

SÍNTESE DE SOLKETAL [(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol] A PARTIR DA CETALIZAÇÃO DO GLICEROL

Anny Katherine Saraiva Barbiero¹
Ian Seiji Oliveira Ide¹
Lorran Santos Melo¹
Miguel Luiz Ferreira da Silva¹
Otavio da França Macedo^{1*}
Ryan Soares de Oliveira¹
Orientador: Prof. Dr. Fabio de Aguiar Rizzo

RESUMO

Desde a crise do petróleo em 1970, diversas pesquisas foram realizadas na busca de alternativas para substituição de combustíveis provenientes de origem fóssil, dentre estes foi descoberto o biodiesel, uma das maneiras mais utilizadas para se obter esse éster é através da transesterificação, onde triglicerídeos reagem com metanol na presença de um catalisador básico como o hidróxido de sódio, gerando além do biodiesel um subproduto que equivale a 10% da massa de biodiesel produzido, o glicerol. Na atualidade a produção de biodiesel vem crescendo e com expectativa de crescimento na produção vem também o aumento na quantidade de glicerol produzido, esse excesso de glicerol no mercado fez com que essa substância perdesse valor de mercado e desincentivando empresas a produzi-lo, com isso foi explorado neste trabalho uma rota de reutilização do glicerol a partir da cetalização, onde se reage o glicerol com a propanona em presença de catalisador ácido como o ácido sulfúrico, o produto produzido dessa síntese foi tratado por meio de uma extração com acetato de etila e uma solução de cloreto de sódio saturada e então destilada para eliminar qualquer impureza, essa reação gera um cetal chamado de solketal, um cetal que pode ser usado como aditivo para combustíveis, o produto dessa reação foi analisado por espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier com pastilhas de KBr, os espectros leram a molécula de glicerol, mascarando a presença de solketal no meio.

Palavras-chave: Solketal. Cetalização. FITR.

ABSTRACT

Since the oil crisis of the 1970s, numerous studies have been conducted to explore alternatives to fossil fuel-derived energy sources. Among these, biodiesel was discovered as a viable option. One of the most widely used methods for producing this ester is transesterification, in which triglycerides react with methanol in the presence of a basic catalyst, such as sodium hydroxide. This reaction not only yields biodiesel but also generates a byproduct – glycerol – that accounts for approximately 10% of the biodiesel mass produced. Currently, biodiesel production is increasing, and the projected growth in production also implies a rise in the amount of glycerol generated. This surplus of glycerol on the market has led to a decline in its value, discouraging companies from further production. In this context, the present study explored a route for glycerol reutilization via acetalization, wherein glycerol reacts with acetone in the presence of an acidic catalyst, such as sulfuric acid. The product of this synthesis underwent treatment through extraction with ethyl acetate and a saturated sodium chloride solution, followed by distillation to remove impurities. This reaction produces an acetal known as solketal, which can be used as a fuel additive. The reaction product was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) using KBr pellets. However, the spectra primarily detected glycerol, masking the presence of solketal in the mixture.

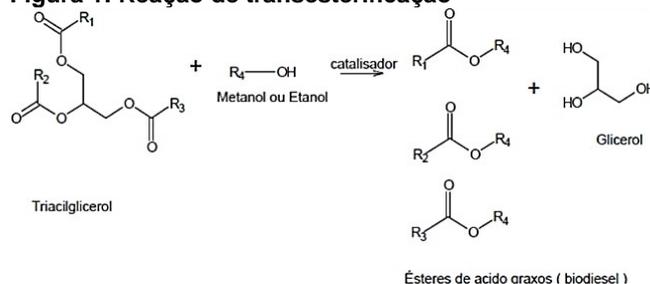
Keywords: Solketal. Ketalization. FITR.

¹ Ensino Médio com habilitação profissional de Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina
Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil
* otaviomacedo010@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Um dos biocombustíveis mais utilizados da atualidade é o biodiesel que pode ser obtido a partir de óleos vegetais ou gordura animal por meio da reação de transesterificação (Figura 1), na qual os triglicerídeos presentes nesses óleos e gorduras, reagem com um álcool primário na presença de um catalisador ácido ou básico, homogêneo ou heterogêneo, gerando ésteres (biodiesel) e o glicerol como subproduto (Brasil, 2020).

