



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Paula Moraes Veiga

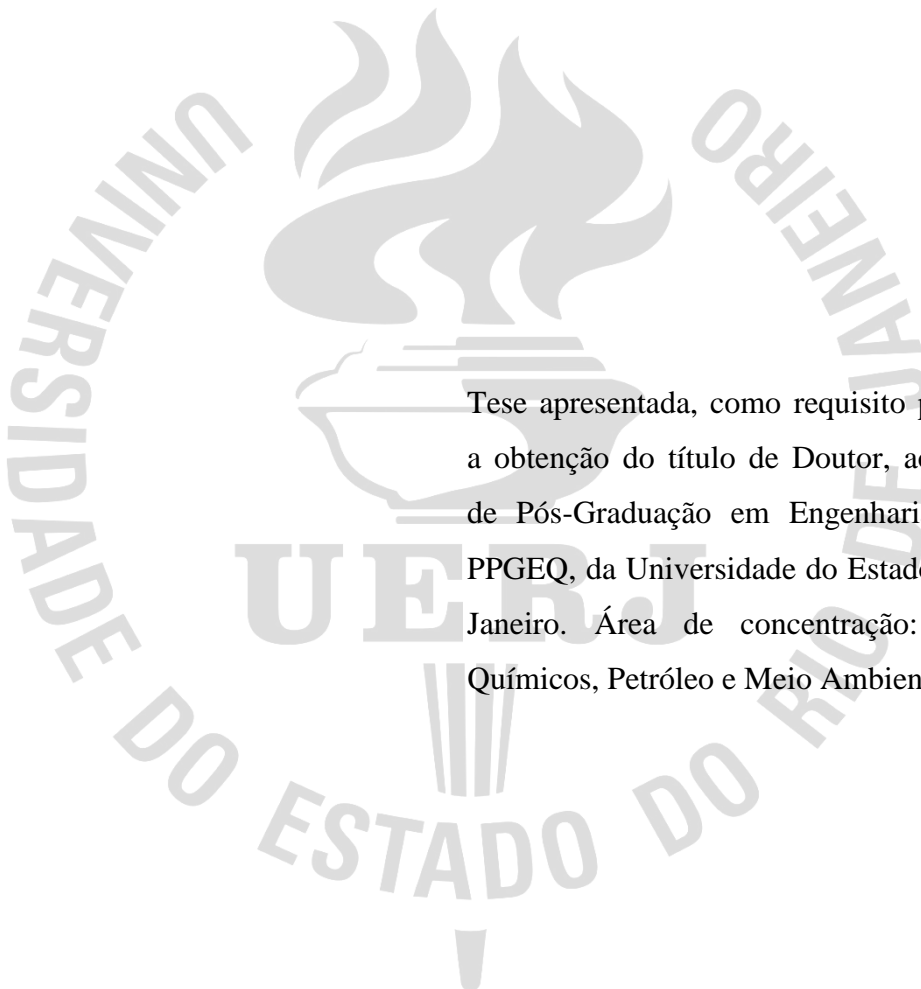
Uso de zeólitas ácidas na conversão de glicóis em produtos de interesse comercial

Rio de Janeiro

2016

Paula Moraes Veiga

Uso de zeólitas ácidas na conversão de glicóis em produtos de interesse comercial



Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadora(s): Prof.^a Dra. Cristiane Assumpção Henriques
Dra. Cláudia de Oliveira Veloso

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

V426 Veiga, Paula Moraes.
 Uso de zeólitas ácidas na conversão de glicóis em produtos de
 interesse comercial. / Paula Moraes Veiga. - 2016.
 230 f.

 Orientador : Cristiane Assumpção Henriques.
 Orientador : Cláudia de Oliveira Veloso.
 Tese (doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
 Instituto de Química.

 1. Biomassa - Teses. 2. Zeólitas – Teses. 3. Glicol – Teses. 4.
 Eterificação – Teses. I. Henriques, Cristiane Assumpção. II. Veloso,
 Cláudia de Oliveira. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
 Instituto de Química. IV. Título.

CDU 661.183.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data


Paula Moraes Veiga

Uso de zeólitas ácidas na conversão de glicóis em produtos de interesse comercial

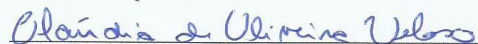
Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 15 de dezembro de 2016.

Banca Examinadora:


Cristiane Assumpção Henriques, D. Sc. (Orientadora)

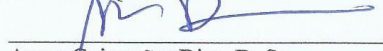
Instituto de Química – UERJ


Cláudia de Oliveira Veloso, D. Sc. (Orientadora)

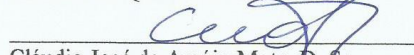
Instituto de Química – UERJ


Alexandre de Castro Leiras Gomes, D. Sc.

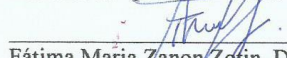
Escola de Química – UFRJ


Ayres Guimarães Dias, D. Sc.

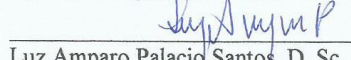
Instituto de Química – UERJ


Cláudio José de Araújo Mota, D. Sc.

Instituto da Química – UFRJ


Fátima Maria Zanon Zocin, D. Sc.

Instituto de Química – UERJ


Luz Amparo Palacio Santos, D. Sc.

Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Wagner e Edir,
Às minhas irmãs, Fernanda e Júlia,
E ao meu marido, Gustavo.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu forças, nos momentos mais difíceis, para conseguir enfrentar os desafios e seguir em frente.

