taxa de desconto que torna o valor presente líquido (VPL) zero. O VPL corresponde ao fluxo de caixa descontado (FCD). Note-se que este projeto apresentou retorno de investimento de aproximadamente 15 anos, tendo o VPL positivo ao final dos primeiros 20 anos em torno de **US\$ 47.755,00.**

Tabela 29 – Detalhamento da avaliação econômica do Projeto (valores em milhões de dólares)

Ano	Receitas	Depreciação (d)	CAPEX- d	Investimento	OPEX	Custos	Lucro Líquido (LL)	LL + d	FC	FC acumulado	FCD	FCD acumulado
0	0	0	5,55	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	5,55	(0,92)	0	0	0	0	(0,93)	(0,93)	(0,84)	(0,83)
2	0	0	5,55	(1,38)	0	0	0	0	(1,39)	(2,31)	(1,15)	(1,98)
3	24,6	1,11	4,44	0	24,4	25,5	(0,54)	0,56	0,56	(1,75)	0,42	(1,57)
4	24,6	1,74	2,66	0	24,4	26,2	(0,90)	0,86	0,86	(0,89)	0,59	(0,98)
5	24,6	1,07	1,60	0	24,4	25,4	(0,51)	0,54	0,54	(0,34)	0,34	(0,64)
6	24,6	0,64	0,96	0	24,4	24,9	(0,28)	0,35	0,35	0,01	0,20	(0,44)
7	24,6	0,64	0,32	0	24,4	24,9	(0,28)	0,35	0,35	0,36	0,19	(0,26)
8	24,6	0,32	0	0	24,4	24,7	(0,11)	0,21	0,21	0,57	0,10	(0,16)
9	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	0,64	0,029	(0,13)
10	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	0,71	0,027	(0,10)
11	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	0,78	0,024	(0,08)
12	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	0,85	0,022	(0,06)
13	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	0,92	0,020	(0,04)
14	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	0,99	0,018	(0,02)
15	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	1,06	0,017	(0,003)
16	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	1,13	0,015	0,28
17	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	1,20	0,014	0,012
18	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	1,27	0,013	0,038
19	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	1,35	0,011	0,049
20	24,6	0	0	0	24,4	24,4	0,07	0,07	0,07	1,40	0,010	0,060

Figura 80 – Gráfico demonstrativo da análise de fluxo de caixa considerando a venda de carbonato de glicerila

A seguir, para efeitos comparativos, serão mostrados os gráficos de análise econômica considerando três conversões: 57%, 30% e 15,5% (conversões alcançadas nos experimentos em laboratório). Será apresentado também o cenário de venda de sulfato de amônio, caso a amônia gerada fosse absorvida em ácido sulfúrico, como foi o caso de alguns experimentos. O preço de venda do carbonato de glicerila adotado foi de 8,0 US\$/kg e do sulfato de amônio foi de 0,17 US\$/kg. Percebe-se, por meio da análise das Figuras 81 e 82, que, caso seja obtido o sulfato de amônio, o projeto é economicamente viável para as três conversões. Já com a receita de vendas somente do carbonato de glicerila, o projeto torna-se viável para conversões de 30%, mas inviável para conversões de 15,5%.

Outros produtos de interesse mercadológico que podem ser obtidos por meio da absorção de amônia em soluções ácidas são o lactato de amônio (com preços de mercado de até 700 US\$/kg¹, proporcionando um retorno de investimento de cerca de cinco anos) e o acetato de amônio (com preços de mercado de até 400 US\$/kg², proporcionando um retorno de investimento de cerca de sete anos).

¹ Em <http://www.carbosynth.com>

² Em <http://www.sigmaaldrich.com>

Último acesso em 04/09/2015

Último acesso em 04/09/2015

Figura 81 – Gráfico demonstrativo da análise de fluxo de caixa, tendo como receita a venda de carbonato de glicerila, sendo as conversões: 57% (a), 30% (b) e 15,5% (c)

Figura 82 – Gráfico demonstrativo da análise de fluxo de caixa, tendo como receita a venda de carbonato de glicerila e sulfato de amônio, sendo as conversões: 57% (a), 30% (b) e 15,5% (c)

Deve-se salientar que talvez seja mais economicamente viável uma produção integrada a uma planta de biodiesel. De fato, em uma publicação recente, Nguyen e Demirel (2011) realizaram uma análise econômica sobre a produção de carbonato de glicerila a partir da reação direta da glicerina obtida na fabricação do biodiesel com CO_2 . A conclusão do trabalho destes pesquisadores foi de que os custos de uma planta integrada são de US\$ 13,21 milhões mais caros do que uma planta convencional de biodiesel após 15 anos. Os autores mostraram que uma planta integrada é economicamente viável até mesmo para baixas conversões (32%), mostrando ser este um estudo bastante interessante para aplicação no Brasil.

7. CONCLUSÃO

A síntese de carbonato de glicerila em laboratório ocorreu de forma satisfatória. A aplicação das técnicas de RMN ^1H , RMN ^{13}C quantitativo se mostrou eficiente para a identificação e quantificação dos compostos presentes no meio reacional e seus resultados foram coerentes com a análise convencional reportada na literatura.