Figura 1: Reação de transesterificação



Fonte: Carvalho, 2016

O glicerol, propano-1,2,3-triol, é um tri-álcool, possui fórmula molecular $C_3H_8O_3$, não apresenta cor em odor e em temperatura ambiente é um líquido viscoso além de apresentar uma alta solubilidade em água, essa substância é muito utilizada em indústrias de cosméticos, bebidas, tabaco e entre outras. (Pubchem, 2004; Peiter *et al*, 2016).

Além de ser obtido através da transesterificação um dos métodos mais utilizados para a obtenção do glicerol é a partir do propeno que é transformado em epicloridrina após processos de cloração, o produto dessa cloração reage com ácido hipoclorito e obtém-se o glicerol, esse processo representa cerca de 12,5% da produção mundial de glicerol (Beatriz, 2011).

Entretanto o glicerol está em excesso no mercado, esse excesso causa uma queda expressiva no valor de mercado do glicerol, mas com o aproveitamento do glicerol é possível nivelar o preço do biocombustível para o consumidor final. (Mattos, 2023; Carvalho, 2016).

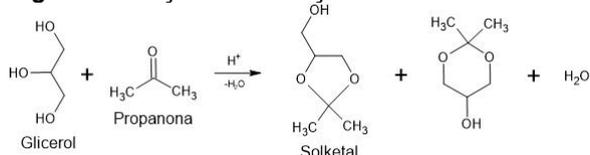
Em 2013 a Associação Brasileira de Química (ABQ) declarou que se o coproduto não fosse tratado em mercados específicos poderia fazer com que as indústrias desistissem de produzir glicerol devido a queda extrema de preço do tri-álcool. No mesmo ano a indústria brasileira produziu cerca de 350 mil toneladas de glicerol para que menos de 12% dessa quantidade fosse utilizada, assim as empresas têm tentado transformar esse excesso de subproduto em outro produto de maior valor agregado (Peiter *et al*, 2016).

Dentre essas transformações o glicerol pode ser transformado em produtos como o 1,3-propanodiol, ácido acrílico e poliglicóis, essas transformações se dão por meio da hidrogenólise, desidratação e carbonatação respectivamente, além dessas rotas há também a oxidação, pirólise e a fermentação, em destaque a cetalização. (Fronza, 2022)

A cetalização é a reação entre álcoois com cetonas em meio ácido, nessa reação o próton do ácido ataca a carbonila deixando o carbono da acetona eletrofílico, o álcool ataca esse carbono gerando um intermediário chamado de hemiacetal, entretanto pelo fato dessa molécula estar em meio ácido, o próton do ácido ataca essa molécula liberando água e formando o cetal (Bruice, 2006; Melo, Souza, 2009).

A rota de cetalização ganhou atenção ultimamente devida ao grande potencial do glicerol ser transformado em aditivo por apresentar mais de 50% de sua massa em átomos de oxigênio, essa rota se baseia em reagir o glicerol com a propanona para se formar o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol – (Figura 2) que apresenta capacidade de ser utilizado na produção de produtos de limpeza, cuidado pessoal, componentes de fragrâncias e principalmente como aditivo para combustíveis. (Nanda, 2015; Pubchem, 2005; Ribeiro, 2020).

Figura 2: Reação de formação do solketal



Fonte: Adaptado de GAMA, 2023

Além de formar solketal essa reação gera um produto minoritário o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-5-ol que é um anel de 6 membros que é formado devido a uma interação entre as hidroxilas dos extremos da molécula do glicerol, entretanto essa interação não é preferível pois é mais longa. Esse produto minoritário da reação é formado junto com o solketal em uma proporção de 99:1 (Gama, 2023; Nanda *et al*, 2015).

