



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**FORMAÇÃO DO CARBONATO DE GLICEROL POR TRANSESTERIFICAÇÃO
CATALÍTICA HETEROGÊNEA**

GUSTAVO MEDEIROS DE PAULA

São Carlos

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**FORMAÇÃO DO CARBONATO DE GLICEROL POR TRANSESTERIFICAÇÃO
CATALÍTICA HETEROGÊNEA**

GUSTAVO MEDEIROS DE PAULA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Gustavo Medeiros de Paula, realizada em 29/04/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCar)

Profa. Dra. Meiry Glauca Freire Rodrigues (UFCEG)

Profa. Dra. Cristiane Assumpção Henriques (UERJ)

Profa. Dra. Edilene Deise da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

A Deus, o engenheiro e arquiteto do universo, que projetou um universo tão complexo micro e macroscopicamente, o cientista que rege as leis da física e que merece toda honra e toda glória. Aos meus pais, Luiz Francisco de Paula Filho e Maria Betânia Medeiros de Paula, meus eternos professores.

À minha esposa, Luana do Nascimento Rocha de Paula, com muito amor e carinho.

Dedico este trabalho!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me acompanhar e me proteger, pela força e resiliência que me concede, mesmo quando tudo parece perdido. Obrigado Jesus Cristo, por ter dado a sua vida para me salvar e por sempre me mostrar o caminho correto a seguir!

Aos meus pais, Luiz Francisco de Paula Filho e Maria Betânia Medeiros de Paula, por terem insistido tanto em minha formação acadêmica. Jamais esquecerei o esforço que vocês fizeram para me ensinar a ler e escrever, o comprometimento em fazer um filho a se apaixonar pelos estudos. Vocês são o exemplo moral que toda criança deveria ter! Às minhas irmãs, Chanthelly Lurian Medeiros de Paula e Érica Medeiros de Paula, ao meu avô Francisco das Chagas Neto e especialmente à minha avó Maria Auxiliadora de Medeiros, em memória. Eu não poderia ter sido abençoado com uma família melhor! Amo todos vocês!

À minha esposa, Luana do Nascimento Rocha de Paula, agradeço o companheirismo, amor, paciência e apoio psicológico para suportar a dura jornada do doutorado. Por todos os beijos, abraços e olhares reconfortantes. Você é responsável direta pelo meu sucesso, é a luz que me guia em meus momentos obscuros, é um presente que Deus me deu! Dizem que ao lado de um grande homem, há sempre uma grande mulher. Eu não sei se sou tão grande assim, mas sei que você é enorme. Je t'aime!

Ao Prof. Dr. Dilson Cardoso pela orientação, apoio, paciência e incentivo em todos os momentos dos quatro anos de trabalho. Ao senhor tenho grande admiração, respeito e estima e agradeço por ter me desafiado a superar meus limites, desenvolver novas habilidades e me ensinado a ser um cientista. Tivemos nossos momentos de discordância sobre procedimentos e experimentos, mas esses pequenos momentos foram essenciais para o meu crescimento. A qualidade do trabalho deve-se muito ao senhor. Eu realmente lhe agradeço por ter me ensinado a ter o senso crítico que um cientista deve ter. Obrigado!

Aos integrantes das bancas examinadoras de acompanhamento, qualificação e defesa de tese, Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes, Prof. Dr. Leandro Martins, Dr.^a Laura Lorena da Silva, Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof.^a Dr.^a Cristiane Assumpção Henriques, Dr.^a Edilene Deise da Silva e Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez pela disposição, avaliação e contribuições para a tese. Agradeço, especialmente, ao Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez pelas análises indispensáveis para o desenvolvimento da tese.

À Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues por ter feito parte do início de minha carreira científica. A senhora me ensinou muito ao longo de minha graduação e mestrado, sendo responsável por meu crescimento profissional.

Aos meus amigos que de forma direta ou indireta me ajudaram ao longo dessa jornada: Janaina Guedes Eid, Iago William Zapelini, Maria Eduarda Ribeiro, Flávio Moraes de Assis, Juliana Floriano da Silva, Karen Niége Franke, Monize Picinini, Domingos Sérgio Araújo Silva, Igor Marafon Rodegheri, Thiago de Melo Augusto, Breno Freitas Ferreira, Thielle Nayara Vieira de Souza Ferreira, Ludimila Araújo Lodi e Thiago Augusto Lodi. Em especial, agradeço a Josivan de Sousa Cunha, em memória. Infelizmente Josivan não conseguiu terminar a jornada do doutorado, mas marcou nossas vidas com sua amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela infraestrutura do departamento e dos laboratórios. Especialmente, agradeço o apoio técnico da química Dr.^a Alexandra Mary Gonçalves ao longo do desenvolvimento da tese. Obrigado Alexandra, sei que lhe dei muito trabalho e importunei demais, e mesmo assim, você nunca falhou comigo.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado, processo número 141307/2018-8, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

*“Eu sou da Paraíba, é meu esse lugar
A cara desse povo tem a minha cara
Encanto de beleza que me faz sonhar
Lugar tão lindo assim pra mim, é joia rara
Que bom estar no ponto mais oriental
Astrologicamente ser um ariano
Rimar como um Augusto tão angelical
Eu sou muito feliz
Eu sou paraibano.”*

- Ton Oliveira, Paraíba Joia Rara.

SUMÁRIO

SOBRE O AUTOR	ix
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESSA TESE	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SIGLAS	xvi
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS.....	23
1.1.1 Específicos.....	23
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1 GLICEROL.....	24
2.2 CARBONATO DE GLICEROL.....	26
2.2.1 Transesterificação.....	27
2.3 CATALISADORES.....	32
2.3.1 Peneiras moleculares.....	33
2.3.2 Peneira molecular MCM-41 e sílicas híbridas do tipo MCM-41.....	34
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	39
3.2.1 Difratomia de raios X (DRX).....	39
3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR).....	41
3.2.3 Termogravimetria (TG).....	42
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3.3 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS.....	43
3.3.1 Reação de transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila.....	43
3.3.1.1 Sílica híbrida CTA-MCM-41 como catalisador.....	43
3.3.1.2 Impacto do solvente orgânico no meio reacional.....	45
3.3.1.3 Sílica híbrida CTA-MCM-41, CaO e MgO como catalisadores.....	45
3.3.2 Reações de transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico.....	46

3.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	47
3.5 CÁLCULO DA FREQUÊNCIA DE REAÇÃO	48
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	50
4.2 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS	57
4.2.1 Transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila (RME)	57
4.2.1.1 Parâmetros operacionais e etapas reacionais da reação catalisada pela sílica híbrida CTA-MCM-41	57
4.2.1.2 Impacto do solvente orgânico na transferência de massa do sistema reacional	64
4.2.1.3 Atividade e estabilidade catalítica dos diferentes catalisadores	65
4.2.2 Transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico (RME, RET, RCE e RCP).....	71
4.2.3 Transesterificação térmica e as energias de ativação das reações RME e RCE	79
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICES	92
APÊNDICE A	92
APÊNDICE B.....	95
APÊNDICE C	98

SOBRE O AUTOR

Gustavo Medeiros de Paula nasceu no dia 20 de dezembro de 1991, na cidade de São Mamede, interior do Estado da Paraíba, filho de Luiz Francisco de Paula Filho e Maria Betânia Medeiros de Paula.

Realizou todo o ensino fundamental e o ensino médio em escolas públicas da cidade de São Mamede, frequentando com muito orgulho as escolas municipais EMEIEF Francisco Pergentino de Araújo Filho, EMEIEF Lúcia de Fátima Moraes de Lucena e EMEFM Professora Fildani Souto Gouveia.

Ingressou, em março de 2009, no curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), concluindo-o em dezembro de 2014. Durante dois anos da graduação foi bolsista de Iniciação Científica (PIBIC - CNPq, 2010 - 2012) na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Algodão), sob a orientação do Dr. João Paulo Saraiva Moraes, contribuindo para o desenvolvimento de detectores de ricina e produção de hidrogéis. Em 2012 iniciou sua carreira acadêmica na área de catálise, sendo bolsista de graduação da ANP/Petrobras (2012 - 2014), sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues, contribuindo para o desenvolvimento de catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch.

Em março de 2015 ingressou no Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (PPG-EQ/UFCG) com bolsa concedida pela CAPES, sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues. O tema desenvolvido foi a Preparação dos Catalisadores $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ com Fontes Alternativas de Sílica Destinados à reação de Transesterificação do óleo de Soja, com a defesa da Dissertação sendo realizada em março de 2017.

Em maio de 2017 foi contratado pelo Governo do Estado da Paraíba para atuar como professor de química teórica e experimental na Escola Cidadã Integral Seráfico Nóbrega. Em fevereiro de 2018 encerrou seu contrato empregatício para iniciar a jornada do Doutorado, levando para a vida a experiência transformadora da docência e os bons amigos da ECI Seráfico Nóbrega.

Em março de 2018 iniciou o Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPG-EQ/UFSCar) com bolsa concedida pelo CNPq, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESSA TESE

Artigos completos publicados em periódicos

PAULA, L. N. R.; PAULA, G. M.; CARDOSO, D. Kinetic study of ethyl ester transesterification using a hybrid silica catalyst. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, v. 135, p. 2427-2439, 2022.

EID, J. G.; PAULA, G. M.; CARDOSO, D. Heterogeneous transesterification catalyzed by silicas containing basic sites. **Molecular Catalysis**, v. 531, p. 112631, 2022.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

PAULA, L. N. R.; PAULA, G. M. ; CARDOSO, D. **Efeito do tamanho da cadeia dos ésteres na cinética da transesterificação catalítica**. 21º Congresso Brasileiro de Catálise, 2021.

*PAULA, G. M.; CARDOSO, D. **Formação do carbonato de glicerol por transesterificação do glicerol e a CTA-MCM-41 como catalisador**. 21º Congresso Brasileiro de Catálise, 2021.

*PAULA, G. M. has been awarded a Royal Society of Chemistry joint journals oral presentation prize.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

PAULA, G. M.; EID, J. G.; CARDOSO, D. **Glycerol carbonate formation by transesterification of the glycerol with different carbonate esters**. 20th International Zeolite Conference, 2022.

EID, J. G.; PAULA, G. M.; CARDOSO, D. **Catalytic properties of hybrid silicas containing polymerizable cations**. 20th International Zeolite Conference, 2022.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Compostos que podem ser obtidos a partir do glicerol.	24
Figura 2 – Histórico de produção de biodiesel (B100) e glicerol no Brasil.	25
Figura 3 – Algumas rotas de produção do carbonato de glicerol.	27
Figura 4 – Reações, simplificadas, entre o glicerol e ésteres do ácido carbônico.	28
Figura 5 – Possíveis reações do processo de transesterificação entre o GLI e o DMC.	30
Figura 6 – Mecanismo proposto para a reação de transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila.	31
Figura 7 – Esquema ilustrativo das estruturas do tipo MCM-41.	34
Figura 8 – Esquema ilustrativo da compensação de cargas na estrutura da sílica híbrida CTA-MCM-41.	36
Figura 9 – Esquema ilustrativo da estrutura da sílica híbrida do tipo POLÍMERO-CTA-MCM-41.	37
Figura 10 – Diagrama de blocos representativo da síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41.	39
Figura 11 – Representação do arranjo hexagonal dos poros das sílicas do tipo MCM-41.	40
Figura 12 – Esquema representativo das reflexões internas no acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR).	42
Figura 13 – Reação simplificada entre o glicerol e o carbonato de dimetila.	43
Figura 14 – Sistema reacional utilizado para avaliação catalítica.	44
Figura 15 – Reações simplificadas entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico.	46
Figura 16 – Difratoograma de raios X da sílica híbrida CTA-MCM-41.	50
Figura 17 – Difratoogramas de raios X dos óxidos comerciais (CaO e MgO).	51
Figura 18 – Espectro na região do infravermelho da sílica híbrida CTA-MCM-41.	52
Figura 19 – Espectros na região do infravermelho dos óxidos comerciais (CaO e MgO).	53
Figura 20 – Termograma da sílica híbrida CTA-MCM-41, em atmosfera oxidante.	54
Figura 21 – Termogramas dos óxidos comerciais (CaO e MgO), em atmosfera oxidante.	55
Figura 22 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores com ampliações: a) e b) sílica híbrida CTA-MCM-41 (20.000x e 100.000x); c) e d) CaO comercial (5.000x e 10.000x); e) e f) MgO comercial (5.000x e 10.000x).	56
Figura 23 – Efeito da temperatura do sistema reacional na reação RME: conversão do glicerol e seletividade da reação em relação ao carbonato de glicerol (Condições de reação: 2 DMC: 1 GLI e 1% de CTA-MCM-41).	58
Figura 24 – Etapas reacionais da formação do carbonato de glicerol.	59

Figura 25 – Formação de glicidol e tricarbonato de glicerol por consumo do carbonato de glicerol.....	60
Figura 26 – Efeito da temperatura do sistema reacional na reação RME: seletividade da reação em relação ao glicidol (Condições de reação: 2 DMC: 1 GLI e 1% de CTA-MCM-41).....	61
Figura 27 – Efeito da carga de catalisador na reação RME (Condições de reação: 80 °C e 2 DMC: 1 GLI).....	62
Figura 28 – Formação do carbonato de glicidol por consumo do glicidol.	62
Figura 29 – Efeito da razão molar dos reagentes na reação RME (Condições de reação: 80 °C e 1% de CTA-MCM-41).....	63
Figura 30 – Efeito do solvente no meio reacional (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C e 1% de CTA-MCM-41).....	65
Figura 31 – Atividade catalítica de diferentes catalisadores na reação RME: CTA-MCM-41, CaO e MgO (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C; 1% de catalisador e 60 min).	66
Figura 32 – Efeito da carga de CTA-MCM-41 e CaO na reação RME (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C e 60 min).....	67
Figura 33 – Avaliação da estabilidade catalítica da sílica híbrida CTA-MCM-41 e do CaO (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C; 4% de catalisador e 60 min).....	68
Figura 34 – Difratogramas de raios X dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais ...	69
Figura 35 – Espectro na região do infravermelho dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais.....	69
Figura 36 – Termogramas dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais, em atmosfera oxidante.	70
Figura 37 – Efeito do tipo de éster do ácido carbônico (EAC) na conversão do glicerol (Condições de reação: 2 EAC: 1 GLI; 80 °C e 1% de CTA-MCM-41).....	72
Figura 38 – Etapas reacionais das transesterificações entre o glicerol e ésteres de cadeias cíclicas.	73
Figura 39 – Etapas reacionais das transesterificações entre o glicerol e ésteres de cadeias abertas.....	74
Figura 40 – Possível mecanismo reacional da formação do carbonato de glicerol a partir da transesterificação do glicerol com ésteres de cadeia aberta.	75
Figura 41 – Possível mecanismo reacional da formação do carbonato de glicerol a partir da transesterificação do glicerol com ésteres de cadeia cíclica.....	76

Figura 42 – Possível mecanismo reacional que leva ao consumo do carbonato de glicerol nas reações com ésteres de cadeias abertas.....	77
Figura 43 – Possível mecanismo reacional que leva ao consumo do carbonato de glicerol nas reações com ésteres de cadeias cíclicas.....	78
Figura 44 – Efeito do catalisador nas reações RME e RCE: conversão do glicerol (Condições de reação: 80 °C e 2 EAC: 1 GLI).....	79
Figura 45 – Efeito da temperatura na transesterificação na reação RCE (Condições de reação: 1 CARBE: 1 GLI e 1% de CTA-MCM-41).....	80
Figura 46 – Efeito da temperatura na frequência das reações RME e RCE e linearização da equação de Arrhenius.....	81
Figura 47 – Planilha de cálculos utilizada para a síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41.....	92
Figura 48 – Planilha de cálculos utilizada para testes catalíticos da reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila (RME).....	93
Figura 49 – Planilha de cálculos utilizada para testes catalíticos da reação entre o glicerol e o carbonato de dietila (RET).....	93
Figura 50 – Planilha de cálculos utilizada para testes catalíticos da reação entre o glicerol e o carbonato de etileno (RCE).....	94
Figura 51 – Planilha de cálculos utilizada para testes catalíticos da reação entre o glicerol e o carbonato de propileno (RCP).....	94
Figura 52 – Curva de calibração do reagente limitante.....	95
Figura 53 – Cromatograma (GC-MS) de uma amostra da reação RME, retirada do meio reacional.....	98
Figura 54 – Cromatograma (GC-MS) de uma amostra preparada com padrões da reação RME.....	99
Figura 55 – Espectro de massas do CO ₂ (44 g/mol).....	99
Figura 56 – Espectro de massas da trimetilamina (59 g/mol).....	99
Figura 57 – Espectro de massas do metanol (32 g/mol).....	100
Figura 58 – Espectro de massas do carbonato de dimetila (90 g/mol).....	100
Figura 59 – Espectro de massas da dimetilformamida (73 g/mol).....	100
Figura 60 – Espectro de massas do glicidol (74 g/mol).....	101
Figura 61 – Espectro de massas do carbonato de glicidol (132 g/mol).....	101
Figura 62 – Espectro de massas do 1-Hexadecano (225 g/mol).....	101
Figura 63 – Espectro de massas dos monocarbonatos de glicerol (150 g/mol).....	102

Figura 64 – Espectro de massas da Hexadecildimetilamina (269 g/mol).....	102
Figura 65 – Espectro de massas do glicerol (92 g/mol).....	102
Figura 66 – Espectro de massas do tricarbonato de glicerol (177 g/mol).	103
Figura 67 – Espectro de massas do carbonato de glicerol (118 g/mol).....	103
Figura 68 – Cromatograma (GC-MS) de uma amostra da reação RCE, retirada do meio reacional.....	103
Figura 69 – Espectro de massas do etilenoglicol (62 g/mol), reação RCE.....	104
Figura 70 – Espectro de massas do carbonato de etileno (88 g/mol), reação RCE.	104
Figura 71 – Espectro de massas do carbonato de glicidol (162 g/mol), reação RCE.....	105
Figura 72 – Espectro de massas do tricarbonato de glicerol (206 g/mol), reação RCE.	105
Figura 73 – Rendimentos da reação RME com diferentes catalisadores (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C; 1% de catalisador e 60 min).	105
Figura 74 – Seletividade da reação RME em relação ao CARBG, com diferentes catalisadores em sucessivos ciclos reacionais.	106
Figura 75 – Seletividades e rendimentos das reações RCE em relação aos dois produtos principais.	106
Figura 76 – Seletividade das reações RME em relação aos dois produtos principais.	107
Figura 77 – Rendimento das reações RME em relação aos dois produtos principais.	108
Figura 78 – Seletividades e rendimentos das reações RME, RET, RCE e RCP em relação aos dois produtos principais.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros reacionais utilizados para o cálculo dos TOFs.....	49
Tabela 2 – Perda de massa da sílica híbrida CTA-MCM-41, em atmosfera oxidante.	54
Tabela 3 – Perda de massa dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais.....	71
Tabela 4 – Parâmetros dos ajustes das curvas de calibração.	96
Tabela 5 – Parâmetros reacionais utilizados nos testes catalíticos.	97

LISTA DE SIGLAS

ACN – Acetonitrila

a_H – Parâmetro de arranjo hexagonal

ATR – Refletância total atenuada

BH – Ácido conjugado da base

BZ – Benzeno

B100 – Biodiesel puro (100%)

CARBE – Carbonato de etileno

CARBG – Carbonato de glicerol

CARBP – Carbonato de propileno

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio

CaO – Óxido de cálcio

$Ca(OH)_2$ – Hidróxido de cálcio

CPqMAE – Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia

CTAB – Brometo Cetiltrimetilamônio

CTA-MCM-41 – Sílica híbrida do tipo MCM-41, contendo cátions CTA^+

CTA^+ – Cátion cetiltrimetilamônio

CVIMB – brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio

$CVIM^+$ – Cátion 1-cetil-3-vinilimidazólio

C1 – Coproduto 1

C2 – Coproduto 2

DEC – Carbonato de dietila

DMC – Carbonato de dimetila

DMF – Dimetilformamida

d_p – Diâmetro de poro

DRX – Difração de raios X

EAC – Éster do ácido carbônico

EG – Etilenoglicol

EtOH – Etanol

FID – Detector de ionização de chama

FTIR – Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier

GC – Cromatógrafo a gás

GLI – Glicerol

GLIC – Glicidol

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

l_p – Espessura da parede da sílica

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural

MCM-41 – Mobil Composition of Matter-41

MCM-48 – Mobil Composition of Matter-48

MCM-50 – Mobil Composition of Matter-50

MeOH – Metanol

MgCO₃ – Carbonato de magnésio

MgO – Óxido de magnésio

Mg(OH)₂ – Hidróxido de magnésio

MS – Espectrômetro de massas

M41S – Mobil 41 Synthesis

NaOH – Hidróxido de sódio

NH₄OH – Hidróxido de amônio

OH⁻ – Ânion hidroxila

PFTE – Politetrafluoretileno

PG – Propilenoglicol

P1 – Produto primário 1

P2 – Produto primário 2

Q1 – Produto quaternário 1

RCA – Reação com ésteres do ácido carbônico de cadeias abertas

RCC – Reação com ésteres do ácido carbônico de cadeias cíclica

RCE – Reação com carbonato de etileno

RCP – Reação com carbonato de propileno

RME – Reação com carbonato de dimetila

RET – Reação com carbonato de dietila

R1 – Reação 1

R2 – Reação 2

R3 – Reação 3

R4 – Reação 4

R5 – Reação 5

R6 – Reação 6

R7 – Reação 7

SiOH – Silanol

SiO⁻ – Ânion silóxi

S1 – Produto secundário 1

TEOS – ortossilicato de tetraetila

TG – Termogravimetria

THF – Tetraidrofurano

TOF – Turnover frequency

TS – Temperatura do sistema

T1 – Produto terciário 1

T2 – Produto terciário 2

RESUMO

A produção industrial de biodiesel tem gerado grandes quantidades de glicerol, transformando este coproduto em matéria-prima para outros processos. Notavelmente, o carbonato de glicerol tem se tornado uma substância promissora para a indústria química, uma vez que é um produto derivado de biomassa e possui diversas aplicações. O carbonato de glicerol pode ser produzido por diferentes processos, sendo a reação de transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila a mais estudada. Entretanto, embora essa reação seja considerada como a rota mais simples e verde possível, outros ésteres podem ser utilizados, o que torna o processo de transesterificação química e operacionalmente complexo, apesar dessa complexibilidade não ser devidamente divulgada. Nesse sentido, com o intuito de entender o processo do ponto de vista da catálise molecular, este trabalho investigou as reações entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico (carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de etileno e carbonato de propileno), utilizando a sílica híbrida CTA-MCM-41 como catalisador básico. Além disso, para efeito comparativo com a sílica híbrida, avaliou o potencial catalítico do óxido de cálcio e do óxido de magnésio (CaO e MgO). A sílica híbrida foi sintetizada a partir de um método já consolidado e os óxidos de elevada pureza foram adquiridos comercialmente. As reações para formação do carbonato de glicerol foram realizadas em um reator batelada, na presença de dimetilformamida (DMF) como solvente. Os experimentos foram realizados a fim de estudar a influência de diferentes parâmetros operacionais na formação do carbonato de glicerol e coprodutos. Os produtos reacionais foram analisados por GC-FID e GC-MS e todas as espécies químicas produzidas durante as reações foram devidamente identificadas. Etapas reacionais e mecanismos reacionais foram propostos para essas reações, juntamente com a determinação das condições para produzir carbonato de glicerol com máxima eficiência em termos de conversão, seletividade e rendimento. Os resultados mostraram que a sílica híbrida possui elevada atividade catalítica, sendo mais ativa que os catalisadores comerciais. Os principais produtos das reações foram o carbonato de glicerol e glicidol, com pequenas quantidades de monocarbonatos de glicerol, tricarbonatos de glicerol e carbonatos de glicidol sendo produzidas. Ésteres de cadeia cíclica apresentaram maior reatividade do que ésteres de cadeia linear, formando menos coprodutos. Finalmente, os ésteres de cadeia cíclica e ésteres de cadeia linear formaram os produtos seguindo mecanismos reacionais distintos.

Palavras-Chave: Carbonato de glicerol, CTA-MCM-41, ésteres do ácido carbônico, glicerol, transesterificação.

ABSTRACT

The industrial production of biodiesel has generated large amounts of glycerol, transforming this co-product into raw material for other processes. Notably, glycerol carbonate has emerged as a promising substance for the chemical industry, since it is a biomass-derived product and has several applications. Glycerol carbonate can be produced by different processes, with the transesterification between glycerol and dimethyl carbonate being the most widely studied reaction. However, despite being considered the simplest and greenest possible route, other esters can be used, which makes the transesterification process chemically and operationally complex, despite this complexity not being properly disclosed. Therefore, in order to understand the process from a molecular catalysis perspective, this work investigated the reactions between glycerol and different carbonic acid esters (dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate), using CTA-MCM-41 hybrid silica as basic catalyst. Furthermore, for comparison with the hybrid silica, the catalytic potential of calcium oxide (CaO) and magnesium oxide (MgO) was evaluated. The hybrid silica was synthesized according to a well-established method and the high-purity oxides were commercially purchased. The reactions for formation of glycerol carbonate were performed in a batch reactor, in the presence of dimethylformamide (DMF) as solvent. Experiments were performed to study the effects of different operational parameters on the formation of glycerol carbonate and co-products. The reaction products were analyzed by GC-FID and GC-MS and all chemical species produced during the reactions were identified. Reaction steps and reaction mechanisms were proposed for these reactions, together with determination of the conditions to produce glycerol carbonate with maximum efficiency in terms of conversion, selectivity, and yield. The results showed that hybrid silica has high catalytic activity, being more active than commercial catalysts. The main products of the reactions were glycerol carbonate and glycidol, with small amounts of glycerol monocarbonates, glycerol tricarbonates and glycidol carbonates being produced. Cyclic-chain esters showed greater reactivity than straight-chain esters, forming fewer co-products. Finally, cyclic-chain esters and straight-chain esters formed the products following different reaction mechanisms.

Keywords: Carbonic acid esters, CTA-MCM-41, glycerol, glycerol carbonate, transesterification.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

“A ciência é uma irmã caçula da arte, talvez bastarda.”

- Cesare Mansueto Giulio Lattes

“Science, my lad, is made up of mistakes, but they are mistakes which it is useful to make, because they lead little by little to the truth.”

- Jules Gabriel Verne

Até recentemente, a indústria química desprezou as origens de suas matérias-primas e os impactos ambientais causados por seus processos e produtos. No entanto, a tendência de aumento do preço do petróleo, bem como a identificação dos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis, levou governos a incentivar o uso de combustíveis e matérias-primas derivadas da biomassa (SONNATI et al., 2013). Neste cenário, o biodiesel teve sua produção industrial ampliada nas últimas décadas, gerando grandes quantidades de glicerol, o que ampliou os horizontes para o uso desse coproduto como matéria-prima na fabricação de outros produtos valiosos para a indústria química (DE LIMA et al., 2016). Consequentemente, o carbonato de glicerol tornou-se uma molécula com crescente potencial industrial, por ser uma substância derivada do glicerol, podendo ter diversas aplicações diretas e indiretas (SAHANI et al., 2021; SONNATI et al., 2013).

O carbonato de glicerol pode ser produzido a partir de diferentes processos, dentre os quais destacam-se os processos de carbonatação, transcarbonatação, transesterificação e glicerólise (SONNATI et al., 2013). Particularmente, o processo de transesterificação tem sido visto como a rota de produção mais simples e verde possível, sendo a reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila a mais estudada (SAHANI et al., 2021; SONNATI et al., 2013). Entretanto, ainda que seja considerado um processo simples, a produção do carbonato de glicerol por transesterificação é complexa, devido à baixa miscibilidade dos reagentes. Ademais, embora o carbonato de dimetila seja o éster mais comum, outros ésteres do ácido carbônico podem ser utilizados (ESTEBAN et al., 2015a; SONNATI et al., 2013).

Independente do éster utilizado, a formação do carbonato de glicerol por transesterificação pode envolver reações paralelas e em série, formando coprodutos que contaminam o produto desejado (ROKICKI et al., 2005). Embora a identificação das espécies químicas formadas seja crucial para entender o processo, a formação de coprodutos é

frequentemente ignorada pela maioria dos estudos científicos. De fato, mesmo para a reação mais estudada, entre o glicerol e o carbonato de dimetila, não há concordância na literatura sobre quais espécies químicas podem ser formadas, ou quais mecanismos reacionais levam à formação do carbonato de glicerol e dos coprodutos (BAI et al., 2016; ESTEBAN et al., 2015a; JAISWAL et al., 2022). Conseqüentemente, ainda existem lacunas na compreensão científica e tecnológica desse processo, principalmente em relação à reatividade dos ésteres, etapas reacionais, mecanismos reacionais e geração de coprodutos.

Outro fato que deve ser ressaltado é que a seleção do catalisador representa um ponto importante para a viabilidade do processo. As propriedades do catalisador definem o mecanismo reacional e podem reduzir ou aumentar a diversidade de produtos no processo. As reações de transesterificação são promovidas por catalisadores com propriedades básicas, sendo a catálise homogênea mais utilizada industrialmente (HELWANI et al., 2009). Entretanto, em escala laboratorial, vários tipos de catalisadores foram testados na produção do carbonato de glicerol por transesterificação, incluindo catalisadores ácidos que são ineficientes para reações de transesterificação (DESHMUKH e YADAV, 2021; MARIMUTHU et al., 2018; SONNATI et al., 2013; ZHU et al., 2022). Notavelmente, o uso de catalisadores híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades básicas pode ser vantajoso para a produção do carbonato de glicerol, especialmente as sílicas híbridas do tipo MCM-41, uma vez que esses materiais podem ser sintetizados a partir de diferentes procedimentos (CHO et al., 2010; EID et al., 2022; FABIANO et al., 2010; PAULA et al., 2022a; WANG et al., 2021).

A peneira molecular MCM-41, um silicato mesoporoso conhecido desde 1992, vem sendo amplamente estudada e aplicada em diversos processos químicos, especialmente em escala laboratorial (PAULA et al., 2022a). Mais especificamente, com relação aos processos catalíticos, a maioria dos estudos utiliza a MCM-41 como suporte para produção de catalisadores, empregando uma etapa de calcinação para remoção do surfactante catiônico ocluído nos mesoporos da peneira molecular (SILVA et al., 2017). Entretanto, estudos realizados por Kubota et al. (2004 e 2006) evidenciaram que a MCM-41 tal como sintetizada, sem remoção do surfactante catiônico, possui basicidade capaz de promover a reação de condensação de Knoevenagel. Posteriormente, essa basicidade provou-se capaz de promover reações de transesterificação para produção de biodiesel, apresentando resultados promissores, apesar da baixa estabilidade do catalisador (FABIANO et al., 2010; MARTINS et al., 2006). Todavia, estudos recentes provaram que modificações na síntese dessa sílica híbrida podem melhorar a estabilidade catalítica do material (EID et al., 2022).

1.1 OBJETIVOS

Neste panorama, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial da sílica híbrida CTA-MCM-41 como catalisador básico nas reações de transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico. Além disso, identificar as etapas reacionais e espécies químicas produzidas durante as reações. Por fim, para efeito comparativo, avaliar o potencial catalítico do CaO e MgO na reação de transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila.

1.1.1 Específicos

- ❖ Preparar os catalisadores;
 - ✓ Síntese da sílica híbrida do tipo CTA-MCM-41;
 - ✓ Obtenção de CaO e MgO comercial;
- ❖ Avaliar o potencial catalítico da sílica híbrida CTA-MCM-41 na reação de transesterificação entre o glicerol (GLI) e o carbonato de dimetila (DMC);
 - ✓ Influência da temperatura do sistema reacional;
 - ✓ Influência da porcentagem de catalisador alimentada ao sistema;
 - ✓ Influência da razão molar dos reagentes (x DMC: 1 GLI);
- ❖ Avaliar a atividade catalítica do CaO e MgO na reação de transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila;
- ❖ Avaliar a estabilidade catalítica dos melhores catalisadores na reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila;
- ❖ Avaliar o efeito da variação do éster do ácido carbônico (EAC) na produção do carbonato de glicerol via transesterificação;
 - ✓ Carbonato de dimetila (DMC), carbonato de dietila (DEC), carbonato de etileno (CARBE) e carbonato de propileno (CARBP);
 - ✓ Identificação das etapas reacionais e espécies químicas produzidas nas reações com DMC e CARBE;
 - ✓ Propor mecanismos reacionais para as reações com ésteres de cadeias abertas e ésteres de cadeias cíclicas.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA

“If you don't like to read, you haven't found the right book.”

- J. K. Rowling

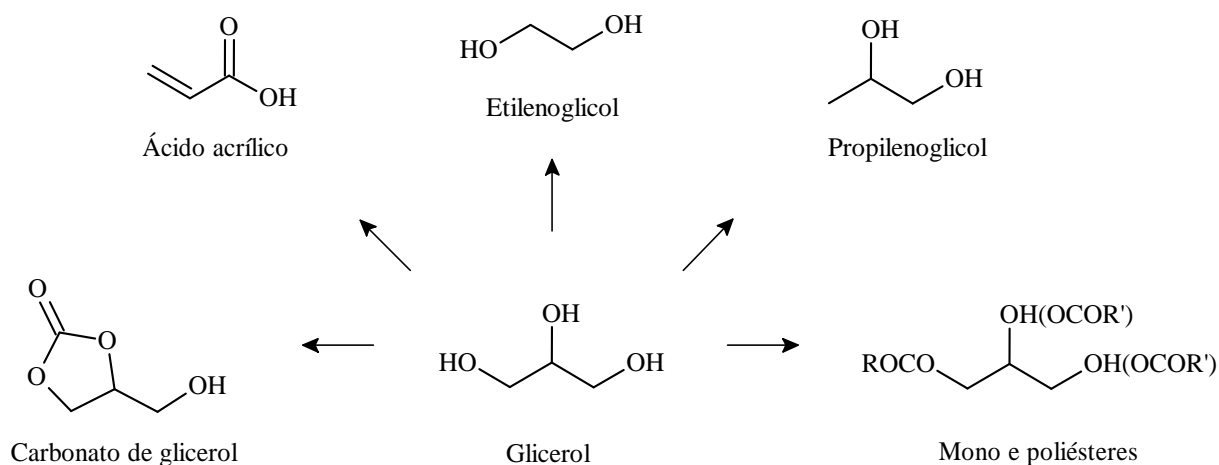
“Quem gosta de ler não morre só.”

- Ariano Vilar Suassuna

2.1 GLICEROL

Glicerol ou glicerina são os nomes usuais do composto orgânico 1,2,3-propanotriol, identificado pela primeira vez por Carl Wilhelm Scheele, em 1779, ao aquecer uma mistura de azeite de oliva e óxido de chumbo. O primeiro processo de produção do glicerol foi patenteado por Michel Chevrueil, em 1825, que também relatou que essa molécula pode ser encontrada em óleos vegetais e na gordura animal, combinada com ácidos graxos para formar a molécula de triglicerídeo (MOTA et al., 2017; PATTISON, 1958). Quimicamente, o glicerol é um triálcool, capaz de formar ligações de hidrogênio, que se apresenta como um líquido viscoso e não tóxico, incolor, solúvel em água e álcool e possui sabor adocicado. Essas características físicas e químicas permitem que o glicerol possua diversas aplicações, condicionadas ao seu grau de pureza, podendo ser utilizado na produção de alimentos, bebidas, cosméticos, fármacos, detergentes, resinas e aditivos, conforme apresentado na Figura 1 (DE LIMA et al., 2016; MOTA et al., 2017; TAN et al., 2013).

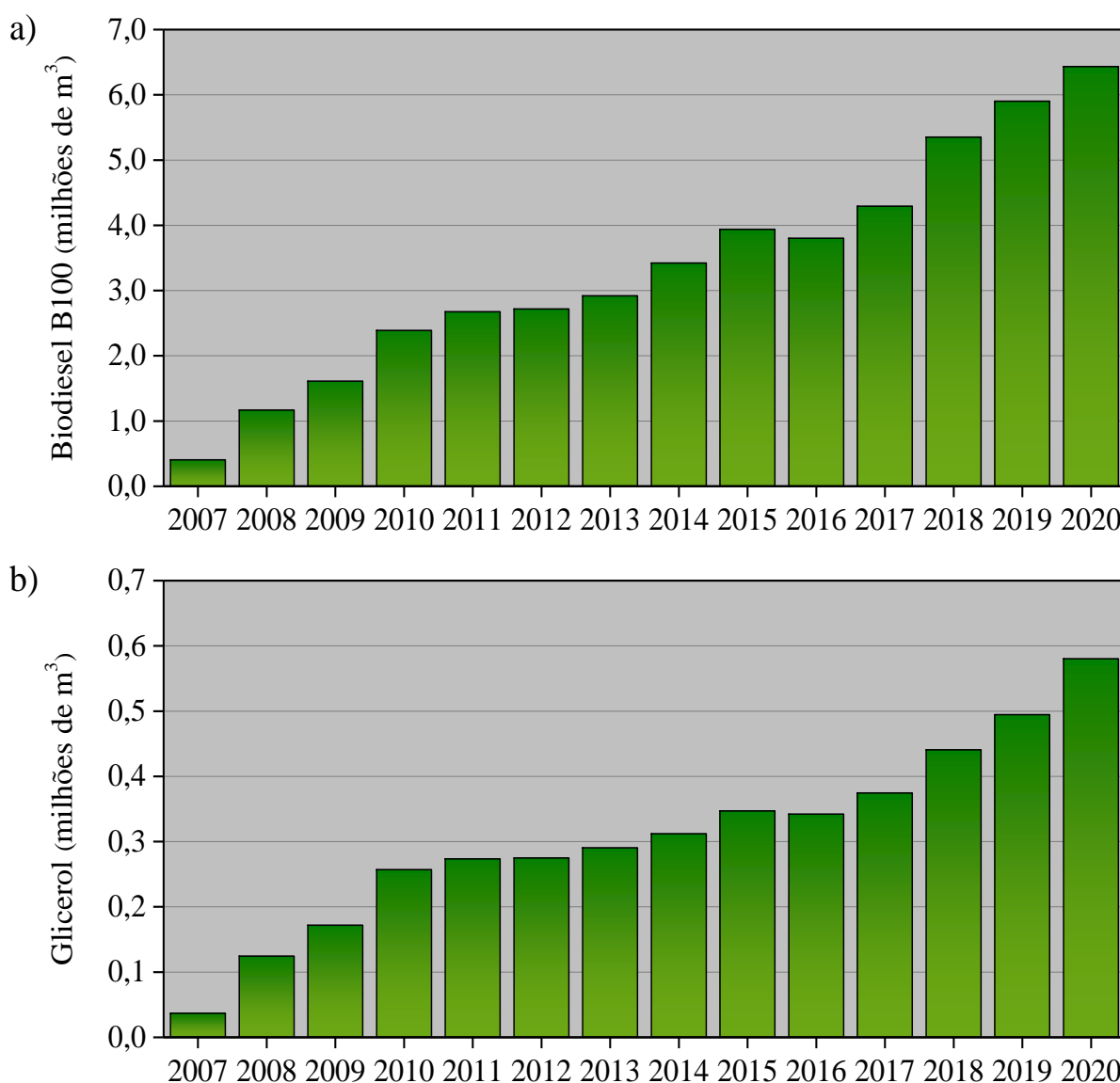
Figura 1 – Compostos que podem ser obtidos a partir do glicerol.



Fonte: Adaptado de DE LIMA et al. (2016).

Industrialmente, o glicerol pode ser produzido como coproduto das reações de saponificação e hidrólise em processos oleoquímicos. Entretanto, essa molécula é produzida em maior escala em plantas químicas de biodiesel, formando-se como coproduto do processo, na proporção de 8 - 10% em volume de biodiesel (B100) gerado (ABOMOHRRA et al., 2020; DE LIMA et al., 2016; TAN et al., 2013). A produção industrial de biodiesel se expandiu nas últimas décadas e hoje responde por grande parte do mercado de diesel renovável, principalmente em países como Estados Unidos, Brasil, Indonésia e Alemanha (ABOMOHRRA et al., 2020; SINGH et al., 2020) O Brasil, por exemplo, tem incentivado a produção e o consumo de biodiesel nos últimos anos e produziu em 2020 cerca de 6,4 milhões de m³ de biodiesel (B100) e 580 mil m³ de glicerol (ANP, 2021), Figura 2.

Figura 2 – Histórico de produção de biodiesel (B100) e glicerol no Brasil.