O RMN ^1H foi utilizado satisfatoriamente para identificar e quantificar os compostos participantes da rota de formação do produto: glicerol (**1**), 2,3-dihidroxipropil carbamato (**3**) e carbonato de glicerila (**2**); o RMN ^{13}C quantitativo se mostrou eficiente para a identificação e quantificação destes compostos e dos subprodutos da reação.

Deste modo, foi possível: verificar que nas condições reacionais estudadas foram obtidas baixas conversões de glicerina e baixas seletividades para o carbonato de glicerila (valores menores que 50%); verificar que o catalisador ZnSO_4 foi o que apresentou melhor desempenho e isto devido a maior facilidade deste composto ser convertido nas espécies catalisadoras $[\text{Zn}(\text{NCO})_2(\text{NH}_3)_2]$ e $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$; verificar que o uso do compressor na reação auxilia o aumento da seletividade do produto e diminui a dos subprodutos, mostrando que a realização da reação sob vácuo promoveria melhores resultados; confirmar que o mecanismo de formação do produto possui como composto intermediário o 2,3-dihidroxipropil carbamato; propor mecanismos de formação dos subprodutos em concordância com a literatura estudada. A técnica de IV foi utilizada adicionalmente confirmando a presença do carbonato de glicerila e do 2,3-dihidroxipropil carbamato nos sistemas reacionais.

Este estudo mostra que as técnicas de RMN quantitativo têm um grande potencial na avaliação das reações de glicérolise nos aspectos qualitativos e quantitativos, abrindo caminho para o seu uso. O RMN ^{13}C quantitativo, em especial, se mostra uma técnica bastante completa. As limitações e a acuracidade destas técnicas, em especial em função de diferentes taxas de conversão de reação, devem ser estudadas a fim de viabilizar sua ampla aplicação no estudo deste tipo de reação. Conforme a literatura estudada, é possível fazer a quantificação quando o efeito NOE é suprimido, opção disponível no equipamento utilizado na Central Analítica. Além disso, para tempos de relaxação elevados, o erro nas medidas quantitativas pode ser reduzido significativamente, de 01 a 1% apenas.

Já a avaliação econômica da síntese de carbonato de glicerila tanto em escala laboratorial como em escala industrial mostrou que sua produção é economicamente viável, mesmo para baixas conversões, dado seu elevado preço de mercado. A planta simulada tem capacidade de produção anual de aproximadamente 3.500 toneladas de carbonato de glicerila, com um retorno de investimento de 15 anos. Este retorno é ainda menor caso amônia gerada no processo seja reaproveitada, sendo transformada em uréia ou até mesmo absorvida em solução ácida para a comercialização do respectivo sal, como demonstrado nos estudos de viabilidade econômica.

8. BIBLIOGRAFIA

ALGOUFI, Y.T.; HAMEED, B.H. **Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash.** *Fuel Processing Technology*, v.126, p. 5-11, 2014.

ALMEIDA. **Síntese e propriedades do copolímero anfífilo poli(3-hidroxibutirato)-bloco-poli(óxido de etileno) e preparação de nanopartículas.** Dissertação (Mestrado Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 94 f., 2012.

ÁLVAREZ, M.G.; PLISKOVÁ, M.; SEGARRA, A.M.; MEDINA, F.; FIGUERAS, F.; **Synthesis of glycerol carbonates by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrocalcites as catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.113-114, p.2012-220, 2012.

AVHAD, M.R.; MARCHETTI, J.M. **A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.50, p., 969-718, 2015.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; GIANFRATE, L.; PASTORE, C. **Nb(V) Compounds as Epoxides Carboxylation Catalysts: The Role of the Solvent.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.204-205, p. 245-252, 2003.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; PASTORE, C. **Synthesis of glycerol carbonate by direct carboxylation of glycerol with Sn catalysts.;** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.257, p.149, 2006.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; GIANFRATE, L.; PASTORE, C. **Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea.** *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 106-114, 2009.

BAI, R.; WANG, Y.; WANG, S.; MEI, F.; LI, T.; LI, G. **Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by NaOH/gama-Al₂O₃.** *Fuel Processing Technology*, v.106, p.209-214, 2013.

BARROS, H.L. **Química Inorgânica: Uma Introdução.** Livraria Triângulo Editora Ltda. Belo Horizonte, 1992. In: FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. **Amônia (NH₃) Atmosférica: Fontes, Transformação, Sorvedouros e Métodos de Análise.** *Química Nova*, v.27, n.1; p.123-130, 2004.2004.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. **New chemical products on the basis of glycerol.** *Chemistry Today*, v. 26, n.1 p.32-36, 2008.

BELL, Jr., J.B., LITTLE SILVER, N.J., CURRIER, V.A., MALKEMUS, J.D. **Methods for Preparing Glycerin Carbonate.** U.S. Patent 2915529, 1957.

BITTENCOURT-FILHA, A. M. B.; COSTA, V. G.; BIZZO, H. R. **Avaliação da qualidade de detergentes a partir do volume de espuma formado.** *Química Nova na Escola*, São Paulo, v.9, n.9, p.43-45, 1999.