Dessa maneira pensando na capacidade de reciclagem do glicerol e como ele pode ser utilizado no próprio biodiesel para aumentar seu valor de mercado, esse trabalho tem como objetivo geral sintetizar o solketal através da cetalização do glicerol.

2. METODOLOGIA

2.1. MATERIAIS

Essa sessão está relacionada a especificação dos reagentes, vidrarias e equipamentos utilizados na síntese e purificação do solketal listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes

Reagentes	Fórmula molecular
Propanona P.A.	C ₃ H ₆ O
Glicerol P.A.	C ₃ H ₈ O ₃
Ácido sulfúrico P.A.	H ₂ SO ₄
Acetato de etila P.A.	C ₄ H ₈ O ₂
Sulfato de sódio anidro P.A.	Na ₂ SO ₄
Cloreto de sódio P.A.	NaCl

Utilizaram-se os seguintes equipamentos: Balança analítica modelo AG200 Gehaka® (São Paulo, Brasil); Capela; Manta de aquecimento; Bomba de Vácuo

Para a realização da síntese e purificação, foram utilizados os seguintes materiais: argolas de metal, balão de fundo redondo de 250 mL, balão de fundo redondo com três tubuladuras de 250 mL, béqueres de 100 mL, coluna vigreux, condensador em espiral, condensador reto, conectores de vidro, espátulas de metal, funil de bromo, indicador de pH, papel filtro, provetas de 25 mL, kitassato e termômetro.

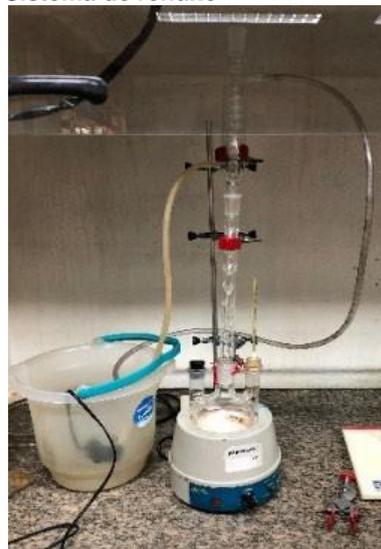
2.2. MÉTODO

2.2.1. SÍNTESE DO SOLKETAL

Baseando-se na metodologia de Erika *et.al* (2018) a síntese iniciou-se com um balão de fundo redondo, no qual foi adicionado 0,217 mols de glicerol pesado em béquer, 0,651 mols de acetona coletado em proveta e 0,00407 mols de ácido sulfúrico coletado em proveta, para que a reação tenha maior rendimento a síntese foi feita seguindo uma proporção 1:3 de glicerol/acetona e a quantidade de catalisador equivalente a 2% da massa de glicerol utilizado.

Foi acoplado nesse balão de fundo redondo um sistema de refluxo composto por uma coluna vigreux e um condensador em espiral dentro da capela (Figura 3), a mistura foi submetida a aquecimento sobre uma temperatura de vapor entre 55 e 57 °C por 2 horas.

Figura 3: Sistema de refluxo



2.2.2. PURIFICAÇÃO

Na purificação, adaptou-se a metodologia de Erika *et.al* (2018). Após a síntese o produto foi levado a um funil de bromo no qual foram adicionados 10 mL de acetato de etila devido a maior afinidade do solketal a esse meio, e 10 mL de solução cloreto de sódio saturada devido a maior afinidade de acetona, ácido sulfúrico e glicerol, assim, foram separadas a fase orgânica e a fase aquosa.

A fase orgânica foi retornada para o funil e tratada com mais 10 mL da solução de cloreto de sódio saturada, e as fases foram novamente separadas, a fase aquosa foi tratada mais 2 vezes com 10 mL de acetato de etila e as duas fases foram separadas novamente, a fim de garantir a migração total do solketal para a fase orgânica junto ao acetato de etila.

Foram adicionados 2,5 gramas de sulfato de sódio anidro a fase orgânica e a solução foram filtradas por meio de filtração simples, o produto então foi transferido para um balão de fundo redondo.