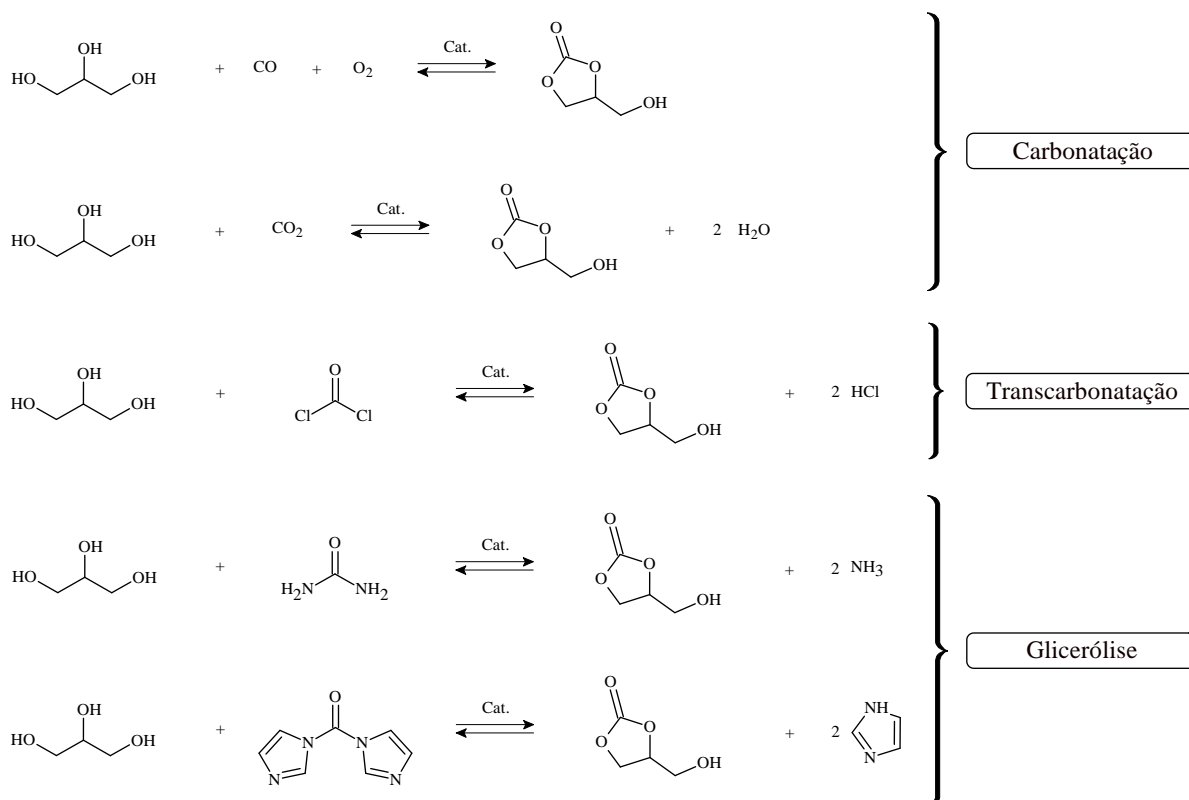
Fonte: Adaptado de ANP (2021).

O glicerol produzido industrialmente possui baixo valor agregado e pode ser purificado por diversas técnicas, tais como: filtração convencional, microfiltração e ultrafiltração usando membranas de polímero orgânico, destilação simples e a vácuo, tratamentos químicos e físicos, técnica de troca iônica e adsorção (TAN et al., 2013). Uma vez purificado, o glicerol é normalmente utilizado nas indústrias farmacêutica e alimentícia, as quais, no entanto, não possuem capacidade de absorver a produção crescente dessa matéria prima, o que implica em uma brusca queda no seu preço, gera desperdícios e impactos ambientais associados (SONNATI et al., 2013). Dessa forma, esse coproduto vem se destacando como um potencial insumo na fabricação de outros produtos valiosos para indústria química, sendo a produção do carbonato de glicerol uma das possíveis aplicações.

2.2 CARBONATO DE GLICEROL

O carbonato de glicerol, produto também conhecido como carbonato de glicerina ou carbonato de glicerila, é um composto orgânico chamado 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona. O carbonato de glicerol é um produto líquido, estável, de baixa inflamabilidade, não tóxico e extremamente reativo. Por se tratar de um produto de origem renovável, que agrega valor de mercado ao glicerol, o carbonato de glicerol tornou-se um composto promissor para a indústria química (SAHANI et al., 2021; SONNATI et al., 2013). Além disso, sua estrutura química e elevada reatividade possibilita o uso dessa molécula em diversas aplicações diretas e indiretas, tais como: composto intermediário na síntese de polímeros (ROKICKI et al., 2005); combustível e/ou aditivo para combustíveis (SZORI et al., 2018); solvente ou cossolvente (EISENHART e BECK, 2021); aditivo eletrolítico para produção de baterias de lítio (WANG et al., 2015); entre outras aplicações (SONNATI et al., 2013).

Na literatura são relatados vários processos para produção do carbonato de glicerol, como por exemplo: (i) carbonatação; (ii) transcarbonatação; (iii) glicerólise e (iv) transesterificação (SONNATI et al., 2013). Entretanto, industrialmente o carbonato de glicerol ainda é uma molécula nova e sua produção em larga escala apresenta limitações tecnológicas que dependem do tipo de processo aplicado, Figura 3, dentre os quais destacam-se: (i) toxicidade e custo de alguns reagentes; (ii) necessidade de condições reacionais severas (temperatura, pressão e tempo); (iii) produção de muitos coprodutos e dificuldade de separação dos produtos reacionais; (iv) eficiência, custo e facilidade de separação dos catalisadores empregados nas reações, entre outros (PINTO e MOTA, 2014; SAHANI et al., 2021; SONNATI et al., 2013).

Figura 3 – Algumas rotas de produção do carbonato de glicerol.

Fonte: Adaptado de PINTO; MOTA (2014) e SONNATI et al. (2013).

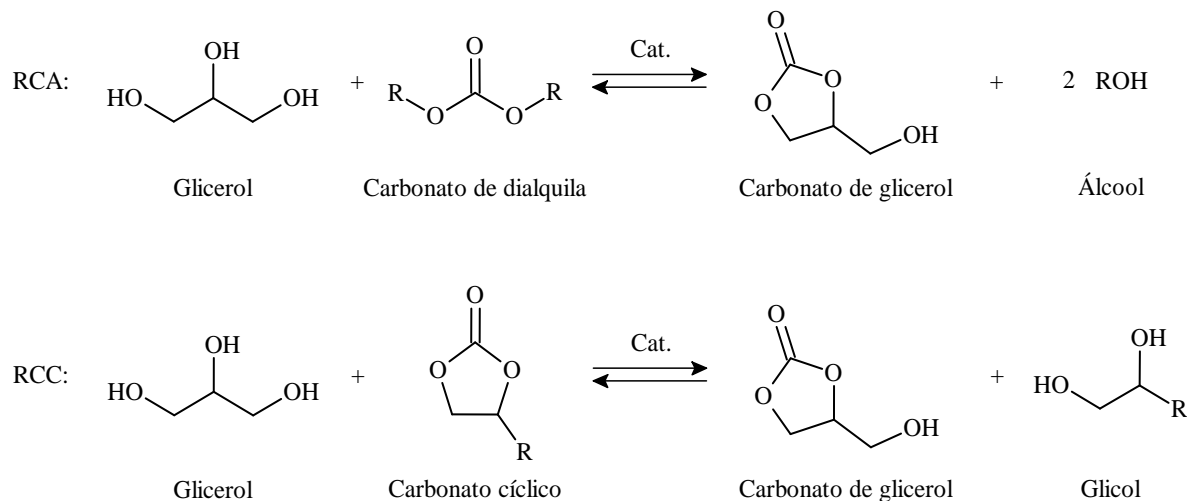
Sob perspectiva industrial uma estratégia viável para a produção do carbonato de glicerol deve atender alguns critérios: (i) deve utilizar catalisadores baratos, de fácil separação e reutilização; (ii) deve empregar métodos simples de separação e purificação; (iii) deve evitar ou minimizar o uso de solventes; (iv) deve apresentar altas conversões e seletividade; (v) deve operar sob condições reacionais ligeiramente brandas (temperatura, pressão e tempo) e (vi) deve ser um processo seguro (OCHOA-GÓMEZ et al., 2012; SONNATI et al., 2013). Dessa forma, algumas rotas de produção do carbonato de glicerol, métodos e procedimentos só são interessantes sob perspectiva científica, para melhorar a compreensão dos fenômenos que ocorrem durante as reações. Outras rotas de produção, algumas relacionadas anteriormente (Figura 3), já foram viáveis no passado e deixaram de ser com o avanço das pesquisas.

2.2.1 Transesterificação

O carbonato de glicerol pode ser produzido a partir de reações de transcarbonatação entre o glicerol e ésteres do ácido carbônico de cadeias abertas (carbonato de dialquila) ou de cadeias cíclicas (carbonato cíclico), conforme apresentado na Figura 4. Essas reações também

podem ser chamadas de reações de transesterificação e diferentes ésteres do ácido carbônico podem ser utilizados, sendo o carbonato de dimetila (DMC) relatado na literatura com maior frequência (SONNATI et al., 2013).

Figura 4 – Reações, simplificadas, entre o glicerol e ésteres do ácido carbônico.



Fonte: Adaptado de SONNATI et al. (2013).

A estequiometria das reações de transesterificação do glicerol com ésteres do ácido carbônico requer uma razão molar 1: 1 de éster em relação ao glicerol. Contudo, por se tratarem de reações reversíveis, normalmente, um excesso de éster é utilizado para deslocar o equilíbrio das reações e favorecer a formação do carbonato de glicerol (SONNATI et al., 2013). Essas reações são geralmente realizadas em reatores batelada, operando na presença ou ausência de um solvente orgânico, utilizando um catalisador, sob condições reacionais (temperatura, pressão e tempo) que variam de brandas a severas. Na literatura já foram descritos diversos procedimentos, utilizando uma gama de catalisadores, principalmente para a reação do glicerol com o carbonato de dimetila (SAHANI et al., 2021; SONNATI et al., 2013).

Do ponto de vista ambiental e industrial, a produção do carbonato de glicerol via transesterificação tem sido vista como a rota mais simples e verde possível, especialmente devido à natureza não tóxica dos reagentes e por não requerer, necessariamente, o uso de solventes orgânicos (OCHOA-GÓMEZ et al., 2012; SAHANI et al., 2021; SONNATI et al., 2013). Entretanto, apesar dos processos sem solventes serem industrialmente incentivados, esse tipo de abordagem apresenta alguns problemas operacionais. Independente de qual éster do ácido carbônico seja utilizado, os reagentes (glicerol e éster) possuem baixa miscibilidade entre si, por serem, respectivamente, um composto polar prótico e o outro, polar

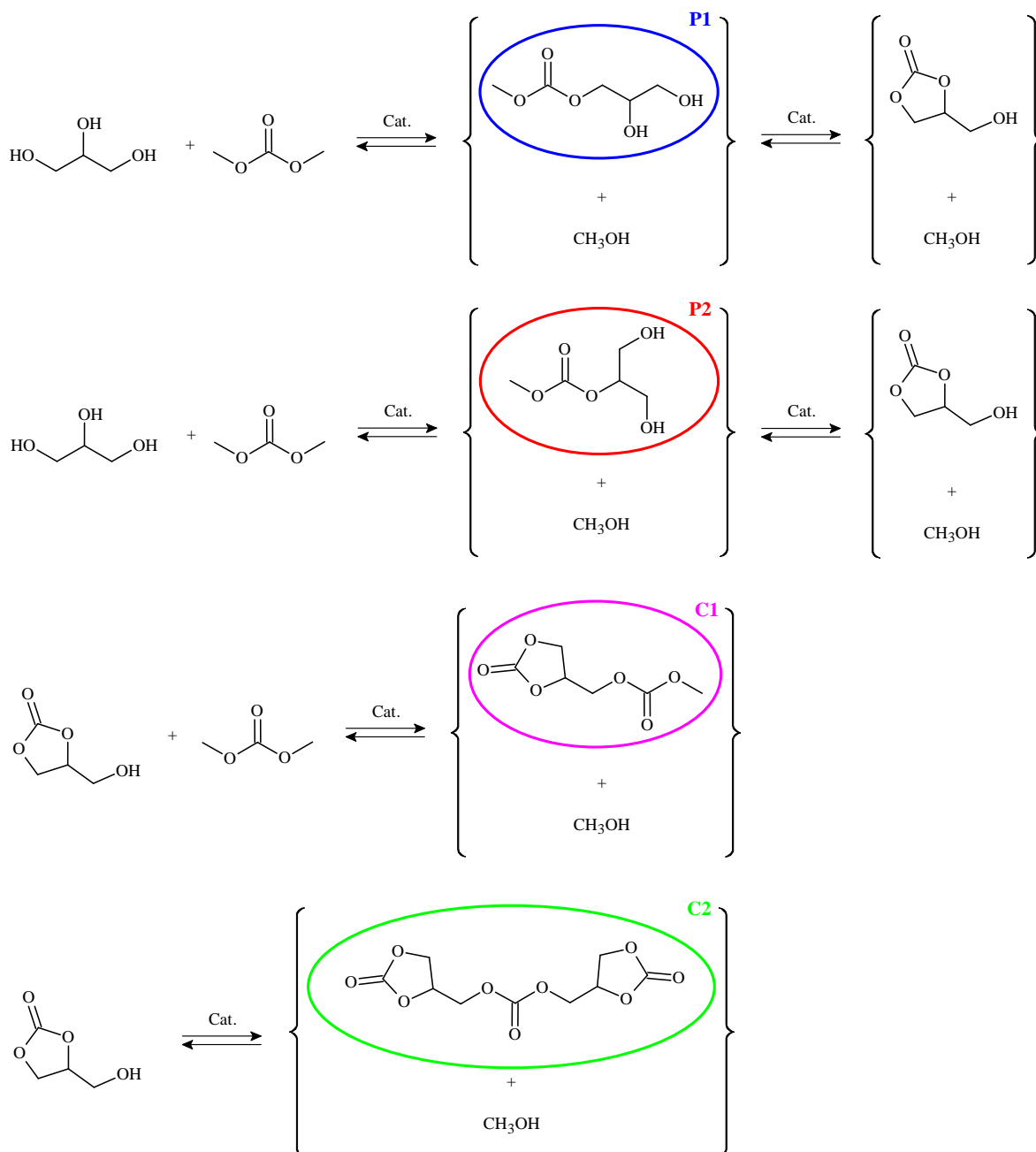
aprótico. Dessa forma, o sistema resultante dessa mistura é bifásico líquido-líquido, e na presença de um catalisador heterogêneo a complexibilidade do sistema aumenta para um sistema trifásico líquido-líquido-sólido que pode perdurar ao longo de toda a reação ou se reduzir a um sistema líquido-sólido (ESTEBAN et al., 2015a, 2015b).

Um fato que deve ser ressaltado é que a produção do carbonato de glicerol na ausência de um solvente é complexa, devido aos problemas fenomenológicos existentes na operação de um reator batelada não ideal. Esses problemas podem ser reduzidos a partir de duas abordagens distintas, utilizando um solvente orgânico no meio reacional ou utilizando elevadas razões molares de ésteres do ácido carbônico em relação ao glicerol (KUMAR et al., 2012; OCHOA-GÓMEZ et al., 2012; SONNATI et al., 2013). No primeiro caso, o solvente utilizado deve ser aprótico para evitar reações entre o solvente e os reagentes. Conforme reportado na literatura, existe uma variedade de solventes que podem ser usados, dimetilformamida (DMF), tetraidrofurano (THF), benzeno (BZ), entre outros (KUMAR et al., 2012; SONNATI et al., 2013). No segundo caso, é reportado na literatura que o excesso de éster, com razões molares que podem variar de 5: 1 a 39: 1, além de deslocar o equilíbrio das reações, age como solvente quebrando o sistema bifásico líquido-líquido. Entretanto, esse excesso absurdo de éster pode favorecer reações em série (OCHOA-GÓMEZ et al., 2012; ROKICKI et al., 2005; SONNATI et al., 2013). Finalmente, o excesso de éster é amplamente relatado na literatura, entretanto, caso seja utilizado um solvente in situ, a razão molar dos reagentes pode ser alterada para utilizar excesso de glicerol (KONDAWAR e RODE, 2017).

Outro fato a ser destacado é que a produção do carbonato de glicerol por transesterificação pode envolver reações em paralelo e em série, nem todas claramente elucidadas na literatura, que dependem do éster do ácido carbônico utilizado e ocorrem devido à elevada reatividade das hidroxilas do glicerol. Das três hidroxilas presentes no glicerol, as duas hidroxilas primárias possuem maior reatividade que a hidroxila secundária, embora todas as hidroxilas possam reagir. Dessa forma, Rokicki et al. (2005) e Kim et al. (2007), estudando a reação entre o glicerol (GLI) e o carbonato de dimetila (DMC), sugeriram que o carbonato de glicerol deve ser formado a partir de dois produtos primários P1 e P2 que sofrem uma reação de ciclização praticamente instantânea, conforme apresentado na Figura 5. Embora os autores tenham sugerido que a reação inicia pela formação desses produtos primários, nenhum deles conseguiu identificar essas moléculas devido à velocidade com que elas são consumidas. Posteriormente, o carbonato de glicerol pode reagir com uma molécula de carbonato de dimetila, formando o coproduto C1. Por fim, o coproduto C1 pode ser consumido para formar

o coproduto C2. De acordo com os autores, a formação desses coprodutos só é favorecida em reações que utilizam excesso de DMC superior a 5 vezes a concentração de glicerol.

Figura 5 – Possíveis reações do processo de transesterificação entre o GLI e o DMC.

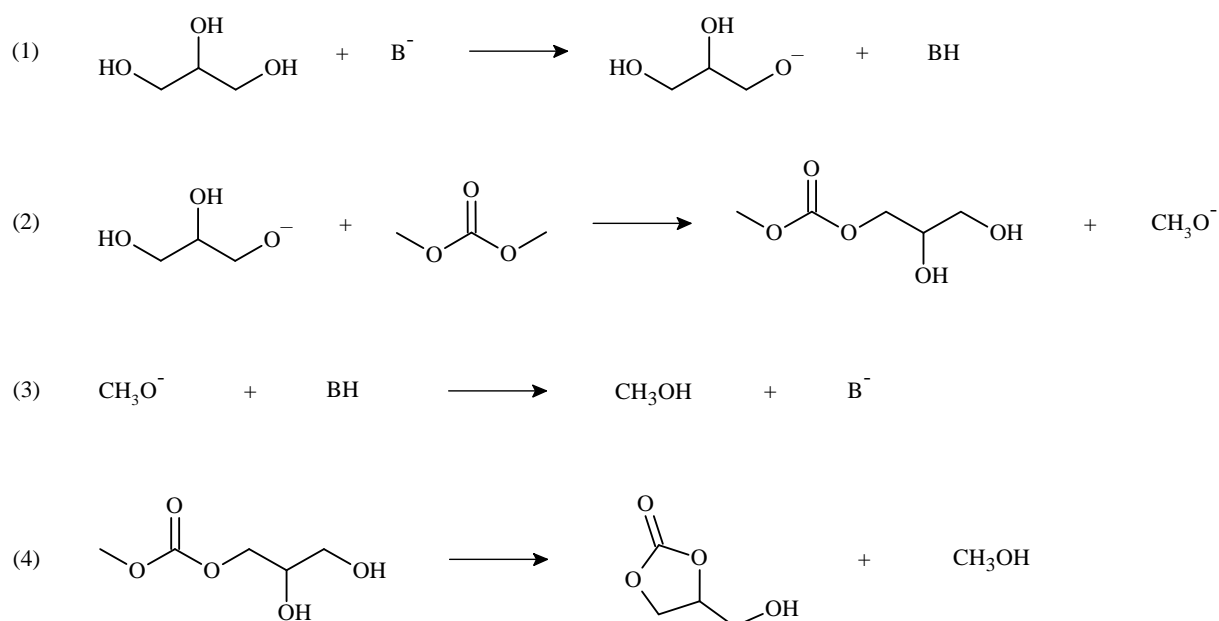


Fonte: Adaptado de ROKICKI et al. (2005) e KIM et al. (2007).

Posteriormente, Ochoa-Gómez et al. (2009), estudando a reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila, propuseram um mecanismo reacional para a formação do carbonato de glicerol, conforme apresentado na Figura 6. O mecanismo proposto pelos autores tornou-se o mais aceito e disseminado na literatura. Inicialmente ocorre uma reação entre um próton (ácido

fraco) de uma das hidroxilas do glicerol com o sítio básico do catalisador, formando um ânion gliceróxido e o ácido conjugado da base. Em seguida, o ânion gliceróxido reage com o grupo carbonila da molécula de DMC, formando um produto primário e o ânion metóxido que reage com o ácido conjugado da base para formar metanol e regenerar o sítio básico. Por fim, o produto primário sofre uma reação de ciclização, produzindo o carbonato de glicerol e outra molécula de metanol. De acordo com os autores, as reações de ciclização dos produtos primários (P1 e P2), propostos por Rokicki et al. (2005) e Kim et al. (2007), não ocorrem na presença do catalisador e esses produtos podem não sofrer ciclização, permanecendo presentes no produto reacional final.

Figura 6 – Mecanismo proposto para a reação de transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila.



Fonte: Adaptado de OCHOA-GÓMEZ et al. (2009).

Mais tarde, Gade et al. (2012), estudando a reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila, sugeriram que durante o processo o carbonato de glicerol pode sofrer reação de decomposição, formando glicidol (GLIC). Entretanto, essa formação de glicidol foi contestada por Bai et al. (2016). De acordo com os autores, o glicidol não é produto da reação, essa decomposição do carbonato de glicerol ocorre devido às elevadas temperaturas dos métodos cromatográficos durante as injeções das amostras.

Apesar da reação entre o carbonato de dimetila e o glicerol já ter sido estudada, a maioria das pesquisas científicas não se preocupa em investigar os mecanismos reacionais e/ou a formação de coprodutos. Na verdade, normalmente, os trabalhos não avaliam os produtos

reacionais qualitativamente e negligenciam as informações que podem ser obtidas a partir das seletividades aos produtos de interesse, focando no rendimento da reação em relação ao carbonato de glicerol, que pode levar a conclusões equivocadas. Mais especificamente, por exemplo, Kumar et al. (2012) não fizeram análises qualitativas dos produtos formados. Mais tarde, Zhou et al. (2015), baseando-se no trabalho publicado por Gade et al. (2012), conclui que a reação só forma carbonato de glicerol e glicidol. Posteriormente, Esteban et al. (2015a), analisando os cromatogramas de seus produtos reacionais, identificaram a presença de dois picos que deveriam ser coprodutos reacionais. Os autores não fizeram análises qualitativas e conjecturaram que esses picos deveriam ser o produto primário P1 e o coproduto C1 (Figura 5). Por fim, recentemente, Jaiswal et al. (2022) e Zhu et al. (2022) relataram que diversas variáveis do processo podem influenciar na conversão e no rendimento da reação. No entanto, os autores não investigaram minuciosamente os compostos formados e afirmaram que os únicos produtos formados na reação são o carbonato de glicerol e o metanol. Zhu et al. (2022) ainda propuseram um mecanismo reacional que difere do proposto por Ochoa-Gómez et al. (2009).

Com relação às reações de transesterificação entre o glicerol e outros ésteres do ácido carbônico, vale ressaltar que poucos trabalhos relatam o uso do carbonato de dietila (ALVAREZ et al., 2010; PATEL et al., 2009), carbonato de etileno (CHO et al., 2010) ou carbonato de propileno (KONDAWAR e RODE, 2017) e que existem discordâncias sobre os compostos que podem ser formados. Dessa forma, o mais próximo de um consenso que existe na literatura é que as inúmeras variáveis dos processos podem influenciar diretamente na conversão, seletividade e rendimento das reações, independente de qual éster seja utilizado (SONNATI et al., 2013).

2.3 CATALISADORES

Sob perspectiva científica e tecnológica a escolha do catalisador é uma etapa importante para um processo reacional. O catalisador define o mecanismo reacional e pode reduzir ou aumentar as etapas reacionais do processo. As reações de transesterificação são promovidas por catalisadores com propriedades básicas, com a catálise homogênea sendo mais utilizada industrialmente (HELWANI et al., 2009). No entanto, em escala laboratorial, vários tipos de catalisadores têm sido testados para a produção do carbonato de glicerol por transesterificação, NaOH (OCHOA-GÓMEZ et al., 2009), CaO (OCHOA-GÓMEZ et al., 2009; ZHU et al., 2022), lipase (KIM et al., 2007), até mesmo catalisadores ácidos que são ineficientes em reações de transesterificação, H₂SO₄ (OCHOA-GÓMEZ et al., 2009), entre outros (SAHANI et al., 2021;

SONNATI et al., 2013). Nesse cenário, catalisadores híbridos (orgânicos-inorgânicos) podem representar um avanço para a produção do carbonato de glicerol, uma vez que esses materiais podem ser sintetizados a partir de diferentes procedimentos, para obtenção de um material com propriedades básicas, ácidas ou até bifuncionais (CHO et al., 2010; MARTINS et al., 2006; RATH et al., 2014; ZAPELINI e CARDOSO, 2021).

2.3.1 Peneiras moleculares

Peneiras moleculares são materiais sólidos com porosidade bem definida e capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias (MASCARENHAS et al., 2001). De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) as peneiras moleculares podem ser classificadas pelo seu diâmetro de poros (d_p) como: (i) peneiras ultramicroporosas ($d_p < 0,7$ nm); (ii) peneiras microporosas ($0,7 \text{ nm} \leq d_p \leq 2$ nm); (iii) peneiras mesoporosas ($2 \text{ nm} < d_p \leq 50$ nm) e (iv) peneiras macroporosas ($d_p > 50$ nm) (THOMMES et al., 2015).

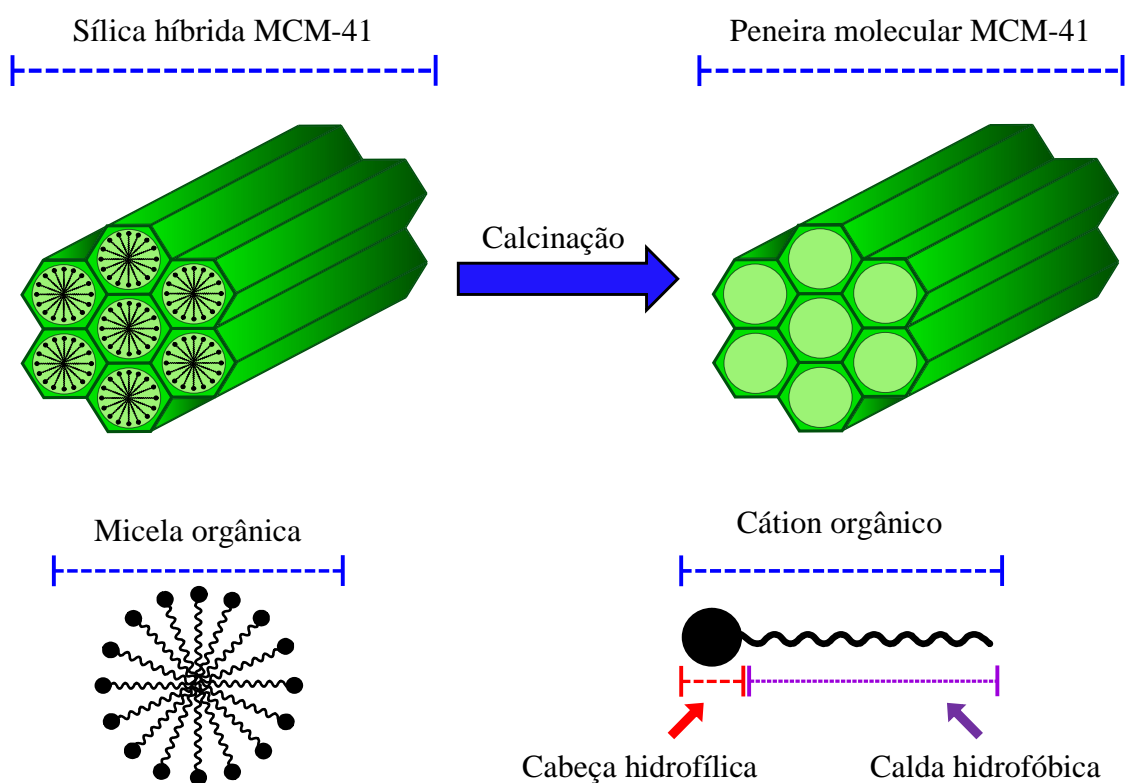
O primeiro material poroso conhecido foi uma zeólita chamada estilbita, descoberta em 1756 pelo Barão Axel. Além da estilbita, todos os primeiros materiais porosos descobertos eram minerais micro ou macroporosos de origens vulcânicas. Na tentativa de reproduzir o que ocorre na natureza, as sínteses das primeiras peneiras moleculares em laboratório eram realizadas sob condições severas de pressão, temperatura e tempo. No entanto, com o avanço das pesquisas e descobertas de materiais mais reativos as sínteses desses materiais evoluíram e hoje são conhecidas inúmeras peneiras moleculares, algumas inclusive frutos de síntese laboratoriais, não existindo na natureza. Interessantemente, as sínteses de sólidos mesoporosos são recentes e foram impulsionadas pela necessidade de um maior aproveitamento da fração mais pesada do petróleo (MASCARENHAS et al., 2001).

A produção das primeiras peneiras moleculares mesoporosas foi realizada em 1992 por cientistas da Mobil Oil Corporation. Essa família de silicatos mesoporosos ficou conhecida como M41S (Mobil 41: Synthesis) e é composta por três estruturas. A primeira delas possui um arranjo hexagonal de poros paralelos e ficou conhecida como MCM-41. A segunda é formada por tubos organizados em um arranjo cúbico e ficou conhecida como MCM-48. Já a terceira e última estrutura é um sólido lamelar não estável conhecido como MCM-50. Esses materiais representaram um avanço na síntese dos sólidos porosos e ganharam destaque em pesquisas científicas nas áreas de adsorção e catálise (MASCARENHAS et al., 2001; MEYNEN et al., 2009).

2.3.2 Peneira molecular MCM-41 e sílicas híbridas do tipo MCM-41

A peneira molecular MCM-41 é um silicato mesoporoso, caracterizado pelo arranjo hexagonal de seus mesoporos uniformes e unidirecionais, conforme apresentado na Figura 7. Quimicamente, a MCM-41 tal como sintetizada é um material híbrido (orgânico-inorgânico) composto por paredes de sílica amorfa com poros obstruídos por um material orgânico que pode variar dependendo do método de síntese empregado. De forma geral, esse material quando calcinado é composto apenas por sílica amorfa e praticamente neutra e possui poros com diâmetro que pode variar de 2 a 10 nm, alta estabilidade térmica e uma área superficial de até $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (GÉRARDIN et al., 2013; MASCARENHAS et al., 2001; MEYNEN et al., 2009). Por se tratar de um material de fácil obtenção e por apresentar tais características físicas e químicas, que podem ser facilmente alteradas dependendo do objetivo, a MCM-41 é um material que possui diversas aplicações laboratoriais (PAULA et al., 2022a).

Figura 7 – Esquema ilustrativo das estruturas do tipo MCM-41.



Fonte: Adaptado de MARTINS et al. (2006).

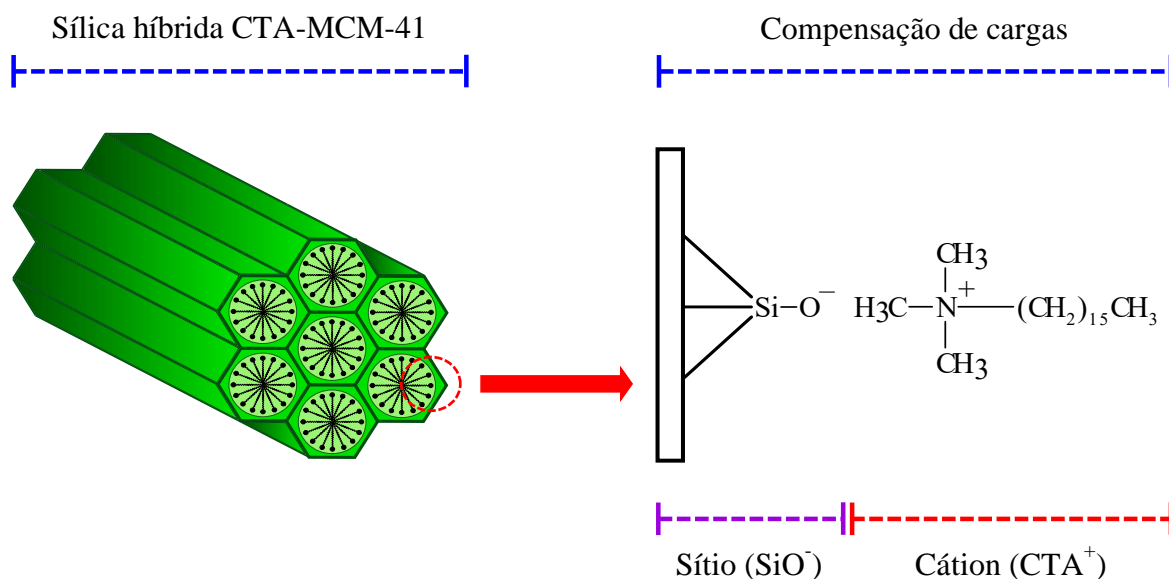
Na literatura existe uma ampla variedade de procedimentos que podem ser utilizados para a produção da MCM-41 (CAI et al., 1999; KHUSHALANI et al., 1996; SILVA et al., 2017). Dependendo do procedimento utilizado o material final pode apresentar

características físicas e/ou químicas distintas. Na verdade, esse é o objetivo dos inúmeros trabalhos existentes, melhorar a estabilidade térmica do material, alterar o diâmetro de poros e/ou área superficial, produzir sítios ativos, baratear o custo de produção, entre outros (PAULA et al., 2022a). A síntese típica da MCM-41 exige quatro reagentes principais: Uma fonte de sílica, um surfactante, uma fonte de hidroxila (OH^-) e um solvente (CARDOSO et al., 2018; MEYNEN et al., 2009). A fonte de sílica fornece as unidades básicas para construção da parede inorgânica do material. O surfactante é o agente que orienta a estrutura durante a síntese e ao seu entorno é que vai se formar o esqueleto inorgânico da peneira molecular. A fonte de hidroxila é responsável por hidrolisar a fonte de sílica e possibilitar a interação entre as unidades básicas inorgânicas (SiO_2) e o surfactante, possibilitando a formação da peneira molecular. O solvente normalmente utilizado é a água, e é no seio do solvente onde toda a síntese da MCM-41 ocorre. Por fim, de acordo com a literatura, existem inúmeros reagentes que podem ser utilizados como fonte de sílica, hidroxila e surfactante (CAI et al., 1999; KHUSHALANI et al., 1996; MEYNEN et al., 2009).

Desde sua descoberta a MCM-41 tem sido aplicada em diversos processos químicos e de todas as aplicações possíveis a mais comum é a produção de catalisadores, que pode ocorrer das mais diversas formas, dentre as quais destacam-se: (i) impregnação de um metal ou óxido, para produção de um catalisador do tipo metal suportado; (ii) incorporação de um heteroátomo na estrutura da sílica, para geração de acidez e (iii) ancoragem de bases orgânicas, para produção de basicidade (HABECHE et al., 2020; PANPRANOT et al., 2002; SELVARAJ et al., 2003). Ademais, vale ressaltar que os métodos de produção de catalisadores, usualmente, utilizam uma etapa de calcinação para retirar o direcionador de dentro dos poros da MCM-41.

No início dos anos 2000, Kubota et al. (2004), estudando a reação de condensação de Knoevenagel evidenciaram que a MCM-41 tal como sintetizada, com o surfactante ocluído nos poros da peneira molecular, possuía propriedades básicas fortes o suficiente para promover a reação. Mais tarde, Kubota et al. (2006) relataram que esse material também poderia catalisar a reação de Michael. Posteriormente, Martins et al. (2006) aprofundaram os estudos e constataram que a basicidade da MCM-41 tal como sintetizada é proveniente de sítios catalíticos que se formam durante a síntese do material. Esses sítios básicos são formados devido à compensação de cargas entre ânions silóxi (SiO^-) e cátions CTA⁺ ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+$), conforme apresentado na Figura 8. Dessa forma, o termo sílica híbrida CTA-MCM-41 refere-se à peneira molecular MCM-41 tal como sintetizada, utilizando o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Figura 8 – Esquema ilustrativo da compensação de cargas na estrutura da sílica híbrida CTA-MCM-41.



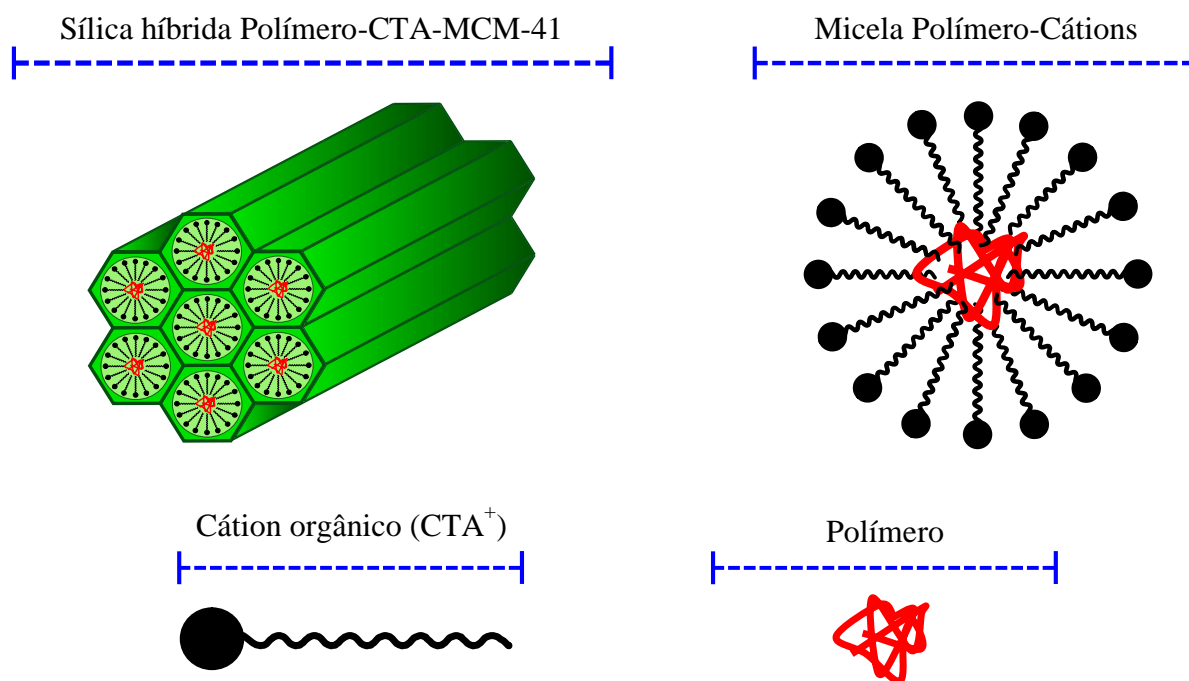
Fonte: Adaptado de MARTINS et al. (2006).

Posteriormente, Fabiano et al. (2010) não só avaliaram a CTA-MCM-41 como todas as sílicas híbridas da família M41S (sílicas híbridas CTA-MCM-41, CTA-MCM-48 e CTA-MCM-50) nas reações de transesterificação entre o etanol e óleos vegetais. Os autores obtiveram resultados bastante satisfatórios quanto a atividade catalítica desses materiais, provando que a força básica desses sítios é forte o suficiente para promover reações mais complexas que a reação de condensação de Knoevenagel. Entretanto, Martins et al. (2006) e Fabiano et al. (2010) perceberam que esses catalisadores apresentaram baixa estabilidade catalítica durante os sucessivos reusos e sugeriram que essa baixa estabilidade está relacionada à desativação dos sítios por lixiviação dos cátions CTA^+ do interior dos poros das sílicas híbridas. Dessa forma, ao longo do tempo os sítios siloxi (SiO^-) são desativados e no lugar deles são produzidas ligações covalentes (SiOH) praticamente neutras.

Na tentativa de melhorar a estabilidade catalítica da CTA-MCM-41, Araújo et al. (2013) e Cruz e Cardoso (2017) desenvolveram métodos para inserção de monômeros e polímeros no interior das micelas da sílica híbrida CTA-MCM-41, conforme apresentado na Figura 9. O objetivo dos trabalhos era evitar a lixiviação dos cátions, promovendo uma “maior interação” entre as caldas dos cátions dentro dos poros do material. Na verdade, a função dos monômeros e polímeros era servir como âncoras, prendendo os cátions o máximo possível dentro dos poros do material. Os autores utilizaram os novos materiais sintetizados como catalisadores para

reações de transesterificação de moléculas modelo e perceberam que alguns dos materiais produzidos apresentam menor desativação ao longo dos sucessivos reusos, quando comparados à CTA-MCM-41.

Figura 9 – Esquema ilustrativo da estrutura da sílica híbrida do tipo POLÍMERO-CTA-MCM-41.



Fonte: Adaptado de ARAÚJO et al. (2013).

Dando continuidade aos estudos, Silva et al. (2017) e Silva et al. (2019) avaliaram as propriedades catalíticas de diferentes sílicas híbridas do tipo MCM-41 nas reações de transesterificação de monoéster e óleo vegetal. Os autores realizaram a síntese da MCM-41 utilizando diferentes surfactantes, com o objetivo de avaliar se a força do sítio básico mudaria ao utilizar diferentes cátions de compensação de carga. Os resultados obtidos mostraram que a sílica híbrida sintetizada com o surfactante CTAB possui maior atividade catalítica e que o processo de lixiviação ocorre em todos os materiais sintetizados, porém, de formas distintas.

Finalmente, Eid et al. (2022) avaliaram as propriedades catalíticas de diferentes sílicas híbridas do tipo MCM-41 na reação de transesterificação de monoéster. Os autores realizaram a síntese da MCM-41, utilizando os surfactantes catiônicos CTAB e brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMB). Os resultados obtidos mostraram que a polimerização dos cátions CVIM⁺ aumenta a estabilidade do material e a síntese de sílicas híbridas contendo diferentes cátions orgânicos melhora a atividade e estabilidade catalítica das sílicas.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

“A scientist in his laboratory is not a mere technician: he is also a child confronting natural phenomena that impress him as though they were fairy tales.”