BOLÍVAR-DÍAZ, C.L.; CALVINO-CASILDA, V.; RUBIO-MARCOS, F.; FERNÁNDEZ, J.F.; BAÑARES, M.A. **New concepts for process intensification in the conversion of glycerol carbonate to glycidol.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.129, p.575– 579, 2013.

CALERO, J.; LUNA, D.; SANCHO, E.D.; LUNA, C.; BAUTISTA, F.M.; ROMERO, A.A.; POSADILLO, A.; BERBEL, J.; VERDUGO-ESCAMILLA, C. **An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.42, p. 1437-1452, 2015.

CALVINO-CASILDA, V.; MUL, G.; FERNÁNDEZ, J.F.; RUBIO-MARCOS, F.; BAÑARES, M.A. **Monitoring the catalytic synthesis of glycerol carbonate by real-time attenuated total reflection FTIR spectroscopy.** *Applied Catalysis A: General*, v. 409-410, p.106-112, 2011.

CAMACHO, J.L.P.; MATAI, P.H.S. **Notas de aula – Terceira parte.** Disciplina PQI 2100. Universidade de São Paulo, 2002.

CAMPBELL, J. M. **Gas Conditioning and processing.** 7th Edition. ed. USA: Campbell Petroleum Series, 1992.

CARREA, G., RIVA, S., Angew. **Properties and Synthetic Applications of Enzymes in Organic Solvents.** *Chemie International Edition*, v. 39, p. 2226-2254, 2000.

CCEE. Câmara de Comercialização de Energia Elétrica. Acessado em setembro de 2015. Disponível em:
<http://www.ccee.org.br/cceeinterdsm/v/index.jsp?vgnextoid=29d9a5c1de88a010VgnVCM100000aa01a8c0RCRD>

CHEN, J.; WANG, C.; DONG, B.; LENG, W.; HUANG, J.; GE, R.; GAO, Y. **Ionic liquids as eco-friendly catalysts for converting glycerol and urea into high value-added glycerol carbonate.** *Chinese Journal of Catalysis*, v.36, p. 336-343, 2015.

CHIARADIA, M.C.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. **O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos.** *Química Nova*, v. 31, n. 3, p.623-636, 2008.

CHOI, J.S.; SIMANJUNTAKA, F.S.H.; OH, J.Y.; LEE, K.I.; LEE, S.D.; CHEONG, M.; KIM, H.S.; LEE, H. **Ionic-liquid-catalyzed decarboxylation of glycerol carbonate to glycidol.** *Journal of Catalysis*, v.297, p.248–255, 2013.

CLAUDE, S.; MOULOUGUI, Z.; YOO, J-W.; GASET, A.; **Method for Preparing Glycerol Carbonate**. U.S. Patent 6025504, 2000.

CLEMENTS, J.H. **Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates**. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42 , n.4, p. 663–674, 2003.

CLIMENT, M.J.; CORMA, A.; DE FRUTOS, P.; IBORRA, S.; NOY, M.; VELTY, A.; CONCEPCIÓN, P.. **Chemicals from biomass: Synthesis os glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrocalcite catalysts. The role of acid-base pairs**. *Journal of Catalysis*, v.269, p.140-149, 2010.

CONDE, A.L. **Tensoativos e suas aplicações em couro**. Artigo técnico CO002, 2003. Disponível em:. Último acesso em 06/02/2011.

COOK, R. **Coupling NMR to NOM**. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.378, p.1484-1503, 2014.

DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A.; ARESTA, M.; ATHIRAJ, J.; FRAGALE, C.; NOCITO, F. **Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes**. *Tetrahedron*, v.67, p.1308-1313, 2011.

DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; ANGELINI, A.; PAPAI, I.; ARESTA, M.; MANCUSO, F. **Catalytic Synthesis of Hydroxymethyl-e-oxazolidines from Glycerol or Glycerol Carbonate and Urea**. *Chemical Sustainable Chemistry*, v.6, p.345-352, 2013.

DOU, B.; SONG, Y.; WANG, C.; CHEN, H.; XU. **Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: issues and challenges**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.30, p. 950-960, 2014.

DUBOIS, J.-L.; ARESTA, M. **Synthesis Process of Polyol Carbonate from Polyols, Conducted in Using a Solvent Selective for Polyols Carbonates**. EP 2 174 937 A1, 2010.

ESTEBAN, J.; DOMÍNGUEZ, E.. LADERO, M.; CARCIA-OCHOA, F. **Kinetics of the porduction of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxidem a highly active catalyst**. *Fuel Processing Technology*, v.138, p. 243-251, 2015.

FARIA, D.L.A. de; SANTOS, L.G.C.; GONÇALVES, N.S. **Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman**. *Química Nova*, 1997, v.20, p.319.

FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. **Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions**. *Journal of Physical Chemistry*, v. 76, p. 1460-1466, 1972.

FUJITA, S-i.; YAMANISHI, Y.; ARAI, M. **Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-containing solid catalysts: A homogeneous reaction.** *Journal of Catalysis*, v.297, p.137-141, 2013.