O balão foi levado a uma manta de aquecimento e acoplado a um sistema de destilação simples, a fim de retirar o solvente orgânico.

O solketal presente no balão de fundo redondo foi transferido para um frasco âmbar onde foi exposto a pressão reduzida, em torno de até 0,3 atm por 15 minutos a fim de retirar qualquer presença do solvente, o sistema de pressão reduzida era composto por uma bomba de vácuo, dois kitassatos, um contendo as amostras e outro contendo uma válvula de segurança.

2.2.3. CARACTERIZAÇÃO

As amostras sintetizadas foram levadas à Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) - Campus Diadema pelo professor Alexandre de Jesus Barros para que pudessem ser analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier na faixa de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

As amostras foram submetidas a um processo anterior à leitura no qual foram misturadas com pastilhas de KBr a fim de que fosse possível levar ao pastilhador, após esse processo as pastilhas foram levadas ao FTIR para serem analisadas na faixa anteriormente mencionada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. SÍNTESE DO SOLKETAL

O experimento foi efetuado em quadruplicata todas sobre as mesmas condições de tempo e temperatura. Passadas as 2 horas de aquecimento o produto apresentava de uma maneira diferente da literatura, com uma consistência líquida e cor amarelada e apresentava um cheiro forte de acetona. A coloração pode ser explicada pelo ataque do ácido sulfúrico no glicerol assim o carbonizando-o mantendo a coloração amarelada.

Essa mistura foi armazenada em um frasco âmbar e armazenado na geladeira por 1 semana para que pudessem ser realizados a purificação do meio para isolar o solketal do meio

3.2. PURIFICAÇÃO

O produto dessa síntese pode resultar na presença de glicerol e acetona que não reagiram, além do catalizador ácido presente. O solketal na primeira extração apresentava uma coloração amarela (Figura 4), entretanto com a realização das extrações o produto começou a perder a intensidade da cor ficando mais próximo do incolor, foram realizadas medições do pH dando valores em torno de 4 a 6.

Figura 4: Extração do solketal



O produto desta destilação apresentava uma cor amarelo fraco, consistência oleosa e ainda apresentava odor do acetato de etila utilizado no processo anterior (Figura 5).

Figura 5: Solução após a filtração



O solketal foi transferido para um frasco âmbar e colocado dentro de um kitassato acoplado a uma bomba de vácuo a uma pressão de 0,3 atm para a evaporação completa do acetato de etila do meio.

3.3. CARACTERIZAÇÃO

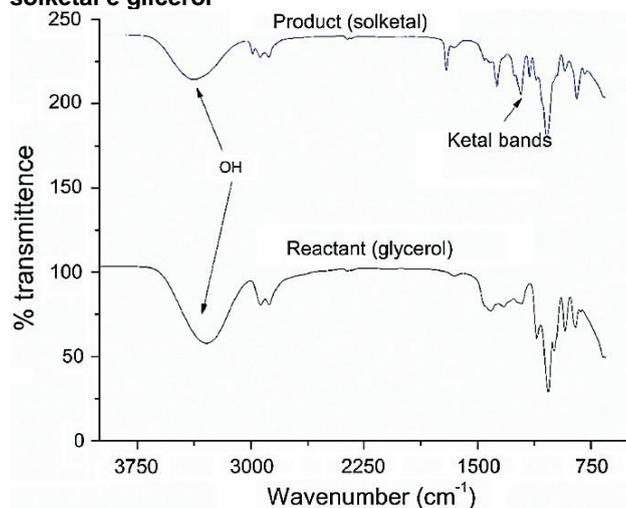
Moléculas que apresentam ligações covalentes e um dipolo elétrico interagem com a radiação eletromagnética da região do infravermelho (400 a 800 nm), quando as moléculas interagem com esse tipo de radiação suas ligações são excitadas tendo um aumento na amplitude de suas vibrações, essas vibrações conseguem caracterizar uma molécula pois a absorção jamais será idêntica, nesse sentido a espectroscopia de infravermelho usa de uma fonte de infravermelho para incidir essa radiação na molécula para excitar suas ligações, essa vibração será transmitida por picos absorção, mesmo sendo um dos métodos utilizados para a determinação da presença de solketal, essa técnica consegue oferecer uma orientação em relação a sua existência, porém ainda há a necessidade de mais testes para afirmar a presença da molécula de estudo (Pavia *et al*, 2008).