Aos meus familiares que sempre acreditaram e torceram pelo meu sucesso. Obrigada por todo carinho e incentivo e por compreenderem a minha ausência em alguns momentos para que este trabalho se concretizasse. Em especial aos meus pais, Wagner e Edir, às minhas irmãs, Fernanda e Júlia e ao meu marido, Gustavo.

As minhas orientadoras, Cristiane Assumpção Henriques e Cláudia de Oliveira Veloso, pela orientação e amizade. Obrigada pela confiança e ajuda dispensadas ao longo de todo o trabalho e pela oportunidade de crescimento profissional.

Aos colegas Isabelle Mesquita, Patrick Sobral e Daiane Santana pela realização das análises FRX, DRX e adsorção de N₂.

A amiga Luciana Machado pela ajuda com as análises de ATR e DRIFTS.

A Prof.^a Dra. Rosane San Gil (IQ/UFRJ) pela realização das análises de RMN.

A Dra. Fabiana Mendes (INT) e a Geiza Oliveira (INT) pelas análises de XPS e pelos ensinamentos no manuseio do software CasaXPS.

Ao NUCAT/COPPE/UFRJ pelas análises de CG-EM, em especial ao Estevão Frigini Mai, a Flávia Pereira de Albuquerque e a Marta Albuquerque Machado.

A Central Analítica Fernanda Coutinho/IQ-UERJ, em especial ao Prof. Dr. Alessandro Silva, pelas análises de CG-EM.

Ao Prof. Dr. Ayres Guimarães Dias pela colaboração na interpretação e discussão dos resultados de CG-EM. Obrigada pela imensa ajuda e por sua disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Alexandre de Castro Leiras Gomes pelas amostras cedidas.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite.

Ao Programa PPGEQ/UERJ pela oportunidade e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os amigos que estiveram ao meu lado no decorrer dessa trajetória, Daniela Meyer, Débora Fernandes, Ingrid Carvalho, Luciana Machado, Ricardo Scheunemann, Samara Montani... Sempre me ajudando e me incentivando. Em especial a Zila Sousa. Muito obrigada por estar sempre ao meu lado, por não me deixar desistir e por me aguentar nas horas de desespero... Amiga, você é um dos maiores presentes que a UERJ me deu!

E a todos aqueles que, mesmo não tendo sido citados nominalmente, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

VEIGA, P. M. *Uso de zeólitas ácidas na conversão de glicóis em produtos de interesse comercial*. 2016. 230f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A conversão do glicerol em produtos com valor agregado, tais como o propilenoglicol e o etilenoglicol, é considerada uma alternativa para o aproveitamento do glicerol excedente, principalmente oriundo dos processos de produção de biodiesel. Uma possibilidade de agregar valor a estes glicóis é através da sua transformação em éteres. A eterificação de álcoois é uma reação catalisada por ácidos, amplamente utilizada na indústria química. Os éteres produzidos são estáveis e têm muitas aplicações, tais como aditivos de combustível para motores diesel, surfactantes, precursores de polímeros, agentes antissépticos, anti-inflamatórios e antibacterianos. Devido ao grande potencial da reação de eterificação direta para agregar valor aos álcoois derivados de biomassa, neste trabalho uma série de zeólitas USY, além das zeólitas comerciais H-Beta e HZSM-5 foram caracterizadas de forma a determinar suas propriedades físicas, químicas, texturais e de hidrofiliicidade/hidrofobicidade e seus comportamentos catalíticos foram avaliados em reações de eterificação de glicóis (glicerol, propilenoglicol e etilenoglicol) com diferentes álcoois (etanol, *tert*-butanol, 1-octanol, 1-decanol e 1-dodecanol). Além da reação de eterificação desejada, em alguns casos, outras reações, incluindo a autoeterificação dos reagentes, também puderam ser observadas. Em todas as reações estudadas, verificou-se que a atividade catalítica foi influenciada pela razão Si/Al global das amostras, sendo os melhores resultados alcançados com as zeólitas cuja razão Si/Al global variou entre 11,2 – 12,3. Foi observado que a diferença do tamanho da cadeia e da hidrofiliicidade/hidrofobicidade dos álcoois utilizados influenciaram na interação destes com a superfície dos catalisadores e, conseqüentemente, na seletividade aos produtos formados. Apesar de ter sido realizada uma ampla caracterização das zeólitas estudadas, não foi possível estabelecer uma relação única entre a atividade catalítica e as características estruturais, texturais ou de acidez do conjunto de materiais estudado, embora alguns efeitos em um grupo limitado de amostras tenham sido detectados. Dentre as caracterizações, a medida do índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$) foi a única propriedade que apontou a existência de uma correlação com a atividade catalítica, permitindo a discussão dos resultados obtidos. As rotas reacionais para a formação dos éteres desejados foram propostas, todavia, não há evidências que permitam a seleção de uma delas como a principal. Além disso, uma identificação inequívoca de todos os produtos formados foi estabelecida a partir das análises por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas associadas às bibliotecas de padrões e dados de espectros de massas.

Palavras-chave: Biomassa. Glicóis. Zeólitas. Desaluminização. Eterificação.