- Marie Curie

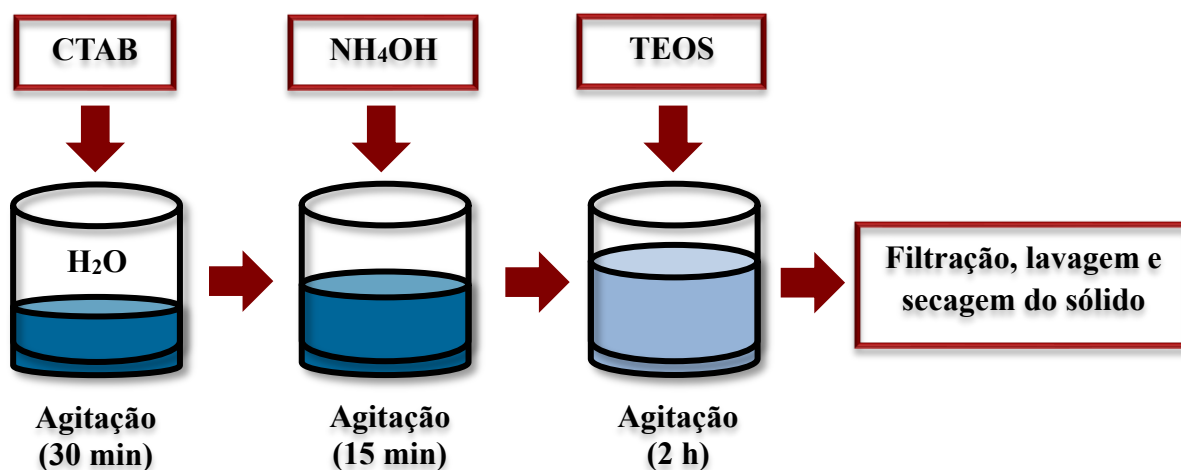
“Only a small part of scientific progress has resulted from planned search for specific objectives. A much more important part has been made possible by the freedom of the individual to follow his own curiosity.”

- Irving Langmuir

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na síntese e caracterizações dos catalisadores, bem como os materiais e métodos utilizados nas avaliações catalíticas, e procedimentos utilizados para quantificação e qualificação dos produtos reacionais. Informações adicionais sobre os procedimentos, lista de reagentes, planilhas de cálculos, cromatogramas, curvas de calibração, equações utilizadas e informações adicionais sobre os experimentos encontram-se nos apêndices.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41 foi realizada a partir da metodologia descrita por Araújo et al. (2013), utilizando uma mistura reacional com composição molar fixa de 1 SiO₂: 12,5 NH₃: 0,4 CTAB: 174 H₂O: 4 EtOH. A síntese foi realizada em um reator batelada encamisado, feito de vidro e possuindo tampa de teflon, com capacidade máxima de 270 mL, trabalhando sob pressão autógena e agitação magnética de aproximadamente 700 rpm. Na jaqueta do reator utilizou-se água como fluido de aquecimento sob a temperatura de 30 °C. Inicialmente, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi dissolvido em água, mantendo-se a agitação constante por 30 min, até a solução tornar-se límpida. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio e manteve-se a solução sob agitação por 15 min. Posteriormente, a fonte de sílica, ortossilicato de tetraetila (TEOS), foi gotejada e a mistura reacional foi mantida sob agitação por 2 h até a formação de um precipitado. Concluída esta etapa, a mistura reacional, com pH próximo a 11, foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi lavado com água destilada até atingir pH próximo a 9. Por fim, o sólido foi destinado a secagem sob 60 °C por 24 h em estufa. A Figura 10 apresenta o diagrama de blocos representativo do processo.

Figura 10 – Diagrama de blocos representativo da síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os óxidos de cálcio e magnésio (CaO e MgO) foram adquiridos comercialmente da empresa SIGMA-ALDRICH (MERCK), com pureza de 99,9% e 97,0%, respectivamente. Os respectivos catalisadores foram caracterizados e destinados aos testes catalíticos sem passar por tratamento prévio.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

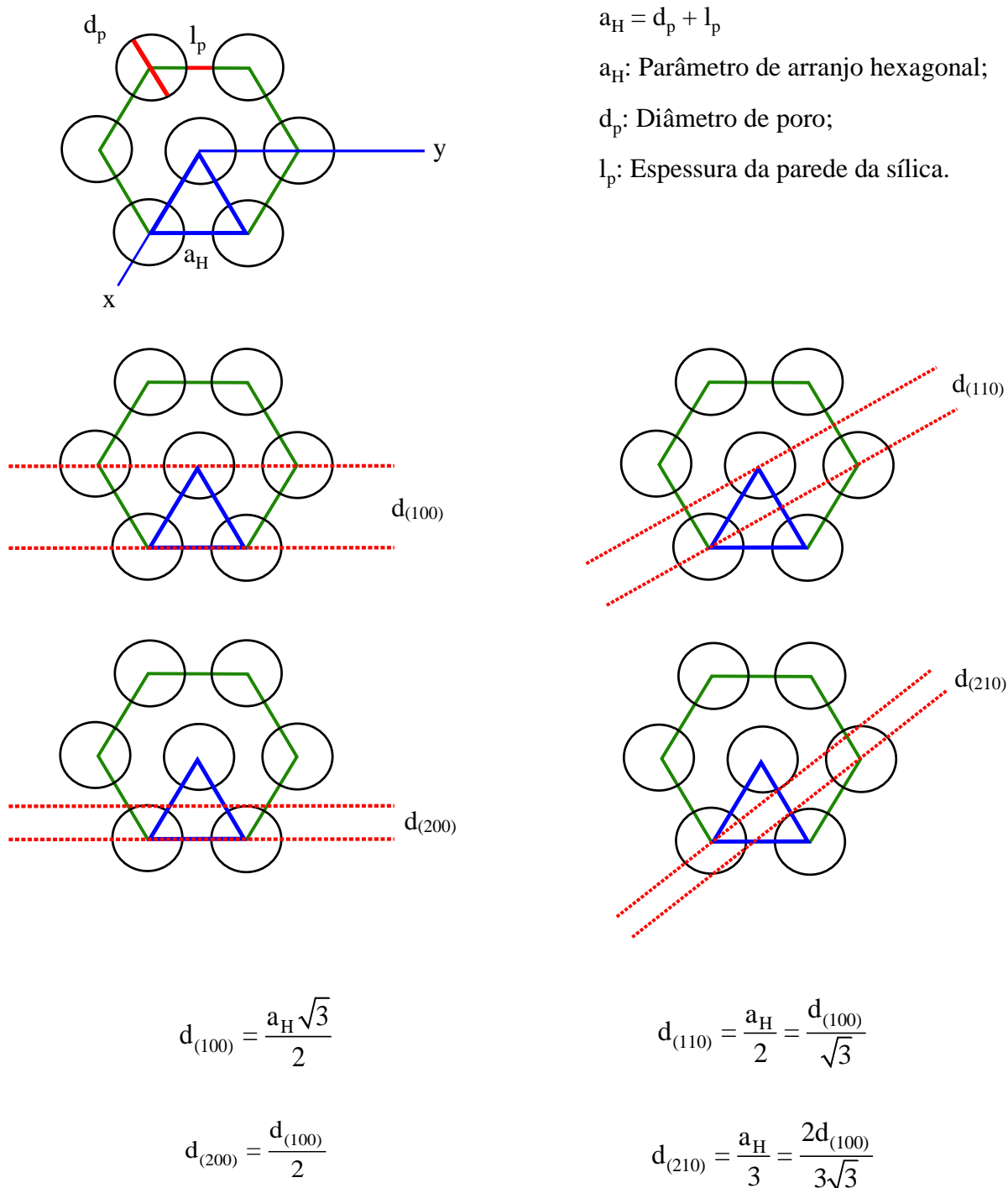
A técnica de difração de raios X foi realizada para verificar a formação da sílica híbrida CTA-MCM-41, assim como para avaliar possíveis mudanças ocorridas na estrutura da sílica após seu uso como catalisador. Para essas análises, utilizou-se o difratômetro Rigaku modelo Multiflex do departamento de Engenharia Química da UFSCar. Foi utilizado o método do pó compactado em porta-amostra, utilizando a radiação K α de Cu, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade do goniômetro de 2,0°.min⁻¹, com tamanho do passo de 0,01 e ângulo 2 θ percorrido de 1,0° a 10,0°.

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação de comprimento de onda λ característico e pelo material composto de átomos com distribuição própria de planos cristalográficos, com distância interplanar “d”. A difração produz um máximo de interferência de ordem “n” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg, conforme mostrado na equação 1, que pode ser rearranjada para o cálculo das distâncias interplanares, conforme mostrado na equação 2 (CULLITY, 1978). A partir dos cálculos realizados foi possível provar a formação da estrutura hexagonal da sílica híbrida sintetizada (Figura 11).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)_{hkl} \quad (\text{Equação 1})$$

$$d_{hkl} = \frac{0,15418}{2 \cdot \text{sen}(\theta)_{hkl}} \quad (\text{Equação 2})$$

Figura 11 – Representação do arranjo hexagonal dos poros das sílicas do tipo MCM-41.



Fonte: Adaptado de CARDOSO et al. (2018).

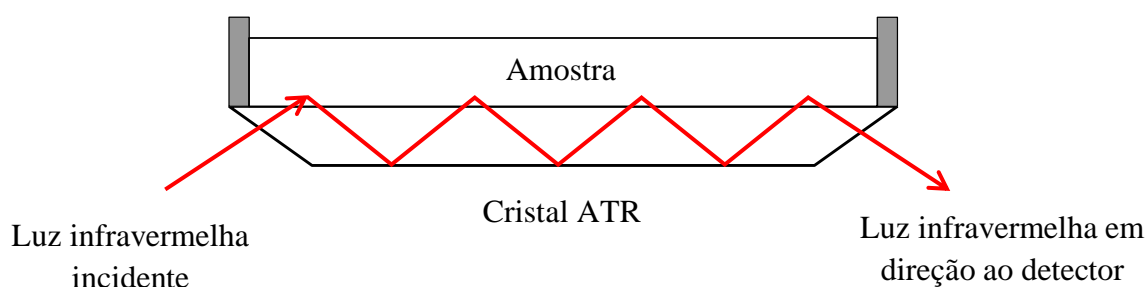
A técnica de difração de raios X também foi utilizada para avaliar as estruturas dos óxidos comerciais (CaO e MgO) e possíveis mudanças ocorridas nesses materiais após seus usos como catalisadores. Para essas análises, utilizou-se o difratômetro Rigaku modelo Miniflex 600 do Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). Foi utilizado o método do pó compactado em porta-amostra, utilizando a radiação $K\alpha$ de Cu, tensão de 40 kV, corrente de 15 mA, velocidade do goniômetro de $5,0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, com tamanho do passo de 0,01 e ângulo 2θ percorrido de $10,0^\circ$ a $80,0^\circ$.

3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nos três catalisadores (sílica híbrida CTA-MCM-41, CaO e MgO), assim como para avaliar possíveis mudanças ocorridas nos materiais após seus usos como catalisadores. As análises foram realizadas no Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar), utilizando o equipamento da Bruker, modelo Vertex 70 e o acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, ângulo de incidência do feixe de 45° , profundidade de penetração $1,66 \mu\text{m}$, detector DLaTGS e janela de KBr. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio, $700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, utilizando resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por análise.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) é uma ferramenta versátil para rápida obtenção de espectros infravermelhos de amostras, sólidas ou líquidas, sem a necessidade de tratamento prévio da amostra. A técnica FTIR-ATR requer que a amostra seja posicionada em cima de um cristal opticamente denso com alto índice de refração, normalmente feito de Si, Ge, ZnSe ou diamante (Figura 12). No caso de amostras sólidas, a amostra é pressionada de forma a proporcionar um máximo contato da mesma com o cristal. Já para amostras líquidas, uma gota de amostra é depositada sobre o cristal, sem necessidade de pressão. O feixe de infravermelho produzido é direcionado ao cristal, com angulação específica, de modo que a luz infravermelha sofra reflexão interna, penetrando na amostra com profundidade limitada, definida pelo material de confecção do cristal e ângulo de incidência do feixe. A intensidade da radiação é atenuada devido às múltiplas reflexões ao longo do comprimento da amostra (KAUR et al., 2021; SCHUTTLEFIELD e GRASSIAN, 2008).

Figura 12 – Esquema representativo das reflexões internas no acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR).



Fonte: Adaptado de SCHUTTLEFIELD e GRASSIAN (2008).

3.2.3 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi empregada para quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos da sílica híbrida CTA-MCM-41, assim como para avaliar possíveis mudanças na composição da sílica híbrida após seu uso como catalisador. A análise foi realizada em um equipamento da TA Instruments modelo SDT-Q600 instalado no Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). Foram pesados 10 mg de amostra em um cadinho de alumina que foi aquecido da temperatura ambiente até 850 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera oxidante, com vazão de ar sintético de 40 mL.min⁻¹. A perda de massa de material orgânico foi utilizada para calcular a quantidade de mols de cátions CTA⁺ presente no catalisador, conforme apresentado na Equação 3, estimando-se assim o número de sítios básicos por grama de catalisador.

$$n_{\text{sítios}} = n_{\text{CTA}^+} = \frac{\left(\frac{R_{\text{II}} + R_{\text{III}}}{100} \right)}{MM_{\text{CTA}^+}} \quad (\text{Equação 3})$$

Na equação 3, n_{CTA^+} é o número de mols do cátion CTA⁺ presente no catalisador (mol.g⁻¹); R_{II} e R_{III} são as porcentagens de perda de matéria orgânica do catalisador obtidas pela termogravimetria (%) e MM_{CTA^+} é a massa molar do cátion CTA⁺ (g.mol⁻¹).

A técnica também foi utilizada para avaliar a perda de massa dos óxidos comerciais (CaO e MgO), antes e após seus usos como catalisadores. As análises foram realizadas utilizando-se o mesmo equipamento e técnicas descritas anteriormente, com aquecimento da temperatura ambiente até 850 °C, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com vazão de ar sintético de 40 mL.min⁻¹.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

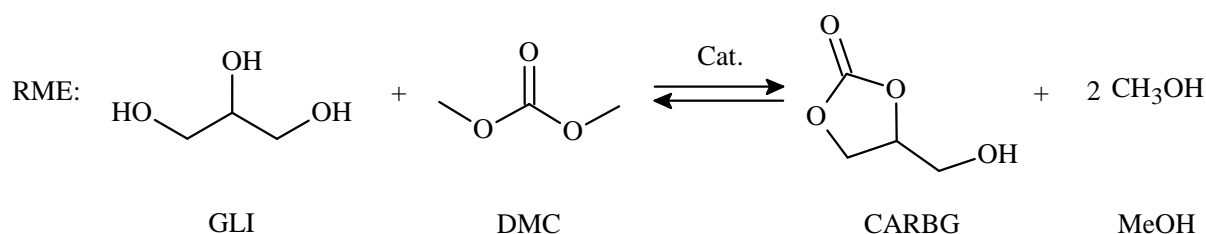
A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter imagens das partículas dos três catalisadores (sílica híbrida CTA-MCM-41, CaO e MgO). Para essas análises, utilizou-se o microscópio FEG modelo Philips XL30, operando com tensão de 10kV, e o microscópio FEI Company modelo Magellan 400 L, operando a 25 kV, ambos do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Os materiais foram dispersos em metanol, cerca de 10 mg de amostra em 2 mL de metanol, e levados ao ultrassom por 5 min, provocando a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, as amostras foram depositadas em porta-amostras e, uma vez secas, foram recobertas com ouro e analisadas. As micrografias foram coletadas com a distância entre o feixe e a amostra variando entre 2,6 e 2,7 mm e magnitude de 5.000x a 100.000x.

3.3 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS

3.3.1 Reação de transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila

A reação de transesterificação entre o glicerol (GLI) e o carbonato de dimetila (DMC) para a produção do carbonato de glicerol (CARBG) e metanol (MeOH), Figura 13, foi realizada na presença de dimetilformamida (DMF), solvente aprótico. Os procedimentos empregados consistem em adaptações efetuadas nos procedimentos descritos por Kumar et al. (2012) e Ochoa-Gómez et al. (2009).

Figura 13 – Reação simplificada entre o glicerol e o carbonato de dimetila.



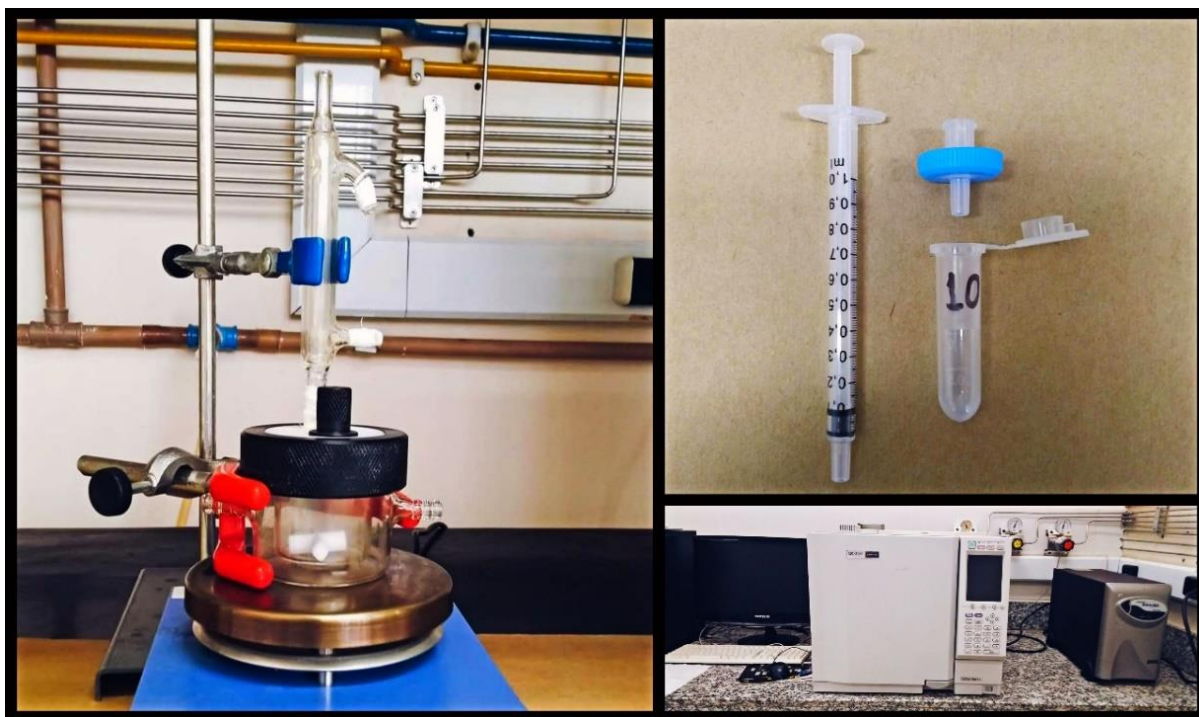
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.1.1 Sílica híbrida CTA-MCM-41 como catalisador

O desempenho catalítico da sílica híbrida foi avaliado, inicialmente, na reação RME. Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada encamisado com capacidade máxima de 35 mL, trabalhando sob pressão atmosférica e agitação magnética (aproximadamente

0,1 MPa e 1500 rpm). Na jaqueta do reator utilizou-se água como fluido de aquecimento, sob temperatura desejada, e na parte superior do reator acoplou-se um condensador, resfriado com água a aproximadamente 20 °C, para recuperação de vapores (Figura 14). A carga do reator foi preparada de forma a se obter uma mistura reacional (DMC + GLI), com razão molar DMC: GLI desejada, diluída em DMF na proporção de 50% (m/m). A carga, contendo reagentes e solvente, foi aquecida à temperatura desejada sob agitação constante. Atingida a temperatura de operação, a massa de catalisador, calculada utilizando-se como base de cálculos apenas a massa da mistura reacional (DMC + GLI), foi adicionada para iniciar a reação. As reações ocorreram por 120 min e durante esse período retirou-se do reator alíquotas de 0,5 mL de amostra em diferentes tempos. Cada alíquota, retirada utilizando seringa de 1 mL, foi imediatamente separada do catalisador, resfriada, e destinada a análises cromatográficas. A separação foi realizada acoplando à seringa um microfiltro (Millex-LG 0,20 µm/13 mm de diâmetro) contendo uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE). A fim de estimar o desvio dos resultados, todas as avaliações foram realizadas em triplicata.

Figura 14 – Sistema reacional utilizado para avaliação catalítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As reações foram realizadas variando a temperatura, porcentagem mássica de catalisador (sílica híbrida CTA-MCM-41) e razão molar dos reagentes (DMC: GLI), da seguinte forma:

- ❖ Influência da temperatura do sistema: 40 °C; 60 °C e 80 °C (Fixando: 1% de catalisador e razão molar 2 DMC: 1 GLI);
- ❖ Influência da porcentagem mássica de catalisador: 0%; 1%; 2% e 4% (Fixando: 80 °C e razão molar 2 DMC: 1 GLI);
- ❖ Influência da razão molar dos reagentes (x DMC: 1 GLI): 1 DMC: 1 GLI; 2 DMC: 1 GLI e 3 DMC: 1 GLI (Fixando: 1% de catalisador e 80 °C).

Em um típico experimento, 4,06 g de glicerol e 7,94 g de carbonato de dimetila foram dissolvidos em 12,00 g de dimetilformamida. Posteriormente, a fase líquida homogênea foi alimentada ao reator, que já se encontrava à temperatura desejada (80 °C), onde permaneceu sob agitação constante, por 2 min, para equilíbrio de temperatura. Em seguida, a massa de catalisador desejada (0,12 g) foi alimentada ao reator, dando início à reação. A reação ocorreu por 120 min e durante esse período, alíquotas de 0,5 mL foram retiradas do reator, separadas do catalisador, armazenadas em tubos eppendorf de 1,5 mL, submetidas a resfriamento em gelo triturado e destinadas a análises cromatográficas.

3.3.1.2 Impacto do solvente orgânico no meio reacional

Os testes catalíticos foram realizados empregando adaptações nos procedimentos descritos anteriormente e o sistema reacional utilizado foi o mesmo (Figura 14). As reações foram realizadas variando os parâmetros reacionais da seguinte forma:

- ❖ Influência do solvente: 0% de DMF e 50% de DMF (Fixando: 1500 rpm; 80 °C, 1% de CTA-MCM-41, razão molar 2 DMC: 1 GLI e 60 min).
- ❖ Influência da agitação com solvente: 500 rpm; 1000 rpm e 1500 rpm (Fixando: 1% de CTA-MCM-41, razão molar 2 DMC: 1 GLI, 80 °C, 50% de DMF e 30 min);

Após o término das reações sem solvente, o reator foi resfriado e a massa de DMF, necessária para se obter 50% de diluição, foi adicionada. Por fim, o sistema foi agitado para diluição da amostra e as alíquotas foram coletadas, separadas do catalisador e analisadas.

3.3.1.3 Sílica híbrida CTA-MCM-41, CaO e MgO como catalisadores

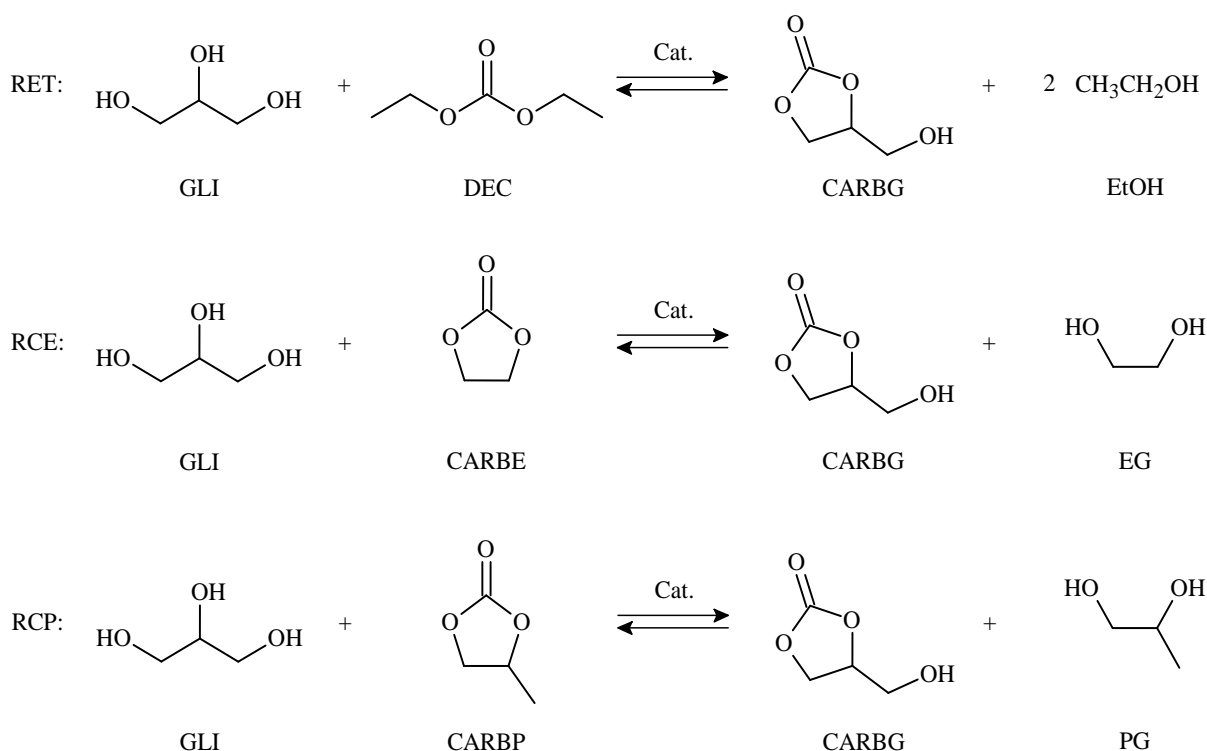
Os testes catalíticos com os diferentes catalisadores foram realizados empregando os procedimentos descritos anteriormente e utilizando o mesmo sistema reacional (Figura 14). Os parâmetros reacionais foram fixados em 80 °C; 1% de catalisador e razão molar 2 DMC: 1 GLI. As reações ocorreram por 60 min e após esse período, para cada reação, retirou-se do reator

uma alíquota de 0,5 mL de amostra, que foi imediatamente separada do catalisador, resfriada e destinada a análises cromatográficas. Além disso, os dois catalisadores que apresentaram melhores atividades foram testados em 4 ciclos de reuso, fixando os parâmetros reacionais em 80 °C; 4% de catalisador; razão molar 2 DMC: 1 GLI e 60 min de reação. Após cada ciclo reacional os catalisadores foram separados por filtração a vácuo, lavados três vezes com 5 mL de metanol, secos em estufa a 80 °C e destinados ao próximo ciclo. O sistema reacional utilizado foi parecido com o descrito anteriormente, porém, utilizando reator batelada de 150 mL.

3.3.2 Reações de transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico

As reações de transesterificação entre o glicerol (GLI) e diferentes ésteres do ácido carbônico (EAC) foram realizadas, na presença de dimetilformamida (DMF), substituindo o carbonato de dimetila (DMC) pelo carbonato de dietila (DEC), carbonato de etileno (CARBE) e carbonato de propileno (CARBP). Essas reações são ligeiramente semelhantes à reação (RME), sendo produzidos carbonato de glicerol (CARBG) e etanol (EtOH) ou etilenoglicol (EG) ou propilenoglicol (PG), conforme apresentado na Figura 15. As reações ocorreram na presença da sílica híbrida CTA-MCM-41.

Figura 15 – Reações simplificadas entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os testes catalíticos foram realizados empregando os mesmos procedimentos da reação RME e consistem em adaptações efetuadas nos procedimentos descritos por Kumar et al. (2012) e Ochoa-Gómez et al. (2009). As misturas, contendo reagentes e solvente, foram aquecidas à temperatura desejada, sob agitação constante. Atingida a temperatura de operação, a massa de catalisador foi adicionada para iniciar a reação. As reações ocorreram por até 120 min e durante esse período, alíquotas de 0,5 mL de amostra foram coletadas, separadas do catalisador, resfriadas e destinadas a análises cromatográficas.

Inicialmente, as reações foram realizadas fixando todos os parâmetros reacionais, sendo o éster do ácido carbônico (EAC) a única variável do processo. Posteriormente, o carbonato de etileno (CARBE) foi escolhido como éster a ser estudado e as variáveis do processo foram alterados da seguinte forma:

- ❖ Influência do éster do ácido carbônico (EAC);
 - ✓ Reação RET: 1% de catalisador (Fixando: 80 °C e razão molar 2 DEC: 1 GLI);
 - ✓ Reação RCE: 0% e 1% de catalisador (Fixando: 80 °C e razão molar 2 CARBE: 1 GLI);
 - ✓ Reação RCP: 1% de catalisador (Fixando: 80 °C e razão molar 2 CARBP: 1 GLI).
- ❖ Influência da temperatura do sistema na reação RCE;
 - ✓ 30 °C; 50 °C e 70 °C (Fixando: 1% de catalisador e razão molar 1 CARBE: 1 GLI);

3.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

As amostras reacionais foram analisadas quantitativamente em um cromatógrafo a gás modelo GC 2010 (Shimadzu, Tokyo, Japão), equipado com detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar RESTEK, modelo RTX-WAX (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). Aproximadamente 1,0 µL de cada alíquota foi injetada no modo de injeção split, com razão de split 50: 1. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 260 °C e 280 °C, respectivamente. Foi utilizado hélio de alta pureza como gás de arraste a uma vazão de 2,62 mL.min⁻¹. A temperatura do forno, onde fica a coluna cromatográfica, foi programada para melhor separação dos componentes: inicialmente, a coluna foi mantida a 50 °C por 1 min, em seguida, foi aquecida até atingir a temperatura de 60 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo a 60 °C por 2 min. Finalmente, a coluna foi aquecida até 240 °C, com rampa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹, permanecendo a 240 °C até o fim da análise. Os cálculos de conversões, seletividades e rendimentos das reações foram realizados a partir do

método de calibração externa, utilizando-se curvas de calibração para o glicerol, o carbonato de glicerol e o glicidol. As demais espécies químicas produzidas (monocarbonatos de glicerol, tricarbonatos de glicerol, carbonatos de glicidol) não foram quantificadas pois seus padrões analíticos não são comercializados. As curvas de calibração, assim como as equações utilizadas e informações adicionais estão disponíveis nos apêndices.

A fim de identificar os produtos da reação, as amostras reacionais também foram analisadas qualitativamente por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas em um equipamento modelo GC-MS QP 2010 Plus (Shimadzu, Tokyo, Japão), equipado com uma coluna capilar SUPELCOWAX® 10 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O método térmico usado nessas análises foi semelhante ao das análises quantitativas (GC-FID), sendo configurado para proporcionar a melhor separação das espécies químicas. Aproximadamente 1,0 µL de cada alíquota foi injetada no modo de injeção split, com razão de split 100: 1. A temperatura do injetor foi mantida em 200 °C e as temperaturas da fonte de íons e a temperatura da interface com o espectrômetro foram mantidas em 280 °C e 200 °C, respectivamente. Foi utilizado hélio de alta pureza como gás de arraste a uma vazão de 1,1 mL.min⁻¹. A temperatura do forno, onde fica a coluna cromatográfica, foi programada para melhor separação dos componentes: inicialmente, a coluna foi mantida a 50 °C por 1 min, em seguida, foi aquecida até atingir a temperatura de 60 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo a 60 °C por 2 min. Finalmente, a coluna foi aquecida até 240 °C, utilizando rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo a 240 °C até o fim da análise. Informações adicionais estão disponíveis nos apêndices.

3.5 CÁLCULO DA FREQUÊNCIA DE REAÇÃO

A frequência da reação, *turnover frequency* (TOF), parâmetro que relaciona a atividade catalítica por quantidade de sítios do catalisador, foi calculado no início da reação (t = 0 min) conforme descrito por Silva et al. (2019), utilizando a equação 4. O cálculo proposto, $\overline{\text{TOF}}_0$, foi realizado considerando que todos os sítios básicos presentes na sílica híbrida CTA-MCM-41 são acessíveis aos reagentes.

$$\overline{\text{TOF}}_0 \left(\frac{\text{mol}_{\text{GLI}}}{\text{mol}_{\text{sítios}} \cdot \text{min}} \right) = \frac{\left(\frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0}}{100} \right) \cdot n_{\text{GLI}0}}{m_{\text{cat}} \cdot n_{\text{sítios}}} \quad (\text{Equação 4})$$

Na equação 4, $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$ é a taxa de reação em $t = 0$ min (min^{-1}); n_{GLIO} é o número de mols de glicerol adicionados ao reator (mol); m_{cat} é a massa de catalisador adicionada ao reator (g) e $n_{\text{sítios}}$ é o número de mols de sítios presentes no catalisador (mol.g^{-1}).

Os cálculos das taxas de reação em $t = 0$ min foram feitos a partir do ajuste de curvas hiperbólicas ($R^2 \geq 0,990$) aos pontos reacionais iniciais das curvas cinéticas, até o ponto de 10 min de reação (Equação 5). O número de mols de sítios presentes no catalisador foi estimado considerando que cada sítio básico silóxi (SiO^-) é compensado por um cátion CTA^+ (Equação 3). Dessa forma, considerou-se que o número de mols de sítios catalíticos é igual ao número de mols de cátions CTA^+ presentes na sílica híbrida CTA-MCM-41. A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para o cálculo do $\overline{\text{TOF}}_0$.

$$y = \frac{ax}{b+x} \quad (\text{Equação 5})$$

Tabela 1 – Parâmetros reacionais utilizados para o cálculo dos TOFs.

Reação	Parâmetros			
	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$	n_{GLIO} (mmol)	m_{cat} (g)	$n_{\text{sítios}}$ (mmol.g^{-1})
RME (40 °C)	22,807			
RME (60 °C)	26,808	44,077	0,12	1,822
RME (80 °C)	30,589			
RET (80 °C)	18,883			
RCE (80 °C)	92,878	44,077	0,12	1,822
RCP (80 °C)	77,534			
RCE (30 °C)	71,513			
RCE (50 °C)	73,796	44,077	0,12	1,822
RCE (70 °C)	75,714			

Fonte: Elaborado pelo autor.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

“Nothing is lost, nothing is created, everything is transformed.”

- Antoine Lavoisier

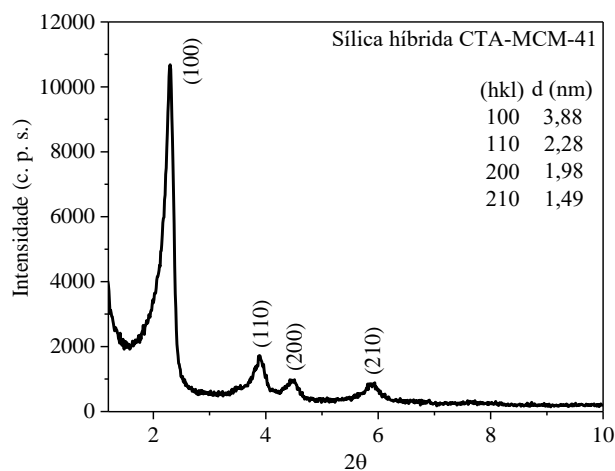
“Somewhere something incredible is waiting to be known.”

- Carl Sagan

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A Figura 16 apresenta o difratograma da sílica híbrida sintetizada a partir da metodologia descrita por Araújo et al. (2013). Pode-se observar que o material apresentou um perfil de difração com quatro picos principais e relação interplanar entre os planos d_{100}/d_{110} ; d_{100}/d_{200} e d_{100}/d_{210} iguais a 1,70; 1,96 e 2,60, respectivamente. Conforme reportado na literatura, os difratogramas de estruturas do tipo MCM-41 devem apresentar de quatro a sete picos, com planos de difração (100); (110); (200); (210); (300); (220) e (310), e relação fixa entre as distâncias interplanares (BECK et al., 1992; CAI et al., 1999; CARDOSO et al., 2018; KHUSHALANI et al., 1996). Dessa forma, esses resultados fornecem evidências para inferir que o material sintetizado possui estrutura do tipo MCM-41.

Figura 16 – Difratograma de raios X da sílica híbrida CTA-MCM-41.



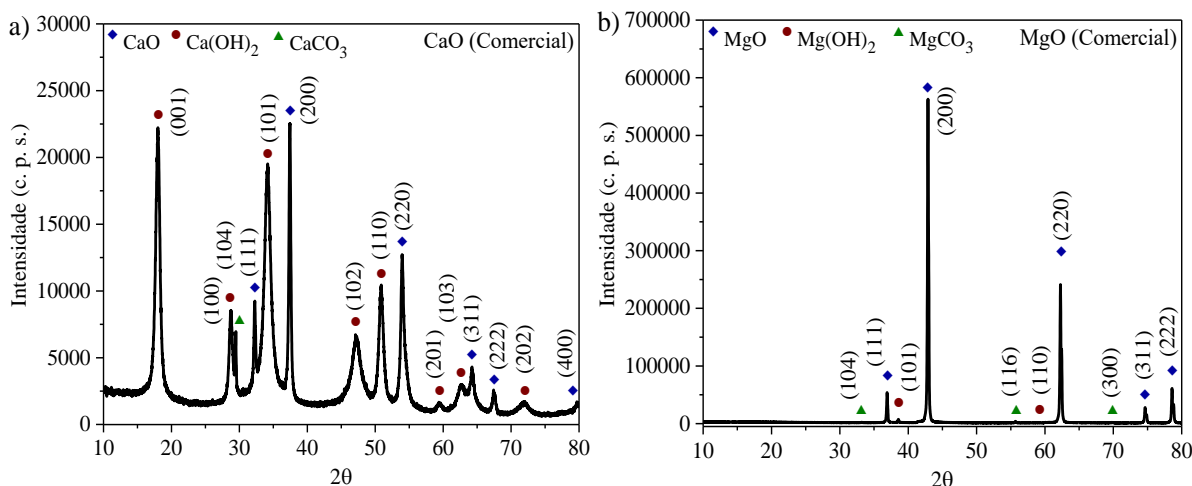
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 17 apresenta os difratogramas dos óxidos comerciais. Pode-se observar, a partir da Figura 17a, que a amostra de CaO comercial apresentou quinze picos principais, que indicam que a amostra era composta por três fases distintas, óxido de cálcio (CaO), hidróxido

de cálcio (Ca(OH)_2) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Conforme reportado na literatura, os picos com planos de difração (111), (200), (220), (311), (222) e (400), correspondem à difração do CaO. Os picos com planos de difração (001), (100), (101), (102), (110), (201), (103) e (202), correspondem à difração de uma fase hexagonal típica do Ca(OH)_2 . Finalmente, o pico com plano de difração (104), corresponde à difração do CaCO_3 (LIANG et al., 2022; TIAN et al., 2022; ZHANG, 2014).

A partir da Figura 17b, pode-se observar que a amostra de óxido de magnésio apresentou dez picos principais. De forma similar, esses picos indicam que a amostra de MgO comercial era composta por óxido de magnésio (MgO), hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) e carbonato de magnésio (MgCO_3). Conforme reportado na literatura, os picos com planos de difração (111), (200), (220), (311) e (222), correspondem à difração do MgO. Os picos com planos de difração (101) e (110), correspondem à difração do Mg(OH)_2 . Por fim, os picos com planos de difração (104), (116) e (300), corresponde à difração do MgCO_3 (MILLER et al., 2021; NI et al., 2011; XIONG et al., 2022). Esses resultados fornecem evidências para inferir que os óxidos comerciais possuem impurezas, o que pode afetar os desempenhos catalíticos dos materiais. Porém, vale ressaltar que essa a porcentagem de impurezas deve ser baixa, já que o fabricante dos catalisadores garante pureza de 99,9% e 97% para o CaO e MgO, respectivamente.

Figura 17 – Difrátogramas de raios X dos óxidos comerciais (CaO e MgO).

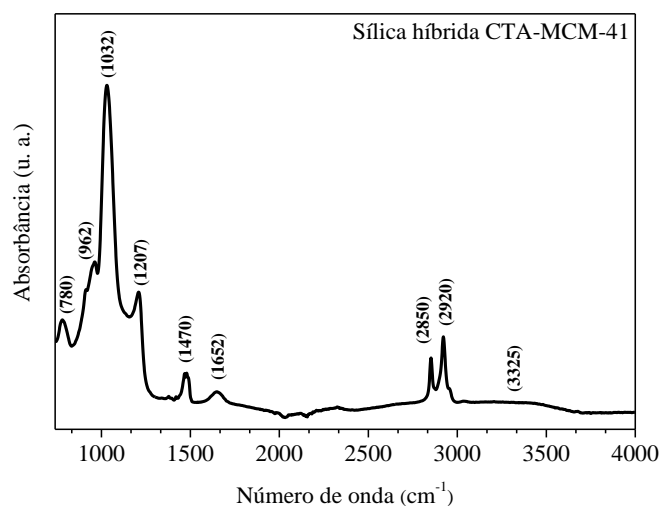


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 18 apresenta o espectro na região de infravermelho da sílica híbrida CTA-MCM-41. Pode-se observar que a amostra apresentou bandas características de vibrações de alongamento simétrico e assimétrico dos grupos (Si-O-Si) em 780 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} e 1207 cm^{-1} . O material também apresentou uma banda característica do grupo silanol (Si-OH),

em 962 cm^{-1} , correspondente à vibração angular da ligação, e bandas características de vibração e alongamento da ligação (OH), em 1652 cm^{-1} e 3325 cm^{-1} , devido à presença de grupos (Si-OH) e possível água adsorvida na amostra. Além disso, apresentou bandas características do cátion (CTA^+) em 1470 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} . A banda vibracional em 1470 cm^{-1} é características de alongamento das ligações $\text{CH}_3\text{-N}^+$ presente na cabeça polar do cátion CTA^+ . Já as bandas em 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} são típicas de alongamentos das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 presentes na calda apolar do cátion CTA^+ . Vários trabalhos na literatura já mostraram que o espectro de FTIR da sílica CTA-MCM-41 apresenta essas bandas (HOLMES et al., 1998; HUO et al., 2014; KHORSHIDI e SHARIATI, 2014; ZHOLOBENKO et al., 1997). Dessa forma, esses resultados fornecem evidências para inferir que o material sintetizado é híbrido (orgânico-inorgânico), onde a parte inorgânica é composta por sílica e a parte orgânica do material é composta por cátions CTA^+ .