O estudo realizado por Kaur e colaboradores no trabalho de 2020 utilizou dessa técnica para avaliar a presença do cetil, o espectro representado na Figura 6. Entretanto tal espectro comparado aos espectros obtidos (Apêndice A, Apêndice B, Apêndice C e Apêndice D) pode-se perceber semelhanças com o espectro de infravermelho do glicerol, a banda larga e forte em 3274 cm^{-1} condiz com a deformação axial da

ligação O–H, entretanto essa vibração é mais fraca no cetil, assim como a presença da banda dupla fraca e larga em torno de 2880 cm^{-1} indica a presença da deformação axial da ligação C–H do glicerol, o solketal apresenta três bandas finas na região próxima do 3000 cm^{-1} , a ausência das bandas características de cetais na região de 1300 cm^{-1} e por fim a presença da banda forte e fina em torno de 1030 cm^{-1} representa um estiramento da ligação R–C–C–OH (Pavia *et al*, 2010; Rossa *et al*, 2019).

Houve a leitura da molécula de glicerol, entretanto a confirmação da presença do solketal foi mascarada pelo seu excedente, fatores como a carbonização do glicerol também podem ter afetado o resultado. A intensidade da vibração de algumas ligações do glicerol são mais intensas em comparação ao solketal, como a deformação axial da ligação O–H, possa ter ocultado vibrações de estruturas importantes do solketal. O pico fino em 1718 cm^{-1} pode indicar uma das bandas da região característica dos cetais, sugerindo que houve a cetalização do glicerol, entretanto no segundo lote não foi possível identificar solketal e nem o glicerol.

Figura 6: Espectro de infravermelho comparativo do solketal e glicerol



Fonte: Kaur *et al*, 2020

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com esse trabalho conclui-se que a cetalização do glicerol utilizando acetona pode ser uma rota viável para a reciclagem do glicerol após a purificação, entretanto não foi bem-sucedida nesse estudo. Teorizamos que a presença de agitação ao sistema, aumento na quantidade de catalisador e métodos que evitem a carbonização do glicerol pelo ácido, podendo aumentar o rendimento da reação e alcançar um grau maior de pureza do produto deixando-a mais viável.

Os resultados obtidos pelo espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, caracterizaram a presença de solketal, que possivelmente foi mascarada pelo excedente de glicerol.

Ao término da pesquisa o trabalho alcançou o rendimento desejado, entretanto a busca pela evolução e o conhecimento é contínua e não se encerra por aqui, aos próximos alunos deixamos total apoio a continuar, aprofundar-se-á, modificar métodos de síntese e de purificação onde pode-se alterar o sistema de refluxo, afim de impedir a carbonização do glicerol ou também procurar outros métodos para a retirada de solvente do meio como a aplicação de um rotaevaporador afim de melhorar nossos resultados, que mesmo com diversos empecilhos ainda podem ser ditos como úteis dentro dos fatores limitantes.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer primeiramente a Deus, por nos dar forças todos os dias e que sem ele esse projeto não seria possível.

A todos os nossos familiares e amigos por sempre nos motivarem e nos dar motivos para continuar com o projeto.

A ETEC Irmã Agostina e todos que compoñham esse ambiente maravilhoso e por disponibilizar a infraestrutura para a realização deste trabalho.

Ao nosso orientador Prof. Dr. Fabio de Aguiar Rizzo que nos auxiliou profundamente no desenvolvimento do trabalho com seus conhecimentos.

Ao professor Dr. Alexandre de Jesus Barros pelo apoio para a conclusão desse projeto.

E por fim as professoras Dra. Aline Alves Ramos e Esp. Thais Taciano dos Santos pelas dicas para o desenvolvimento.