FOURDINIER, M.; BOSTYN, S.; DELÉPÉE, R.; FAUDUET, H.; **Interest of chemometric approach in understanding the retention behaviour of three columns in hydrophilic interaction liquid chromatography: Application to the separation of glycerol carbonate, glycerol and urea.** *Talanta*, v.81, p. 1281-1287, 2010.

GESCHWIND, J.; FREY, H. **Poly (1,2-glycerol carbonate): A Fundamental Polymer Structure Synthesized from CO₂ and Glycidyl Ethers.** *Journal of The American Chemical Society, Macromolecules*, v.46, p.3280–3287, 2013.

GOMEZ, V.; FERRERES, L.; POCURRULL, E.; BORRULL, F. **Determination of non-ionic and anionic surfactants in environmental water matrices.** *Talanta*, v.84, p.859-866, 2011.

GONSALVES, A.M.d'A.R.; MELO, T.M.V.D.P. **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.** Imprensa da Universidade de Coimbra, Portugal, 2006.

GOURSAUD, F.; BERCHEL, M.; GUILBOT, J.; LEGROS, N.; LO_C, L.; MARCILLOUX, J.; PLUSQUELLEC, D.; BENVENU, T. **Glycine Betaine as a Renewable Raw Material to “Greener” New Cationic Surfactants.** *Green Chemical*, v.10, p. 310-320, 2008.

GUY, E. B. **Handbook Of Detergents Part A: Part A: Properties (Surfactant Science Series).** CRC Press, 1 edition, 1999.

HAMMOND, C.; LOPEZ-SANCHEZ, J.A.; RAHIM, M.H.Ab.; DIMITRATOS, N.; JENKINS, R.L.; CARLEY, A.F.; HE, Q.; KIELY, C.J.; KNIGHT, D.W.; HUTCHINGS, G.J. **Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with gold-based catalysts.** *Dalton Transactions*, v.40, p.3927-3937, 2011.

HERSECZKI, Z.; VARGA, T.; MARTON, G. **Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol, a By-Product of Biodiesel production.** *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v.7, A87, 2009.

HU, K.; WANG, H.; LIU, Y.; YANG, C. **KNO₃/CaO as cost-effective heterogeneous catalyst for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.28, p. 334-343, 2015.

HU, S.; LUO, X.; WAN, C.; YEBO, L. **Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.60, n.23, p. 5915–5921, 2012.

HU, X.; WANG, S.; WESTERHOF, R.J.M.; WU, L.; SONG, Y.; DONG, D.; LI, C-Z. **Acid-catalyzed conversion of C6 sugar monomer/oligomers to levulinic acid in**

water, tetrahydrofuran and toluene: Importance of the solvent polarity. *Fuel*, v.141, p. 56-63, 2015.

ICISPRICING. Acessado em setembro 2015. Disponível em: http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage151.asp

INDRAN, V.P.; ZUHAIMI, N.A.S.; DERAMAN, M.A.; MANIAM, G.P.; YUSOFF, M.M.; HIN, T-Y.Y.; RAHIM, M.H.Ab. **An accelerated route of glycerol carbonate formation from glycerol usin waste boiler ash as catalyst.** *The Royal Society of Chemistry*, v.4, p.25257-25267, 2014.

JAGADEESWARAIAH, K.; KUMAR, Ch.R.; SAI PRASAD, P.S.; LORIDANT, S.; LINGAIAH, N. **Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over tungsten mixed oxide catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v.469, p. 165-172, 2014.

JEFFSOL CG, HUNTSMAN. **Boletim Técnico. Glycerine Carbonate in beauty and personal care.** 2008, 2009, 2010, 2011. Disponível em: http://www.huntsman.com/performance_products/Media/Jeffsol%20Glycerine%20Carbonate.pdf. Último acesso em: 10/12/2012.

JUNG, H.; LEE, Y.; KIM, D.; HAN, S.O.; KIM, S.W.; LEE, J.; KIM, Y.H.; PARK, C. **Enzymatic production of glycerol carbonate from by-product after biodiesel manufacturing process.** *Enzyme and Microbial Technology*, v.51, p.143-147, 2012.

KIM, D-W.; PARK, A.; KIM, M-J.; KANG, D-H.; YANG, J-G.; PARK, D-W. **Synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol using polymer-supported metal containing ionic liquid catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v.473, p.31-40, 2014.

KIM, S.C.; KIM, Y.H.; LEE, H.; YOO, D.Y.; SONG, B.K. **Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification.** *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v.49, p.75-78, 2007.

KLEIN, H; MARQUIS, T. **Cyclic Organic Carbonates Serve as Solvents and Reactive Diluents.** *Coatings World*, May-June, p.38-40, 1997.

KOMINTARACHAT, C.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. **Continuous production of palm biofuel under supercritical ethyl acetate.** *Energy Conversion and Management*, v.93, p. 332-338, 2015.

KURLE, Y.M.; ISLAM, M.R.; BENSON, T.J. **Process development and simulation of glycerol-free biofuel from canola oil and dimethyl carbonate.** *Fuel Process Technology*, v.114, p. 49-57, 2013.