Figura 18 – Espectro na região do infravermelho da sílica híbrida CTA-MCM-41.

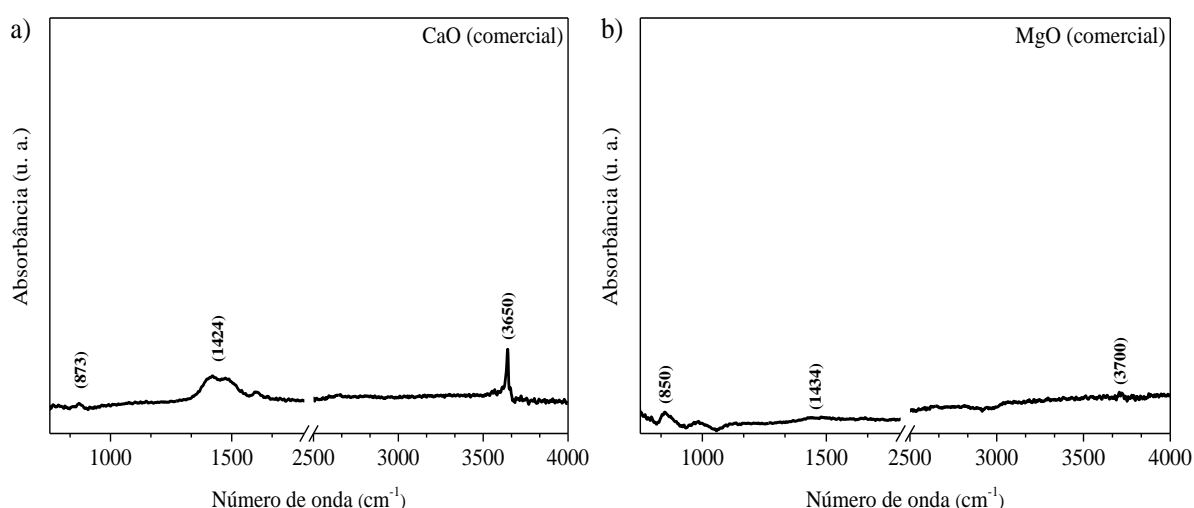


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 19 apresenta os espectros na região de infravermelho dos óxidos comerciais. A partir da Figura 19a, pode-se observar que a amostra de óxido de cálcio apresentou três bandas principais. De acordo com a literatura, as bandas em torno de 873 cm^{-1} e 1424 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional de estiramento do grupo carbonato (CO_3^{2-}) fora do plano e estiramento assimétrico do grupo carbonato (CO_3^{2-}), respectivamente. Já a banda em torno de 3650 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo hidroxila (OH) das espécies hidróxido (BORO et al., 2011; LIANG et al., 2022; MANEERUNG et al., 2016). Analogamente, a amostra de óxido de magnésio apresentou três bandas principais, Figura 19b. As bandas em torno de 850 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo carbonato

(CO_3^{2-}) fora do plano, estiramento assimétrico do grupo carbonato (CO_3^{2-}) e estiramento do grupo hidroxila (OH) das espécies hidróxido, respectivamente (BALAKRISHNAN et al., 2020; NGA et al., 2020; XIONG et al., 2022). Esses resultados corroboram os resultados de difração de raios X, Figura 17, comprovando que os catalisadores comerciais possuem em sua composição uma porcentagem de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgCO_3 . Além disso, é importante ressaltar que os óxidos de cálcio e magnésio puros não absorvem energia na faixa do infravermelho médio, devido à natureza de suas ligações químicas (ligações iônicas), pelo menos não em quantidade suficiente para gerar bandas características dessas ligações.

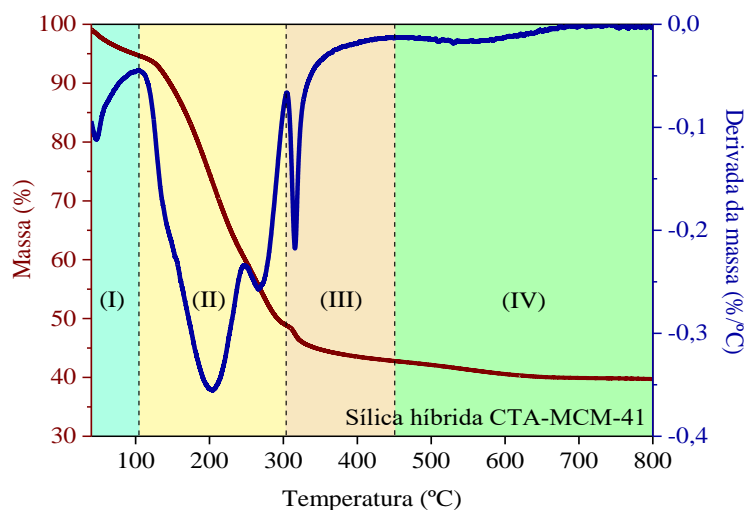
Figura 19 – Espectros na região do infravermelho dos óxidos comerciais (CaO e MgO).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 20 apresenta a análise termogravimétrica da sílica híbrida CTA-MCM-41, em atmosfera oxidante. Pode-se observar que o material apresentou quatro regiões distintas de perda de massa. De acordo com Zhao et al. (1997), essas regiões se devem aos seguintes eventos: (I) dessorção da água adsorvida na superfície do catalisador; (II) eliminação de Hoffmann do cátion orgânico (CTA^+); (III) combustão de matéria orgânica residual e (IV) desidroxilação de grupos silanóis. A análise percentual das perdas de massa em cada região pode ser observada na Tabela 2. O número de mols de cátions presentes na sílica híbrida foi calculado considerando os percentuais de matéria orgânica obtidos nas regiões (II) e (III), (Equação 3). Como cada cátion (CTA^+) compensa um ânion silóxi (SiO^-), considerou-se que o número total de mols de sítios catalíticos presentes na sílica é igual ao número de mols de cátions CTA^+ , Equação 6.

$$n_{\text{sítios}} = n_{\text{SiO}^-} = n_{\text{CTA}^+} = 1,822 \text{ mmol.g}^{-1} \quad (\text{Equação 6})$$

Figura 20 – Termograma da sílica híbrida CTA-MCM-41, em atmosfera oxidante.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 2 apresenta os valores nominais de perda de massa da sílica híbrida CTA-MCM-41, em atmosfera oxidante. O valor nominal de cátions CTA^+ foi calculado pela soma das perdas de massa nas regiões II e III. Já o número de mols de sítios foi calculado, utilizando a Equação 3, e posteriormente utilizado para calcular a frequência das reações, *turnover frequency* (TOF), utilizando a Equação 4.

Tabela 2 – Perda de massa da sílica híbrida CTA-MCM-41, em atmosfera oxidante.

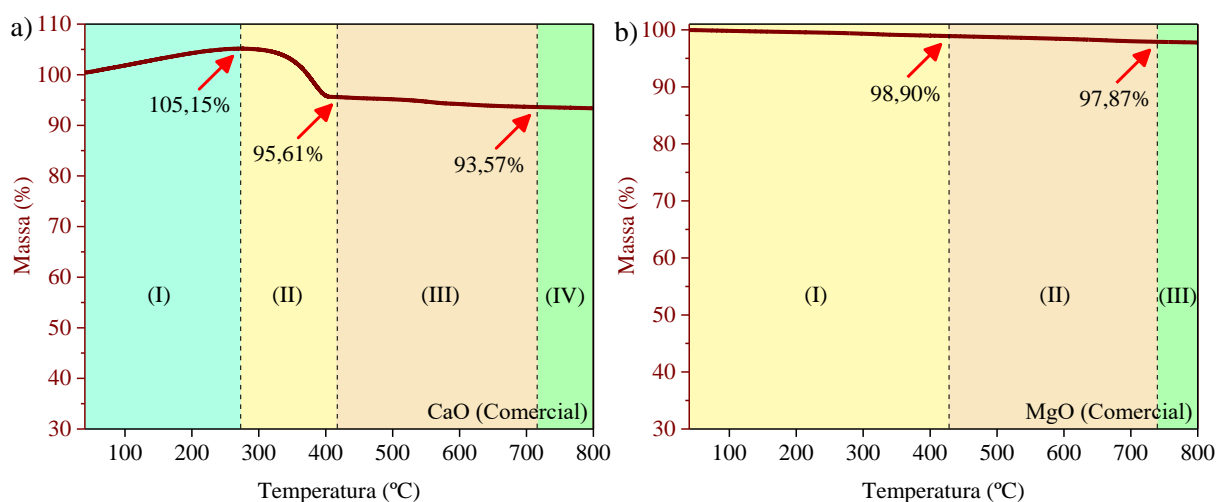
Amostra	Regiões de perda de massa				CTA^+ (%)	$n_{\text{sítios}}$ (mmol.g^{-1})
	I (%)	II (%)	III (%)	IV (%)		
CTA-MCM-41	5,36	45,84	6,00	3,07	51,84	1,822

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 21 apresenta as análises termogravimétricas dos óxidos comerciais, em atmosfera oxidante. A partir da Figura 21a, pode-se observar que a amostra de óxido de cálcio apresentou quatro regiões distintas de ganho ou perda de massa. Na primeira região (I), a amostra aumenta sua massa em 5,15%. Esse incremento de massa deve estar relacionado com a conversão de CaO em Ca(OH)_2 e CaCO_3 , uma vez que o ar sintético utilizado durante a análise possuía em sua composição uma pequena quantidade de H_2O e CO_2 ($< 1\%$). Na segunda e na terceira região, II e III, a amostra perdeu 9,54% e 2,04% de massa, respectivamente. De acordo com a literatura, o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 se decompõe, em CaO e H_2O , entre 50 °C e 450 °C. Já o carbonato de cálcio (CaCO_3) se decompõe, em CaO e CO_2 , entre 450 °C e 750 °C (MADRID e LANZÓN, 2017; MIRGHIASI et al., 2014; NAWAR et al., 2021). Portanto, as

perdas de massas nas regiões II e III devem estar relacionadas a essas decomposições, permanecendo 93,57% de óxido de cálcio puro ao fim da análise (região IV). Esses resultados comprovam que o catalisador comercial (CaO) possuía elevada pureza, com estimativa de pelo menos 93,57%, e sugerem que o óxido de cálcio puro reage muito facilmente com uma fonte de hidroxilas (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂), o que pode afetar o desempenho catalítico do material. Todavia, é preciso ressaltar que a pureza do catalisador comercial deve ser, de fato, a garantida pelo fabricante (99,9%), sendo sua pureza real mascarada por sua conversão em Ca(OH)₂ e CaCO₃, ao longo da análise.

Figura 21 – Termogramas dos óxidos comerciais (CaO e MgO), em atmosfera oxidante.



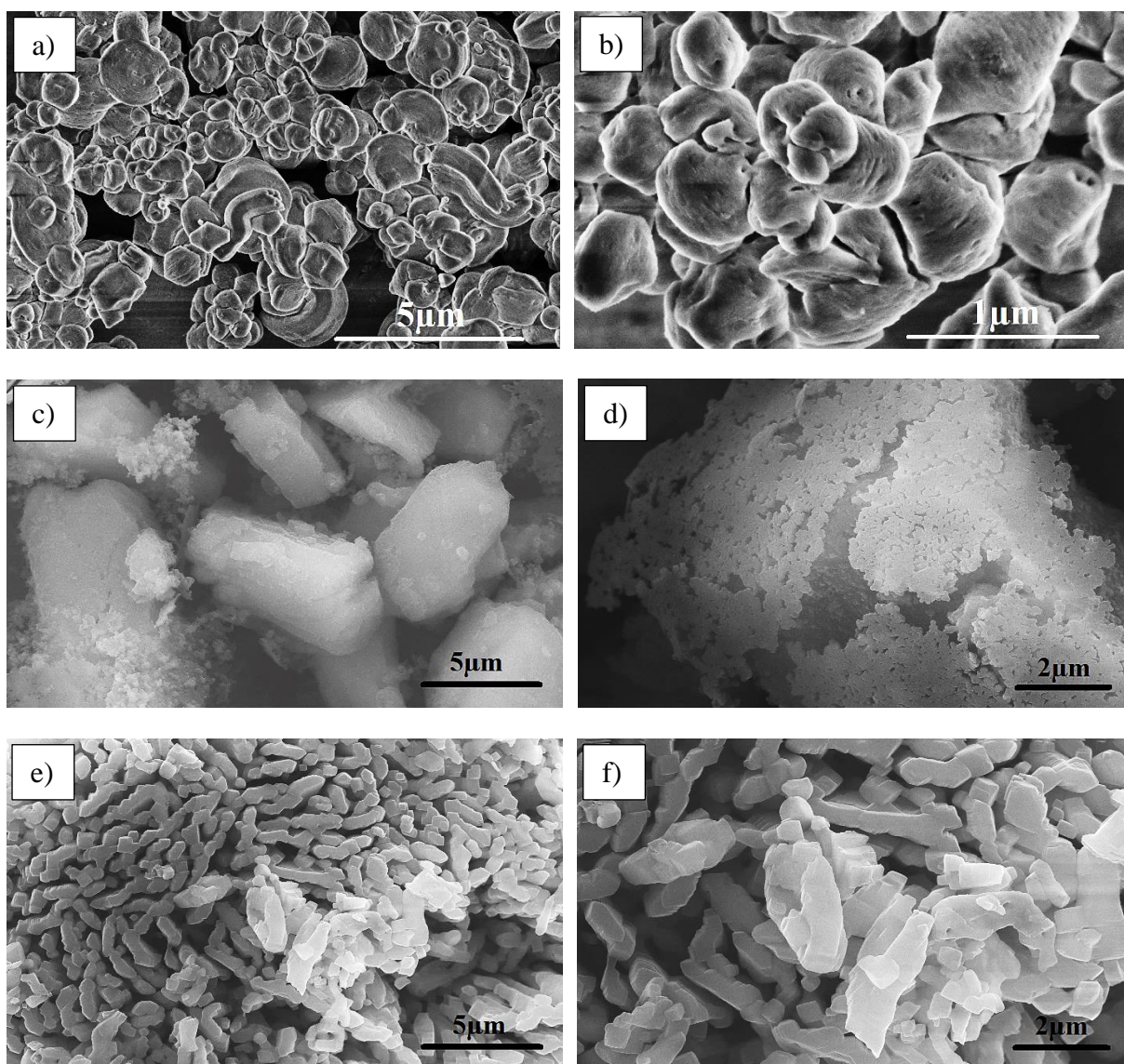
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 21b, pode-se observar que a amostra de óxido de magnésio apresentou três regiões distintas de perda de massa. De acordo com a literatura, essas regiões se devem aos seguintes eventos: (I) decomposição Mg(OH)₂, em MgO e H₂O; (II) decomposição MgCO₃, em MgO e CO₂ e (III) MgO puro e estável (KUMARI et al., 2009; MILLER et al., 2021; YUAN e SHEN, 2019). Esses resultados comprovam que o catalisador comercial possui a pureza garantida pelo fabricante (97%) e sugerem que o óxido de magnésio não reage tão facilmente com uma fonte de hidroxilas (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂).

A Figura 22 apresenta as micrografias (MEV) dos catalisadores. As micrografias da sílica híbrida CTA-MCM-41, Figuras 22a e 22b, mostram que a amostra consistia em uma aglomeração de partículas com tamanho variável e formato indefinido. Conforme relatado na literatura, as sílicas do tipo MCM-41 podem apresentar várias morfologias, que depende da relação entre os diferentes parâmetros de síntese da sílica (ARAÚJO et al., 2013; PAULA et al., 2022; SILVA et al., 2019). A partir das Figuras 22c e 22d, observa-se que a amostra de

óxido de cálcio comercial consistia em um aglomerado de partículas nanométricas que formam partículas micrométricas esponjosas, com tamanhos e formatos variados. Finalmente, a partir das Figuras 22e e 22f, pode-se observar que a amostra de óxido de magnésio comercial consistia em um aglomerado de partículas com tamanhos e formatos variados. Conforme relatado na literatura, os óxidos de cálcio e magnésio podem apresentar diferentes morfologias que dependem da matéria-prima da qual os óxidos foram obtidos e seu grau de pureza (MILLER et al., 2021; NAWAR et al., 2021; NGA et al., 2020; TIAN et al., 2022; WANG et al., 2017)

Figura 22 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores com ampliações: a) e b) sílica híbrida CTA-MCM-41 (20.000x e 100.000x); c) e d) CaO comercial (5.000x e 10.000x); e) e f) MgO comercial (5.000x e 10.000x).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Finalmente, ressalta-se que os poros da sílica híbrida CTA-MCM-41 são obstruídos por matéria orgânica, cátions orgânicos (CTA⁺), e que os sítios catalíticos básicos, ânions (SiO⁻), fazem parte do exoesqueleto inorgânico da sílica híbrida. Conforme relatado na literatura, a área superficial da sílica é muito baixa (1,0 – 4,0 m².g⁻¹) (KUBOTA et al., 2004; MARTINS et al., 2006; SILVA et al., 2017). Portanto, qualquer reação realizada na presença deste catalisador deve ocorrer em sua superfície externa. Assim, não há difusão interna dos reagentes e produtos, e os sítios catalíticos localizados dentro dos mesoporos não são acessíveis aos reagentes.

Em contrapartida, os óxidos de cálcio e magnésio normalmente não possuem poros, a menos que sejam sintetizados a partir de procedimentos muito específicos, e apresentam área superficial baixa (1,0 – 35,0 m².g⁻¹) (LI, 2019; MILLER et al., 2021; MIRGHIASI et al., 2014; NAWAR et al., 2021). Portanto, da mesma forma, qualquer reação realizada na presença destes catalisadores deve ocorrer em suas superfícies externas. Assim, os sítios catalíticos localizados no interior das partículas dos catalisadores comerciais não são acessíveis aos reagentes.

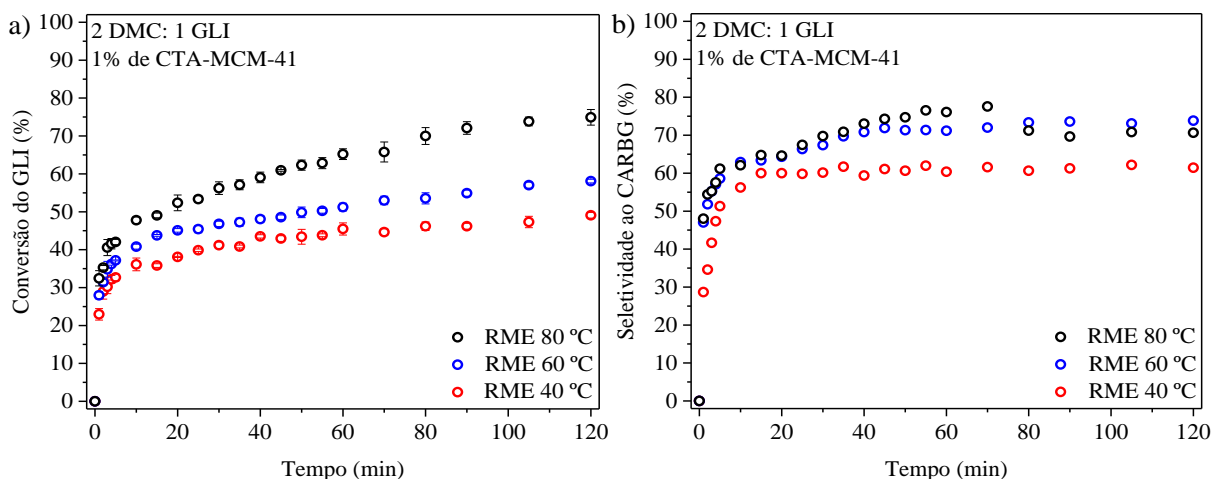
4.2 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS

4.2.1 Transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila (RME)

4.2.1.1 Parâmetros operacionais e etapas reacionais da reação catalisada pela sílica híbrida CTA-MCM-41

A Figura 23 apresenta o efeito da temperatura na reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila. A Figura 23a apresenta o efeito da temperatura do sistema reacional na conversão do glicerol, quando a proporção inicial dos reagentes é de DMC: GLI = 2: 1. Pode-se observar que para todas as temperaturas estudadas, o consumo do glicerol ocorre muito rapidamente no início da reação e progride em um ritmo mais lento após alguns minutos. Curiosamente, a seletividade inicial ao carbonato de glicerol é muito baixa (Figura 23b), indicando que o carbonato de glicerol não é um produto primário da reação. Kumar et al. (2012) observaram comportamento semelhante na taxa de consumo do glicerol, utilizando hidrotalcita e hidromagnesita como catalisadores, sem que houvesse a formação respectiva do carbonato de glicerol, e atribuíram esse resultado à forte adsorção do glicerol sobre o catalisador. Dessa forma, de acordo com os autores, a seletividade ao carbonato de glicerol é inicialmente subestimada. A Figura 23a também mostra que o aumento da temperatura causa um aumento da taxa de consumo de glicerol, obtendo-se conversões de 49%, 58% e 75% após 120 min de reação, nas temperaturas de 40 °C; 60 °C e 80 °C, respectivamente.

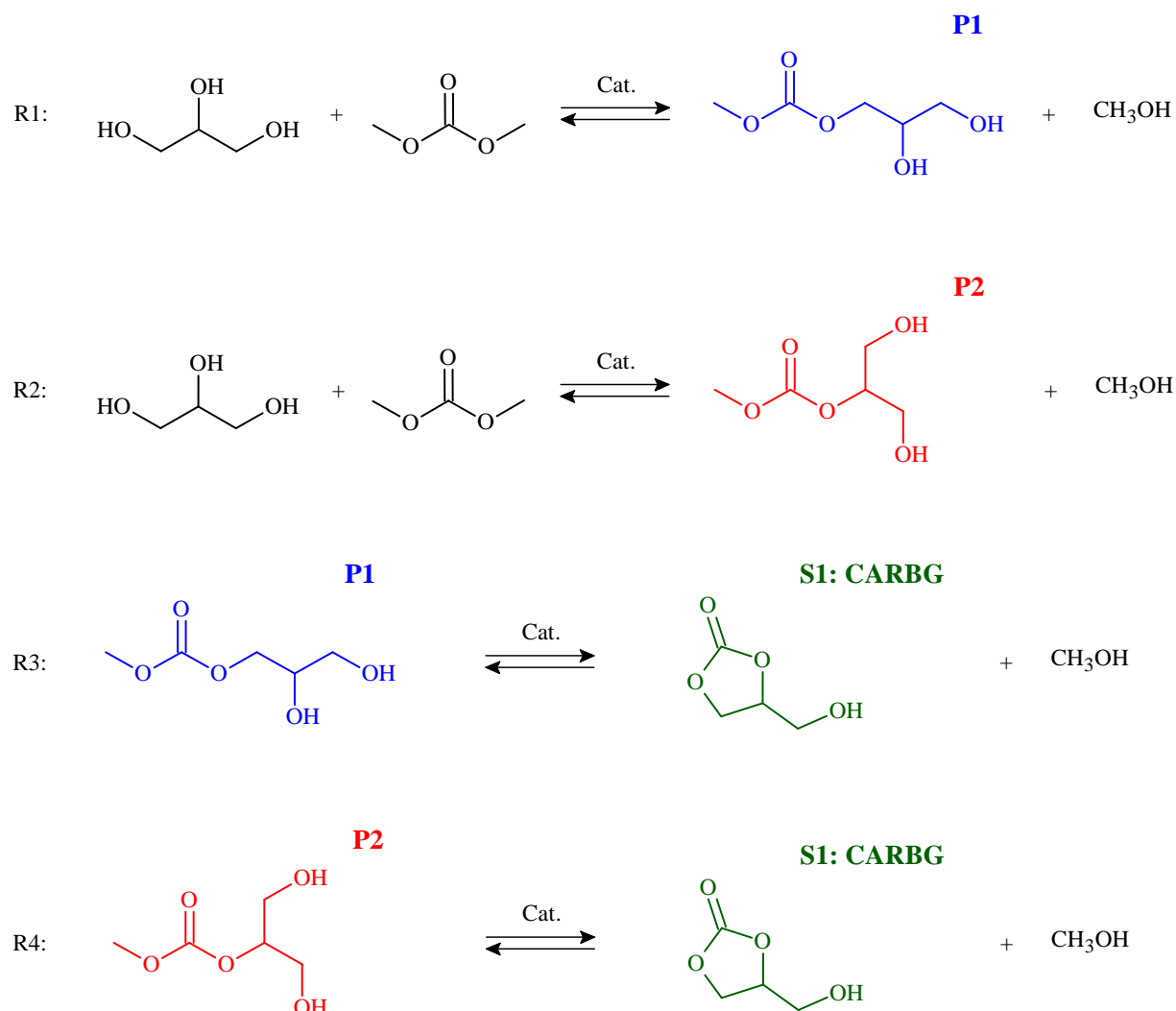
Figura 23 – Efeito da temperatura do sistema reacional na reação RME: conversão do glicerol e seletividade da reação em relação ao carbonato de glicerol (Condições de reação: 2 DMC: 1 GLI e 1% de CTA-MCM-41).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 23b apresenta a seletividade da reação em relação ao carbonato de glicerol. Pode-se observar que nos instantes iniciais a seletividade é baixa, tendendo a 0% para tempos próximos a 0 min, com tendência de aumento ao longo do tempo. Também pode-se observar que sob temperatura de 40 °C a seletividade ao carbonato de glicerol ficou constante (60%) após 10 min, enquanto a 60 °C a seletividade ao carbonato de glicerol ficou constante (72%) após 45 min de reação. No entanto, sob temperatura de 80 °C a reação apresentou máxima seletividade ao carbonato de glicerol (78%) em 70 min, seguida de uma queda para 70% após esse período. Esses resultados sugerem que o carbonato de glicerol não é um produto primário da reação e que pode ser consumido, por meio de reações em série, quando sua concentração aumenta no meio reacional.

A partir dos resultados das análises qualitativas, por espectroscopia de massas (GC-MS), disponibilizados nos apêndices, foi possível identificar a presença de duas espécies químicas cujas massas moleculares correspondem às massas de dois compostos isômeros entre si, os monocarbonatos de glicerol (P1 e P2). Esses compostos são formados a partir de duas reações paralelas, R1 e R2, sendo produtos primários das reações. Portanto, assim como conjecturado na literatura, esses dois produtos primários sofrem reações de ciclização, R3 e R4, formando o dicarbonato de glicerol (comumente denominado de carbonato de glicerol) como produto secundário S1 (Figura 24). Embora a formação desses dois produtos primários tenha sido proposta por vários autores (ESTEBAN et al., 2015a; KIM et al., 2007; OCHOA-GÓMEZ et al., 2009), nenhum deles conseguiu identificar essas moléculas.

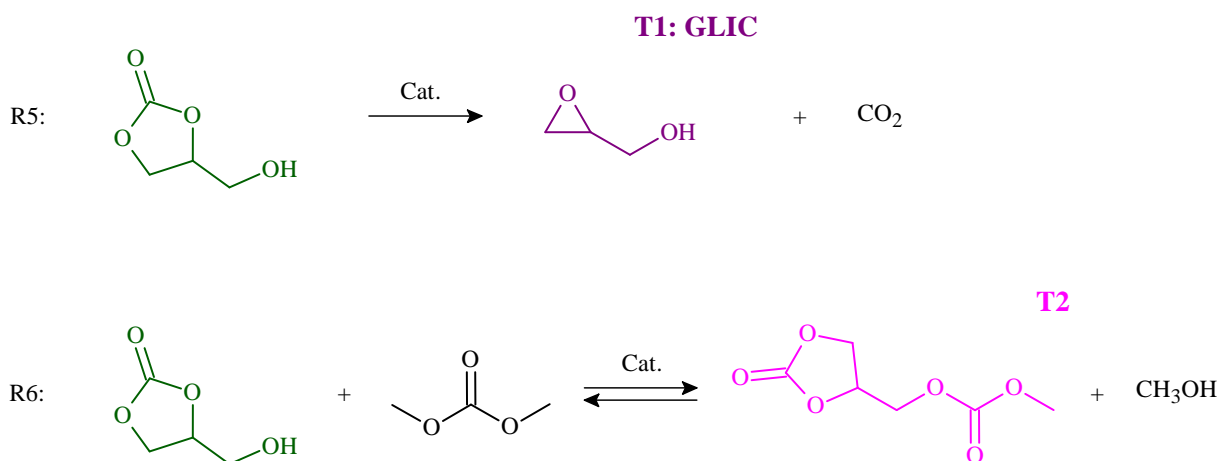
Figura 24 – Etapas reacionais da formação do carbonato de glicerol.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Paralelamente à queda da seletividade ao carbonato de glicerol, observada a 80 °C, houve a formação de glicidol (GLIC) e tricarbonato de glicerol, portanto dois produtos terciários, indicados como T1 e T2, a partir das reações R5 e R6, apresentadas na Figura 25. A reação R5 ocorre devido à decomposição do carbonato de glicerol em glicidol e gás carbônico, enquanto a reação R6 é decorrente de mais uma transesterificação entre o carbonato de dimetila e a hidroxila existente no carbonato de glicerol. O glicidol foi formado em grandes quantidades e pôde ser quantificado, Figura 26. Por outro lado, o tricarbonato de glicerol não pôde ser quantificado, pois seu padrão analítico não é comercializado. Porém, a concentração desse produto deve ser muito baixa, uma vez que o pico desse produto no cromatograma é bem pequeno. Rokicki et al. (2005) também haviam detectado a formação de tricarbonato de glicerol (T2) sob condições muito específicas, por exemplo, grande excesso de carbonato de metila,

com razões DMC: GLI superiores a 5: 1. Nossos resultados, no entanto, comprovam que a reação R6 ocorre até mesmo com razões DMC: GLI inferiores. Rokicki et al. (2005), também relataram a formação de hexacarbonato de diglicerol sob condições específicas, por exemplo, excesso de carbonato de metila com razões DMC: GLI superiores a 10: 1. Porém, a formação desse composto não foi detectada em nossos estudos.

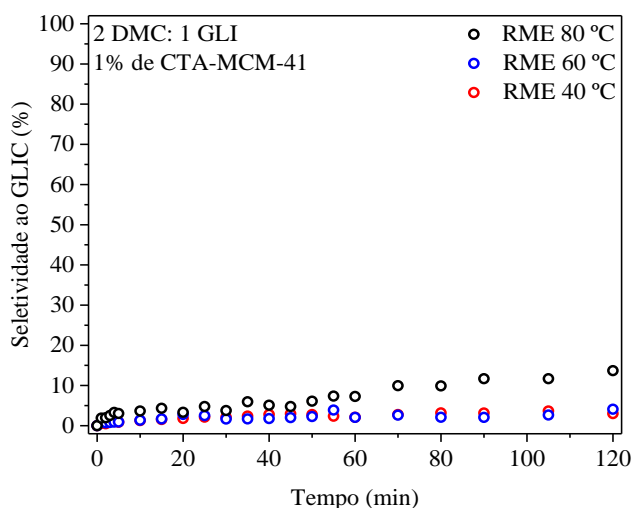
Figura 25 – Formação de glicidol e tricarbonato de glicerol por consumo do carbonato de glicerol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 26 apresenta a seletividade da reação em relação à formação de glicidol. Quando a reação é realizada a temperaturas mais baixas, 40 °C e 60 °C, a seletividade a esse produto é pequena e ficou entorno de 3% após 120 min de reação. No entanto, sob 80 °C a produção de glicidol foi mais relevante e a reação apresentou 14% de seletividade ao glicidol após 120 min, com essa produção sendo mais acentuada a partir de 60 min de reação. Conforme já comentado, o aumento da seletividade ao glicidol ocorre quando a concentração de carbonato de glicerol aumenta. Nestas condições, a interação entre o produto secundário e o catalisador é favorecida, assim, o produto passa a ser reagente para as reações R5 e R6. A formação do glicidol como produto reacional já havia sido detectada por Gade et al. (2012), mas foi contestada por Bai et al. (2016). Contudo, nossos resultados comprovam que a decomposição do carbonato de glicerol em glicidol é de fato uma das etapas reacionais do processo. A refutação da decomposição do carbonato de glicerol devido às elevadas temperaturas dos métodos cromatográficos foi feita a partir da injeção de misturas reacionais contendo apenas os padrões analíticos dos reagentes e produtos da reação no cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS). Esses experimentos foram detalhados nos apêndices.

Figura 26 – Efeito da temperatura do sistema reacional na reação RME: seletividade da reação em relação ao glicidol (Condições de reação: 2 DMC: 1 GLI e 1% de CTA-MCM-41).



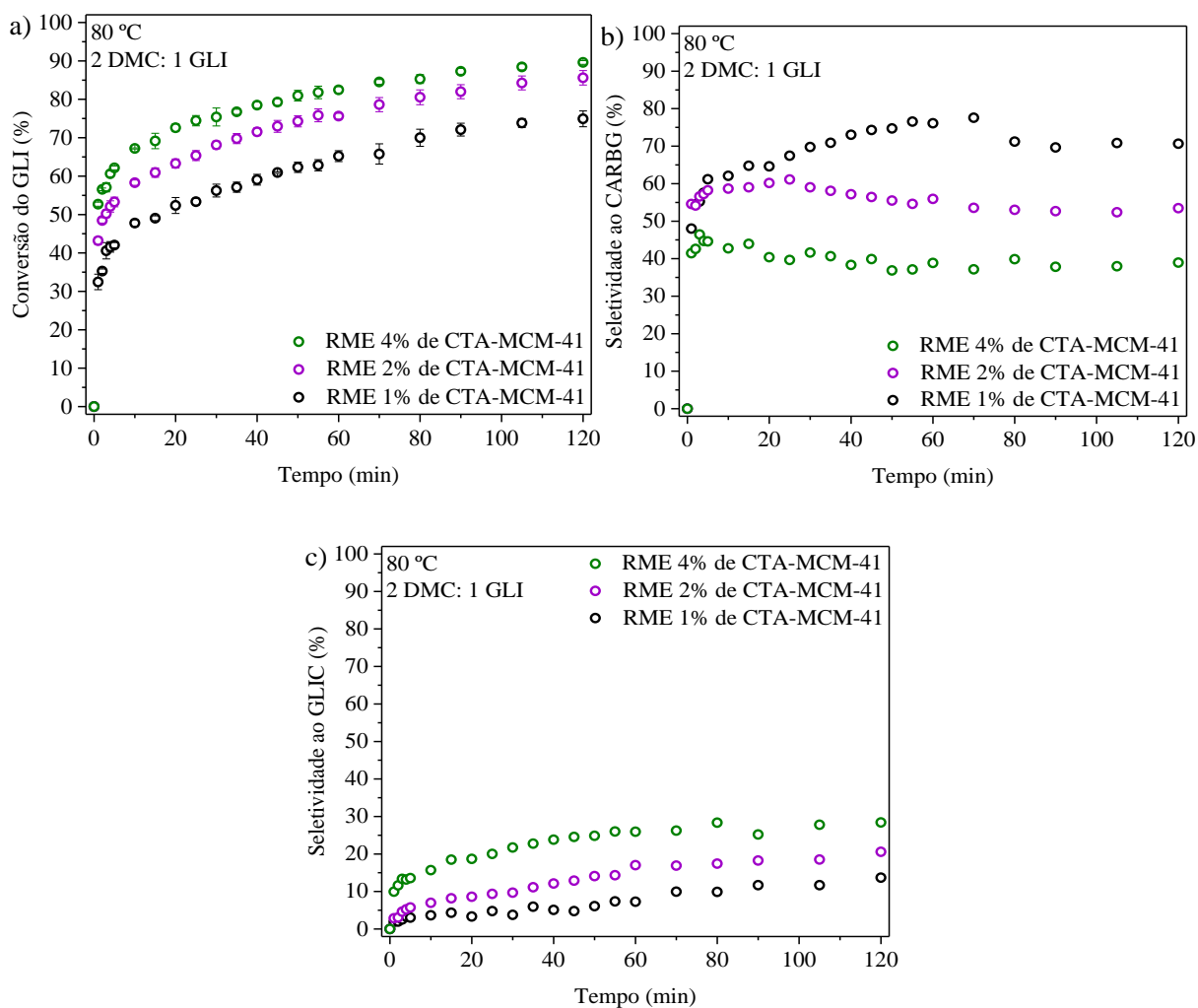
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 apresenta o efeito do percentual mássico de catalisador alimentado ao sistema reacional, na conversão do glicerol e nas seletividades aos dois principais produtos da reação RME. A partir da Figura 27a, pode-se observar que o aumento da massa de catalisador no sistema causou o aumento da conversão do glicerol, de 75% para 86% e 90% após 120 min, comportamento esperado devido ao aumento do número de sítios catalíticos no meio reacional. A partir das Figuras 27a e 27b, pode-se observar que o aumento da concentração do catalisador causou uma redução da seletividade ao carbonato de glicerol e aumento da seletividade ao glicidol, o qual passou a ser o segundo produto principal do processo. Na presença de 2% de massa de catalisador, a reação apresentou um decréscimo gradual da seletividade ao carbonato de glicerol e um aumento da seletividade ao glicidol, atingindo valores de 52% e 21% em 120 min, respectivamente. De forma semelhante, na presença de 4% de massa de catalisador, a seletividade ao carbonato de glicerol (CARBG) e ao glicidol (GLIC) atingiram valores de 38% e 28% em 120 min.

Finalmente, as análises qualitativas, por espectroscopia de massas (GC-MS), permitiram a identificação do carbonato de glicidol, formado a partir da reação R7 (Figura 28). Esse produto quaternário, Q1, foi identificado especialmente quando houve uma maior formação de glicidol, ou seja, na reação realizada com 4% de massa de catalisador, após 80 min. A formação do produto Q1 foi acompanhada por uma leve queda na seletividade da reação ao glicidol (Figura 27c) e no rendimento da reação ao glicidol, resultados disponibilizados nos apêndices. A reação R7 foi a última etapa reacional detectada no processo. Vale salientar que a formação

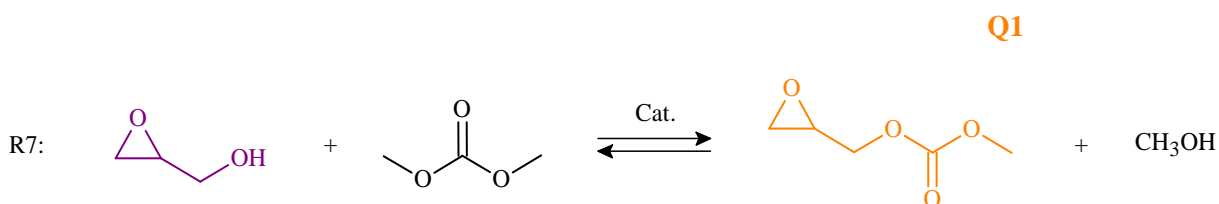
do carbonato de glicidol não foi relatada na literatura e, embora não tenha sido quantificado, a concentração desse produto deve ser muito baixa, uma vez que o pico desse produto no cromatograma é bem pequeno.

Figura 27 – Efeito da carga de catalisador na reação RME (Condições de reação: 80 °C e 2 DMC: 1 GLI).



Fonte: Elaborado pelo autor.

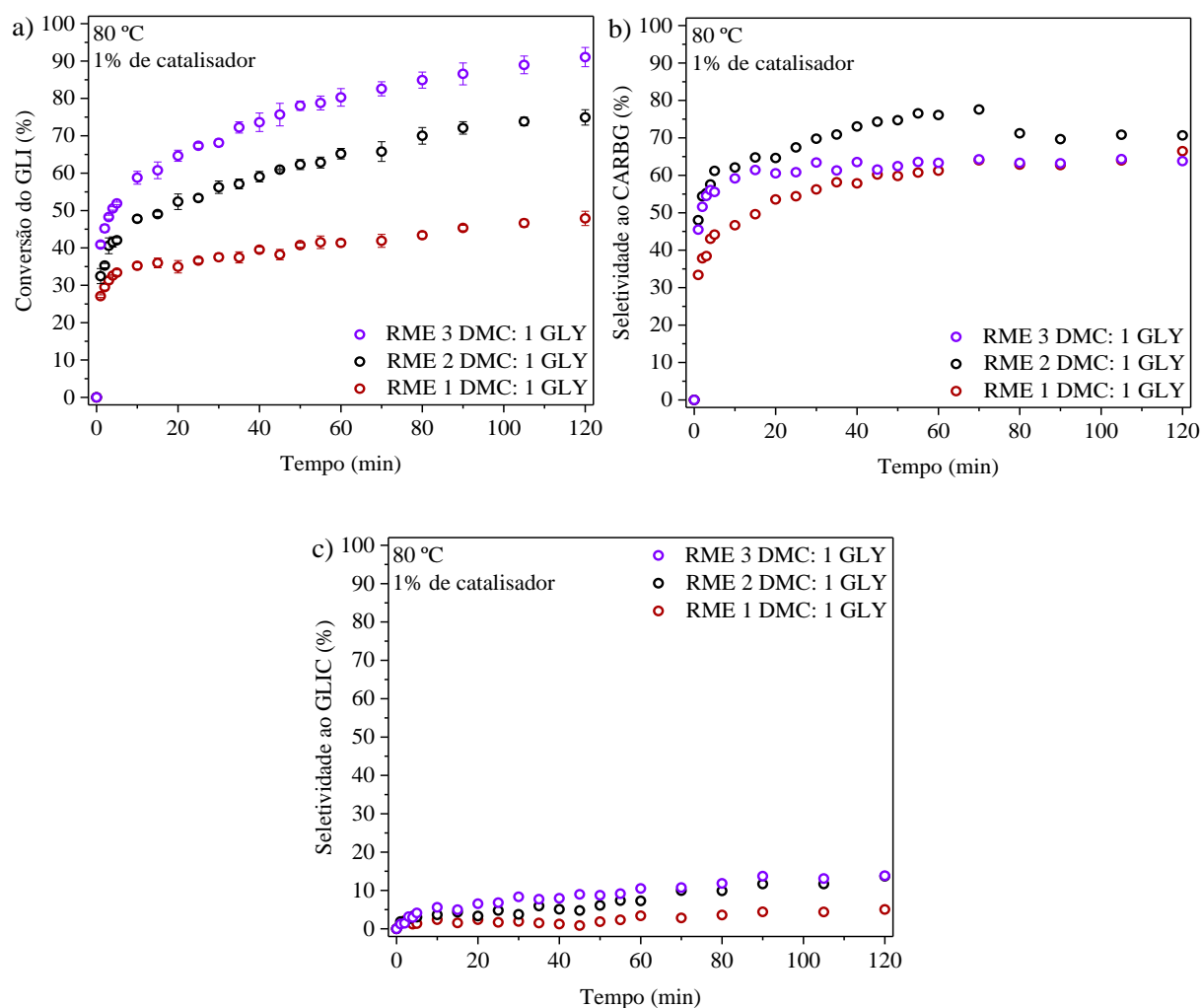
Figura 28 – Formação do carbonato de glicidol por consumo do glicidol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 apresenta o efeito da razão molar dos reagentes, DMC: GLI, em outras palavras, o excesso de carbonato de dimetila no desempenho da reação. A partir da Figura 29a, pode-se observar que, conforme esperado, o aumento da razão molar dos reagentes favorece o aumento da conversão do glicerol, uma vez que o excesso de DMC desloca o equilíbrio da reação, favorecendo a formação dos produtos. Nas proporções utilizadas (DMC: GLI = 1; 2 e 3), obteve-se conversões de 48%, 75% e 91% após 120 min de reação.