REFERÊNCIAS

- BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis pires de. 2011. **Glicerol, Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas**. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (Departamento de química), Campo Grande.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Biodiesel**. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/apresentacao>. Acesso em: 02/05/2024

BRUICE, Paula Yurkanis. **Organic Chemistry**, ed. 5, Canada, Pearson Collage Div, 2006.

CARVALHO, Karina G. P. de. 2016. **PROCESSO DE CETALIZAÇÃO DA GLICERINA PARA OBTENÇÃO DO SOLKETAL (2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLANO-4-IL)METANOL**. Universidade Federal de Pernambuco, Centro De Tecnologia e Geociências, Pernambuco. Apodi.

COSTA, Erika Cibely Pinheiro de. 2018. **SÍNTESE DO SOLKETAL A PARTIR DA GLICERINA COPRODUTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**. Instituto Federal do Rio Grande do Norte

FRONZA, Carolina Smaniotto. 2022. **Esterificação catalítica de ácido acético e glicerol para produção de aditivos de combustível**. Universidade de Santa Catarina (Centro de tecnologia), Rio Grande do Sul, Santa Maria.

GAMA, Caio; LUCHIONE, Herberth de Castro. 2023. **PRODUÇÃO DE SOLKETAL USANDO ARGILA K-10 COMO CATALISADOR**. Universidade Federal do Rio de Janeiro (Escola de química), Rio de Janeiro.

Glycerin. PubChem, 16/09/2004. Disponível em:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycerin>. Acesso em: 05/05/2024.

KAUR, Jaspreet; GERA, Poonam; JHA, M. K.; SARMA, Anil Kumar. 2020. **A Study on Conversion of Glicerol into Solketal Using Rice Husk-Derived Catalyst**. Instituto Nacional de Tecnologia (Departamento de engenharia química), Índia

MATTOS, João Pedro de. 2023. **PRODUÇÃO DE SOLKETAL UTILIZANDO CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO**. Universidade Federal fluminense (Departamento de engenharia química e de petróleo), Niterói.

MELO, Acácia Maria dos Santos; SOUZA, Elayne Emilia Santos Souza. 2009. **Química Orgânica II**. Universidade Federal de Sergipe (CESAD), São Cristóvão

NANDA, Malaya R.; ZHANG, Yongaheng; YUAN, Zhingshun; QUN, Wensheng; GHAZIASKAR, Hassan S.; XU, Chunbao Charles. **Catalytic conversion Of Glycerol for sustainable Production of Solketal as a fuel additive: A Review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, London, 56, 1022-1031, 2015.

PAVIA, Donald L. **Introdução à espectroscopia**, ed. 4, São Paulo, CENGAGE Learning, 2010