LAMEIRAS, P.; BOUDESOCQUE, L.; MOULOUNGUI, Z.; RENAULT, J-H.; WIERUSZESKI, J-M.; LIPPENS, G.; NUZZILARD, J-M. **Glycerol and glycerol carbonate as ultrasolvents for mixture analysis by NMR.** *Journal of Magnetic Resonance*, v.2012, p. 161-168, 2011.

LEE, M.S.; BAEK, J.H. **Catalyst for synthesizing glycerol carbonate from glycerol, method for producing the catalyst and method for synthesizing glycerol carbonate from glycerol using the catalyst.** United States Patent US 20130267715 A1, 2013.

LEITE, D.O.; PRADO, R.J. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.34, n.2, p.2504, 2012.

LERTLUKKANASUK, N.; PHIYANALINMAT, S.; KIATKITTIPONG, W.; ARPONWICHANOP, A.; AIOUACHE, F.; ASSABUMRUNGRAT, S. **Reactive Distillation for synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea.** *Chemical Engineering and Processing*, v.70, p.103-109, 2013.

LI, H.; XIN, C.; JIAO, X.; ZHAO, N.; XIAO, F.; LI, L.; WEI, W.; SUN, Y. **Direct carbonylation of glycerol with CO₂ to glycerol carbonate over Zn/Al/La/X (X = F, Cl, Br) catalysts: the influence of the interlayer anion.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.402, p. 71-78, 2015.

LIU, Z.; WANG, J.; KANG, M.; YIN, N.; WANG, X.; TAN, Y.; ZHU, Y. **Structure-activity correlations of LiNO₃/Mg₄AlO_{5.5} catalysts for glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.21, p. 394-399, 2015.

MARAKATTI, V.S.; HALGERI, A.B. **Metal ion-exchanged zeolites as highly active solid catalysts for the green synthesis of glycerol carbonate from glycerol.** *Royal Society of Chemistry Advances*, v.5, p. 14286-14293, 2015.

MATSUMOTO, K.; FUWA, S.; KITAJIMA, H. **Enzyme-mediated enantioselective hydrolysis of cyclic carbonates.** *Tetrahedron Letters*, v. 36, p. 6499, 1995.

MENDES, L. **Avaliação Técnica e Econômica de Processo de Produção de Metanol e Carbonatos Orgânicos para Sequestro Químico de CO₂ de Termoeletricas.** Dissertação Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

MILLEN, R.P.; FARIA, D.L.A.; TEMPERINI, M.L.A. **Modelos para dispersão Raman em polímeros Conjugados.** *Química Nova*, v.28, n.2, p.289-295, 2005.

MONTEIRO, J.G.M-S.; SILVA, P.A.C.; ARAUJO, O.Q.F.; MEDEIROS, J.L. **Pareto optimization of an industrial ecosystem: sustainability maximization.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.27, n. 03, p. 429-440, 2010.

MOTA, C. J. A. **Gliceroquímica: A Petroquímica Renovável.** *Periódico Tchê Química*.v.6, p.26-31, 2006.

MOULOINGUI, Z.; YOO, J.W.; GACHEN, C.A.; GASET, A.; **Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins.** *European Patent 0739888*, 1996.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology.** 2ed. New York: VCH Publishers, 1992.

NOHRA. B.; CANDY, L.; BLANCO, J-F.; RAOUL, Y.; MOULOINGUI, Z. **Aminolysis Reaction of Glycerol Carbonate in Organic and Hydroorganic Medium.** *Journal of the American Oil Chemist's Society*, v.89, p.1125-1133, 2012.

NOVOTNY, E.H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo.** *Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos*, 231 f., 2002.

NGUYEN, N.T. **Optimization of biodiesel production plants.** *Chemical & Biomolecular Engineering These, Dissertations & Student Research.* Tese (doutorado em Engenharia Química e Biomolecular) – *Universidade de Nebraska, Lincoln, Nebraska*, 2012.

OCHOA-GÓMEZ, J.R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; MAESTRO-MADURGA, B.; PESQUERA-RODRÍGUEZ, A.; RAMIRÉZ-LÓPEZ, C.; LORENZO-IBARRETA, L.; TORRECILLA-SORIA, J.; VILLARÁN-VELASCO, M.C.. **Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization.** *Applied Catalysis A: General*, v.366, p. 315-324, 2009.

OCHOA-GÓMEZ, J.R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMIRÉZ-LÓPEZ, C.; BELSUÉ, M.. **A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical.** *Organic Process Research & Development*, v.16, p.389-399, 2012.

OH, S.; PARK, C. **Enzymatic production of glycerol acetate from glycerol.** *Enzyme and Microbial Technology*, v.69, p. 19-23, 2015.

OLDHAM, E.D.; SEELAM, S.; LEMA, C.; AGUILERA, R.J.; FIEGEL, J.; KANKIN, S.E.; KNUTSAN, B.L.; LEHMER, H-J.. **Synthesis, surface properties, and biocompatibility of 1,2,3-triazole-containing alkyl β-D-xylopyranoside surfactants.** *Carbohydrate Research*, v.379, p.68-77, 2013.