Figura 29 – Efeito da razão molar dos reagentes na reação RME (Condições de reação: 80 °C e 1% de CTA-MCM-41).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29b apresenta a influência da razão DMC: GLI na seletividade da reação em relação ao carbonato de glicerol. Quando a reação foi realizada com a razão equimolar, a seletividade ao carbonato de glicerol (CARBG) apresentou tendência de crescimento ao longo do tempo. Com o avanço da reação, a seletividade ao carbonato de glicerol ficou constante em

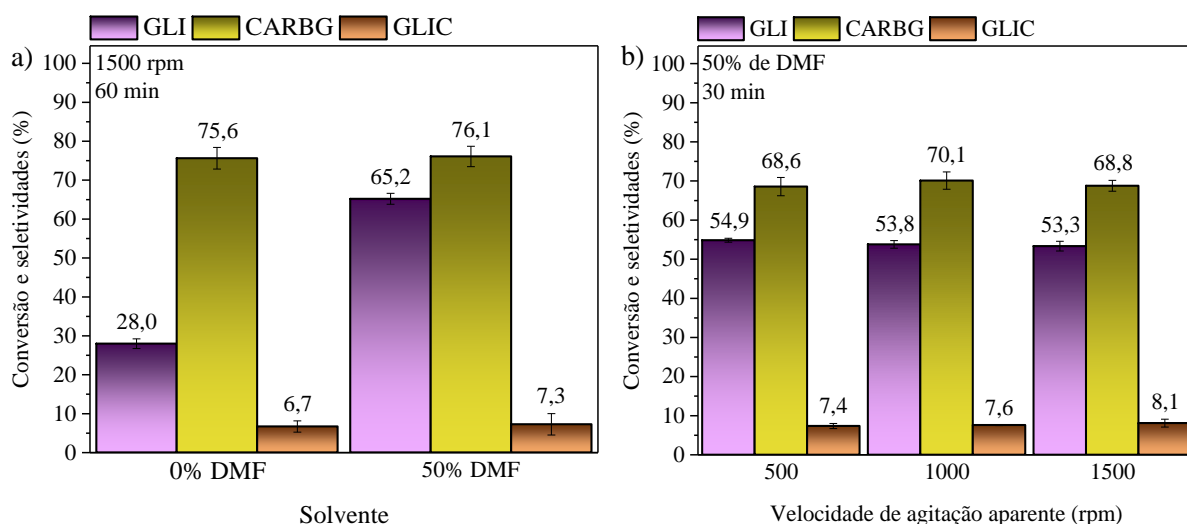
60%. Neste ponto do processo, como não existe excesso de DMC no sistema, a reação avança, em parte, devido ao consumo do carbonato de glicerol. Quando a reação foi realizada com a razão DMC: GLI = 2: 1, a seletividade ao CARBG aumentou, já que o excesso de DMC favorece a conversão do glicerol nos produtos primários P1 e P2, que tendem a se converter no carbonato de glicerol. Posteriormente, à medida que a reação avança, as taxas das reações R5 e R6 aumentam, levando à diminuição da seletividade ao CARBG, fato esse que já foi explicado anteriormente. Finalmente, quando a reação foi realizada aumentando a razão molar, DMC: GLI = 3: 1, a seletividade inicial ao carbonato de glicerol aumenta de forma muito similar à razão DMC: GLI = 2: 1. Porém, após 15 min de reação, essa seletividade fica constante em 60%, tal como ocorreu na razão DMC: GLI = 1: 1, devido ao consumo do carbonato de glicerol, principalmente por meio da reação R6.

A Figura 29c apresenta a influência da razão DMC: GLI na seletividade ao glicidol, o qual é formado a partir da reação R5. É possível observar que em proporção equimolar a seletividade ao glicidol atingiu o valor de 5% após 120 min de reação. Quando se utilizou um excesso de DMC (2 DMC: 1 GLI) a formação do glicidol foi favorecida, já que aumenta a formação do carbonato de glicerol e o glicidol é formado a partir dele, atingido 14% de seletividade após 120 min de reação. Entretanto, quando a quantidade de DMC foi aumentada ainda mais, 3 DMC: 1 GLI, a seletividade ao glicidol ficou muito similar à razão anterior, 2 DMC: 1 GLI, e após 120 min de reação, ela também atingiu o valor de 15%. Isso ocorre já que a formação do glicidol independe do teor de carbonato de dimetila. Segundo Rokicki et al. (2005), o teor de carbonato de dimetila apenas causa um aumento na transformação do carbonato de glicerol em tricarbonato de glicerol e, posteriormente, transformação do tricarbonato de glicerol em hexacarbonato de diglicerol.

4.2.1.2 Impacto do solvente orgânico na transferência de massa do sistema reacional

A Figura 30 apresenta o efeito do solvente orgânico no processo de conversão do glicerol a partir da reação RME. A partir da Figura 30a, pode-se observar que na ausência do solvente o processo apresentou baixa conversão, atingindo valor de 28,0% após 60 min de reação, comportamento que pode ser associado a fenômenos de transferência de massa no sistema trifásico líquido-líquido-sólido. Sob tais condições reacionais o catalisador tende a se misturar com o glicerol, com essa fase líquido-sólido escoando nas laterais do reator, com o DMC escoando sobre o glicerol. Assim, a transferência de massa nas camadas limites é limitada pela elevada viscosidade do glicerol e baixa miscibilidade dos reagentes.

Figura 30 – Efeito do solvente no meio reacional (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C e 1% de CTA-MCM-41).



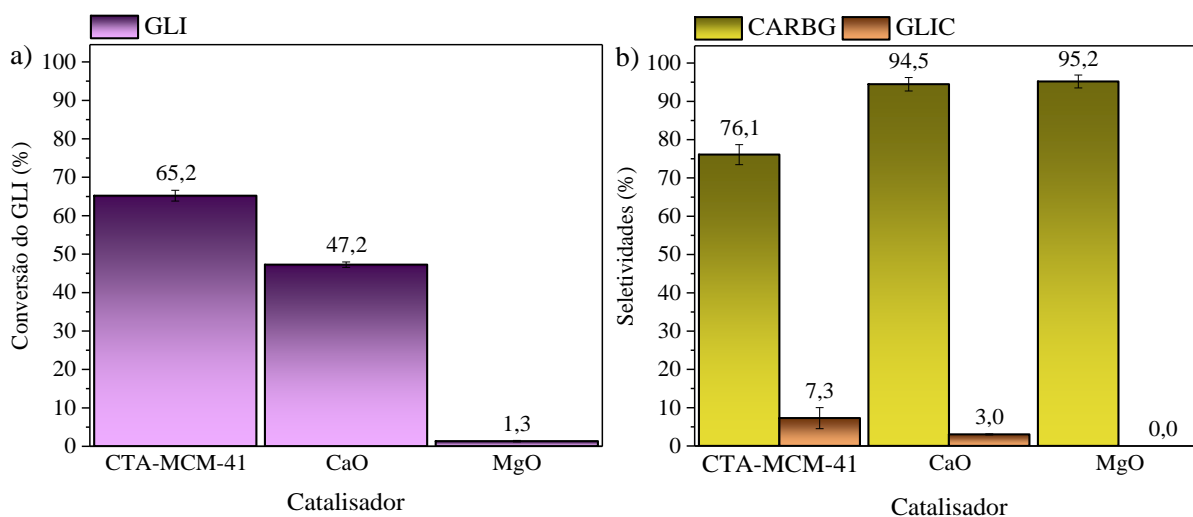
Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o solvente foi utilizado, o sistema bifásico líquido-líquido foi simplificado, resultando em um sistema perfeitamente homogêneo, independente da velocidade de agitação (Figura 30b). Além disso, a partir da Figura 30a, também é possível observar que a reação apresentou seletividade ao glicidol com valores próximos a 7%, independente do uso de solvente. Contudo, como a conversão do glicerol é baixa na ausência de solvente, esses resultados sugerem que a formação do glicidol é maximizada sob tais condições, uma vez que o CARBG permanece mais próximo ao catalisador. Finalmente, é preciso ressaltar que excesso de glicerol (x GLI: 1 DMC, com $x \geq 2$), não pode ser utilizado sem o uso de um solvente.

4.2.1.3 Atividade e estabilidade catalítica dos diferentes catalisadores

A Figura 31 apresenta a atividade catalítica de diferentes catalisadores na reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila (RME). Pode-se observar que os catalisadores utilizados (CTA-MCM-41, CaO e MgO) apresentaram diferentes atividades catalíticas, atingindo conversões de 65,2%, 47,2% e 1,3% após 60 min de reação, respectivamente. Além disso, também é possível observar que as seletividades aos dois produtos principais da reação, CARBG e GLIC, variaram em uma faixa mais restrita, 76,1 – 95,2% e 0,0 – 7,3%, respectivamente. Esses resultados sugerem que a sílica híbrida CTA-MCM-41 possui maior basicidade que os óxidos. Finalmente, é preciso destacar que os óxidos são mais seletivos à formação do carbonato de glicerol, já a CTA-MCM-41 produz glicidol em maiores quantidades.

Figura 31 – Atividade catalítica de diferentes catalisadores na reação RME: CTA-MCM-41, CaO e MgO (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C; 1% de catalisador e 60 min).



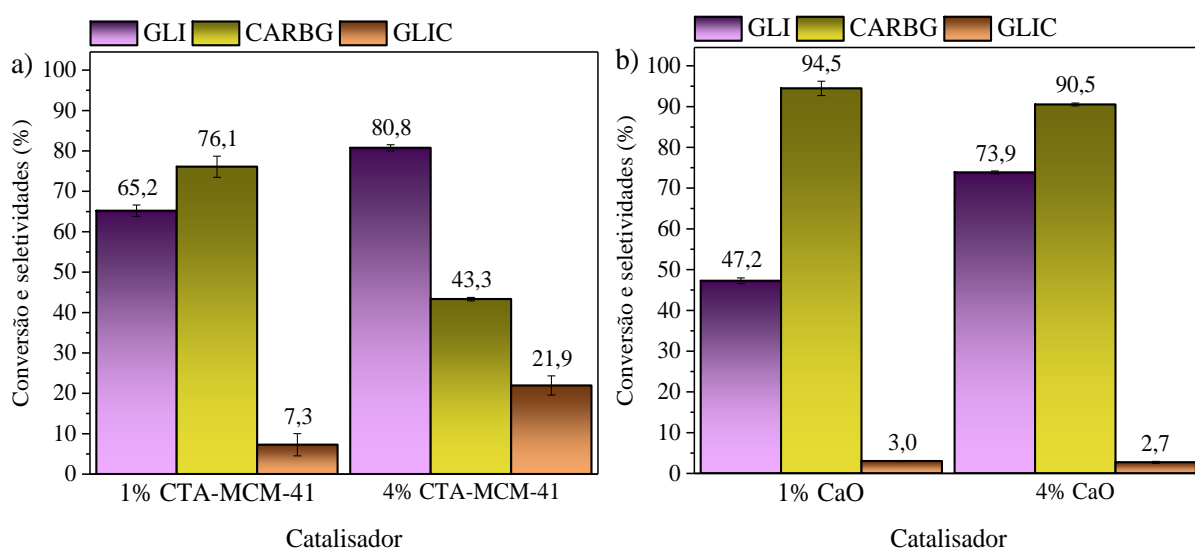
Fonte: Elaborado pelo autor.

Interessantemente, estes resultados estão relacionados com a força dos sítios catalíticos e possivelmente com os mecanismos reacionais, que diferem para cada catalisador. Zhang et al. (2020) e Zhu et al. (2022), estudando a reação entre o carbonato de dimetila e o glicerol, catalisada por óxidos com basicidade fraca (CaO e ZrO_2), propuseram mecanismos reacionais que diferem do proposto por Ochoa-Gómez et al. (2009). Mesmo havendo divergências em algumas etapas dos mecanismos, os autores afirmaram que na presença de catalisadores básicos fracos, a interação entre o glicerol e o sítio é fraca, não havendo formação de monocarbonatos de glicerol. Similarmente, a formação do glicidol vem sendo detectada quando catalisadores básicos fortes são utilizados e tem sido explicada a partir de diferentes mecanismos, que envolvem: (i) abstração do hidrogênio da hidroxila do carbonato do glicerol (DESHMUKH e YADAV, 2021); (ii) polimerização do glicerol (BOLÍVAR-DIAZ et al., 2013) e (iii) ataque nucleofílico aos carbonos do carbonato de glicerol (ZHOU et al., 2015).

A Figura 32 apresenta o efeito do percentual mássico de CTA-MCM-41 e CaO alimentado ao sistema reacional, na conversão do glicerol e nas seletividades aos dois principais produtos da reação RME. Pode-se observar que o aumento da concentração de ambos os catalisadores causou o aumento da conversão do glicerol, de 65,2% para 80,6% e de 47,2% para 73,9%, comportamento esperado devido ao aumento do número de sítios catalíticos no meio reacional. Além disso, é possível observar que o aumento da concentração da sílica híbrida levou a uma redução na seletividade ao carbonato de glicerol (CARBG) e aumento da seletividade ao glicidol (GLIC). Por outro lado, o aumento da concentração do CaO causou

uma leve redução da seletividade ao CARBG, devido à formação de tricarbonato de glicerol, permanecendo constante a seletividade ao GLIC. Esses resultados comprovam que o glicidol é produzido com maior eficiência quando catalisadores básicos fortes são utilizados.

Figura 32 – Efeito da carga de CTA-MCM-41 e CaO na reação RME (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C e 60 min).

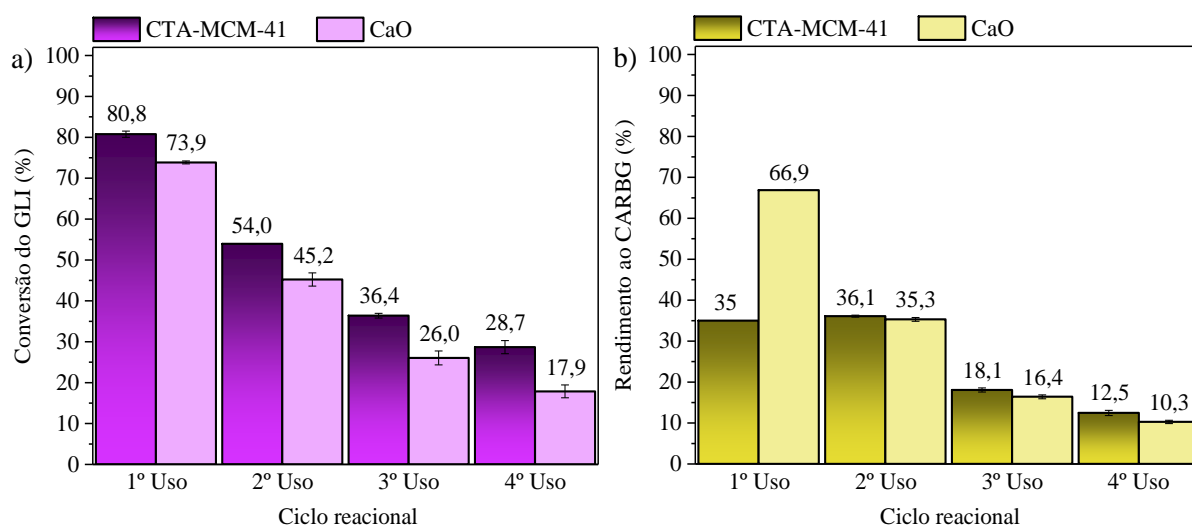


Fonte: Elaborado pelo autor.

Finalmente, ainda que não haja consenso na literatura, é aceitável supor que a reação siga mecanismos reacionais distintos na presença de catalisadores básicos fortes e fracos. A formação do carbonato de glicerol como produto primário da reação explicaria as elevadas seletividades obtidas quando os óxidos comerciais foram utilizados (Figuras 31b e 32b), assim como a fraca interação entre os sítios catalíticos e a hidroxila do carbonato de glicerol explicaria a baixa produção de glicidol.

A Figura 33 apresenta os resultados de estabilidade catalítica dos dois melhores catalisadores, a sílica híbrida e o óxido de cálcio. Pode-se observar que ambos os catalisadores apresentaram uma desativação considerável ao longo dos sucessivos usos. Entretanto, mesmo apresentando desativação, a sílica híbrida apresentou maior atividade em todos os ciclos de uso e apresentou maior estabilidade em relação ao rendimento da reação ao carbonato de glicerol. De acordo com Martins et al. (2006), a desativação da sílica híbrida está associada à lixiviação de cátions CTA⁺. A lixiviação desses cátions desativa o sítio silóxi (SiO⁻) e no lugar dessa ligação iônica surge a ligação covalente (SiOH), praticamente neutra. Já para o óxido de cálcio, a desativação ocorre devido a carbonatação do CaO, que em contato com o CO₂ da atmosfera se transforma em CaCO₃ (OCHOA-GÓMEZ et al., 2009).

Figura 33 – Avaliação da estabilidade catalítica da sílica híbrida CTA-MCM-41 e do CaO (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C; 4% de catalisador e 60 min).

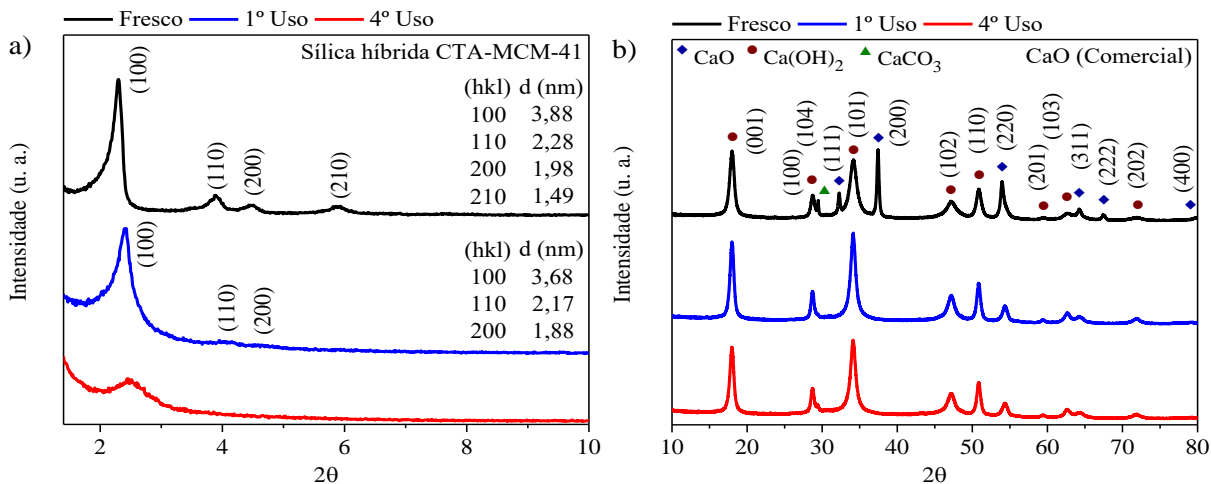


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 34 apresenta os difratogramas dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais. A partir da Figura 34a, pode-se observar que após o primeiro ciclo reacional a sílica híbrida apresentou um perfil de difração com três picos principais que sofreram redução de suas intensidades e deslocamento para a região de maiores ângulos, permanecendo a relação interplanar entre os planos d_{100}/d_{110} e d_{100}/d_{200} iguais a 1,70 e 1,96, respectivamente. Além disso, após o quarto ciclo reacional, a sílica apresentou apenas um pico alargado, de baixa intensidade, em torno de $3,0^\circ$ em 2θ . De acordo com a literatura, o deslocamento dos picos sugere que após o primeiro ciclo a sílica começou a perder sua organização hexagonal, devido à lixiviação dos cátions CTA^+ . Essa lixiviação aumenta ao longo dos sucessivos usos, levando ao colapso total da estrutura, evidenciado pelo desaparecimento dos picos após o quarto ciclo reacional (MARTINS et al., 2006; SILVA et al., 2017).

A partir da Figura 34b, pode-se observar que já após o primeiro ciclo reacional o CaO comercial apresentou alterações no seu difratograma, com redução de intensidade dos picos relacionados com o óxido de cálcio puro (CaO) e aumento de intensidade dos picos relacionados com a difração da fase hexagonal de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), não havendo alterações perceptíveis na intensidade do pico de difração do carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Esses resultados sugerem que ao longo das reações o catalisador sofre modificações em sua estrutura, se transformando, majoritariamente, em $Ca(OH)_2$. Contudo, vale ressaltar que o CaO também pode ter se transformado em $CaCO_3$, uma vez que o meio reacional possuía CO_2 produzido durante a reação de decomposição do carbonato de glicerol.

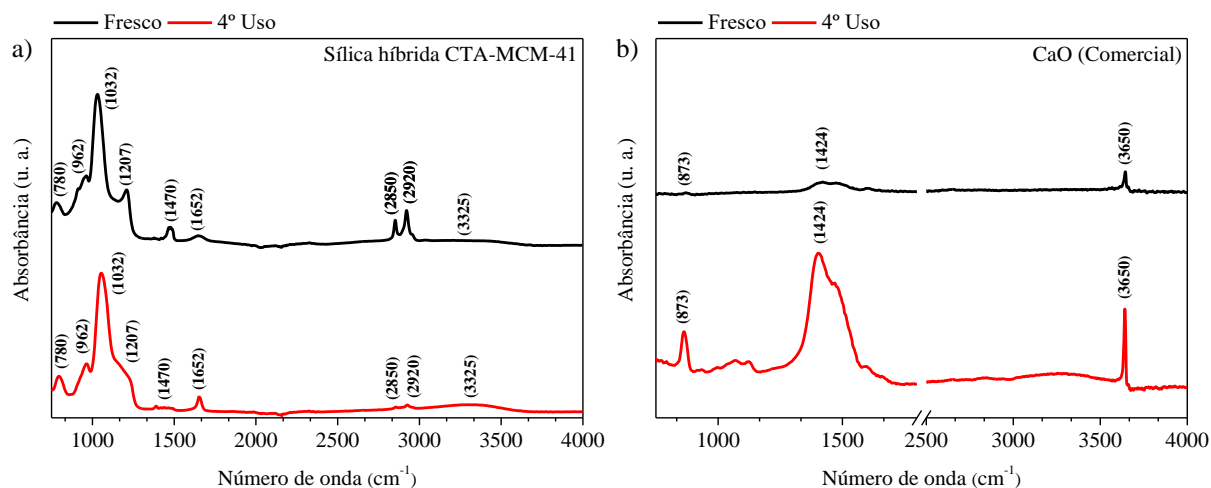
Figura 34 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 35 apresenta os espectros na região de infravermelho dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais. Pode-se observar, a partir da Figura 35a, que após o quarto ciclo reacional a sílica híbrida apresentou alterações no seu espectro. As bandas características de vibrações das ligações dos cátions CTA⁺, 1470 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ e 2920 cm⁻¹, apresentaram redução de suas intensidades. Além disso, a partir da Figura 35b, o CaO comercial também apresentou alterações no seu espectro, com bandas características de vibrações do grupo carbonato (CO₃²⁻) e (OH) aumentando suas intensidades. Esses resultados, comprovam que a sílica híbrida sofre lixiviação dos cátions CTA⁺ e que a amostra de CaO comercial não só se transforma em Ca(OH)₂, como também em CaCO₃.

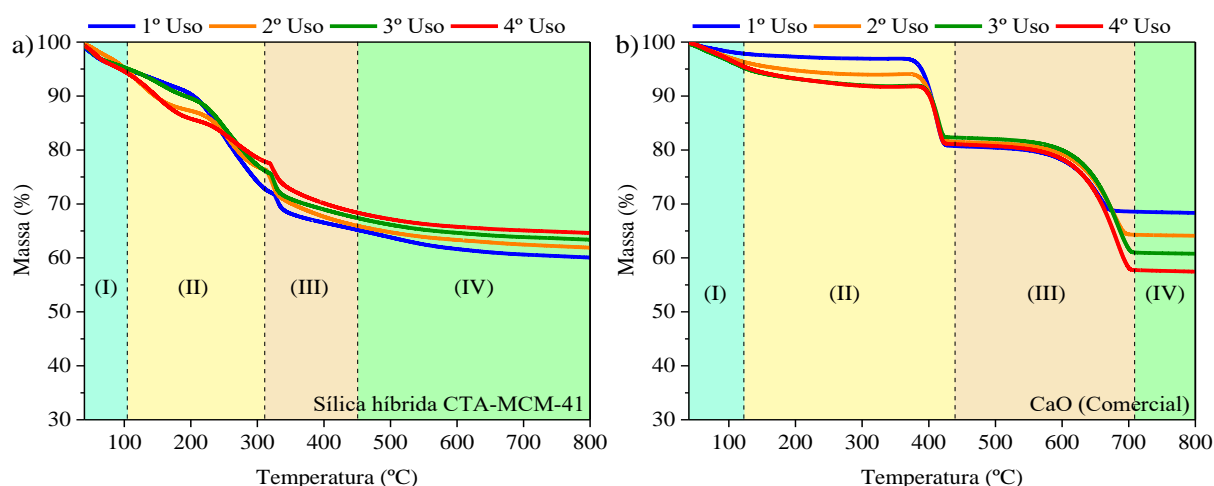
Figura 35 – Espectro na região do infravermelho dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 36 apresenta as análises termogravimétricas dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais. A partir da Figura 36a, pode-se observar que as amostras apresentaram o mesmo comportamento descrito por Zhao et al. (1997), com quatro regiões distintas de perda de massa, correspondentes aos eventos descritos anteriormente (Figura 20). Após cada ciclo reacional a sílica apresentou menor perda de massa, devido à lixiviação dos cátions CTA^+ , comportamento que pode ser facilmente detectado a partir da análise percentual das perdas de massa (Tabela 3). Esses resultados corroboram os resultados de DRX e FTIR, Figuras 34 e 35, provando que a lixiviação dos cátions está diretamente relacionada com a desativação do catalisador, assim como relatado por Martins et al. (2006) e Fabiano et al. (2010).

Figura 36 – Termogramas dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais, em atmosfera oxidante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 36b, pode-se observar que as amostras de óxido de cálcio apresentaram três regiões distintas de perda de massa. De acordo com a literatura, essas regiões se devem aos seguintes eventos: (I) dessorção da água adsorvida na superfície do catalisador; (II) decomposição hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 em água e óxido de cálcio; (III) decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) em dióxido de carbono e óxido de cálcio e (IV) óxido de cálcio puro e estável (MADRID e LANZÓN, 2017; MIRGHIASI et al., 2014; NAWAR et al., 2021). Contudo, vale ressaltar que na região I as amostras devem perder uma pequena carga de água proveniente da decomposição do Ca(OH)_2 . Além disso, após cada ciclo reacional o catalisador apresentou uma maior porcentagem de impurezas, Ca(OH)_2 e CaCO_3 , comportamento que pode ser facilmente detectado a partir da análise percentual das perdas de massa (Tabela 3). Esses resultados corroboram os resultados de DRX e FTIR, Figuras 34 e 35, provando que a

desativação do catalisador está associada à carbonatação do CaO, conforme reportado por Ochoa-Gómez et al. (2009), como também por sua transformação em hidróxido de cálcio.

Tabela 3 – Perda de massa dos catalisadores após sucessivos ciclos reacionais.

CTA-MCM-41	Regiões de perda de massa				CTA ⁺ (%)	n _{sítios} (mmol.g ⁻¹)
	I (%)	II (%)	III (%)	IV (%)		
Fresco	5,4	45,8	6,0	3,1	51,8	1,822
Após 1º Uso	4,5	23,3	7,0	5,1	30,3	1,065
Após 2º Uso	3,9	20,1	8,6	4,0	28,7	1,009
Após 3º Uso	2,5	21,0	7,5	7,1	28,5	1,007
Após 4º Uso	4,2	18,0	6,3	6,9	24,3	1,001

Cao (Comercial)	Regiões de perda de massa				CaO (%)	Impurezas (%)
	I (%)	II (%)	III (%)	IV (%)		
Fresco	-	-	-	-	99,9	0,1
Após 1º Uso	2,1	17,1	12,2	68,6	68,6	31,4
Após 2º Uso	3,7	14,7	17,3	64,3	64,3	35,7
Após 3º Uso	4,7	17,6	16,7	61,0	61,0	39,0
Após 4º Uso	4,5	14,4	23,4	57,7	57,7	42,3

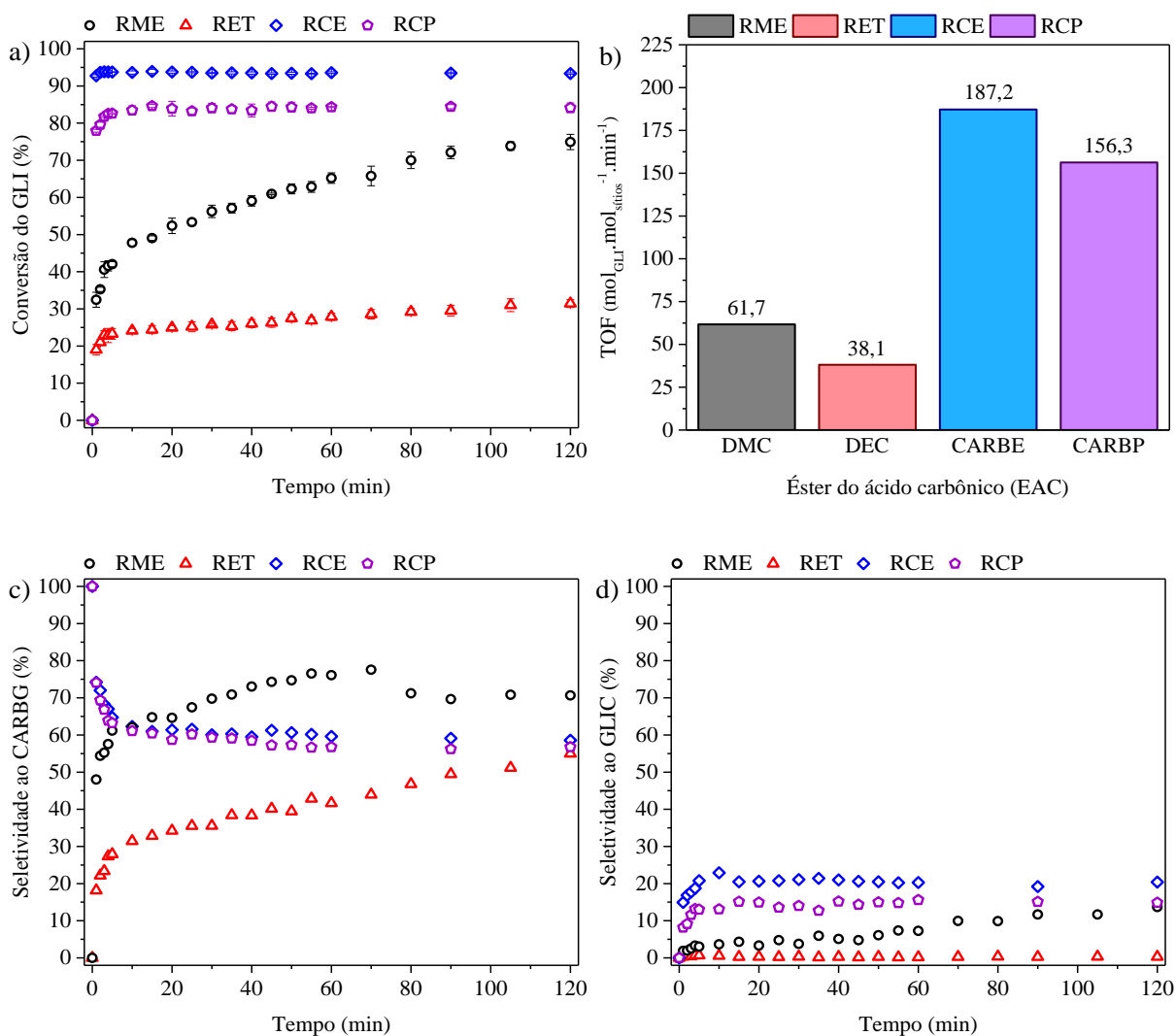
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Transesterificação entre o glicerol e diferentes ésteres do ácido carbônico (RME, RET, RCE e RCP)

A Figura 37 apresenta o efeito do tipo de éster na conversão do glicerol. Pode-se observar, a partir das Figuras 37a e 37b, que os ésteres de cadeia cíclica (CARBE e CARBP) apresentaram reatividade muito maior que os ésteres de cadeia aberta (DMC e DEC). Pode-se observar também que o aumento da cadeia alquílica do éster, linear ou cíclico, provoca uma redução de sua reatividade, efeito que já foi observado em outras reações de transesterificação e foi atribuído ao aumento da estabilidade do éster, por efeito indutivo, e aumento dos efeitos difusionais durante a reação na superfície do catalisador (PAULA et al., 2022b). A Figura 37a também mostra que as reações com carbonato de etileno e carbonato de propileno (RCE e RCP), ambos ésteres de cadeia cíclica, atingiram o equilíbrio após 5 min de reação, com conversões de 94% e 83%, respectivamente. Por outro lado, as reações com carbonato de dimetila e

carbonato de dietila (DMC e DEC), ambos ésteres de cadeia linear, alcançaram conversões muito mais baixas, 75% e 31% respectivamente, após 120 min de reação.

Figura 37 – Efeito do tipo de éster do ácido carbônico (EAC) na conversão do glicerol (Condições de reação: 2 EAC: 1 GLI; 80 °C e 1% de CTA-MCM-41).



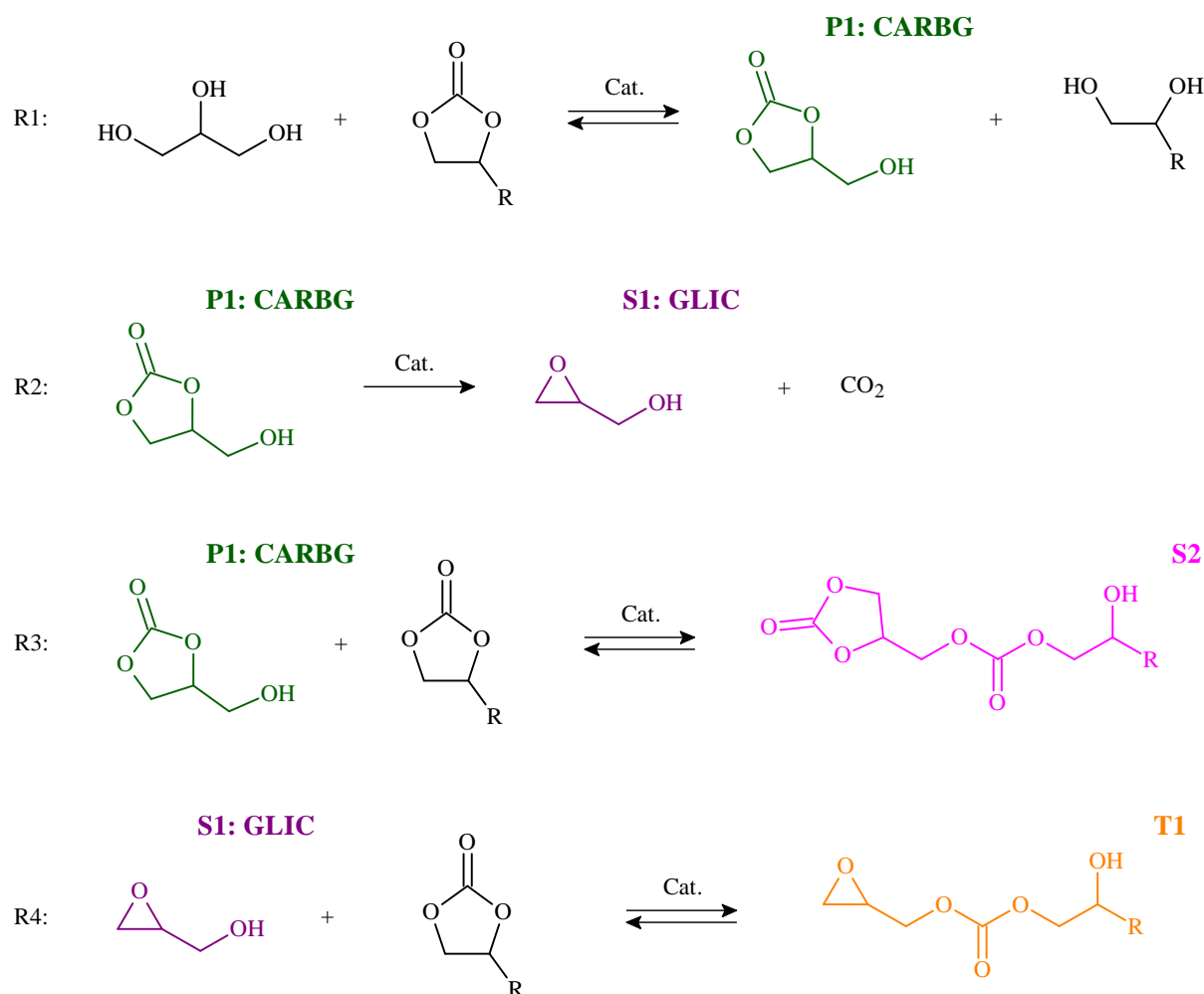
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 37c apresenta as seletividades das reações à formação do carbonato de glicerol. Pode-se observar que para as reações com ésteres de cadeia cíclica (RCE e RCP) as seletividades a esse produto tendem a ser 100% quando a reação se inicia. Este comportamento é típico da formação de um produto primário de uma reação, indicando, portanto, que os ésteres de cadeia cíclica são transformados diretamente em carbonato de glicerol. Com o aumento do tempo reacional, a seletividade ao CARBG diminui e, paralelamente a seletividade ao glicidol aumenta (Figura 37d), sugerindo que este último é um produto secundário das reações, derivado do carbonato de glicerol. A Figura 37c também mostra que para as reações com ésteres de

cadeia aberta (RME e RET) o comportamento da seletividade ao CARBG é oposto aos ésteres de cadeia cíclica, ou seja, tende a ser 0% quando a reação se inicia. Esse comportamento sugere que, nestes casos, o carbonato de glicerol é um produto secundário, formado, portanto, a partir de outros produtos, os monocarbonatos de glicerol.