ABSTRACT

VEIGA, P. M. *Use of acid zeolites in the conversion of glycols into products of commercial interest*. 2016. 230f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Converting glycerol into value-added products, for example propylene glycols and ethylene glycol, provides an alternative for glycerol disposal and for its surplus problems. One possibility to add value to these glycols is through their transformation into ethers. The etherification of alcohols is an acid catalyzed reaction, widely used in chemical industry. The ethers produced are stable and have many applications, including diesel fuel additives, surfactants, polymer precursors, antiseptic, anti-inflammatory and antibacterial agents. Due to the great potential of direct etherification reaction to add value to the biomass-derived alcohols, in this work a family of USY zeolites and commercial H-Beta and HZSM-5 zeolites were characterized through their physical, chemical, textural and hydrophilic/hydrophobic properties and their catalytic behavior were evaluated in the etherification reactions of glycols (glycerol, propylene glycol and ethylene glycol) with different alcohols (ethanol, tert-butanol, 1-octanol, 1-decanol and 1-dodecanol). Besides the etherification reaction desired, in some cases other reactions, including the self-etherification of the reactants, could also be observed. In all studied reactions, the catalytic activity was influenced by the global Si/Al molar ratio of the samples, and the best results were achieved with zeolites whose global Si/Al molar ratio was between 11.2 and 12.3. It was also noticed that the difference in the chain size and the hydrophilicity/hydrophobicity of the alcohols used influenced their interaction with the surface of the catalysts and, consequently, the selectivity to the products. Although a deep characterization of the studied zeolites was made, it was not possible to establish a unique relationship between the catalytic activity and the structural, textural or acid characteristics of the studied material. However some effects in a limited group of samples were detected. Among the characterizations, the measurement of the hydrophobicity index ($R_{\text{toluene/water}}$) was the only property that indicated a correlation with catalytic activity, allowing the discussion of the results. The mechanisms of the reactions for the formation of the desired ethers have been proposed, but there is no evidence that allows the selection of one of them as the main one. An unequivocal identification of all the products formed was established using gas chromatography coupled to mass spectrometry associated with standard libraries and mass spectra data.

Keywords: Biomass. Glycols. Zeolites. Dealumination. Etherification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Oferta mundial de energia primária em 2008.....	25
Figura 2 –	Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.....	26
Figura 3–	Fluxograma da cadeia produtiva do biodiesel.....	27
Figura 4 –	Fórmula estrutural do glicerol.....	28
Figura 5 –	Aplicações do glicerol em diferentes setores industriais.....	29
Figura 6 –	Evolução da produção de biodiesel (B100) nos anos de 2005 – 2014.....	30
Figura 7 –	Glicerol gerado na produção de biodiesel (B100) – (m ³).....	30
Figura 8 –	Possíveis reações de transformação do glicerol.....	32
Figura 9 –	Fórmula estrutural do propilenoglicol.....	33
Figura 10 –	Fórmula estrutural do etilenoglicol.....	34
Figura 11 –	Produtos obtidos a partir da hidroximetilação do glicerol.....	36
Figura 12 –	Estrutura dos tetraedros AlO ₄ ⁻ e SiO ₄ nas zeólitas.....	43
Figura 13 –	Cela unitária da zeólita Y.....	46
Figura 14 –	Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita Beta.....	49
Figura 15 –	Estrutura da ZSM-5.....	50
Figura 16 –	Hidrólise das ligações Si-O-Al.....	51
Figura 17 –	Reinserção do silício nos ninhos de hidroxila.....	51
Figura 18 –	Valores dos deslocamentos químicos para o ²⁹ Si nas unidades Si(nAl) em zeólitas.....	57
Figura 19 –	Representação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.....	62
Figura 20 –	Perfis de dessorção de NH ₃ de diferentes catalisadores bifuncionais de Pt suportados em zeólitas.....	65
Figura 21 –	Representação do ângulo de contato para um solvente gotejado na superfície de um sólido.....	69
Figura 22 –	Gota de água em contato com a superfície das zeólitas.....	70
Figura 23 –	Zeólitas hidrofílicas e hidrofóbicas em suspensão de decalina (fase superior) e água (fase inferior).....	71
Figura 24 –	Esquema do procedimento experimental para a obtenção da série de zeólitas USY.....	71

Figura 25 –	Programação do tratamento térmico para eliminação do direcionador da estrutura presente na zeólita Beta.....	78
Figura 26 –	Programação do método de análise por CG-EM dos experimentos com propilenoglicol.....	89
Figura 27 –	Difratogramas de raios X para as zeólitas da série USY.....	91
Figura 28 –	Difratogramas de raios X das zeólitas H-Beta (A) e HZSM-5 (B).....	92
Figura 29 –	Espectros de infravermelho para as zeólitas USY estudadas.....	95
Figura 30 –	Espectros de MAS-NMR ²⁹ Si para a série de zeólitas USY.....	98
Figura 31 –	Espectros de MAS-NMR ²⁹ Si para as zeólitas H-Beta e HZSM-5.....	98
Figura 32 –	Espectros de MAS-NMR de ²⁷ Al das zeólitas Y.....	101
Figura 33 –	Espectros de MAS-NMR de ²⁷ Al das zeólitas H-Beta e HZSM-5.....	101
Figura 34 –	Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita USY-550.....	107
Figura 35 –	Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita USY-550-L.....	107
Figura 36 –	Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita USY-650.....	108
Figura 37 –	Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita USY-650-L.....	108
Figura 38 –	Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita USY-650-L-2.....	108
Figura 39 –	Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita H-Beta.....	109
Figura 40 –	Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita HZSM-5.....	109
Figura 41 –	Distribuição da força ácida determinada através dos perfis de dessorção de NH ₃ para as zeólitas estudadas.....	110
Figura 42 –	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras (A) USY-550 e (B) USY-550-L.....	113
Figura 43 –	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras (A) USY-650, (B) USY-650-L e (C) USY-650-L-2.....	114
Figura 44 –	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras (A) H-Beta e (B) HZSM-5.....	115
Figura 45 –	Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da série de zeólitas USY.....	117
Figura 46 –	Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas das zeólitas H-Beta e HZSM-5.....	118
Figura 47 –	Suspensão dos catalisadores estudados na mistura dos solventes água e tolueno.....	121