OKUTSU, M.; KITSUKI, T. **Process for the Preparation of Glycerol Carbonate.** World patent WO 0050415, 2000, U.S. Patent 6495703, 2002.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol.** 2010. In: TUDORACHE, M.; NEGOI, A.; TUDORA, B.; PARVULESCU, V.I. **Environmental-friendly Strategy for Biocatalytic Conversion of Waste Glycerol to Glycerol Carbonate.** *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013.

PALLAVICINI, M.; VALOTI, E.; VILLA, L.; PICCOLO, O. **Lipase-Catalyzed Resolution of Glycerol 2,3-Carbonate.** *Journal of Organic Chemistry*, v. 59, p. 1751, 1994.

PAN, S.; ZHENG, L.; NIE, R.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z. **Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate to Glycerol Carbonate over Na-based Zeolites.** *Chinese Journal of Catalysis*, v.33, ed. 11, p 1772-1777, 2012.

PARK, J-H.; CHOI, J.S.; WOO, S.K.; LEE, S.D.; CHEONG, M.; KIM, H.S.; LEE, H. **Isolation and characterization of intermediate catalytic species in the Zn-catalyzed glycerolysis of urea.** *Applied Catalysis A: General*, v.433-434, p. 35-40, 2012.

PLASMAN, V.; CAULIER, T.; BOULOS, N. **Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films.** *Plastic, Additives and Compounding*, v.7, p., 30-33, 2005.

QUEIROZ, Mozart S. **Biocombustíveis e a economia brasileira.** 2007. Disponível em: <http://www.usp.br/bioconfe/palestras_pdf/Painel%204_Mozart%20S.%20de%20Queiroz_27.09.pdf>. Acesso em: 20 out. 2011.

RAETHER, R.B.; MAITRO-VOGEL, S.; SPIEGLER, W. **Polymers based on glycerol carbonate and an alcohol.** *United States Patent*, US 0215032 A1, 2012.

RAMAN, C.V.; KRISHNAN, K.S. *Nature*, 1938, 121, 501. In: MILLEN, R.P.; FARIA, D.L.A.; TEMPERINI, M.L.A. **Modelos para dispersão Raman em polímeros Conjugados.** *Química Nova*, v.28, n.2, p.289-295, 2005.

RANDALL, D.; DE VOS, R., para Imperial Chemical Industries PLC, UK, *European Patent*, EP 419114 ,1991.

RAHIM, M.H.Ab.; HE, Q.; LOPEZ-SANCHEZ, J.A.; HAMMOND, C.; DIMITRATOS, N.; SANKAR, M.; CARLEY, A.F.; KIELY, C.J.; KNIGHT, D.W.; HUTCHINGS, G.J. **Gold, palladium and gold-palladium supported nanoparticles for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea.** *Catalysis Science & Technology*, v.2, p.1914-1924, 2012.

RATHORE, V.; TYAGI, S.; NEWALKAR, B.; BADONI, R.P. **Jatropha and Karanja oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics study.** *Fuel*, v.140, p. 597-608, 2015.

RAVINDRA, P.; SARALAN, S.; ABDULLA, R. **LCA studies for alkaline and enzyme catalyzed biodiesel production from palm oil.** *Advances in Biological Chemistry*, v.2, p. 341-352, 2012.

ROKICKI, G.; RAKOCZY, P.; PARZUCHOWSKI, P.; SOBIECKI, M. **Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate.** *Green Chemistry*, v.7, p. 529-539, 2005.

ROSSI, C.; DANTAS, T.; NETO, A.; MACIEL, M. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** *Revista Universidade Rural, série Ciências Exatas e da Terra*, v.25, n.1-2, p.73-85, 2006.

RUBIO-MARCOS, F.; CALVINO-CASILDA, V.; BAÑARES, M.A.; FERNÁNDEZ, J.F. **Novel hierarchical Co₃O₄/ZnO mixtures by dry nanodispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol.** *Journal of Catalysis*, v.275, p.288-293, 2010.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Ed UNESP: São Paulo, 1996. In: MILLEN, R.P.; FARIA, D.L.A.; TEMPERINI, M.L.A. **Modelos para dispersão Raman em polímeros Conjugados.** *Química Nova*, v.28, n.2, p.289-295, 2005.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.-C.; SAITO, Y.; MASUDA, T.; SAKO, T.; ORIYAMA, T. **Metal-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and acetals.** *Journal of Organic Chemistry*, v. 64, p. 4506, 1999.

SANDESH, S.; SHANBHAG, G.V.; HALGERI, A.B. **Zinc hydroxystannate: a promising solid acid-base bifunctional catalyst.** *Royal Society of Chemistry Advances*, v.4, p. 974-977, 2014.

SANTOS, F., ALVES, J.V.A., DANTAS, T.N.C., DANTAS Neto, A.A., DUTRA Jr., T.V., BARROS Neto, E.L. **Determinação da Concentração Micelar Crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo.** *4o PDPETRO*, Campinas, SP 2.1.72, p.121-124, 2007.

- SASA, T.; OKUTSU, M. JP 2009067689, 2009.
- SASA, T.; OKUTSU, M. JP 2008285457, 2008.

In: SEEMANN, L.; KASZONYI, A. **Study of preparation of glycerol carbonate from glycerol.** *45^a International Petroleum Conference, Bratislava*, 2011.