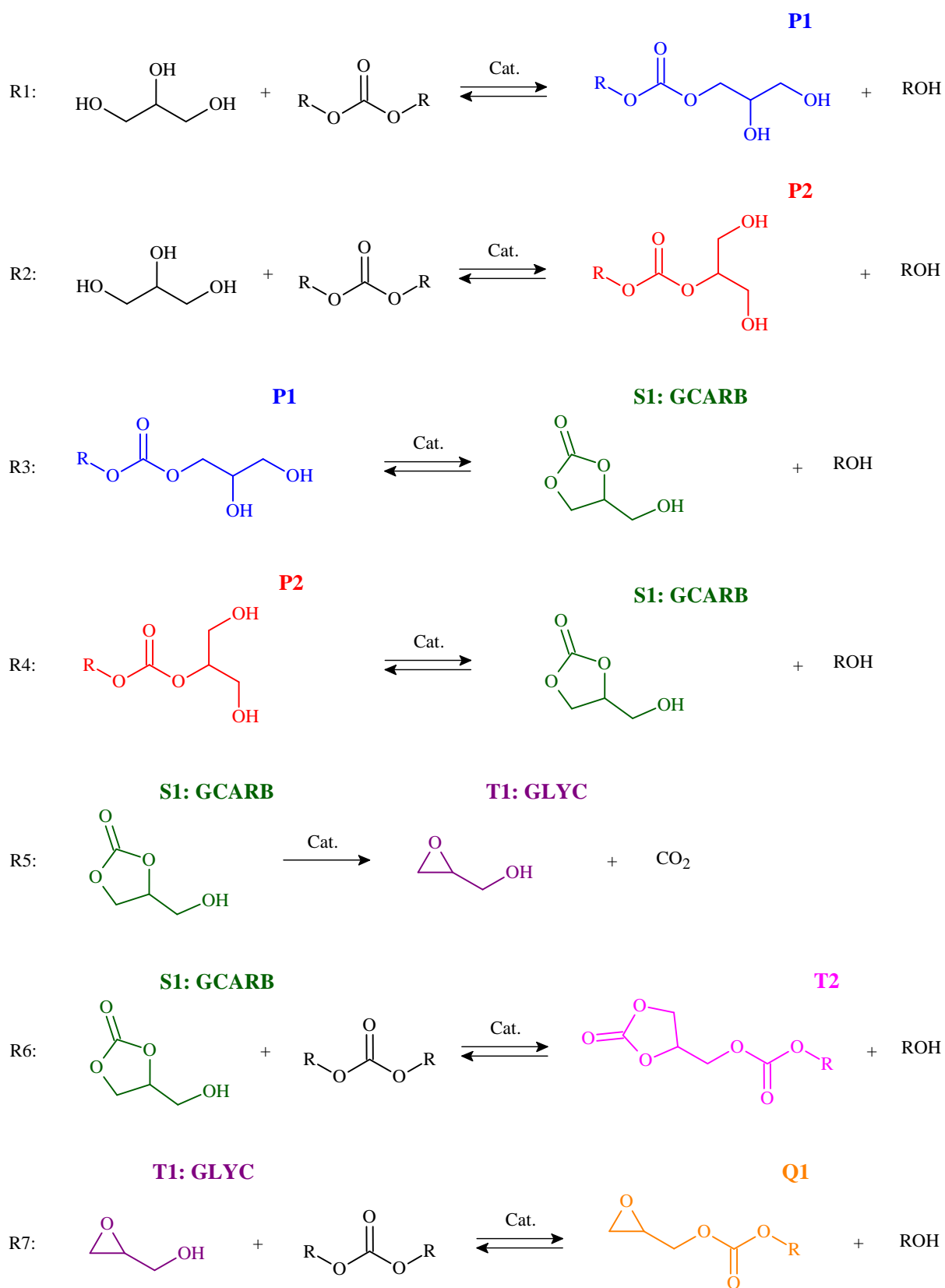
Interessantemente, a partir das análises qualitativas foi possível identificar a formação de monocarbonatos de glicerol, tricarbonato de glicerol e carbonato de glicidol nas amostras da reação RME. Por outro lado, nas amostras da reação RCE identificou-se a formação de tricarbonato de glicerol e carbonato de glicidol. Dessa forma, foi possível concluir que as reações com ésteres de cadeias cíclicas e ésteres de cadeias abertas apresentam etapas reacionais diferentes, conforme apresentado nas Figuras 38 e 39.

Figura 38 – Etapas reacionais das transesterificações entre o glicerol e ésteres de cadeias cíclicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

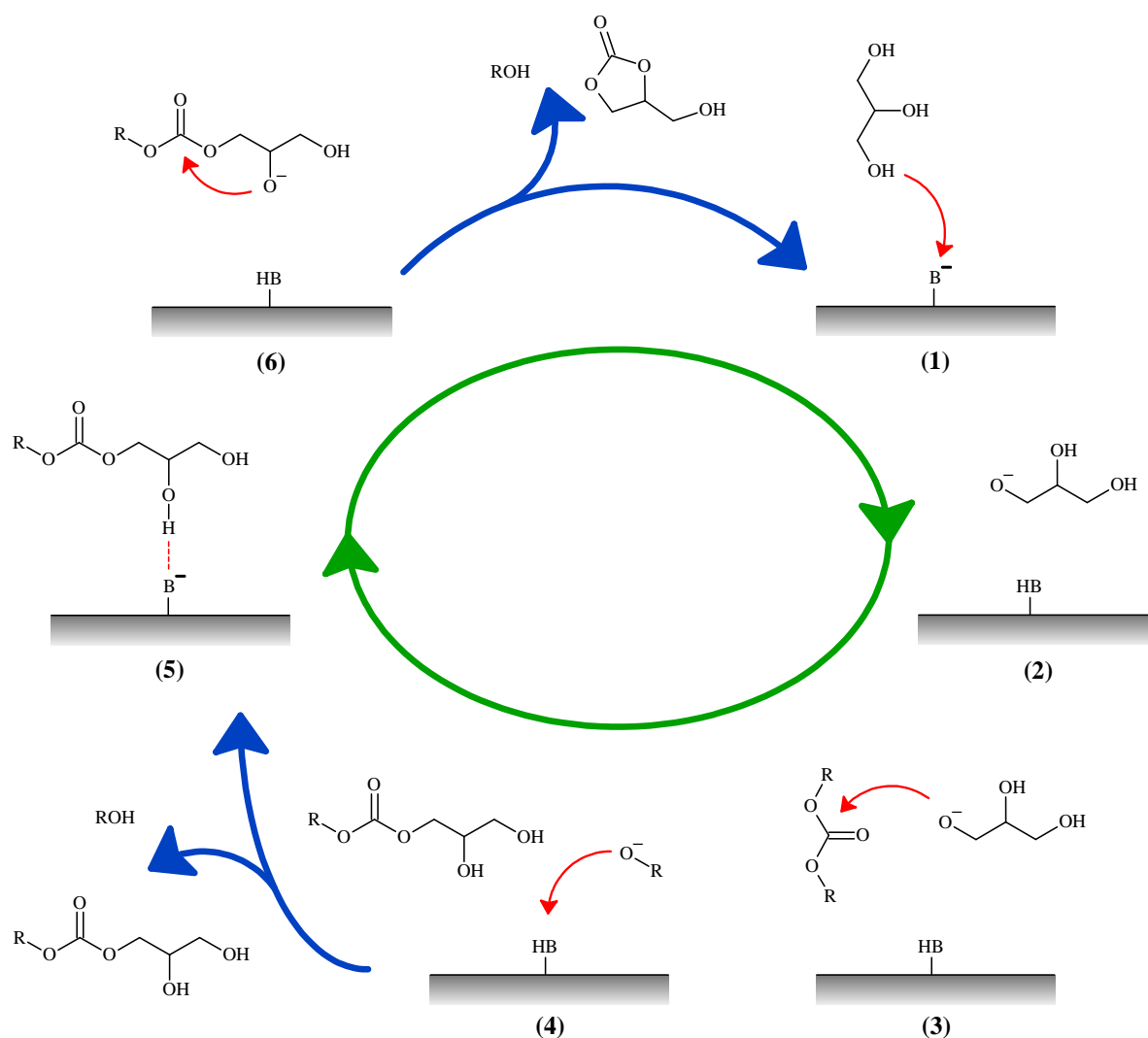
Figura 39 – Etapas reacionais das transesterificações entre o glicerol e ésteres de cadeias abertas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos resultados apresentados acima, dois mecanismos foram propostos para a formação do carbonato de glicerol a partir das reações entre o glicerol e ésteres de cadeias cíclicas e abertas, na presença de um catalisador básico forte, Figuras 40 e 41.

Figura 40 – Possível mecanismo reacional da formação do carbonato de glicerol a partir da transesterificação do glicerol com ésteres de cadeia aberta.

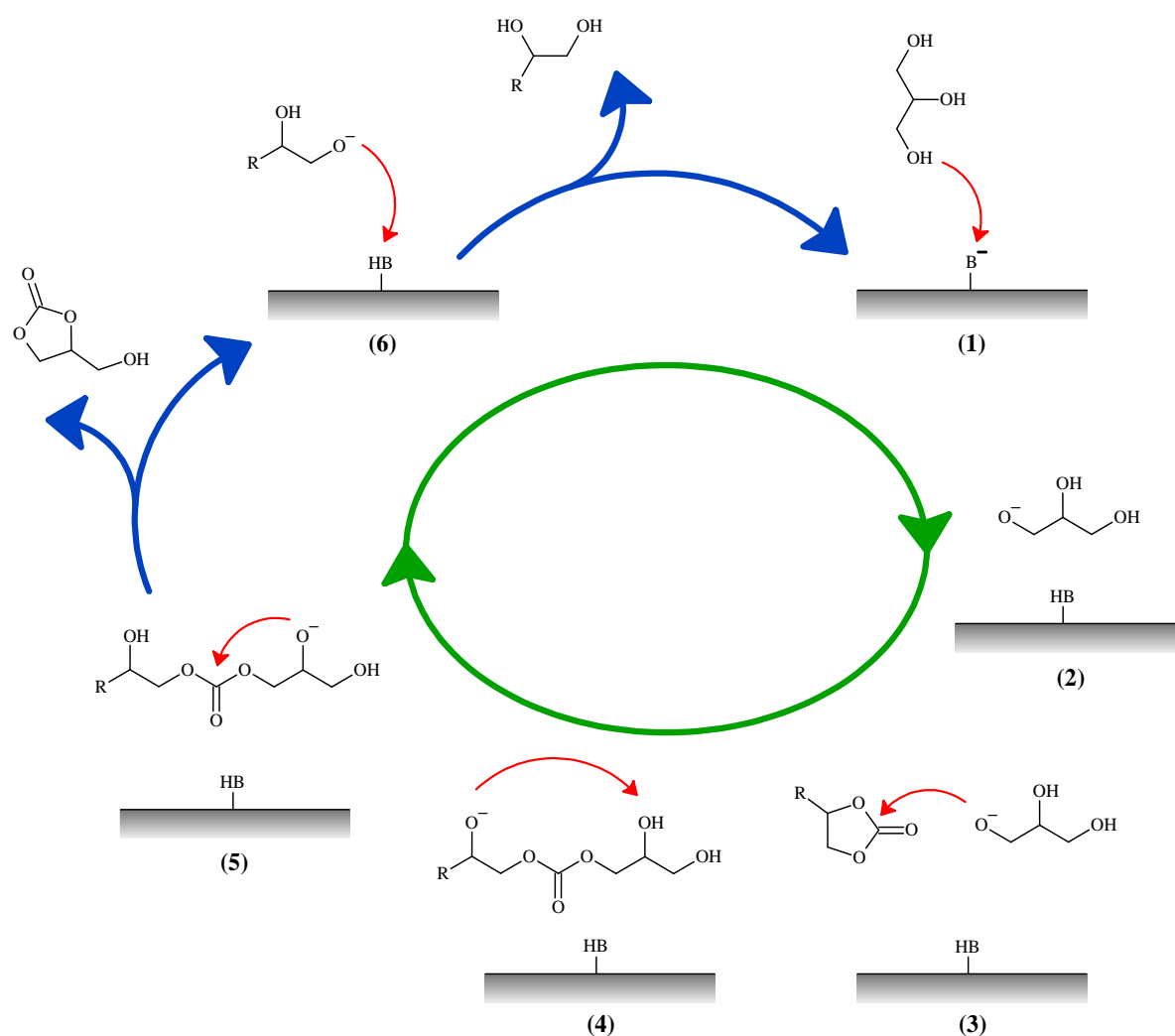


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Ochoa-Gómez et al. (2009), a reação entre o carbonato de dimetila e o glicerol inicia-se a partir da adsorção do glicerol no sítio básico, gerando um ânion gliceróxido e o ácido conjugado (BH) da base (etapas 1 e 2 da Figura 40). Em seguida, o ânion gliceróxido ataca o carbono carbonílico do éster (etapa 3), formando um monocarbonato de glicerol como produto primário (etapa 4) e um ânion metóxido que ataca o ácido conjugado (BH), regenerando o sítio básico e formando uma molécula de metanol. Por fim, o monocarbonato de glicerol sofre uma reação de ciclização, sem interagir com o catalisador, formando carbonato de glicerol e

mais uma molécula de metanol. No entanto, deve-se destacar que etapas não consideradas podem acontecer. O monocarbonato de glicerol pode adsorver no sítio básico (etapa 5) gerando um ânion monocarbonato de gliceróxido e o ácido conjugado BH (etapa 6). Por fim, o ânion monocarbonato de gliceróxido sofre ciclização, gerando o carbonato de glicerol e um ânion metóxido que ataca o ácido (BH), regenerando o sítio básico e formando metanol. Esse mecanismo se aplica a qualquer éster do ácido carbônico de cadeia aberta e a partir dele o carbonato de glicerol se forma como produto secundário da reação, diferente do que ocorre nas reações com ésteres cíclicos (Figura 41).

Figura 41 – Possível mecanismo reacional da formação do carbonato de glicerol a partir da transesterificação do glicerol com ésteres de cadeia cíclica.



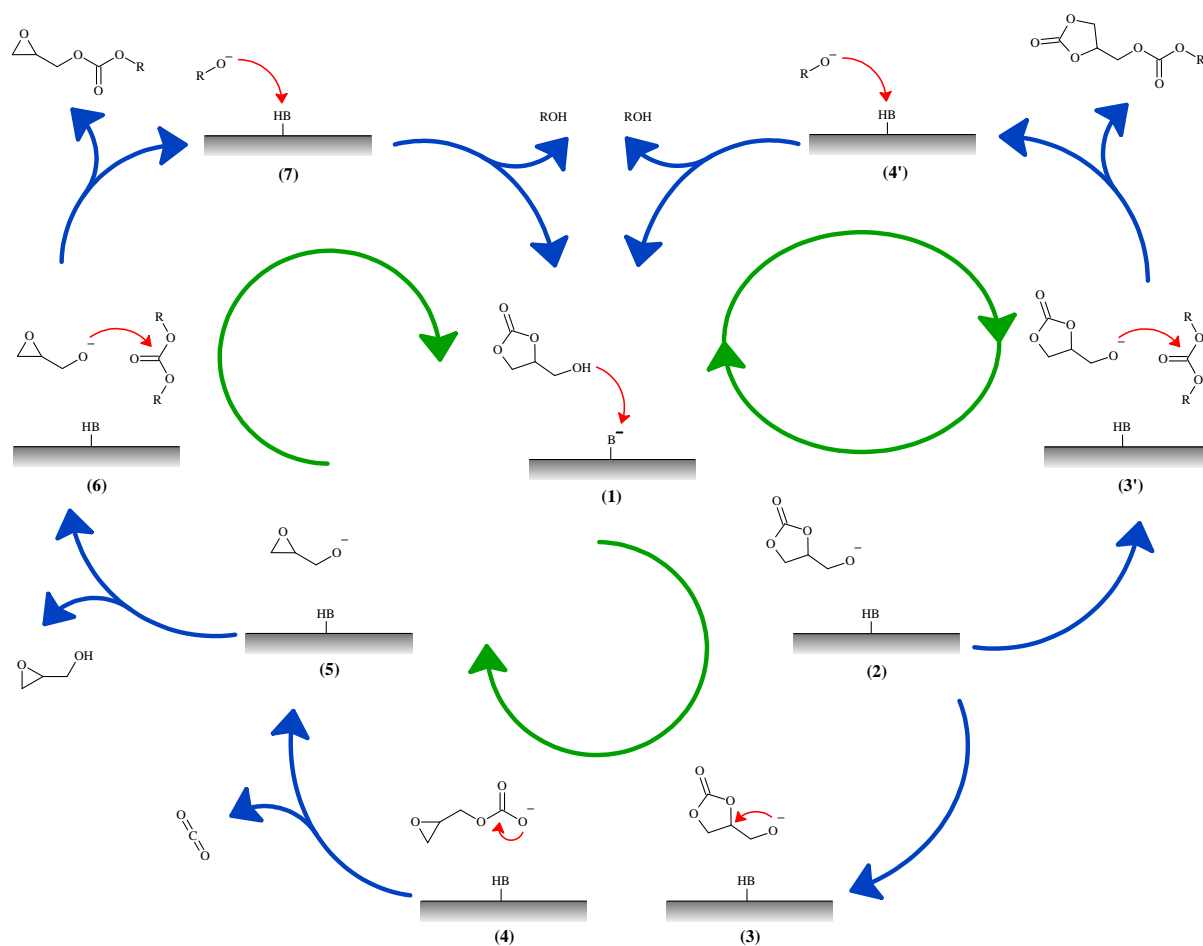
Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma ligeiramente similar, a transesterificação entre o glicerol e um éster do ácido carbônico de cadeia cíclica inicia-se a partir da adsorção do glicerol no sítio básico, gerando

um ânion gliceróxido e o ácido conjugado (BH) da base (Figura 41, etapas 1 e 2). Em seguida, o ânion gliceróxido ataca o carbono carbonílico do éster, gerando um ânion monocarbonato de gliceróxido (etapas 3 e 4). Posteriormente, o ânion monocarbonato de gliceróxido, a partir de um ataque em sua segunda hidroxila, forma um segundo ânion monocarbonato de gliceróxido (etapas 4 e 5). Este ânion ataca o seu carbono carbonílico gerando o carbonato de glicerol e um alcóxido (etapas 5 e 6). Finalmente, o alcóxido ataca o ácido conjugado (BH), regenerando o sítio básico e formando uma molécula de glicol (etapa 6). Assim, por meio desse mecanismo reacional, diferentemente dos ésteres de cadeia aberta (Figura 40, etapa 4), o monocarbonato de glicerol não se forma como uma molécula estável no sistema.

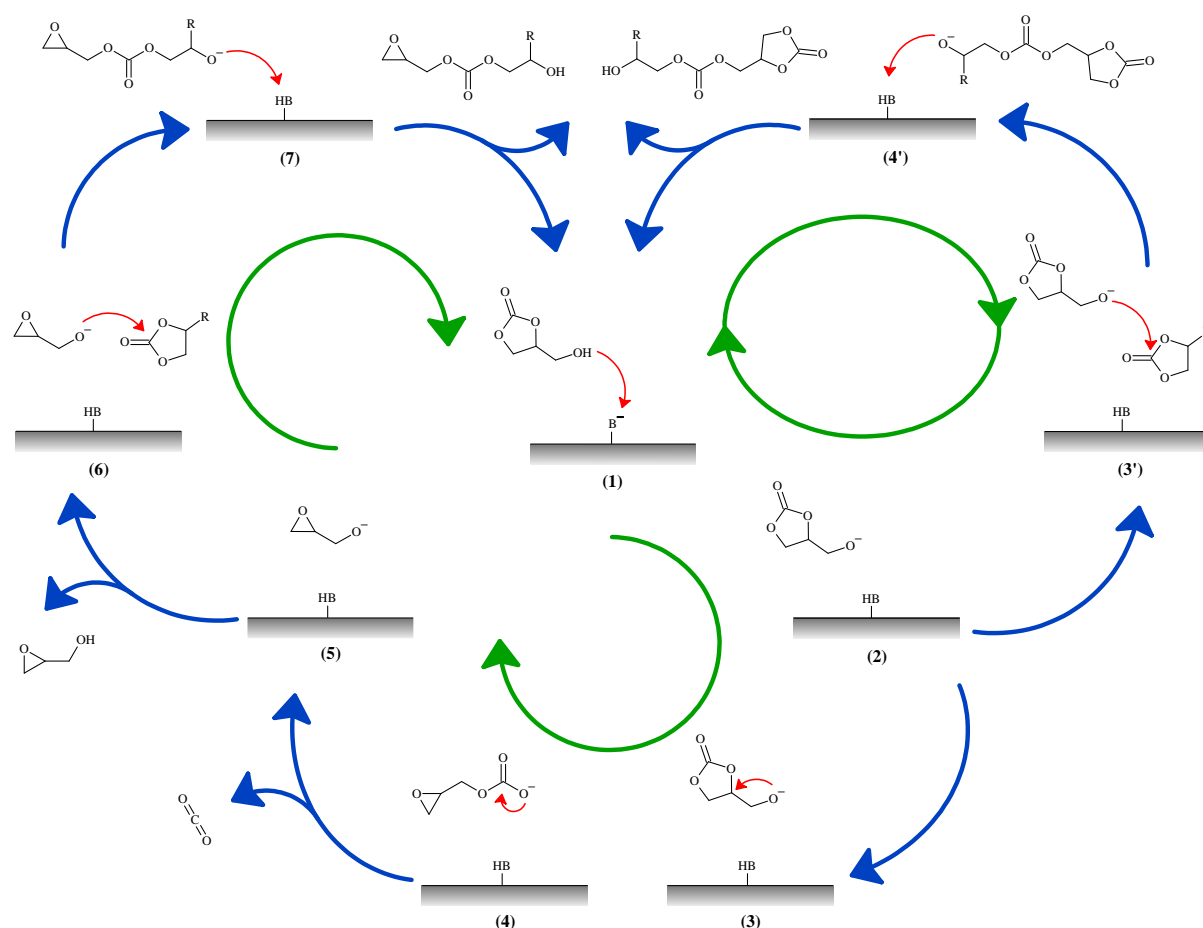
Seguindo a mesma linha de raciocínio apresentada acima, dois mecanismos foram propostos para a formação dos demais produtos das reações, na presença de um catalisador básico forte, Figuras 42 e 43.

Figura 42 – Possível mecanismo reacional que leva ao consumo do carbonato de glicerol nas reações com ésteres de cadeias abertas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 43 – Possível mecanismo reacional que leva ao consumo do carbonato de glicerol nas reações com ésteres de cadeias cíclicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O carbonato de glicerol possui em sua estrutura química uma hidroxila, a terceira remanescente da molécula do glicerol. Essa hidroxila possui elevada reatividade e é a partir dela que reações de decomposição e transesterificação se desenvolvem, seguindo mecanismos reacionais ligeiramente semelhantes, independente do éster presente no meio reacional. Uma vez formado, o carbonato de glicerol adsorve sobre o sítio básico, gerando o ácido conjugado (BH) e o ânion dicarbonato de gliceróxido (etapas 1 e 2 das Figuras 42 e 43). O oxigênio aniônico tende a atacar o carbono mais próximo na molécula do dicarbonato de gliceróxido, quebrando o anel de cinco membros (etapas 3 e 4 das Figuras 42 e 43). O ânion resultante dessa quebra tende a se fragmentar, formando CO_2 e um ânion glicidóxico que ataca o ácido (BH), regenerando o sítio básico e formando o glicidol (etapas 4 e 5 das Figuras 42 e 43).

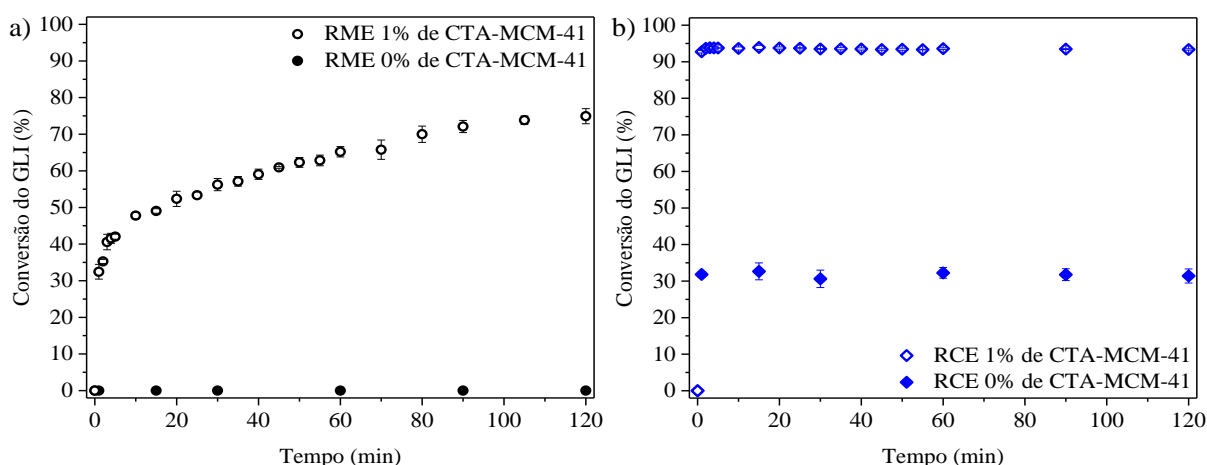
A formação do glicidol é favorecida sob quaisquer condições reacionais utilizadas, já que essa espécie química foi formada como segundo produto principal das reações. Contudo, a

formação de tricarbonatos de glicerol e carbonatos de glicidol também acontece, principalmente quando elevadas concentrações de éster são utilizadas. No primeiro caso, uma vez formado, o ânion dicarbonato de gliceróxido ataca o carbono carbonílico do éster, o que leva à formação de um tricarbonato de glicerol e regeneração do sítio básico por vias diferentes, dependendo do éster presente no meio reacional (etapas 1, 2, 3' e 4' das Figuras 42 e 43). No segundo caso, uma vez formado, o ânion glicidóxido ataca o carbono carbonílico do éster, o que leva à formação de um carbonato de glicidol e regeneração do sítio básico por vias diferentes, dependendo do éster presente no meio reacional (etapas 5, 6 e 7 das Figuras 42 e 43).

4.2.3 Transesterificação térmica e as energias de ativação das reações RME e RCE

A Figura 44 apresenta o efeito do teor de catalisador na transesterificação do glicerol com DMC e CARBE. Pode-se observar que a reação com DMC, reação RME, apresentou 0% de conversão na ausência de catalisador. Em contrapartida, surpreendentemente, nas mesmas condições a reação com CARBE, reação RCE, apresentou 32% de conversão já nos primeiros minutos de reação, permanecendo aparentemente constante ao longo dos 120 min de reação. Esses resultados mostram que, devido à elevada reatividade do éster cíclico, a transesterificação só por efeito térmico não é desprezível. Entretanto, o catalisador desempenha um papel importante no processo, contribuindo para a reação atingir o equilíbrio, com conversão de 94%, em poucos minutos de reação. Por fim, é importante ressaltar que os poucos trabalhos que utilizaram ésteres cíclicos como reagentes não perceberam que parte dos reagentes se convertem só por efeito térmico (CHO et al., 2010; KONDAWAR e RODE, 2017).

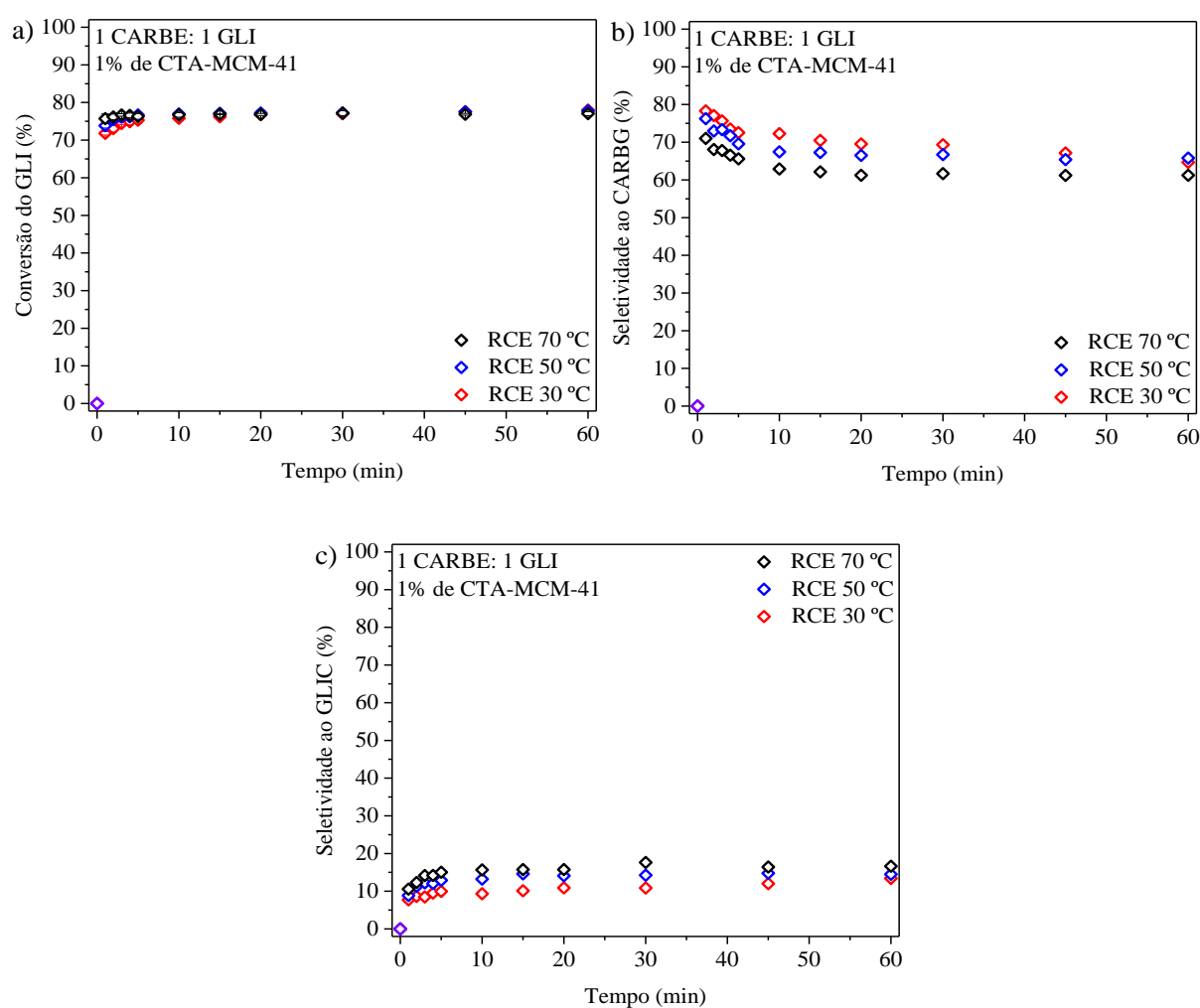
Figura 44 – Efeito do catalisador nas reações RME e RCE: conversão do glicerol (Condições de reação: 80 °C e 2 EAC: 1 GLI).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 45 apresenta o efeito da temperatura do sistema reacional na transesterificação entre o glicerol e o carbonato de etileno. A partir da Figura 45a, pode-se observar que para todas as temperaturas estudadas, o consumo de glicerol ocorre muito rapidamente no início da reação e em cerca de 15 min atinge o equilíbrio, com conversão de 77%. A partir da figura 45b, pode-se observar que a seletividade em relação ao carbonato de glicerol, inicialmente alta, tende a cair com o tempo devido à formação de coprodutos: glicidol em grandes quantidades (Figura 13c), e tricarbonato de glicerol (reação R3, Figura 38) e carbonato de glicidol (reação R4, Figura 38) em pequenas quantidades.

Figura 45 – Efeito da temperatura na transesterificação na reação RCE (Condições de reação: 1 CARBE: 1 GLI e 1% de CTA-MCM-41).

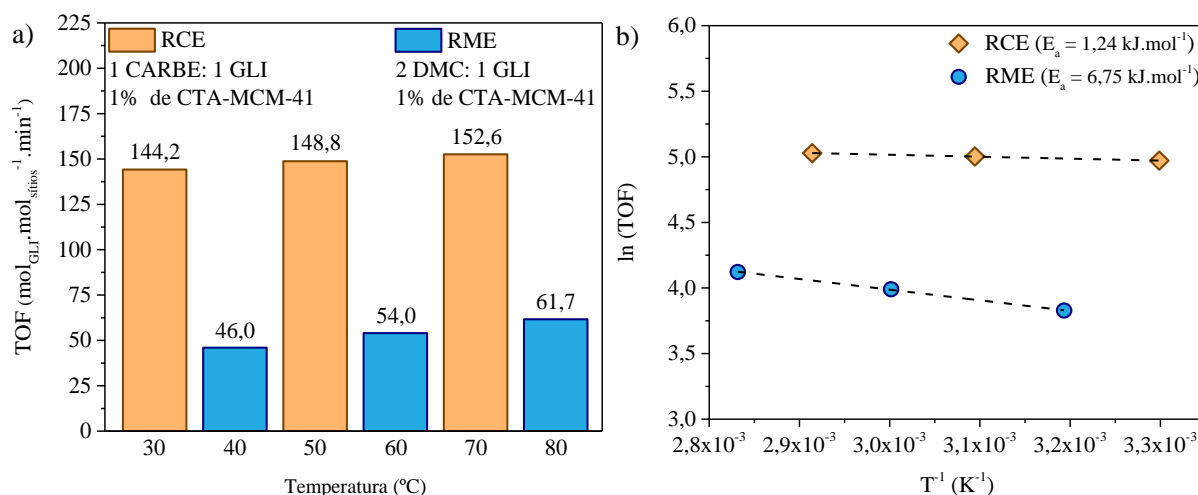


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 46a apresenta o efeito da temperatura sobre o *turnover frequency*, $\overline{\text{TOF}}_0$, das reações RME e RCE e a Figura 46b apresenta a linearização da equação de Arrhenius para

cálculo das energias de ativação aparente dessas reações. Catalisadas pela sílica híbrida CTA-MCM-41, as reações RDM e REC apresentaram energias de ativação aparentes com valores de $1,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $6,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($R^2 > 0,999$), respectivamente. Os resultados obtidos confirmam a alta reatividade do carbonato de etileno, que apresentou uma energia de ativação muito menor do que o carbonato de dimetila. Os valores de energias de ativação muito baixas sugerem que a sílica híbrida CTA-MCM-41 teve atividade muito maior do que outros catalisadores utilizados por outros autores (DESHMUKH e YADAV, 2021; ESTEBAN et al., 2015a; KONDAWAR e RODE, 2017; MARIMUTHU et al., 2018; ZHU et al., 2022), o que provavelmente se deve à basicidade muito forte dos sítios silóxi. Além disso, como o cálculo do *turnover frequency* foi feito no início da reação ($t = 0 \text{ min}$), é preciso considerar o fenômeno de adsorção detectado por Kumar et al. (2012). Portanto, a rigor, o valor obtido pode possuir um componente reacional e um componente de adsorção e o cálculo da energia de ativação real necessitaria de um modelo mais detalhado (Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood) que leve em consideração todos os fenômenos envolvidos no processo.

Figura 46 – Efeito da temperatura na frequência das reações RME e RCE e linearização da equação de Arrhenius.



Fonte: Elaborado pelo autor.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Este trabalho investigou as reações entre glicerol e diferentes ésteres de ácido carbônico, ésteres de cadeia linear e ésteres de cadeia cíclica, utilizando a sílica híbrida CTA-MCM-41 como catalisador básico. Além disso, para efeito comparativo, avaliou o potencial catalítico do CaO e MgO na reação de transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila (RME). Essa reação (RME) foi realizada utilizando os três catalisadores sob mesmas condições reacionais.

A sílica híbrida CTA-MCM-41, com tamanho de partícula na faixa de 1 a 5 μm e concentração de sítios catalíticos de $1,822 \text{ mmol.g}^{-1}$, apresentou elevada atividade catalítica e mostrou-se mais eficiente que os catalisadores comerciais de alta pureza, CaO e MgO. A sílica híbrida e o óxido de cálcio apresentaram desativação ao longo de sucessivos ciclos reacionais, com a CTA-MCM-41 sendo menos instável que o CaO. A sílica híbrida sofreu desativação por lixiviação dos cátions CTA^+ e o CaO sofreu desativação por transformação do Ca(OH)_2 e CaCO_3 .

Dentre todos os ésteres utilizados como reagentes, o carbonato de etileno e carbonato de dimetila apresentaram maior reatividade e suas reações apresentaram energias de ativação aparentes com valores de $1,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $6,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$, na presença da sílica híbrida, respectivamente. Os ésteres de cadeias abertas e ésteres de cadeias cíclicas formaram diferentes produtos, apresentando diferentes etapas reacionais, que se desenvolvem a partir de diferentes mecanismos reacionais. Ésteres de cadeias abertas formaram seis produtos: dois monocarbonatos de glicerol, isômeros entre si, como produtos primários; carbonato de glicerol como produto secundário, glicidol e tricarbonato de glicerol como produtos terciários e carbonato de glicidol como produto quaternário. Por outro lado, os ésteres de cadeias cíclicas formaram quatro produtos: carbonato de glicerol como produto primário, glicidol e tricarbonato de glicerol como produtos secundários e carbonato de glicidol como produto terciário.

A formação de co-produtos, carbonato de glicidol e tricarbonato de glicerol, é reduzida quando se utiliza um pequeno excesso de éster, e as reações são conduzidas em curtos tempos reacionais. O carbonato de glicerol foi produzido de forma mais eficiente sob condições reacionais brandas, enquanto a produção máxima de glicidol foi alcançada quando uma carga mais alta de catalisador foi usada no sistema reacional.

REFERÊNCIAS

ABOMOHR, A. E-F.; ELSAYED, M.; ESAKKIMUTHU, S.; EL-SHEEKH, M.; HANELT, D. Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 81, p. 100868, 2020.

ALVAREZ, M. G.; SEGARRA, A. M.; CONTRERAS, S.; SUEIRAS, J. E.; MEDINA, F.; FIGUERAS, F. Enhanced use of renewable resources: Transesterification of glycerol catalyzed by hydrotalcite-like compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 3, p. 340–345, 2010.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br>>. Acesso em: 15/03/2022.

ARAÚJO, J. A.; CRUZ, F. T.; CRUZ, I. H.; CARDOSO, D. Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 14–21, 2013.

BAI, R.; ZHANG, H.; MEI, F.; WANG, S.; LI, T.; GU, Y.; LI, G. Retraction: One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over a highly efficient and easily available solid catalyst NaAlO₂ (Green Chemistry (2013) 15 (2929-2934) DOI: 10.1039/C3GC40855H). **Green Chemistry**, v. 18, n. 22, p. 6144, 2016.

BALAKRISHNAN, G.; VELAVAN, R.; BATOO, K. M.; RASLAN, E. H. Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles. **Results in Physics**, v. 16, n. November 2019, p. 103013, 2020.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.

BOLÍVAR-DIAZ, 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.

BORO, J.; THAKUR, A. J.; DEKA, D. Solid oxide derived from waste shells of Turbonilla

- striatula as a renewable catalyst for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2061–2067, 2011.
- CAI, Q.; LIN, W-Y.; XIAO, F-S.; PANG, W-Q.; CHEN, X-H.; ZOU, B-S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 1–2, p. 1–15, 1999.
- CARDOSO, D.; LORENA DA SILVA, L.; ZAPELINI, I. W. Mesoporous Silicas as Basic Heterogeneous Catalysts for the Formation of Biodiesel. In: **Advanced Solid Catalysts for Renewable Energy Production**, v. 1, p. 119–155, 2018.
- CHO, H. J.; KWON, H. M.; THARUN, J.; PARK, D. W. Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 679–683, 2010.
- CRUZ, F. T.; CARDOSO, D. Catalytic transesterification using a silica hybrid containing encapsulated polyacrylates. **Applied Catalysis A: General**, v. 548, p. 83–88, 25 nov. 2017.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed., 1978.
- DE LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 9, p. 2877–2891, 2016.
- DESHMUKH, G. P.; YADAV, G. D. Tuneable transesterification of glycerol with dimethyl carbonate for synthesis of glycerol carbonate and glycidol on MnO₂ nanorods and efficacy of different polymorphs. **Molecular Catalysis**, v. 515, n. September, p. 111934, 2021.
- EID, J. G.; PAULA, G. M.; CARDOSO, D. Heterogeneous transesterification catalyzed by silicas containing basic sites. **Molecular Catalysis**, v. 531, n. July, p. 112631, 2022.
- EISENHART, A. E.; BECK, T. L. Quantum Simulations of Hydrogen Bonding Effects in Glycerol Carbonate Electrolyte Solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 125, n. 8, p. 2157–2166, 2021.
- ESTEBAN, J.; DOMÍNGUEZ, E.; LADERO, M.; GARCIA-OCHOA, F. Kinetics of the production of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxide, a highly active catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 243–251, 2015a.
- ESTEBAN, J.; FUENTE, E.; BLANCO, A.; LADERO, M.; GARCIA-OCHOA, F. Phenomenological kinetic model of the synthesis of glycerol carbonate assisted by focused

- beam reflectance measurements. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 434–443, 2015b.
- FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 1, p. 190–196, 2010.
- GADE, S. M.; MUNSHI, M. K.; CHHERAWALLA, B. M.; RANE, V. H.; KELKAR, A. A. Synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate using ionic liquid as a catalyst. **Catalysis Communications**, v. 27, p. 184–188, 5 out. 2012.
- GÉRARDIN, C.; REBOUL, J.; BONNE, M.; LEBEAU, B. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4217–4255, 2013.
- HABECHE, F.; HACHEMAOUI, M.; MOKHTAR, A.; CHIKH, K.; BENALI, F.; MEKKI, A.; ZAOUI, F.; CHERIFI, Z.; BOUKOUSSA, B. Recent Advances on the Preparation and Catalytic Applications of Metal Complexes Supported-Mesoporous Silica MCM-41 (Review). **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 11, p. 4245–4268, 2020.
- HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1–2, p. 1–10, 2009.
- HOLMES, S. M.; ZHOLOBENKO, V. L.; THURSFIELD, A.; PLAISTED, R. J.; CUNDY, C. S.; DWYER, J. In situ FTIR study of the formation of MCM-41. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 14, p. 2025–2032, 1998.
- HUO, C.; OUYANG, J.; YANG, H. CuO nanoparticles encapsulated inside Al-MCM-41 mesoporous materials via direct synthetic route. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–9, 2014.
- JAISWAL, S.; SAHANI, S.; SHAR, Y. C. Enviro-benign synthesis of glycerol carbonate utilizing bio-waste glycerol over Na-Ti based heterogeneous catalyst: Kinetics and E- metrics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107485, 2022.
- KAUR, H.; RANA, B.; TOMAR, D.; KAUR, S.; JENA, K. C. Modern Techniques of Spectroscopy. In: **Modern Techniques of Spectroscopy. Progress in Optical Science and Photonics**, 2021.
- KHORSHIDI, A.; SHARIATI, S. Sulfuric acid functionalized MCM-41 coated on magnetite nanoparticles as a recyclable core–shell solid acid catalyst for three-component condensation

- of indoles, aldehydes and thiols. **RSC Adv.**, v. 4, n. 78, p. 41469–41475, 2014.
- KHUSHALANI, D.; KUPERMAN, A.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 2188–2193, 1996.
- KIM, S. C.; KIM, Y. H.; LEE, H.; YOON, 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, n. 1–4, p. 75–78, 2007.
- KONDAWAR, S.; RODE, C. Solvent-Free Glycerol Transesterification with Propylene Carbonate to Glycerol Carbonate over a Solid Base Catalyst. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 4, p. 4361–4371, 2017.
- KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. Organic – silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, p. 135–149, 2004.
- KUBOTA, Y.; IKEYA, H.; SUGI, Y.; YAMADA, T.; TATSUMI, T. Organic–inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for Michael reaction. v. 249, p. 181–190, 2006.
- KUMAR, A.; IWATANI, K.; NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K. Promotion effect of coexistent hydromagnesite in a highly active solid base hydrotalcite catalyst for transesterifications of glycols into cyclic carbonates. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 241–246, 2012.
- KUMARI, L.; LI, W. Z.; VANNOY, C. H.; LEBLANC, R. M.; WANG, D. Z. Synthesis, characterization and optical properties of Mg(OH)₂ micro-/nanostructure and its conversion to MgO. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3355–3364, 2009.
- LI, S. Combustion synthesis of porous MgO and its adsorption properties. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 89–96, 2019.
- LIANG, X.; DAI, R.; CHANG, S.; WEI, Y.; ZHANG, B. Antibacterial mechanism of biogenic calcium oxide and antibacterial activity of calcium oxide/polypropylene composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 129446, 2022.
- MADRID, J. A.; LANZÓN, M. Synthesis and morphological examination of high-purity Ca(OH)₂ nanoparticles suitable to consolidate porous surfaces. **Applied Surface Science**, v.