Figura 48 –	Capacidade de adsorção de água (mmol g^{-1}) das zeólitas estudadas a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$	122
Figura 49 –	Capacidade de adsorção de tolueno (mmol g^{-1}) das zeólitas estudadas a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$	123
Figura 50 –	Razão teor de tolueno quimissorvido / teor de água quimissorvida.....	124
Figura 51 –	Produtos da reação de eterificação do glicerol com etanol em meio ácido.....	126
Figura 52 –	Reação de eterificação do etanol.....	127
Figura 53 –	Cromatograma obtido para a reação de eterificação do glicerol com etanol empregando-se a zeólita H-Beta como catalisador.....	128
Figura 54 –	Proposta de fragmentação para o 3-etóxi-1,2-propanodiol (1a).....	130
Figura 55 –	Proposta de fragmentação para o 2-etóxi-1,3-propanodiol (1b).....	131
Figura 56 –	Proposta de fragmentação para o 1,3-dietóxi-2-propanol (2a).....	132
Figura 57 –	Proposta de fragmentação para o 2,3-dietóxi-1-propanol (2b).....	132
Figura 58 –	Proposta de fragmentação para o 1,2,3- trietóxi-propano (3).....	133
Figura 59 –	Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do glicerol com etanol para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; relação molar etanol/glicerol = 9; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 6 h.....	134
Figura 60 –	Conversão de glicerol versus índice de hidrofobicidade ($R_{\text{Tolueno}/\text{Água}}$).....	136
Figura 61 –	Conversão de glicerol e a seletividade aos produtos formados para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; relação molar etanol/glicerol = 9; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 6 h.....	138
Figura 62 –	Conversão de glicerol e seletividade aos produtos da eterificação do glicerol com o etanol para as zeólitas USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 com razão Si/Al global = 11,2 – 12,3. Condições experimentais: temperatura da reação = $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; relação molar etanol/glicerol = 9; velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 6 h; concentração	

	de catalisador = 3,5 % m/m (USY-650-L-2 e HZSM-5) e 3 % m/m (H-Beta) em relação à massa de glicerol empregada.....	140
Figura 63 –	Efeito do tempo na reação de eterificação do glicerol com o etanol utilizando a zeólita H-Beta. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/glicerol = 9; velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 1 – 6 h; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada).....	141
Figura 64 –	Proposta mecanística de formação do 3-etóxi-1,2-propanodiol (1a) e do 2-etóxi-1,3-propanodiol (1b), de acordo com YUAN <i>et al.</i> (2001).....	142
Figura 65 –	Proposta mecanística de formação do 1,3-dietóxi-2-propanol (2a) e do 2,3-dietóxi-1-propanol (2b), de acordo com YUAN <i>et al.</i> (2001).....	143
Figura 66 –	Proposta mecanística de formação do 1,2,3-trietóxi-propano (3), de acordo com YUAN <i>et al.</i> (2001).....	143
Figura 67 –	Proposta mecanística de formação do 3-etóxi-1,2-propanodiol (1a) e do 2-etóxi-1,3-propanodiol (1b), segundo PINTO <i>et al.</i> (2016).....	144
Figura 68 –	Proposta mecanística de formação do 1,3-dietóxi-2-propanol (2a) e do 2,3-dietóxi-1-propanol (2b), segundo PINTO <i>et al.</i> (2016).....	144
Figura 69 –	Proposta mecanística de formação do 1,2,3-trietóxi-propano (3), segundo PINTO <i>et al.</i> (2016).....	144
Figura 70 –	Proposta mecanística de formação do dietil-éter.....	145
Figura 71 –	Produtos da reação de eterificação do glicerol com álcool <i>tert</i> -butílico em meio ácido.....	146
Figura 72 –	Cromatograma obtido para a reação de eterificação do glicerol com álcool <i>tert</i> -butílico empregando-se a zeólita USY-650-L-2 como catalisador.....	147
Figura 73 –	Proposta de fragmentação para os éteres monossustituídos.....	149
Figura 74 –	Proposta de fragmentação para os éteres dissustituídos.....	149
Figura 75 –	Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do glicerol com álcool <i>tert</i> -butílico para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = 90 °C; relação molar <i>tert</i> -butanol/glicerol = 4; velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 4 h e concentração de catalisador = 7,6 % m/m (em função da massa	