SCHOLS, E. **Production of cyclic carbonates from CO₂ using renewable feedstocks.** 2014 In: TENG, W.K.; NGOH, G.C.; YUSOFF, R.; AROUA, M.K. **A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters.** *Energy Conversion and Management*, v.88, p. 484-497, 2014.

SEEMANN, L.; KASZONYI, A. **Study of preparation of glycerol carbonate from glycerol.** *45^a International Petroleum Conference, Bratislava*, 2011.

SHAH, P.N.; KIM, N.; HUANG, Z.; JAYAMANNA, M.; KOKIL, A.; PINE, A.; KALTSAS, J.; JAHNGEN, E.; RYAN, D.K.; YOON, S.; KOVAR, R.F.; LEE, Y. **Environmentally benign synthesis of vinyl ester resin from biowaste glycerin.** *Royal Society of Chemistry Advances*, v.5, p. 38673-28679, 2015.

SHAIKH, A-A. G.; SIVARAM, S. **Organic carbonates**. *Chemical Reviews*, v. 96, p. 951-976, 1996.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

SILVA, J.M.; SORIA, M.A.; MADEIRA, L.M. **Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.42, p. 1187-1213, 2015.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts**. 3ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

SIMANJUNTAK, F.S.H; WIDYAYA, V.T.; KIM, C.S.; AHN, B.S.; KIM, Y.J; LEE, H. **Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using magnesium-lanthanum mixed oxide catalyst**. *Chemical Engineering Science*, v.94, p.265-270, 2013.

SIMANJUNTAK, F.S.H; CHOI, J.S.; LEE, G.; LEE, H.J.; LEE, S.D.; CHEONG, M.; KIM, H.S.; LEE, H. **Synthesis of glycerol carbonate form the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol using DABCO and DABCIO-anchored Merrifield resin**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.165, p.642-650, 2015.

SOUZA, A.M. de; POPPI, R.J. **Experimento didático de quimioterapia para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I**. *Química Nova*, n.01, p.223-2229, 2012.

STUERCHLER, P. *International Journal of Environmental Technology and Management*, v.12, p.55, 2002. In: FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. **Amônia (NH₃) Atmosférica: Fontes, Transformação, Sorvedouros e Métodos de Análise**. *Química Nova*, v.27, n.1; p.123-130, 2004.

SUGITA, A.; SONE, Y.; KAERYAMA, M. JP 06329663, 1994. In: CLIMENT, M.J.; CORMA, A.; DE FRUTOS, P.; IBORRA, S.; NOY, M.; VELTY, A.; CONCEPCIÓN, P.. **Chemicals from biomass: Synthesis os glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrocalcite catalysts. The role of acid-base pairs**. *Journal of Catalysis*, v.269, p.140-149, 2010.

TACHIBANA, Y.; SHI, X.; GRAIVER, D.; NARAYAN, R. **The use of glycerol carbonate in the preparation of highly branched siloxy polymers**. *Silicon*, v.7, p. 5-13, 2015.

TELES, J.; RIEBER, N.; HARDER, W. **Preparation of Glyceryl Carbonate**. United States Patent, US 5359094, 1994.

TENG, W.K.; NGOH, G.C.; YUSOFF, R.; AROUA, M.K. **A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification:**

Effects of influencing parameters. *Energy Conversion and Management*, v.88, p. 484-497, 2014.

TUDORACHE, M.; NEGOI, A.; TUDORA, B.; PARVULESCU, V.I. **Environmental-friendly Strategy for Biocatalytic Conversion of Waste Glycerol to Glycerol Carbonate.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.146, p. 274-278, 2014.

TURNEY, T.W.; PATTI, A.; GATES, W.; SHAHEEM, U.; KULASEGARAM, S. **Formation of glycerol carbonate from glycerol and urea catalysed by metal monoglycerolates.** *Green Chemistry*, v.15, p.1925-1931, 2013.

TURTON, R.; BAILIE, R.C.; WHITING, W.B.; SHAEIWITZ, J.A. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes.** *Prentice Hall, 3d Edition*, 2001.

UNO, M.; OKUTSU, M. **Process for Production of Glycidol.** United States Patent, US 7888517, B12 2011.

VASILIU, M.; GUYNN, K.; DIXON, D.A. **Prediction of the Thermodynamic Properties of Key Products and Intermediates from Biomass,** *Journal of Physical Chemistry*, v.115, n.31, p.15686-15702, 2011.

VELJKOVIC, V.B.; BANKOVIC-ILIC, I.B.; STAMENKOVIC, O.S. **Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification,** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.49, p. 500-516, 2015.

VIEVILLE, C.; YOO, J.W.; PELET, S.; MOULONGUI, Z.. **Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins.** *Catalysis Letters*, v. 56, p. 245-247, 1998.

WAGHMARE, G.V.; VETAL, M.D.; RATHOD, V.K. **Ultrasound assisted enzyme catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v.22, p. 311-316, 2015.

WANG, L.; MA, Y.; WANG, Y.; LIU, S.; DENG, Y. **Efficient synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with lanthanum oxide as a solid base catalyst.** *Catalysis Communications*, v.12, p.1458-1462, 2011.