424, p. 2–8, 2017.

MANEERUNG, T.; KAWI, S.; DAI, Y.; WANG, C. H. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure.

Energy Conversion and Management, v. 123, p. 487–497, 2016.

MARIMUTHU, M.; MARIMUTHU, P.; ASHOK, A. K.; PALANIVELU, S.; RAJAGOPALAN, V. Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. **Molecular Catalysis**, v. 460, n. September, p. 53–62, 2018.

MARTINS, L.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R.; BARGIELA, P.; CARDOSO, D. Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, n. 1–2, p. 77–85, 2006.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moleculares por seu Tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. Edição esp, p. 25–34, 2001.

PAULA, G. M.; PAULA, L. N. R.; FREIRE, M. G. R. Production of MCM-41 and SBA-15 Hybrid Silicas from Industrial Waste. **Silicon**, v. 14, n. 2, p. 439–447, 2022a.

PAULA, L. N. R.; PAULA, G. M.; CARDOSO, D. Kinetic study of ethyl esters transesterification using hybrid silica as catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 135, p. 2427–2439, 2022b.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009.

MILLER, N.; COFFEY, P.; BADENHORST, H.; MARTIN, P. The effect of the salt precursor on the particle morphology and thermal properties of magnesium hydroxide for thermochemical energy storage. **Journal of Energy Storage**, v. 44, p. 103335, 2021.

MIRGHIASI, Z.; BAKHTIARI, F.; DAREZERESHKI, E.; ESMAEILZADEH, E. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)₂ by direct thermal decomposition method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 113–117, 2014.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; DE LIMA, A. L. Glycerol Utilization. In: **Glycerol**. Cham: Springer International Publishing, p. 11–19, 2017.

NAWAR, A.; ALI, M.; KHOJA, A. H.; WAQAS, A.; ANWAR, M.; MAHMOOD, M.

- Enhanced CO₂ capture using organic acid structure modified waste eggshell derived CaO sorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104871, 2021.
- NGA, N. K.; THUY CHAU, N. T.; VIET, P. H. Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 1, p. 65–72, 2020.
- NI, S.; LI, T.; YANG, X. Hydrothermal synthesis of MgCO₃ and its optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 30, p. 7874–7876, 2011.
- OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; MAESTRO-MADURGA, B. PESQUERA-RODRÍGUEZ, A.; RAMÍREZ-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, n. 2, p. 315–324, 2009.
- OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C.; BELSUÉ, M. A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical. **Organic Process Research and Development**, v. 16, n. 3, p. 389–399, 2012.
- PANPRANOT, J.; GOODWIN JR., J. G.; SAYARI, A. CO Hydrogenation on Ru-Promoted Co/MCM-41 Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 211, n. 2, p. 530–539, 25 out. 2002.
- PATEL, Y.; GEORGE, J.; PILLAI, S. M.; MUNSHI, P. Effect of liophilicity of catalyst in cyclic carbonate formation by transesterification of polyhydric alcohols. **Green Chemistry**, v. 11, p. 1056–1060, 2009.
- PATTISON, E. S. Glycerine: Its economics and applications. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 35, n. 11, p. 623–626, 1958.
- PINTO, B. P.; MOTA, C. J. A. Developments in glycerol byproduct-based biorefineries. In: **Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2014. p. 364–385.
- RATH, D.; RANA, S.; PARIDA, K. M. Organic amine-functionalized silica-based mesoporous materials: An update of syntheses and catalytic applications. **RSC Advances**, v. 4, n. 100, p. 57111–57124, 2014.
- ROKICKI, G.; RAKOCZY, P.; PARZUCHOWSKI, P.; SOBIECKI, M. Hyperbranched

aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: Glycerol carbonate. **Green Chemistry**, v. 7, n. 7, p. 529–539, 2005.

SAHANI, S.; UPADHYAY, S. N.; SHARMA, Y. C. Critical Review on Production of Glycerol Carbonate from Byproduct Glycerol through Transesterification. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 1, p. 67–88, 2021.

SCHUTTLEFIELD, J. D.; GRASSIAN, V. H. ATR-FTIR spectroscopy in the undergraduate chemistry laboratory part I: Fundamentals and examples. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 2, p. 279–281, 2008.

SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHA, P. K.; LAL, K. B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. **Applied Catalysis A: General**, v. 242, n. 2, p. 347–364, 2003.

SILVA, L. L.; ALKIMIM, I. P.; VASQUEZ, P. A. S.; CARDOSO, D. Synthesis and properties of MCM-41 with polymerizable CADMA cationic surfactant. **Catalysis Today**, v. 289, p. 2–13, 2017.

SILVA, L. L.; ALKIMIM, I. P.; COSTA, J. P. V. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; CARDOSO, D. Catalytic evaluation of MCM-41 hybrid silicas in the transesterification reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 284, p. 265–275, 2019.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; SHARMA, K. P.; JHALANI, A. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, 2020.

SONNATI, M. O.; AMIGONI, S.; DARMANIN, T.; CHOULET, O. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. **Green Chemistry**, v. 15, p. 283–306, 2013.

SZORI, M.; GIRI, B. R.; WANG, Z.; DAWOOD, A. E.; VISKOLCZ, B.; FAROOQ, A. Glycerol carbonate as a fuel additive for a sustainable future. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 2, n. 10, p. 2171–2178, 2018.

TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118–127, 2013.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-

- REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TIAN, X. K.; LIN, S. C.; YAN, J.; ZHAO, C. Y. Sintering mechanism of calcium oxide/calcium carbonate during thermochemical heat storage process. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131229, 2022.
- WANG, J.; YONG, T.; YANG, J.; OUYANG, C.; ZHANG, L. Organosilicon functionalized glycerol carbonates as electrolytes for lithium-ion batteries. **RSC Advances**, v. 5, n. 23, p. 17660–17666, 2015.
- WANG, Y.; CHEN, Y.; LIU, C.; YU, F.; CHI, Y.; HU, C. The effect of magnesium oxide morphology on adsorption of U(VI) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 936–950, 2017.
- WANG, Y.; HE, R.; WANG, C.; LI, G. Ionic liquids supported at MCM-41 for catalyzing CO₂ into cyclic carbonates without co-catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 134, n. 2, p. 823–835, 2021.
- XIONG, T.; LI, Q.; LI, K.; ZHANG, Y.; ZHU, W. Construction of novel magnesium oxide aerogel for highly efficient separation of uranium(VI) from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 295, p. 121296, 2022.
- YUAN, R.; SHEN, Y. Catalytic pyrolysis of biomass-plastic wastes in the presence of MgO and MgCO₃ for hydrocarbon-rich oils production. **Bioresource Technology**, v. 293, p. 122076, 2019.
- ZAPELINI, I. W.; CARDOSO, D. Amine-grafted Na-LTA zeolite precursors as basic catalysts for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 324, p. 111270, 2021.
- ZHANG, S. A new nano-sized calcium hydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes. **RSC Advances**, v. 4, n. 31, p. 15835–15840, 2014.
- ZHANG, X.; WEI, S.; ZHAO, X.; CHEN, Z.; WU, H.; RONG, P.; SUN, Y.; LI, Y.; YU, H.; WANG, D. Preparation of mesoporous CaO-ZrO₂ catalysts without template for the continuous synthesis of glycerol carbonate in a fixed-bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 590, p. 117313, 2020.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; WHITTAKER, A. K.; MILLAR, G. J.; ZHU, H. Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 33, p. 6525–6531, 1997.

ZHOLOBENKO, V. L.; HOLMES, S. M.; CUNDY, C. S.; DWYER, J. Synthesis of MCM-41 materials: an in situ FTIR study. **Microporous Materials**, v. 11, n. 1–2, p. 83–86, 1997.

ZHOU, Y.; OUYANG, F.; SONG, Z. B.; YANG, Z.; TAO, D. J. Facile one-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by tetraethylammonium amino acid ionic liquids. **Catalysis Communications**, v. 66, p. 25–29, 5 2015.

ZHU, J.; CHEN, D.; WANG, Z.; WU, Q.; YIN, Z.; WEI, Z. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over CaO-SBA-15 catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 258, p. 117760, 2022.

APÊNDICES

Nesta seção são apresentadas informações adicionais relevantes para a compreensão do desenvolvimento da tese e resultados obtidos (lista de reagentes, planilhas de cálculos, curvas de calibração, equações utilizadas e informações adicionais sobre os experimentos).

APÊNDICE A

Brometo de cetiltrimetilamônio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$; CAS: 57-09-0; 98,0%), solução de hidróxido de amônio (NH_3 ; CAS: 1336-21-6; 28,0-30,0%), ortossilicato de tetraetila ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; CAS: 78-10-4; 98,0%), 1,2,3-propanotriol ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; CAS: 56-81-5; 99,0%), carbonato de dimetila ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$; CAS: 616-38-6; 99,0%), dimetilformamida ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$; CAS: 68-12-2; 99,8%), metanol (CH_4O ; CAS: 67-56-1; 99,9%), carbonato de dietila ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$; CAS: 105-58-8; 99,0%), carbonato de etileno ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$; CAS: 96-49-1; 98,0%), óxido de cálcio (CaO ; CAS: 1305-78-8; 99,9%), óxido de magnésio (MgO ; CAS: 1309-48-4; 97,0%), 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$; CAS: 931-40-8; 99,0%) e 2,3-epoxi-1-propanol ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$; CAS: 556-52-5; 96,0%) foram adquiridos da SIGMA-ALDRICH (MERCK).

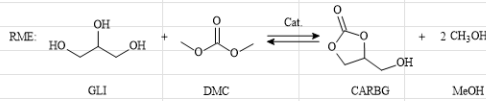
As Figuras 47, 48, 49, 50 e 51 apresentam as planilhas de cálculos utilizadas para a síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41 e avaliações catalíticas (RME, RET, RCE e RCP).

Figura 47 – Planilha de cálculos utilizada para a síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41.

Síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41								
Preto = valor fixo	Vermelho = variável indep.	Azul = Resultado						
Massa da mistura reacional (g) =		250						
Componente	Proporção Molar	Reagente	Pureza	Mmolar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Massa (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)	
SiO_2	1	TEOS	0,98	208,33	208,33	0,056	14,080	
CTAB	0,4	CTAB	0,99	364,45	145,78	0,039	9,853	
NH_3	12,5	NH_4OH 29%	0,29	17,03	212,89	0,058	14,388	
H_2O	174	H_2O	1	18,00	3132,00	0,847	211,679	
				Soma	3699,00		250,000	
Massas de reagentes que devem ser pesadas (g)			Razões		Teste de verificação da razão molar da mistura			
TEOS	14,0802		CTAB/ SiO_2	0,40		Reagente	Nº de mols na mistura	Razão molar
CTAB	9,8527		$\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$	435,00		TEOS	0,06758588	1
NH_4OH 29%	49,6144		$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	174,00		CTAB	0,027034352	0,4
H_2O	176,4527					NH_4OH 29%	0,844823496	12,5
Massa total	250,0000					H_2O	11,75994307	174
Observações				Conc Micelar mmol/L				
71% (m/m) da solução de NH_4OH é H_2O				127,7				

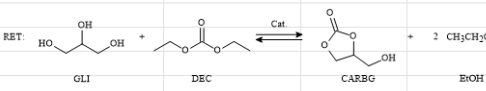
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 – Planilha de cálculos utilizada para testes catalíticos da reação entre o glicerol e o carbonato de dimetila (RME).

Cálculos para cargas do reator								
Preto = valor fixo	Vermelho = variável indep.	Azul = Resultado						
Massa da mistura reacional (g) =	24							
Componente	Proporção Molar	Reagente	Pureza	MMolar (g.mol ⁻¹)	Massa (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)	ρ (g.cm ⁻³)
Glicerol	1	Glicerol	0,98	92,09	92,09	0,169	4,059	1,26
DMC	2	DMC	0,99	90,08	180,16	0,331	7,941	1,07
DMF*	272	DMF	0,98	73,09	272,25	0,500	12,000	0,94
				Soma	544,50		24,000	
Massas de reagentes que devem ser pesadas (g)				Volume de reagentes no reator (mL)		Massa de catalisador (1%)		
Glicerol	4,0591		Glicerol		3,221478858		0,1200	
DMC	7,9409		DMC		7,428378521			
DMF	12,0000		DMF		12,71186441			
MCM-41	0,1200		Soma		23,36172179			
				Capacidade do reator (mL)	35			
				Capacidade utilizada do reator (%)	66,74777653			
Teste de verificação da razão molar da mistura reacional				Teste de verificação da razão mássica da carga do reator				
Reagente	Nº de mols na mistura		Razão molar		Reagentes (Glicerol + DMC)		0,5000000	
Glicerol	0,04407713		1		Solvente (DMF)		0,5000000	
DMC	0,08815427		2					
Observações								
*Proporção mássica de solvente para obtenção da carga do reator com 50% de reagentes e 50% de solvente								

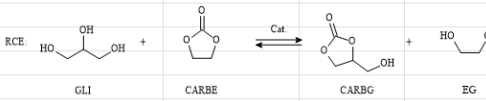
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 – Planilha de cálculos utilizada para testes catalíticos da reação entre o glicerol e o carbonato de dietila (RET).

Cálculos para cargas do reator								
Preto = valor fixo	Vermelho = variável indep.	Azul = Resultado						
Massa da mistura reacional (g) =	24							
Componente	Proporção Molar	Reagente	Pureza	MMolar (g.mol ⁻¹)	Massa (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)	ρ (g.cm ⁻³)
Glicerol	1	Glicerol	0,98	92,09	92,09	0,140	3,366	1,26
DEC	2	DEC	0,99	118,13	236,26	0,360	8,634	0,98
DMF*	328	DMF	0,98	73,09	328,35	0,500	12,000	0,94
				Soma	656,70		24,000	
Massas de reagentes que devem ser pesadas (g)				Volume de reagentes no reator (mL)		Massa de catalisador (1%)		
Glicerol	3,3656		Glicerol		2,671075435		0,1200	
DEC	8,6344		DEC		8,855840976			
DMF	12,0000		DMF		12,71186441			
MCM-41	0,1200		Soma		24,23878082			
				Capacidade do reator (mL)	35			
				Capacidade utilizada do reator (%)	69,25365948			
Teste de verificação da razão molar da mistura reacional				Teste de verificação da razão mássica da carga do reator				
Reagente	Nº de mols na mistura		Razão molar		Reagentes (Glicerol + DEC)		0,5000000	
Glicerol	0,03654637		1		Solvente (DMF)		0,5000000	
DEC	0,07309274		2					
Observações								
*Proporção mássica de solvente para obtenção da carga do reator com 50% de reagentes e 50% de solvente								

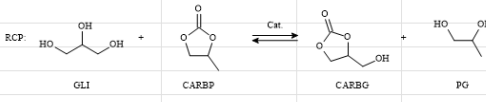
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 – Planilha de cálculos utilizada para testes catalíticos da reação entre o glicerol e o carbonato de etileno (RCE).

Cálculos para cargas do reator								
Preto = valor fixo	Vermelho = variável indep.	Azul = Resultado						
Massa da mistura reacional (g) =	24							
Componente	Proporção Molar	Reagente	Pureza	MMolar (g.mol ⁻¹)	Massa (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)	ρ (g.cm ⁻³)
Glicerol	1	Glicerol	0,98	92,09	92,09	0,172	4,120	1,26
CARBE	2	CARBE	0,99	88,06	176,12	0,328	7,880	1,32
DMF*	268	DMF	0,98	73,09	268,21	0,500	12,000	0,94
				Soma	536,42		24,000	
Massas de reagentes que devem ser pesadas (g)				Volume de reagentes no reator (mL)		Massa de catalisador (1%)		
Glicerol	4,1202			Glicerol	3,270003427	0,1200		
CARBE	7,8798			CARBE	5,965023227			
DMF	12,0000			DMF	12,71186441			
MCM-41	0,1200			Soma	21,94689106			
				Capacidade do reator (mL)	35			
				Capacidade utilizada do reator (%)	62,70540303			
Teste de verificação da razão molar da mistura reacional				Teste de verificação da razão mássica da carga do reator				
Reagente	Nº de mols na mistura	Razão molar		Reagentes (Glicerol + CARBE)		0,5000000		
Glicerol	0,04474106	1		Solvente (DMF)		0,5000000		
CARBE	0,08948212	2						
Observações								
*Proporção mássica de solvente para obtenção da carga do reator com 50% de reagentes e 50% de solvente								

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 – Planilha de cálculos utilizada para testes catalíticos da reação entre o glicerol e o carbonato de propileno (RCP).

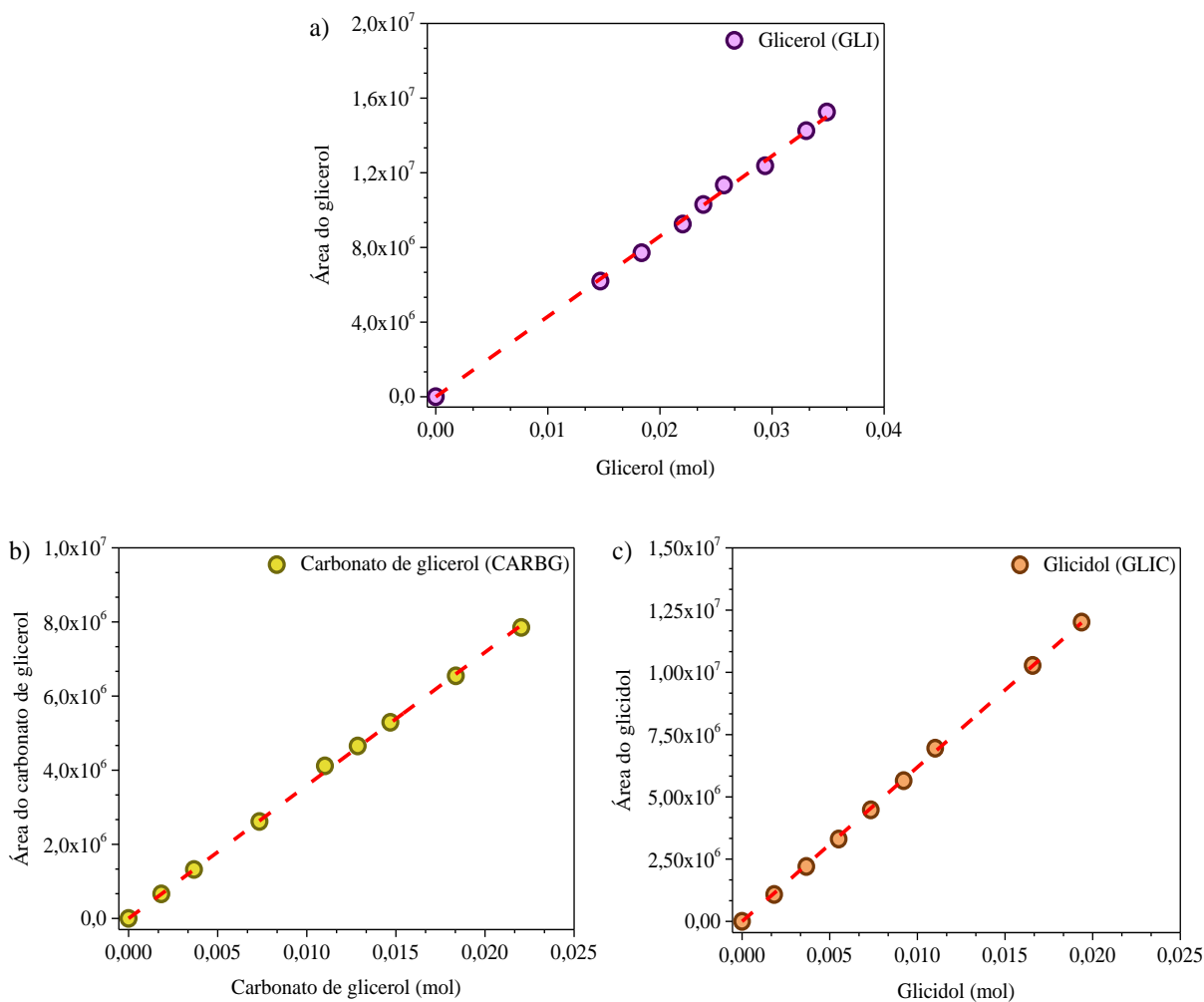
Cálculos para cargas do reator								
Preto = valor fixo	Vermelho = variável indep.	Azul = Resultado						
Massa da mistura reacional (g) =	24							
Componente	Proporção Molar	Reagente	Pureza	MMolar (g.mol ⁻¹)	Massa (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)	ρ (g.cm ⁻³)
Glicerol	1	Glicerol	0,98	92,09	92,09	0,155	3,730	1,26
CARBP	2	CARBP	0,99	102,09	204,18	0,345	8,270	1,20
DMF*	296	DMF	0,98	73,09	296,27	0,500	12,000	0,94
				Soma	592,54		24,000	
Massas de reagentes que devem ser pesadas (g)				Volume de reagentes no reator (mL)		Massa de catalisador (1%)		
Glicerol	3,7300			Glicerol	2,960298441	0,1200		
CARBP	8,2700			CARBP	6,868790668			
DMF	12,0000			DMF	12,71186441			
MCM-41	0,1200			Soma	22,54095352			
				Capacidade do reator (mL)	35			
				Capacidade utilizada do reator (%)	64,40272433			
Teste de verificação da razão molar da mistura reacional				Teste de verificação da razão mássica da carga do reator				
Reagente	Nº de mols na mistura	Razão molar		Reagentes (Glicerol + CARBP)		0,5000000		
Glicerol	0,04050359	1		Solvente (DMF)		0,5000000		
CARBP	0,08100719	2						
Observações								
*Proporção mássica de solvente para obtenção da carga do reator com 50% de reagentes e 50% de solvente								

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE B

A Figura 52 apresenta as curvas de calibração do reagente limitante, glicerol (GLI), e dos dois principais produtos das reações, carbonato de glicerol (CARBG) e glicidol (GLIC). As curvas de calibração foram obtidas a partir da injeção de diferentes amostras contendo apenas os padrões analíticos da reação RME (MeOH, DMC, DMF, GLI, CARBG e GLIC), com proporções que simulassem a reação (2 DMC: 1 GLI) em uma ampla faixa de conversão (5 – 60%). A partir desses dados foram ajustadas retas, com bons coeficientes de ajuste ($R^2 > 0,999$), obtendo-se as equações para cada uma dessas curvas com seus respectivos coeficientes angulares e lineares. Esses experimentos foram realizados em triplicata. Os parâmetros dos ajustes das curvas de calibração estão disponibilizados na Tabela 4.

Figura 52 – Curva de calibração do reagente limitante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Parâmetros dos ajustes das curvas de calibração.

Curva de calibração	Parâmetros ($y = a + xb$)		
	a	b	R ²
Glicerol (GLI)	0	4,30047x10 ⁸	0,9997
Carbonato de glicerol (CARBG)	0	3,59101x10 ⁸	0,9998
Glicidol (GLIC)	0	6,19322x10 ⁸	0,9998

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros das curvas de calibração foram utilizados para cálculos das conversões, seletividades e rendimentos das reações, utilizando as seguintes equações:

$$X_{GLI}(\%) = \frac{n_{GLI0} - n_{GLI}}{n_{GLI0}} 100 \quad (\text{Equação 7})$$

$$S_{CARBG}(\%) = \frac{n_{CARBG}}{n_{GLI0} - n_{GLI}} 100 \quad (\text{Equação 8})$$

$$R_{CARBG}(\%) = \frac{n_{CARBG}}{n_{GLI0}} 100 \quad (\text{Equação 9})$$

$$S_{GLIC}(\%) = \frac{n_{GLIC}}{n_{GLI0} - n_{GLI}} 100 \quad (\text{Equação 10})$$

$$R_{GLIC}(\%) = \frac{n_{GLIC}}{n_{GLI0}} 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Nas equações 7, 8, 9, 10 e 11: $X_{GLI}(\%)$ é a conversão do glicerol em porcentagem; n_{GLI0} é o número de mols de glicerol adicionados ao reator em $t = 0$ min; n_{GLI} é o número de mols de glicerol residuais; $S_{CARBG}(\%)$ é a seletividade ao carbonato de glicerol em porcentagem; n_{CARBG} é o número de mols de carbonato de glicerol formados; $R_{CARBG}(\%)$ é o rendimento da reação ao carbonato de glicerol em porcentagem; $S_{GLIC}(\%)$ é a seletividade ao glicidol em porcentagem; n_{GLIC} é o número de mols de glicidol formados e $R_{GLIC}(\%)$ é o rendimento da reação ao glicidol em porcentagem.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros reacionais utilizados nos testes catalíticos e seus respectivos valores.

Tabela 5 – Parâmetros reacionais utilizados nos testes catalíticos.

Parâmetros reacionais						
Rotação (rpm)	TS (°C)	EAC (g)	GLI (g)	DMF (g)	Cat. (g)	Razão molar
	40					
1500	60	7,9409	4,0591	12,0000	0,1200	2 DMC: 1 GLI
	80					
					0,1200	
1500	80	7,9409	4,0591	12,0000	0,2400	2 DMC: 1 GLI
					0,4800	
		5,9338	6,0662			1 DMC: 1 GLY
1500	80	7,9409	4,0591	12,0000	0,1200	2 DMC: 1 GLY
		8,9501	3,0499			3 DMC: 1 GLY
					0,1200	
					0,4800	
1500	80	7,9409	4,0591	12,0000	0,1200 ^a	2 DMC: 1 GLI
					0,4800 ^a	
					0,1200 ^b	
500						
1000	80	7,9409	4,0591	12,0000	0,1200	2 DMC: 1 GLI
1500						
1500	80	7,9409	4,0591	- 12,0000	0,1200	2 DMC: 1 GLI
		8,6344	3,3656			2 DEC: 1 GLI
1500	80	7,8798	4,1202	12,0000	0,1200	2 CARBE: 1 GLI
		8,2700	3,7300			2 CARBP: 1 GLI
1500	80	7,9409	4,0591	12,0000	-	2 DMC: 1 GLI
		7,8798	4,1202			2 CARBE: 1 GLI
	30					
1500	50	5,8658	6,1342	12,0000	0,1200	1 CARBE: 1 GLI
	70					

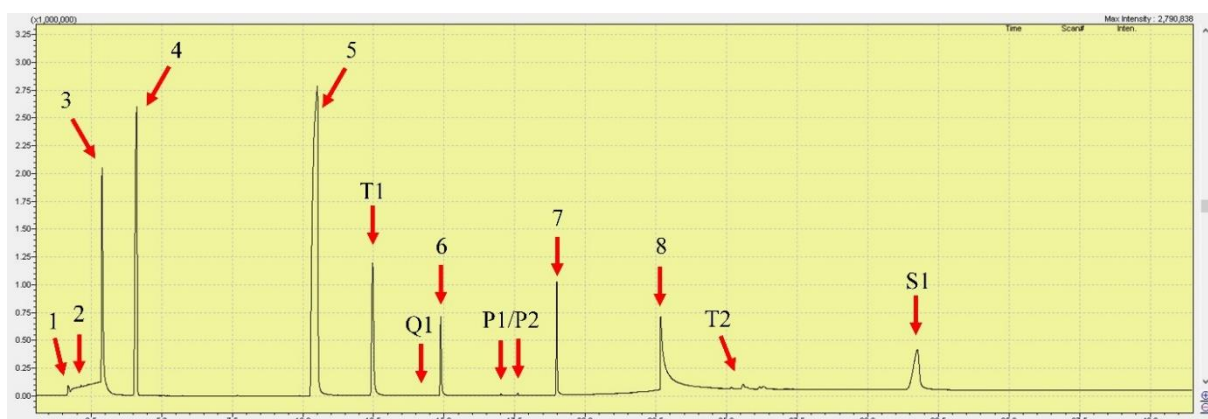
^aCaO e ^bMgO.

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE C

A Figura 53 apresenta o cromatograma de uma amostra da reação RME, retirada do meio reacional. Pode-se observar que o cromatograma apresentou diversos picos de maior ou menor intensidade. Cada pico apresentou um espectro de massas característico que possibilitou a identificação das espécies químicas correspondentes. Os compostos metanol (MeOH), carbonato de dimetila (DMC), dimetilformamida (DMF), glicidol (GLIC), glicerol (GLI) e carbonato de glicerol (CARBG) foram adequadamente identificados por cromatografia (GC-MS), não só por análise de seus espectros, como também por da injeção de seus padrões analíticos.

Figura 53 – Cromatograma (GC-MS) de uma amostra da reação RME, retirada do meio reacional.

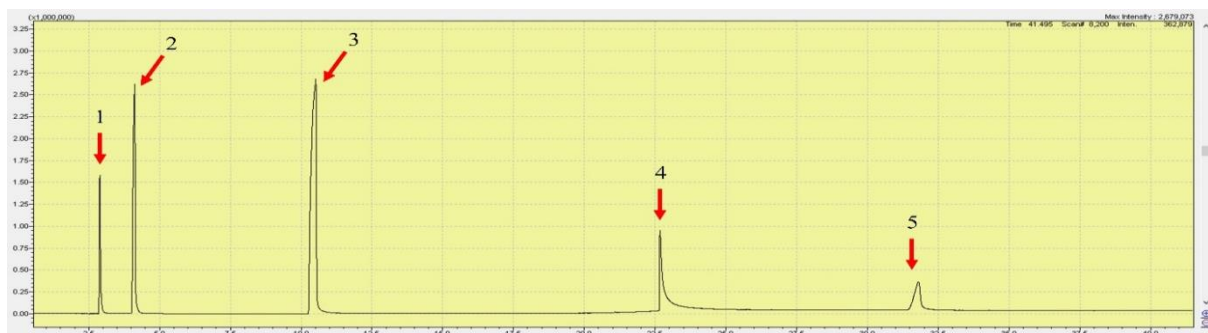


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 53, 1: CO₂; 2: trimetilamina (decomposição do cátion CTA⁺); 3: metanol; 4: carbonato de dimetila; 5: dimetilformamida; (T1): glicidol; (Q1): carbonato de glicidol; 6: 1-Hexadecano (decomposição do cátion CTA⁺); P1/P2: monocarbonatos de glicerol; 7: Hexadecildimetilamina (decomposição do cátion CTA⁺); 8: glicerol; T2: tricarbonato de glicerol e S1: carbonato de glicerol.

Com o objetivo de determinar se o glicidol foi formado devido às elevadas temperaturas dos métodos cromatográficos, diferentes amostras contendo apenas os padrões (MeOH, DMC, DMF, GLI e CARBG), com proporções (2 DMC: 1GLI) em uma ampla faixa de conversão (5-95%), foram preparadas e injetadas em ambos os cromatógrafos. Como pode ser visto na Figuras 54, as amostras contendo apenas os padrões não apresentaram o pico referente ao glicidol. Portanto, a formação do glicidol acontece majoritariamente no reator.

Figura 54 – Cromatograma (GC-MS) de uma amostra preparada com padrões da reação RME.

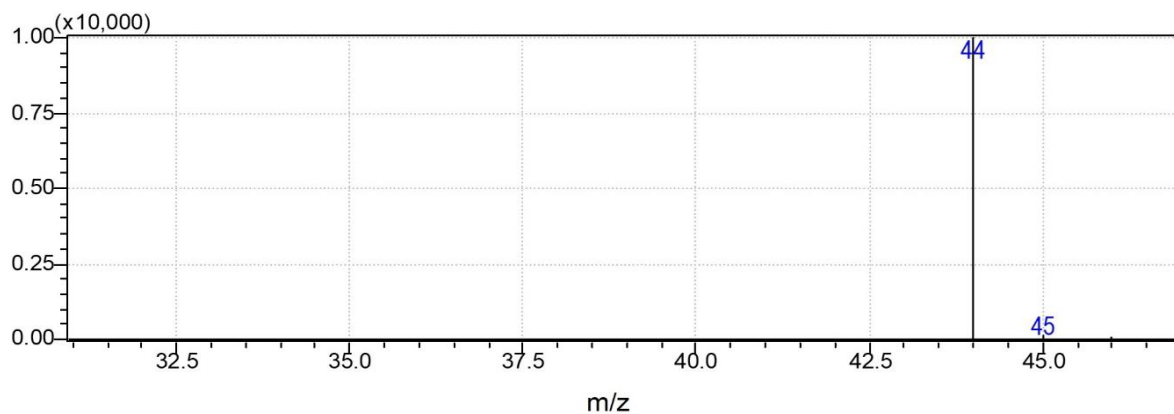


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 54, 1: metanol; 2: carbonato de dimetila; 3: dimetilformamida; 4: glicerol e 5: carbonato de glicerol.

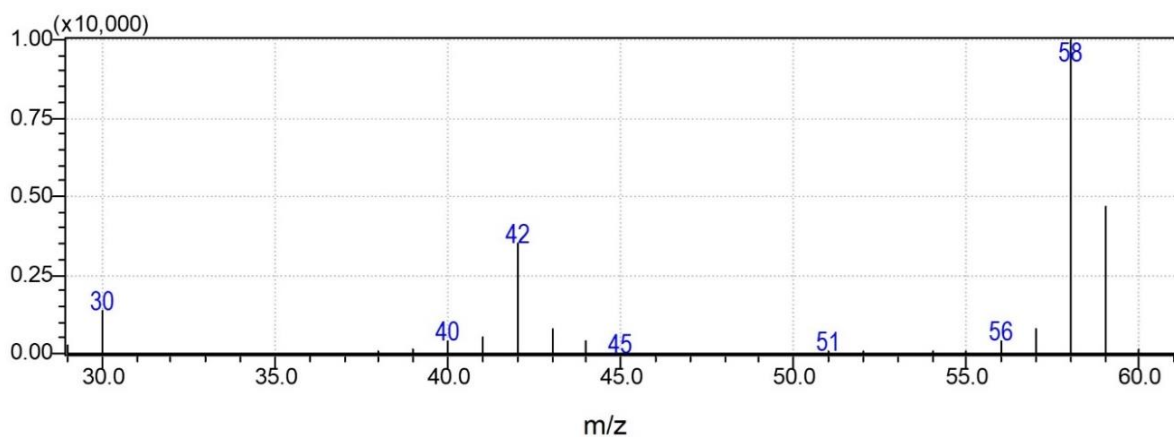
As Figuras 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66 e 67 apresentam os espectros de massas das espécies químicas referentes ao cromatograma da reação RME (Figura 53).

Figura 55 – Espectro de massas do CO₂ (44 g/mol).



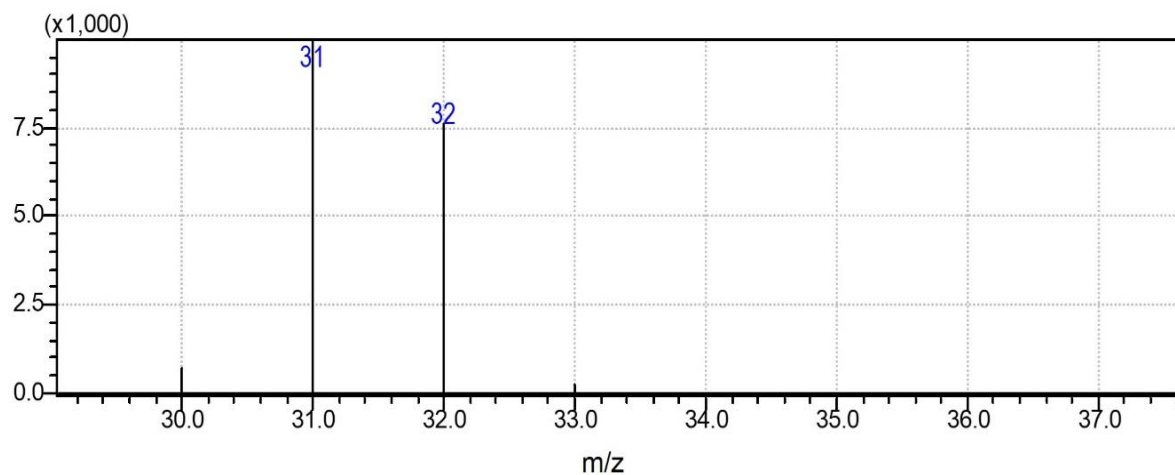
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 – Espectro de massas da trimetilamina (59 g/mol).



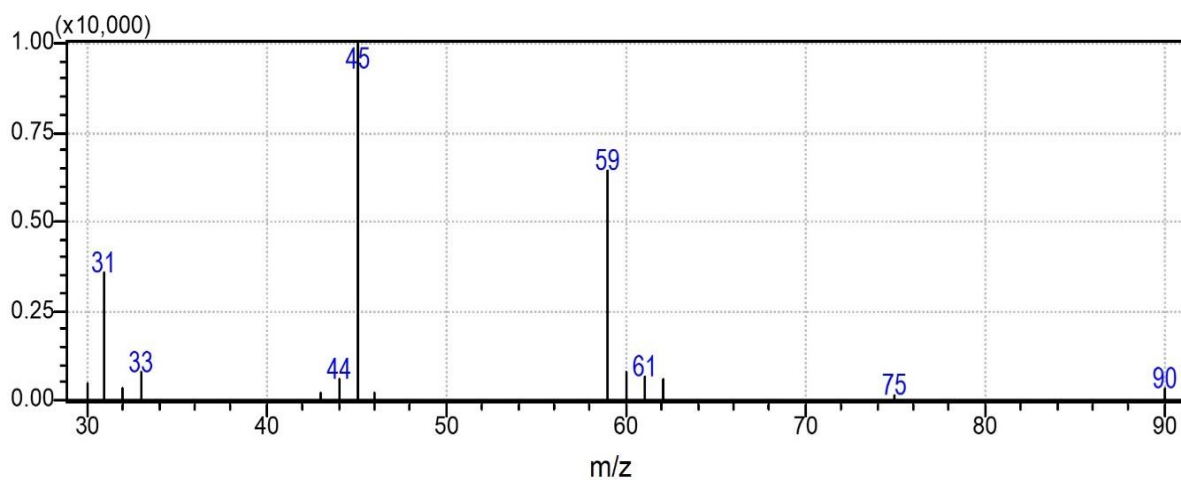
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57 – Espectro de massas do metanol (32 g/mol).



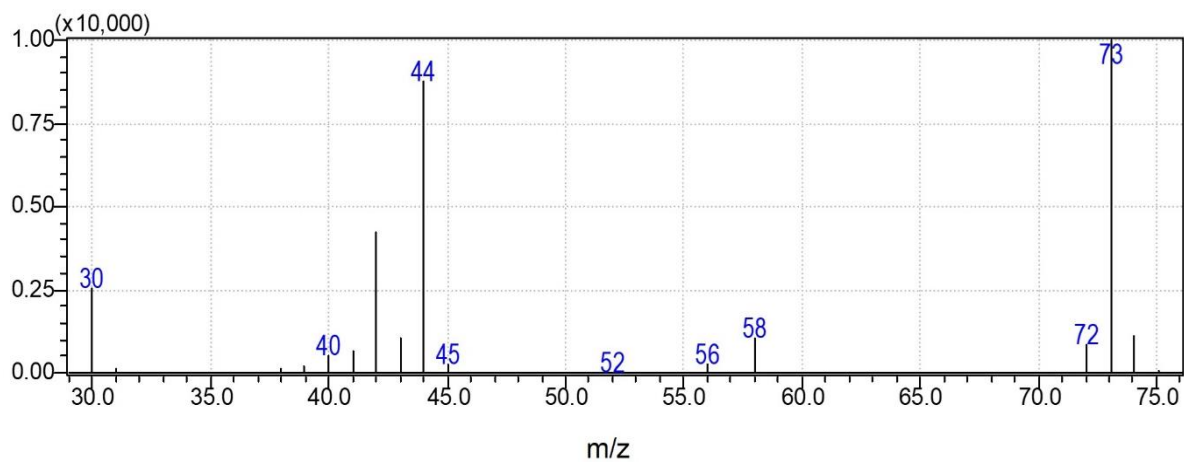
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 – Espectro de massas do carbonato de dimetila (90 g/mol).