	de glicerol empregada).....	150
Figura 76 –	Conversão de glicerol versus o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{Tolueno}/\text{Água}}$)...	152
Figura 77 –	Conversão do glicerol e seletividade aos produtos formados para as zeólitas USY-650-L-2 e H-Beta. Condições experimentais: temperatura da reação = 90 °C; relação molar <i>tert</i> -butanol/glicerol = 4; concentração de catalisador = 7,6 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm e tempo de reação = 4h.....	153
Figura 78 –	Proposta mecanística de formação do 3- <i>tert</i> -butóxi-1,2-propanodiol (4a) e 2- <i>tert</i> -butóxi-1,3-propanodiol (4b).....	154
Figura 79 –	Proposta mecanística de formação do 1,3-di- <i>tert</i> -butóxi-2-propanol (5a) e 2,3-di- <i>tert</i> -butóxi-1-propanol (5b).....	155
Figura 80 –	Proposta mecanística de formação do 1,2,3-tri- <i>tert</i> -butóxi-propano (6)....	155
Figura 81 –	Possíveis produtos da reação de eterificação do glicerol com o 1-octanol.	156
Figura 82 –	Reação de eterificação do 1-octanol.....	157
Figura 83 –	Proposta de fragmentação para o 1,1-oxibis-octano.....	157
Figura 84 –	Produtos da reação de eterificação do propilenoglicol com etanol em meio ácido.....	159
Figura 85 –	Cromatograma do propilenoglicol com etanol para a zeólita USY-650-L.	160
Figura 86 –	Resultados dos testes catalíticos empregando o propilenoglicol e etanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/propilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de propilenoglicol empregada).....	161
Figura 87 –	Conversão total de propilenoglicol versus índice de hidrofobicidade ($R_{\text{Tolueno}/\text{Água}}$).....	162
Figura 88 –	Conversão total de propilenoglicol e seletividade aos produtos formados na reação entre o propilenoglicol e o etanol. Condições experimentais: temperatura de reação = 200 °C; relação molar etanol/propilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de propilenoglicol empregada).....	163
Figura 89 –	Efeito da temperatura na conversão e na seletividade aos produtos formados na reação entre o propilenoglicol e o etanol. Condições experimentais: temperatura de reação = 180 ou 200 °C, relação molar	

	etanol/propilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de propilenoglicol empregada).....	166
Figura 90 –	Efeito da razão molar etanol/propilenoglicol na conversão e na seletividade aos produtos formados na reação entre o propilenoglicol e o etanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/propilenoglicol = 4 ou 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de propilenoglicol empregada).....	167
Figura 91 –	Produtos da reação de eterificação do etilenoglicol com o etanol.....	169
Figura 92 –	Cromatograma obtido para a reação de eterificação do etilenoglicol com o etanol empregando-se a zeólita HZSM-5.....	170
Figura 93 –	Proposta de fragmentação para o 2-etóxi-etanol.....	171
Figura 94 –	Proposta de fragmentação para o 1,2-dietóxi-etano.....	172
Figura 95 –	Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do etilenoglicol com etanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C, relação molar etanol/etilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à quantidade de etilenoglicol empregada).....	173
Figura 96 –	Conversão de etilenoglicol versus índice de hidrofobicidade ($R_{\text{Tolueno}/\text{Água}}$).....	174
Figura 97 –	Densidade de sítios ácidos versus conversão de etilenoglicol para as zeólitas com razão molar Si/Al global = 11,2 – 12,3.....	175
Figura 98 –	Conversão do etilenoglicol e seletividade aos produtos formados para as zeólitas estudadas na reação de eterificação do etilenoglicol com etanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/etilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de etilenoglicol empregada).....	176
Figura 99 –	Proposta mecanística de formação do 2-etóxi-etanol (9) e 1,2-dietóxi-etano (10), de acordo com YUAN <i>et al.</i> (2001).....	177
Figura 100 –	Proposta mecanística de formação do 2-etóxi-etanol (9) e 1,2-dietóxi-etano (10), de acordo com PINTO <i>et al.</i> (2016).....	177

Figura 101 – Possíveis produtos da reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-octanol.....	178
Figura 102 – Reação de eterificação do 1-octanol.....	178
Figura 103 – Reação de eterificação do etilenoglicol.....	178
Figura 104 – Cromatograma da reação de eterificação do etilenoglicol com 1-octanol e a zeólita H-Beta.....	180
Figura 105 – Proposta de fragmentação do 2-octilóxi-etanol.....	181
Figura 106 – Proposta de fragmentação para o 2,2-oxibis-etanol.....	181
Figura 107 – Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-octanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar 1-octanol/etilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de etilenoglicol empregada).....	182
Figura 108 – Proposta mecanística de formação do 2-octilóxi-etanol (11), de acordo com YUAN <i>et al.</i> (2001).....	184
Figura 109 – Proposta mecanística de formação do 2-octilóxi-etanol (11), de acordo com PINTO <i>et al.</i> (2016).....	184
Figura 110 – Proposta mecanística de formação do 1,1-oxibis-octano.....	185
Figura 111 – Proposta mecanística de formação do 2,2-oxibis-etanol.....	185
Figura 112 – Possíveis produtos da reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-decanol.....	185
Figura 113 – Reação de autoeterificação do 1-decanol.....	186
Figura 114 – Proposta de fragmentação para o 1,1-oxibis-decano.....	187
Figura 115 – Proposta de fragmentação para o 2-decilóxi-etanol.....	188
Figura 116 – Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-decanol. Condições experimentais: temperatura de reação = 200 °C; relação molar 1-decanol/etilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de etilenoglicol empregada).....	189
Figura 117 – Possíveis produtos da reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-dodecanol.....	190