WANG, D.; ZHANG, X.; LIU, C.; CHENG, T. **Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over lanthanum compounds.** *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015.

WANG, H.; PANG, L.; YANG.C.; LIN, Y. **Production of glycerol carbonate via reactive distillation and extractive distillation: an experimental study.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.22, n.5, 2015.

WEUTHEN, M.; HEES, U., para Henkel K.-G.a.A., Germany, Germany Patent, DE 4335947, 1995.

YADAV, G.D.; CHANDAN, P.A. **A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst.** *Catalysis Today*, v.237, p.47-53, 2014.

YANG, F.; HANNA, M.A.; SUN, R. **Value-added uses of crude glycerol – a byproduct of biodiesel production.** *Biotechnolol Biofuels*, v.5, p.1-10, 2012. In: TENG, W.K.; NGOH, G.C.; YUSOFF, R.; AROUA, M.K. **A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters.** *Energy Conversion and Management*, v.88, p. 484-497, 2014.

YOO, J-W.; MOULOUGUI, Z. **Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate.** *Studies in Surface Science and Catalys*, v.146, p.757-760, 2003.

ZHANG, J.; HE, D. **Surface properties of Cu/La₂O₃ and its catalytic performance in the synthesis of glycerol carbonate and monoacetin.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 419, p. 31-38, 2014.

ZHANG, L.; NIU, D.; ZHANG, K.; ZHANG, G.; LUO, Y.; LU, J. **Electrochemical activation of CO₂ in ionic liquid (BMIMBF₄): synthesis of organic carbonates under mild conditions.** *Green Chemistry*, v. 10, p. 202, 2008.

ZHANG, H.; GRINSTAFF, M.W. **Synthesis of Atactic and Isotactic Poly(1,2-glycerol carbonate)s: Degradable Polymers for Biomedical and Pharmaceutical Applications.** *Journal of The American Chemical Society*, v.135, 6806–6809, 2013.

ZHOU, C-H.C.; BELTRAMINI, J.N.; FAN, T-X.; LU, G.Q.M. **Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals.** *Chemical Society Reviews*, v.37, p.527-549, 2008.

ZUHAIMI, N.A.S.; INDRAN, V.P.; DERAMAN, M.A.; MUDRIKAH, N.F.; MANIAM, G.P.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RAHIM, M.H.Ab. **Reusable gypsum based catalyst for synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea.** *Applied Catalysis A: General*, v. 502, p. 312-319, 2015.

Apêndice

1 – Espectros RMN ^1H das amostras 2 (A7), 4(A8), 13(Ab1) e 14(Ab2)

Figura 1S – Espectro de H^1 RMN da amostra 2 (A7)

Figura 2S – Espectro de H^1 RMN da amostra 4 (A8)

Figura 3S – Espectro de H^1 RMN da amostra 13 (Ab1)

Figura 4S – Espectro de H^1 RMN da amostra 14 (Ab2)

2 – Espectros RMN ^{13}C quantitativo das amostras 2 (A7), 4(A8), 13(Ab1) e 14(Ab2)

Figura 5S – Espectro de ^{13}C RMN quantitativo da amostra 2 (A7)

Figura 6S – Espectro de ^{13}C RMN da amostra 4 (A8)

Figura 7S – Espectro de ^{13}C RMN da amostra 13 (Ab1) Figura 8S – Espectro de ^{13}C RMN da amostra 14 (Ab2)

2 – Cromatogramas (CG-FID) das amostras 2 (A7), 4(A8), 13(Ab1) e 14(Ab2)

Figura 9S – CG-FID da amostra 2 (A7)

Peak Report - A8POLI.D01							
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	HK	IDNO	CONC	NAME
1	13.328	27219	1271	L		88.8184	
2	19.194	362	226	LU		1.1798	
3	19.794	3068	368	L		10.0098	
TOTAL		30648	1866			100.0000	

Figura 10S – CG-FID da amostra 4 (A8)

Peak Report - AB1POLI.D01							
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	HK	IDNO	CONC	NAME
1	13.589	44725	1680	L		66.6563	
2	17.258	709	117	LU		1.0564	
3	18.421	5137	318	LU		7.6556	
4	19.264	1758	202	LU		2.6203	
5	19.988	7089	558	LU		10.5648	
6	20.741	547	27	LU		0.8148	
7	21.821	1774	157	LU		2.6440	
8	22.020	5360	16	S		7.9878	
TOTAL		67098	3075			100.0000	

Figura 11S – CG-FID da amostra 13 (Ab1)

Peak Report - AB2POLI.D01							
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	12.110	1596	55	L		2.7316	
2	13.514	41407	1566	L		70.8827	
3	16.488	205	81	LU		0.3504	
4	19.292	4871	661	LU		8.3381	
5	19.902	5794	508	LU		9.9192	
6	20.732	381	24	LU		0.6517	
7	22.025	4163	13	S		7.1263	
TOTAL		58416	2908			100.0000	

Figura 12S – CG-FID da amostra 14 (Ab2)

Figura 13S – CG-FID do metanol