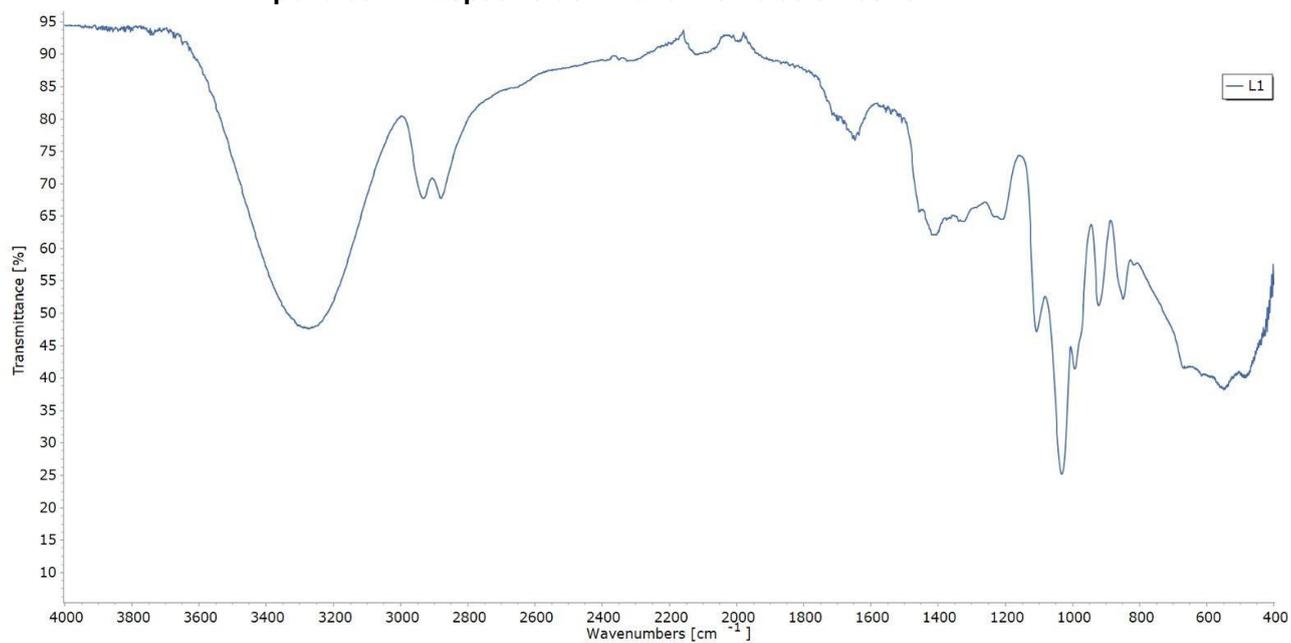
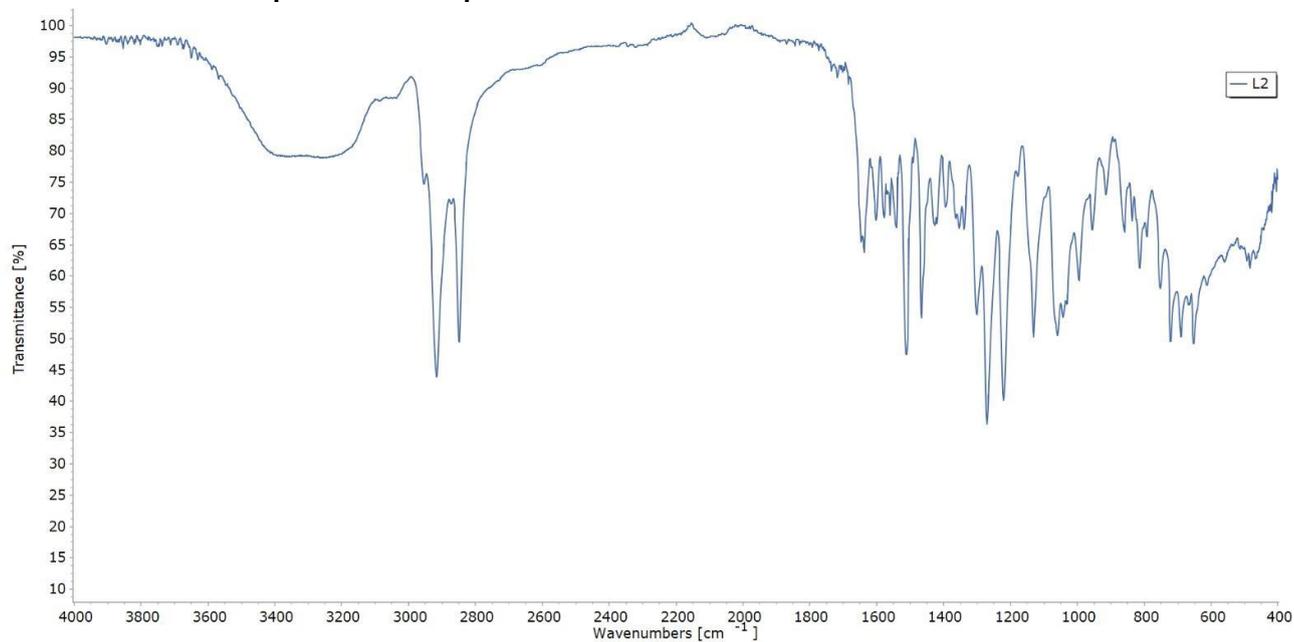
PEITER, Gabrielle Caroline; ALVES, Helton Jose; SEQUINEL, Rodrigo; BAUTIZ, Ivonete Rossi. **ALTERNATIVAS PARA O USO DO GLICEROL PRODUZIDO A PARTIR DO BIODIESEL**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, Paraná, 5, 519- 537, 2016.