Figura 118 –	Espectros de RMN ²⁹ Si das zeólitas (A) USY-550 e (B) USY-550-L.....	211
Figura 119 –	Espectros de RMN ²⁹ Si das zeólitas (A) USY-650, (B) USY-650-L e (C) USY-650-L-2.....	212
Figura 120 –	Espectros de RMN ²⁹ Si da H-Beta.....	213
Figura 121 –	Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-550.....	214
Figura 122 –	Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-550-L.....	214
Figura 123 –	Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-650.....	215
Figura 124 –	Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-650-L.....	215
Figura 125 –	Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-650-L-2.....	216
Figura 126 –	Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita H-Beta.....	216
Figura 127 –	Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita HZSM-5.....	217
Figura 128 –	Isotermas de adsorção para as zeólitas USY-550 e USY-550-L.....	218
Figura 129 –	Isotermas de adsorção para as zeólitas USY-650, USY-650-L e USY-650-L-2.....	219
Figura 130 –	Isotermas de adsorção para as zeólitas H-Beta e HZSM-5.....	220
Figura 131 –	Espectro de massas do 3-etóxi-1,2-propanodiol (1a).....	222
Figura 132 –	Espectro de massas do 2-etóxi-1,3-propanodiol (1b).....	222
Figura 133 –	Espectro de massas do 1,3-dietóxi-2-propanol (2a).....	223
Figura 134 –	Espectro de massas do 2,3-dietóxi-1-propanol (2b).....	223
Figura 135 –	Espectro de massas do 1,2,3-trietóxi-propano (3).....	224
Figura 136 –	Espectro de massas do 3- <i>tert</i> -butóxi-1,2-propanodiol (4a).....	225
Figura 137 –	Espectro de massas do 2- <i>tert</i> -butóxi-1,3-propanodiol (4b).....	225
Figura 138 –	Espectro de massas do 1,3-di- <i>tert</i> -butóxi-2-propanol (5a).....	226
Figura 139 –	Espectro de massas do 2,3-di- <i>tert</i> -butóxi-1-propanol (5b).....	226
Figura 140 –	Espectro de massas do 1,1-oxibis-octano.....	227
Figura 141 –	Espectro de massas do 2-etóxi-etanol (9).....	228
Figura 142 –	Espectro de massas do 1,2-dietóxi-etano (10).....	228
Figura 143 –	Espectro de massas do 2-octilóxi-etanol (11).....	229
Figura 144 –	Espectro de massas do 2,2-oxibis-etanol.....	229
Figura 145 –	Espectro de massas do 1,1-oxibis-decano.....	230
Figura 146 –	Espectro de massas do 2-decilóxi-etanol (13).....	230

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros.....	45
Tabela 2 –	Número de onda (ν_{OH}) dos estiramentos vibracionais fundamentais e as atribuições dos grupos hidroxilas em zeólitas desidratadas.....	66
Tabela 3 –	Condições de análise do MAS-NMR ^{29}Si	82
Tabela 4 –	Condições de análise do CP/MAS-NMR ^{29}Si	82
Tabela 5 –	Condições de análise do MAS-NMR ^{27}Al	83
Tabela 6 –	Esterificação dos glicóis (glicerol, etilenoglicol ou propilenoglicol) com álcool etílico.....	88
Tabela 7 –	Esterificação do glicerol com álcool <i>tert</i> -butílico.....	88
Tabela 8 –	Esterificação dos glicóis (glicerol ou etilenoglicol) com álcoois de cadeia longa (C_8 , C_{10} ou C_{12}).....	88
Tabela 9 –	Composição química global das zeólitas estudadas.....	93
Tabela 10 –	Razões Si/Al global (FRX) e de rede (ATR) e teor de alumina fora da rede (ALER).....	94
Tabela 11 –	Razões Si/Al global (FRX) e de rede, determinadas por ATR, MAS-NMR ^{29}Si e MAS-NMR ^{27}Al	97
Tabela 12 –	Áreas (%) das diferentes espécies de Si(nAl) observados nos espectros de MAS-NMR ^{29}Si	99
Tabela 13 –	Áreas (% molar) das diferentes espécies de Al observadas nos espectros de MAS-NMR ^{27}Al	100
Tabela 14 –	Razões Si/Al global (FRX), de rede (ATR, MAS-NMR ^{29}Si e ^{27}Al) e de superfície (XPS).....	103
Tabela 15 –	Energia de ligação (eV) para os elementos Si (2p) e Al (2p) das zeólitas estudadas.....	104
Tabela 16 –	Caracterização textural das zeólitas estudadas.....	105
Tabela 17 –	Densidade total de sítios ácidos dos catalisadores estudados.....	111
Tabela 18 –	Razão da quantidade de tolueno adsorvida/quantidade de água adsorvida..	125
Tabela 19 –	Resultados dos experimentos de reprodutibilidade dos testes catalíticos.....	210

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALER	alumina extrarreticular
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
B.E.T	Brunauer-Emmett-Teller
BEA	Beta
BJH	Barrett-Joyner-Hallender
CAGR	<i>Compound Annual Growth Rate</i>
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CP	<i>Cross polarization</i>
CSPTMS	2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetóxisilano
D6R	<i>Double six member ring</i>
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
DRX	Difratometria de raios X
DTP	Dessorção a temperatura programada
EDTA	<i>Ethylenediaminetetraacetic acid</i>
ETS	Etiltriclorosilano
FAU	Faujasita
FER	Ferrierita
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HBI	HB International
HI	<i>Hydrophobicity Index</i>
HPW	ácido tungstofosfórico
HTS	Hexiltriclorosilano
HY	Zeólita Y na forma ácida
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MOR	Mordenita
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>