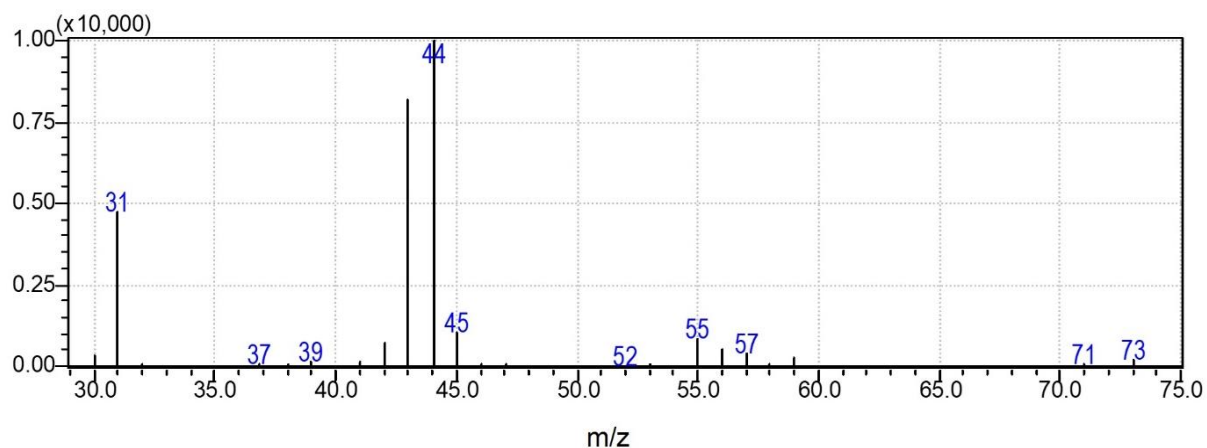
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 59 – Espectro de massas da dimetilformamida (73 g/mol).



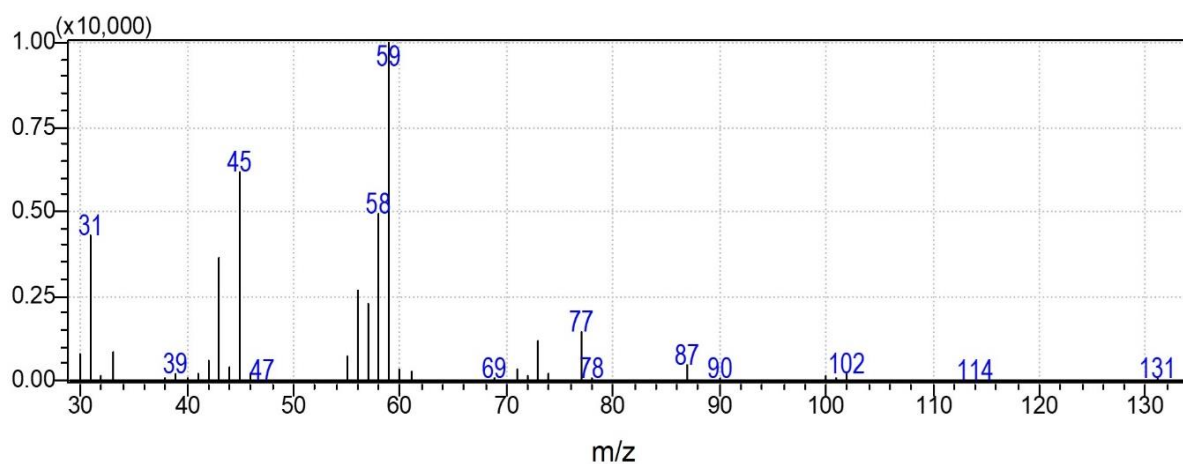
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 60 – Espectro de massas do glicidol (74 g/mol).



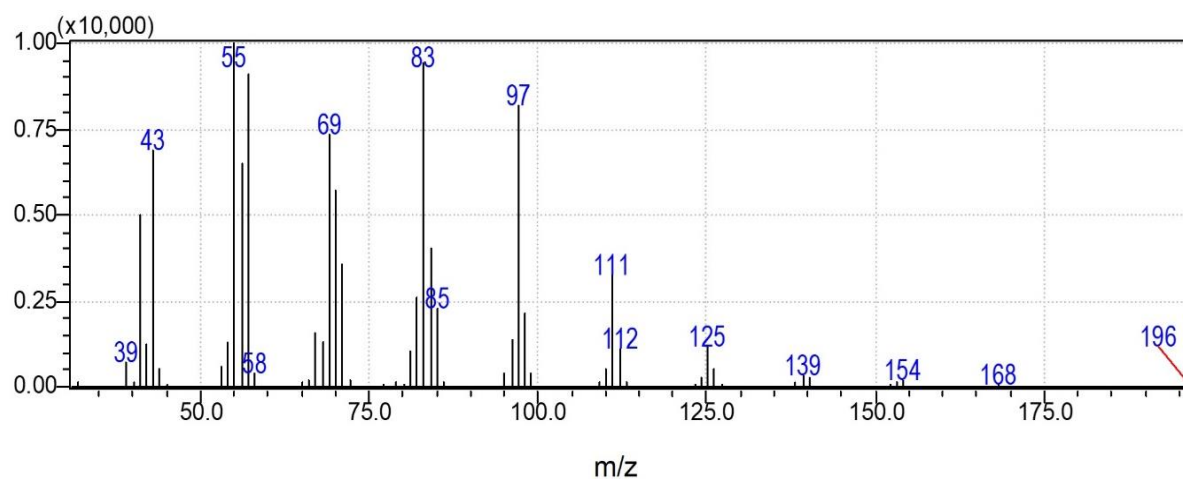
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 61 – Espectro de massas do carbonato de glicidol (132 g/mol).



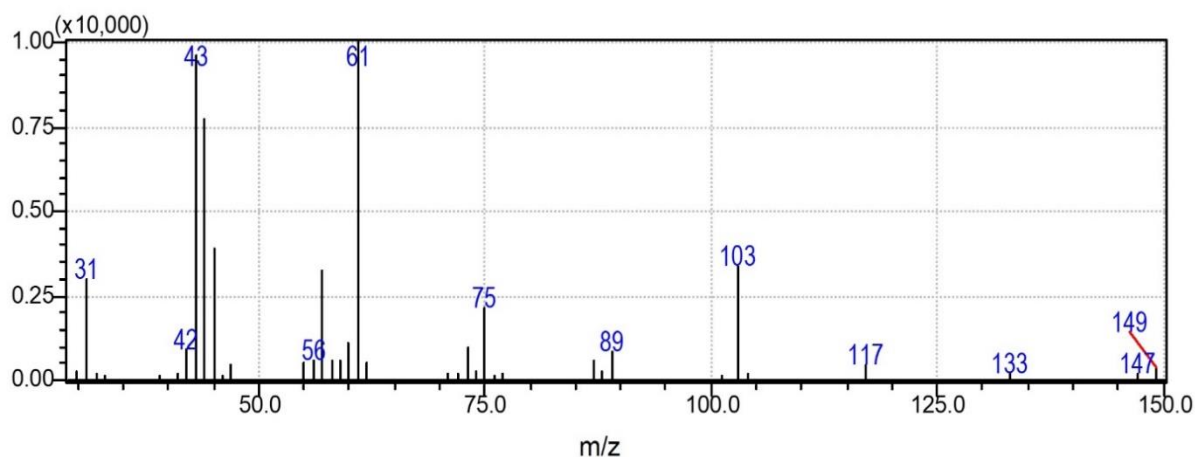
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 62 – Espectro de massas do 1-Hexadecano (225 g/mol).



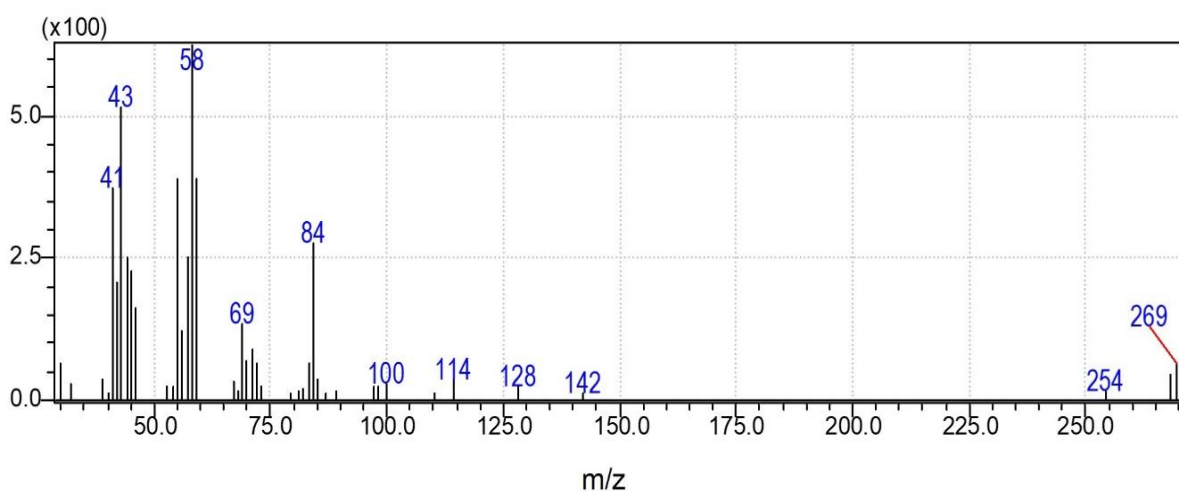
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 63 – Espectro de massas dos monocarbonatos de glicerol (150 g/mol).



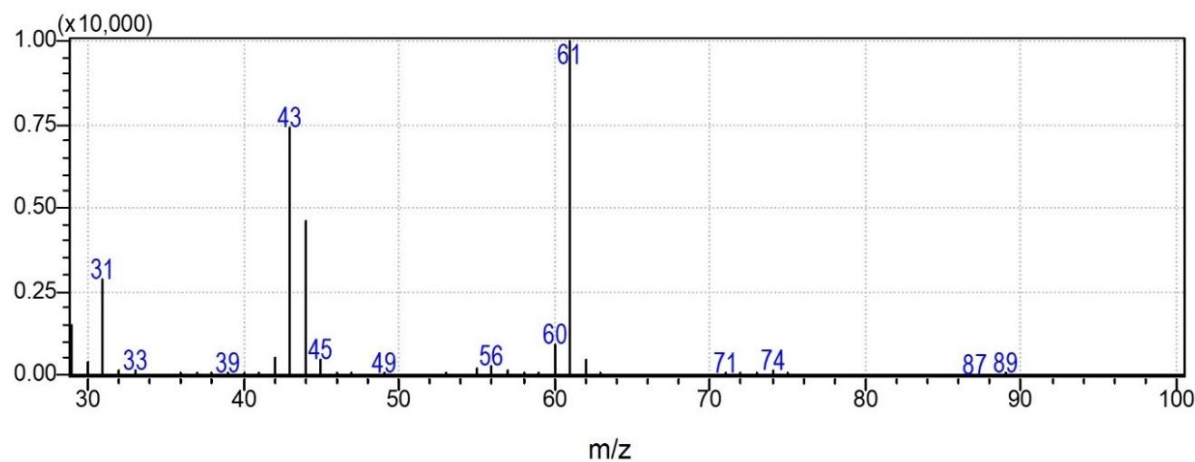
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 64 – Espectro de massas da Hexadecildimetilamina (269 g/mol).



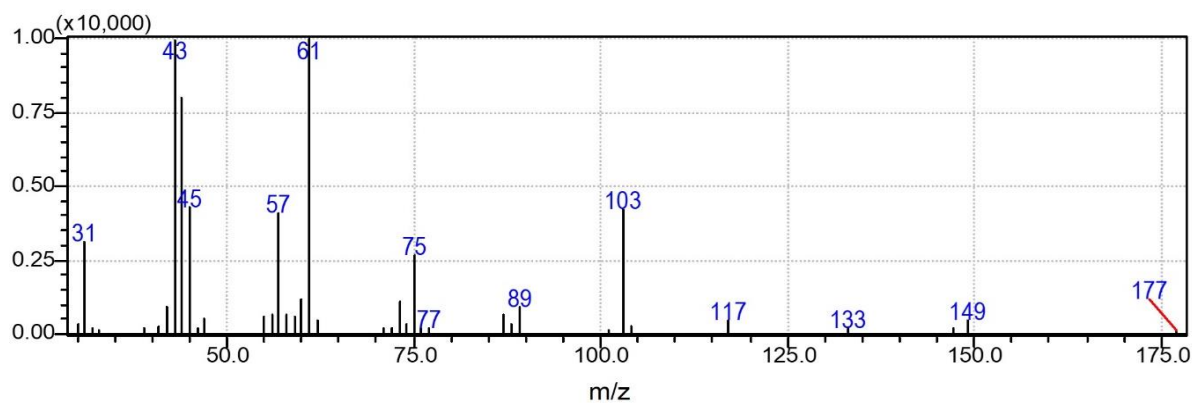
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65 – Espectro de massas do glicerol (92 g/mol).



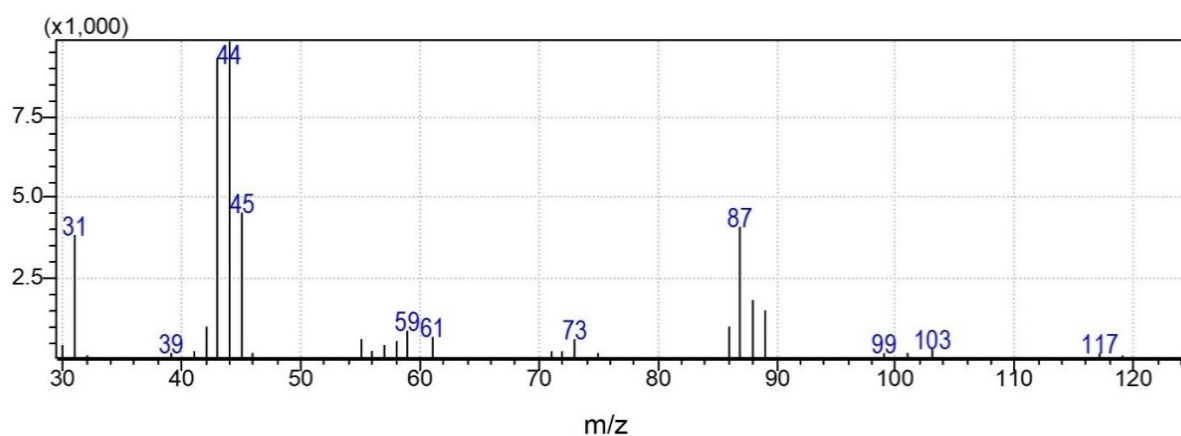
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 66 – Espectro de massas do tricarbonato de glicerol (177 g/mol).



Fonte: Elaborado pelo autor.

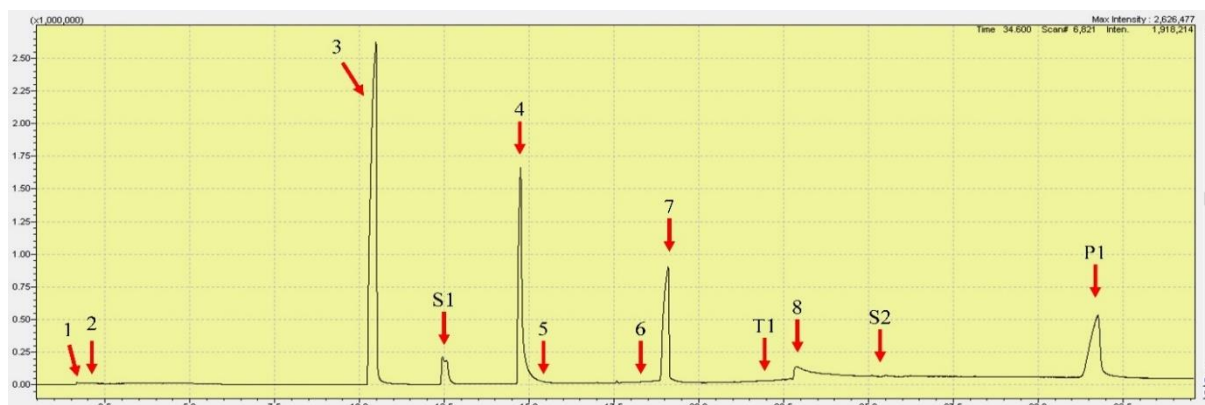
Figura 67 – Espectro de massas do carbonato de glicerol (118 g/mol).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 68 apresenta o cromatograma de uma amostra da reação RCE, retirada do meio reacional.

Figura 68 – Cromatograma (GC-MS) de uma amostra da reação RCE, retirada do meio reacional.

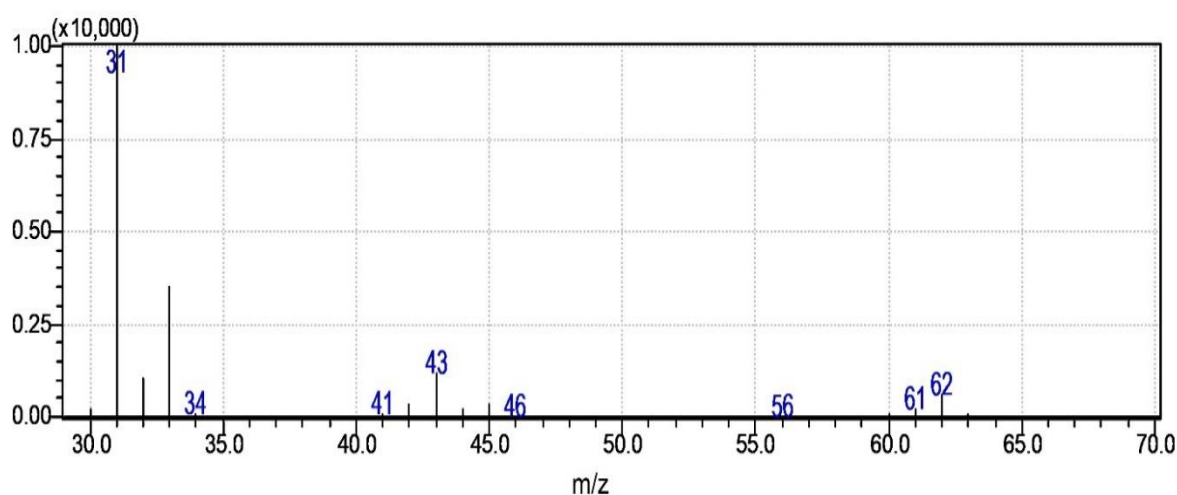


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 68, 1: CO₂; 2: trimetilamina (decomposição do cátion CTA⁺); 3: dimetilformamida; (S1): glicidol; 4: etilenoglicol; 5: Hexadecano (decomposição do cátion CTA⁺); 6: Hexadecildimetilamina (decomposição do cátion CTA⁺); 7: carbonato de etileno; (T1) carbonato de glicidol; 8: glicerol; (S2): tricarbonato de glicerol e P1: carbonato de glicerol.

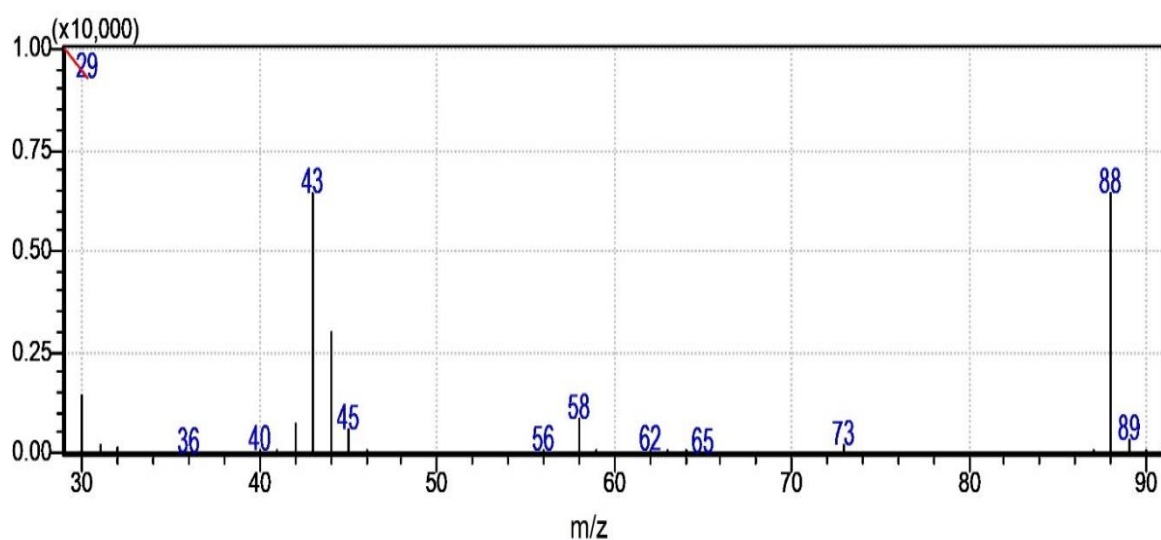
As Figuras 69, 70, 71 e 72 apresentam os espectros de massas das espécies químicas referentes ao cromatograma da reação RCE (Figura 68).

Figura 69 – Espectro de massas do etilenoglicol (62 g/mol), reação RCE.



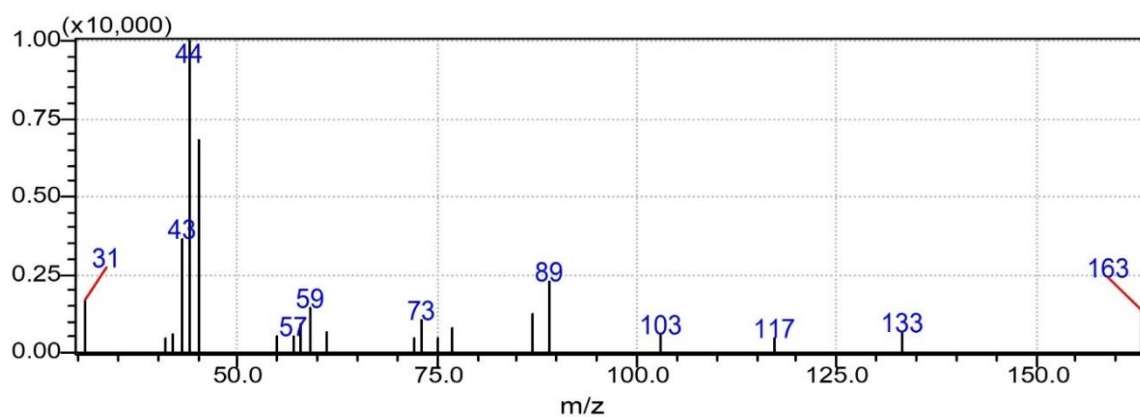
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 70 – Espectro de massas do carbonato de etileno (88 g/mol), reação RCE.



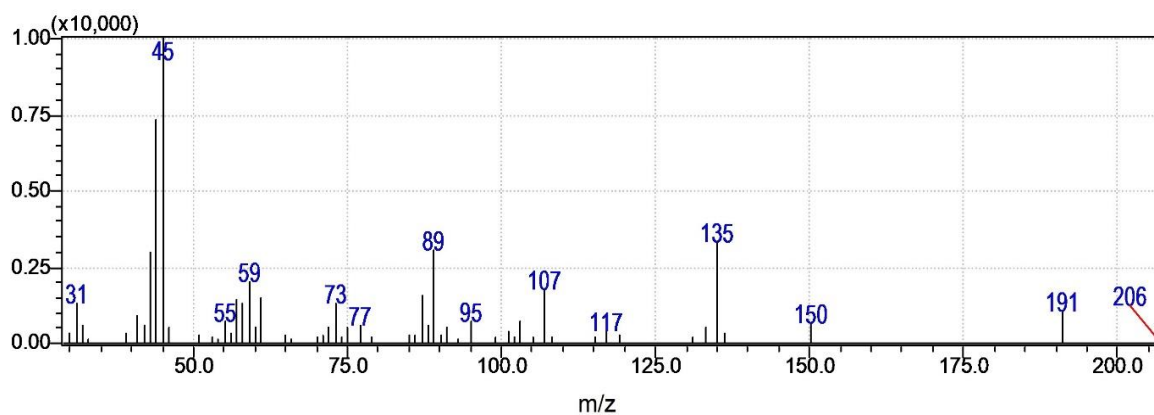
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 71 – Espectro de massas do carbonato de glicidol (162 g/mol), reação RCE.



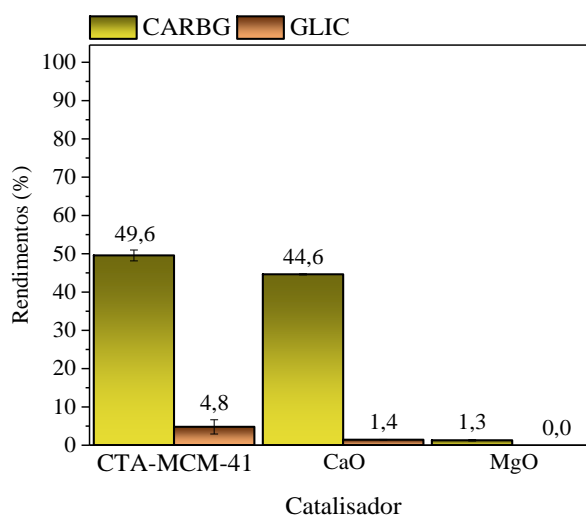
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 72 – Espectro de massas do tricarbonato de glicerol (206 g/mol), reação RCE.



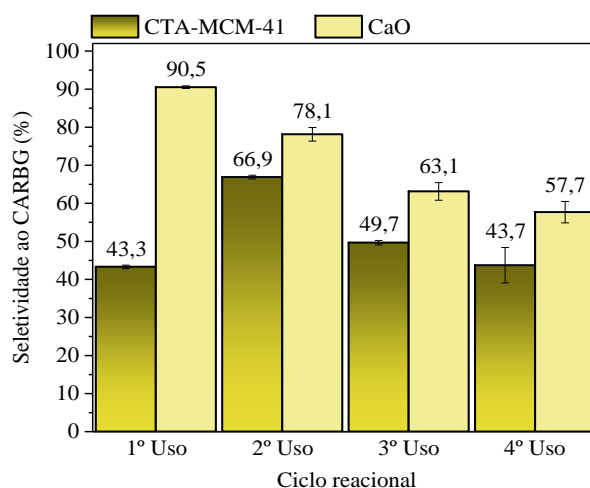
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 73 – Rendimentos da reação RME com diferentes catalisadores (Condições reacionais: 2 DMC: 1 GLI; 80 °C; 1% de catalisador e 60 min).



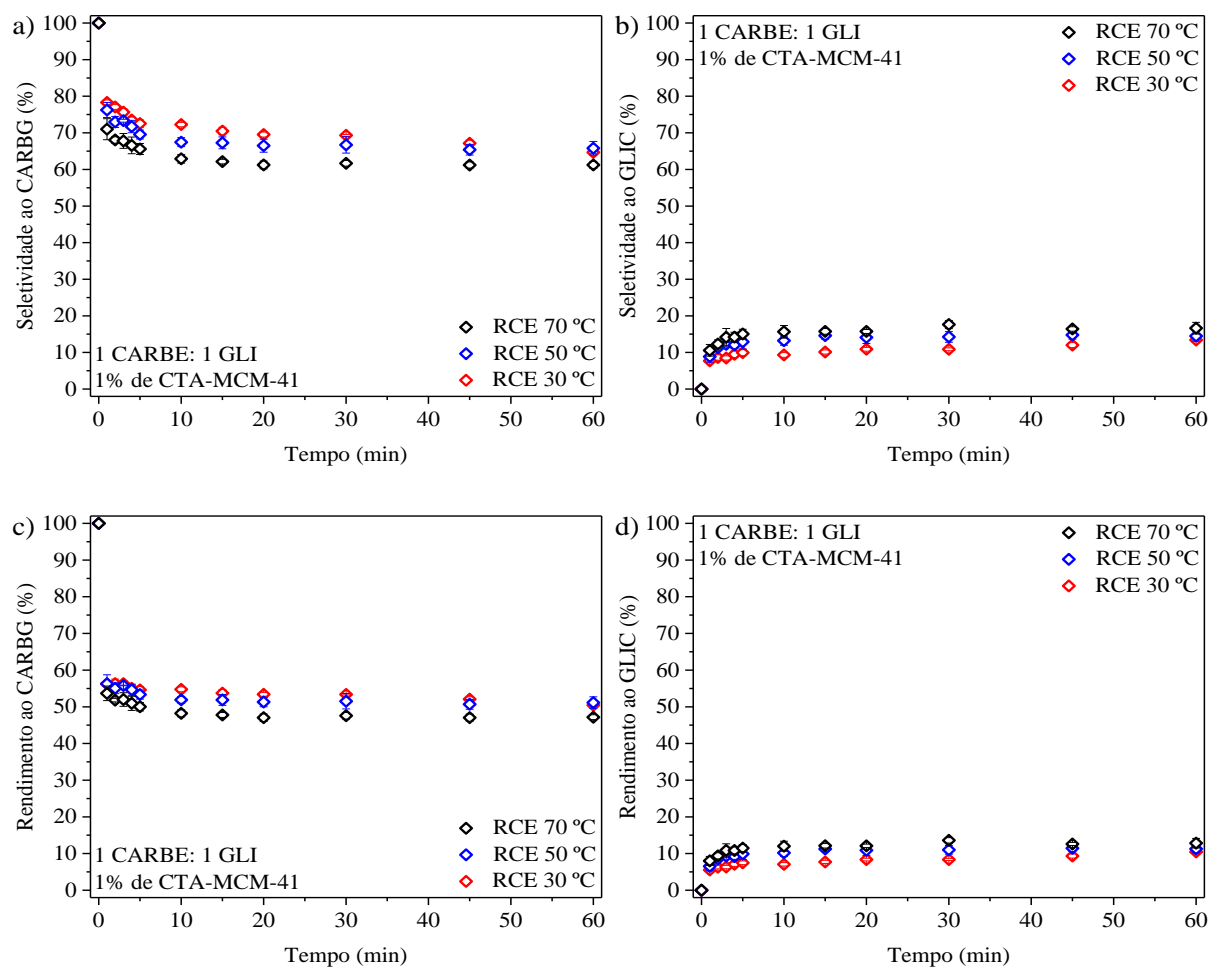
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 74 – Seletividade da reação RME em relação ao CARBG, com diferentes catalisadores em sucessivos ciclos reacionais.



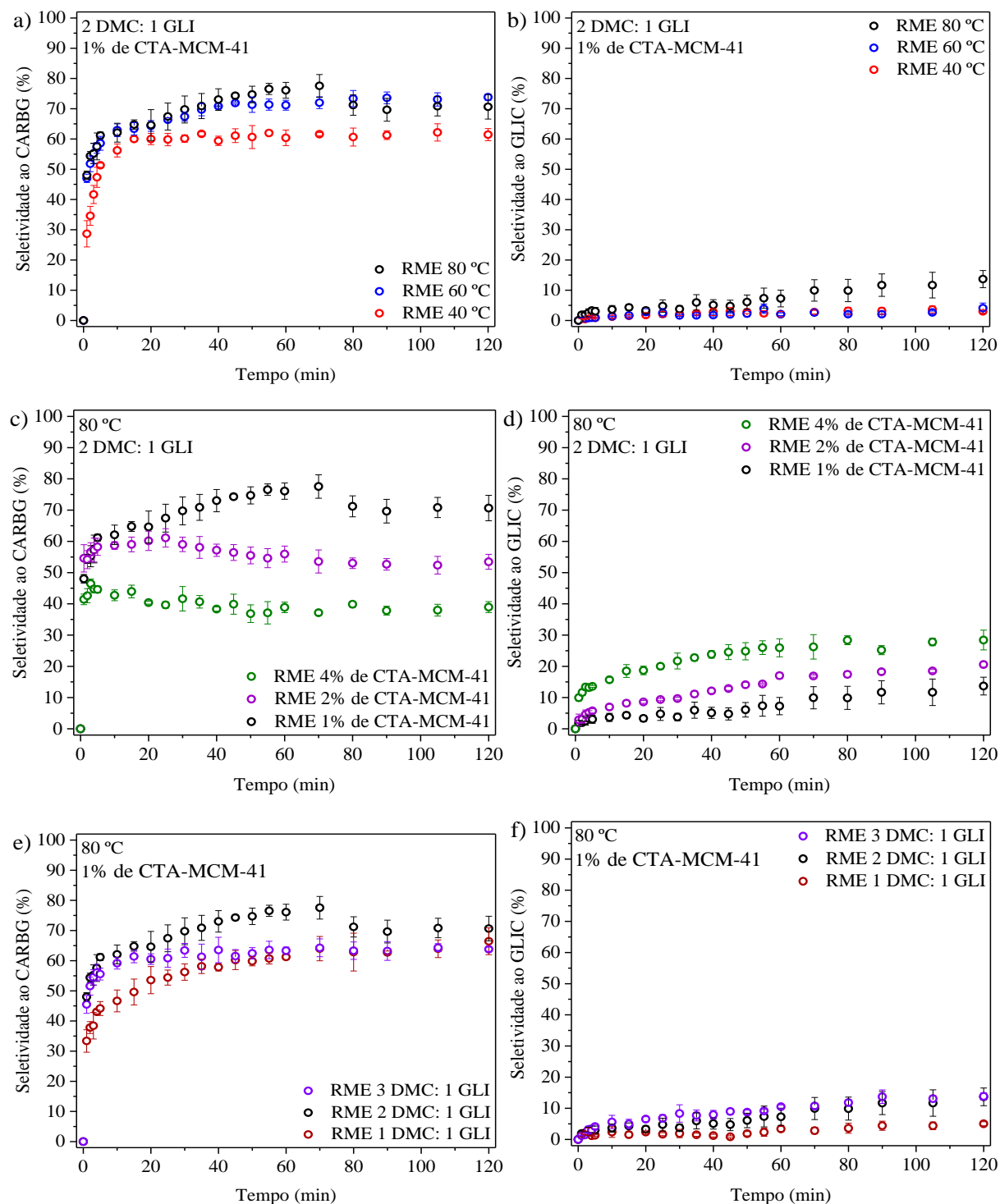
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 75 – Seletividades e rendimentos das reações RCE em relação aos dois produtos principais.



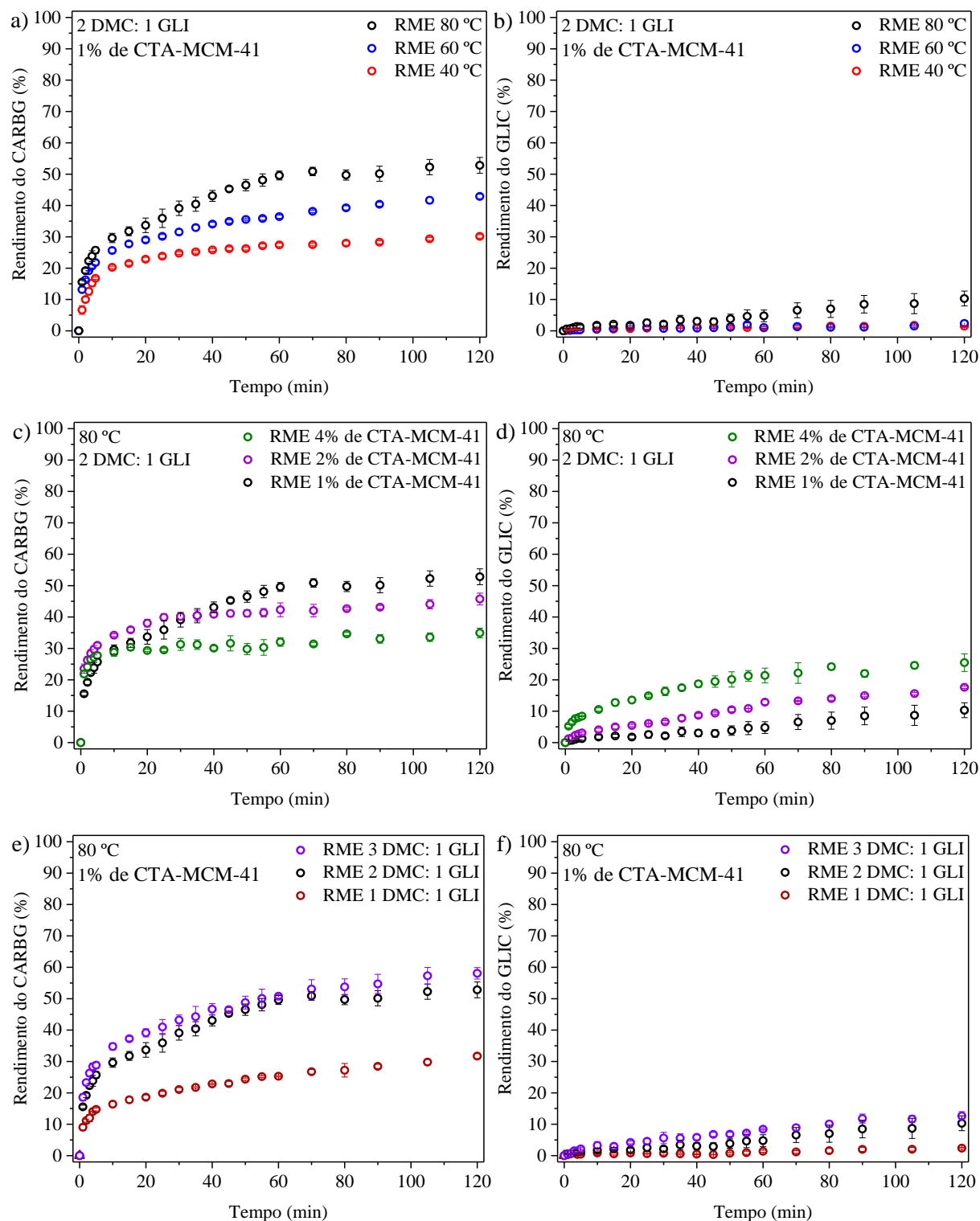
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 76 – Seletividade das reações RME em relação aos dois produtos principais.



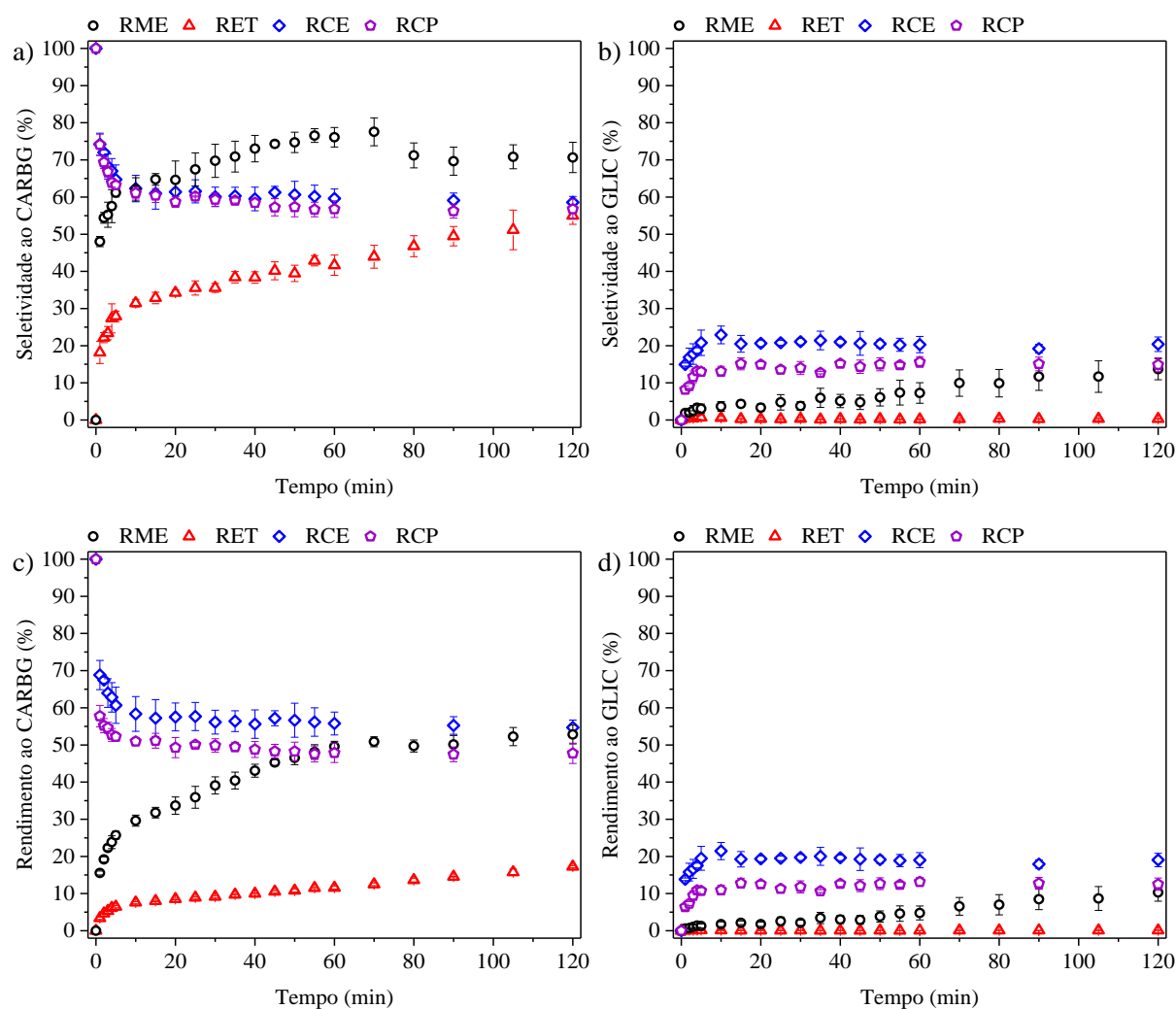
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 77 – Rendimento das reações RME em relação aos dois produtos principais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 78 – Seletividades e rendimentos das reações RME, RET, RCE e RCP em relação aos dois produtos principais.



Fonte: Elaborado pelo autor.