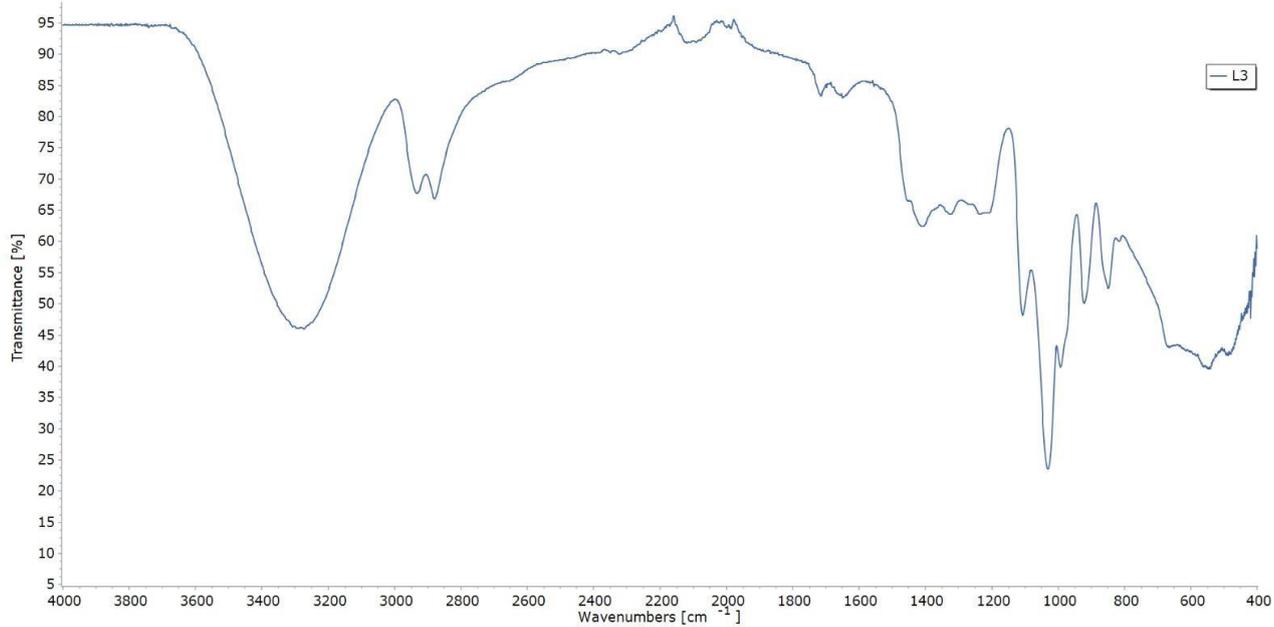
RIBEIRO, Marian Bittencourt. 2020. **Análise Técnica e Econômica da Produção De Solketal, Éteres terc-Butílicos e Éteres Etílicos a partir do Glicerol**. Universidade federal do Rio de Janeiro (Escola de química), Rio de Janeiro.

RODRIGUES, Alírio E. ; CORRÊA, Isabella ; FARIA, Rui P. V. **Continuous Valorization Of Glycerol into Solketal: Recent Advances on Catalysts, Process, and Industrial Perspectives**, Sustain. Cham., Porto, v.2, p.286-324, 2021

ROSSA, Vinicius. 2019. **Production of Solketal Using Acid Zeolites as Catalysts**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Solketal. PubChem. 26/02/2005. Disponível em:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Solketal>. Acesso em: 12/05/202

Apêndice A – Espectro de infravermelho da amostra 1**Apêndice B – Espectro de infravermelho da amostra 2**

Apêndice C – Espectro de infravermelho da amostra 3**Apêndice D – Espectro de infravermelho da amostra 4**