OTS	Octadeciltriclorosilano
rac	Mistura racêmica
SAR	<i>Silica Alumina Ratio</i>
Si/Al	razão molar Si/Al
S _N 1	substituição nucleofílica monomolecular
S _N 2	substituição nucleofílica bimolecular
<i>tert</i>	<i>Tertiary</i>
TG	Termogravimetria
U.S. DOE	<i>United States Department of Energy</i>
USP	<i>United States Pharmacopeia</i>
USY	<i>Ultrastable Y</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	21
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
1.1	Biomassa.....	24
1.1.1	<u>Glicerol.....</u>	28
1.1.1.1	Propilenoglicol.....	33
1.1.1.2	Etilenoglicol.....	34
1.1.1.3	Reações químicas para a modificação do glicerol.....	35
1.1.1.3.1	Obtenção do propilenoglicol e do etilenoglicol a partir do glicerol.....	36
1.1.1.3.2	Eterificação.....	37
1.2	Catalisadores.....	43
1.2.1	<u>Zeólitas.....</u>	43
1.2.1.1.	Tipos de zeólitas estudadas no presente trabalho.....	46
1.2.1.1.1.	Y.....	46
1.2.1.1.2	BETA.....	48
1.2.1.1.3	ZSM-5.....	49
1.2.1.2	Desaluminização.....	50
1.2.1.3	Propriedades.....	54
1.2.1.3.1	Estrutura cristalina.....	55
1.2.1.3.2	Composição química.....	56
1.2.1.3.3.	Acidez.....	61
1.2.1.3.4	Caráter hidrofílico/hidrofóbico.....	68
1.2.1.3.4.1	Determinação do grau de molhamento através do ângulo de contato.....	69
1.2.1.3.4.2	Suspensão do sólido em diferentes solventes.....	70
1.2.1.3.4.3	Adsorção de gases na superfície.....	71
1.3	Considerações finais sobre a revisão bibliográfica.....	74
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
2.1	Preparo dos catalisadores.....	76
2.1.1	<u>USY.....</u>	76
2.1.2	<u>Beta.....</u>	78
2.1.3	<u>ZSM-5.....</u>	79

2.2	Caracterização físico-química dos catalisadores.....	79
2.2.1	<u>Difratometria de raios X (DRX).....</u>	79
2.2.2	<u>Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....</u>	80
2.2.3	<u>Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....</u>	80
2.2.4	<u>Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN).....</u>	82
2.2.5	<u>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....</u>	84
2.2.6	<u>Análise textural.....</u>	84
2.2.7	<u>Dessorção de NH₃ a temperatura programada (DTP NH₃).....</u>	85
2.2.8	<u>Caracterização da hidrofilicidade/hidrofobicidade.....</u>	86
2.2.8.1	Suspensão do catalisador em solventes de diferentes polaridades.....	86
2.2.8.2	Adsorção não competitiva de água e tolueno.....	86
2.3	Avaliação catalítica.....	87
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
3.1	Caracterização físico-química.....	90
3.1.1	<u>Caracterização estrutural.....</u>	90
3.1.2	<u>Composição química.....</u>	92
3.1.2.1	Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....	93
3.1.2.2.	Espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada (ATR).....	94
3.1.2.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	96
3.1.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	103
3.1.3.	<u>Caracterização textural.....</u>	105
3.1.4	<u>Caracterização da acidez.....</u>	107
3.1.4.1	Dessorção de NH ₃ a temperatura programada.....	107
3.1.4.2	Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS).....	112
3.1.4.2.1	Região de 1400 – 1700 cm ⁻¹	112
3.1.4.2.2	Região de 3400 – 3800 cm ⁻¹	117
3.1.5	<u>Caracterização da hidrofilicidade/hidrofobicidade.....</u>	121
3.1.5.1	Suspensão do catalisado em solventes de diferentes polaridades.....	121
3.1.5.2	Adsorção não competitiva de água e tolueno.....	122
3.2	Avaliação catalítica.....	126
3.2.1	<u>Glicerol.....</u>	126

3.2.1.1	Eterificação do glicerol com etanol.....	126
3.2.1.1.1.	Testes catalíticos.....	134
3.2.1.1.2	Efeito do tempo.....	141
3.2.1.2	Eterificação do glicerol com álcool <i>tert</i> -butílico.....	145
3.2.1.3	Eterificação do glicerol com 1-octanol.....	155
3.2.2	<u>Propilenoglicol</u>	158
3.2.3	<u>Etilenoglicol</u>	168
3.2.3.1	Eterificação do etilenoglicol com etanol.....	168
3.2.3.2	Eterificação do etilenoglicol com 1-octanol.....	178
3.2.3.3	Eterificação do etilenoglicol com 1-decanol.....	185
3.2.3.4	Eterificação do etilenoglicol com 1-dodecanol.....	190
	CONCLUSÕES	191
	REFERÊNCIAS	197
	APÊNDICE A – Reprodutibilidade dos testes catalíticos.....	210
	APÊNDICE B – Espectros de MAS-NMR ²⁹ Si e CP/MAS-NMR ²⁹ Si.....	211
	APÊNDICE C – Espectros das regiões do Si (2p) e do Al (2p) (XPS).....	213
	APÊNDICE D – Isotermas de adsorção.....	218
	APÊNDICE E – Identificação dos tempos de retenção dos éteres do glicerol.....	221
	APÊNDICE F – Espectros de massas dos produtos obtidos.....	222

INTRODUÇÃO

Atualmente, grande parte das fontes de energia utilizadas ainda provém de matérias-primas não renováveis, como o petróleo e o gás natural. A intensa exploração dos combustíveis fósseis e de seus derivados tem causado impactos ambientais e mudanças climáticas severas. Assim, o desenvolvimento de pesquisas para a obtenção de fontes de energia a partir de recursos biológicos renováveis e economicamente viáveis é crescente.

A biomassa é uma fonte de energia renovável e limpa e tem sido apontada como uma alternativa para, gradualmente, substituir o petróleo da matriz energética, atendendo a demanda ambiental. Dentre os combustíveis derivados da biomassa, destaca-se o biodiesel, uma mistura de ésteres de ácidos graxos, obtida a partir da transesterificação de triglicerídios e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador.

A produção do biodiesel por esta rota foi desenvolvida com êxito, porém, sabe-se que essa reação produz cerca de 10 % em massa de glicerol. Com o *boom* na produção de biodiesel, o glicerol tornou-se abundante e, ao invés de ser visto como um resíduo passou a ser considerado um coproduto, ou seja, um recurso valioso em diferentes processos de produção.

O glicerol possui uma grande variedade de usos. Existem mais de 2000 aplicações conhecidas nas áreas de cosméticos, fármacos, alimentos, química fina e em outras indústrias. Porém, novos processos que utilizam o glicerol como matéria-prima, permitem que alguns compostos, tradicionalmente fabricados a partir do petróleo e seus derivados, possam ser produzidos de forma ambientalmente amigável e mostrando-se potencialmente mais econômicos quando comparados aos seus homólogos derivados do petróleo.

A extensa lista dos produtos que podem ser obtidos a partir do glicerol inclui propilenoglicol, 1,3-propanodiol, etilenoglicol, diferentes éteres butílicos, ácido propiônico, epícloridrina, etanol, metano, gás de síntese, hidrogênio, etc. (BAUER e HULTEBERG, 2013). Dentre os diversos produtos, os éteres derivados do glicerol e de alguns glicóis, como o propilenoglicol e o etilenoglicol, por exemplo, merecem destaque por possuírem aplicações como solventes, emulsificantes, surfactantes, agentes anti-umidade e antimicrobianos. No caso da éterificação ser realizada com álcoois alquílicos de cadeia longa, os éteres monoalquílicos resultantes apresentam aplicação como bioderivados anfífilos que podem ser usados como surfactantes estáveis em água ou ainda como solventes sustentáveis na catálise (GAUDIN *et*

al., 2011). Entretanto, é em misturas com combustíveis que os éteres apresentam um potencial maior de utilização, sobretudo pelos volumes envolvidos.

Devido às suas inúmeras aplicações, o glicerol vem se destacando como uma molécula plataforma da nova geração de derivados de fontes renováveis da indústria química. Estudos recentes apontam um aumento no interesse pela conversão catalítica de glicerol a combustíveis, aditivos de combustível, monômeros e polímeros. Há ainda a expectativa de se utilizar o glicerol bruto, proveniente da indústria do biodiesel, como matéria-prima. Assim, não só a busca por catalisadores eficientes, devido às impurezas do glicerol bruto, mas também, o desenvolvimento de novos reatores, considerando as limitações de transporte e separação dos produtos, tem sido alvo de investigações.

Cabe destacar que a valorização do glicerol através de sua transformação em produtos com maior valor agregado pode reduzir significativamente os custos totais de produção do biodiesel. Logo, o interesse em encontrar novas aplicações para este produto químico versátil tem aumentado substancialmente (ZHOU *et al.*, 2008; BAUER e HULTEBERG, 2013).

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a proposição de soluções tecnológicas que permitam a valorização econômica do glicerol e de outros glicóis através de sua conversão em produtos químicos com interesse comercial. A valorização dos glicóis (glicerol, propilenoglicol e etilenoglicol) foi estudada através da reação de eterificação com diferentes álcoois (etanol, *tert*-butanol, 1-octanol, 1-decanol e 1-dodecanol). Buscou-se assim, avaliar o efeito das diferenças de polaridade dos reagentes sobre a interação com a superfície dos catalisadores e, conseqüentemente, sobre sua reatividade.

Como a reação de eterificação é catalisada por ácidos, foram empregadas como catalisadores uma série de zeólitas USY desaluminizadas além das zeólitas H-Beta e HZSM-5. Visando à obtenção de zeólitas com propriedades ácidas, texturais e de hidrofobicidade diferenciadas, a série de zeólitas USY foi preparada através da técnica de desaluminização hidrotérmica seguida de lixiviação ácida. Esses materiais foram comparados com as zeólitas comerciais H-Beta e HZSM-5, com composição química similar, mas com propriedades ácidas e estruturas porosas diferenciadas. Todos os materiais foram caracterizados segundo suas propriedades físicas, químicas, texturais e superficiais e seus desempenhos catalíticos foram avaliados em reações de eterificação. Buscou-se estabelecer uma relação entre as propriedades dos materiais e seus comportamentos na reação em estudo, o que não é encontrado na literatura, uma vez que, na maior parte dos trabalhos é feito apenas um *screening* de diferentes materiais, sem uma preocupação em investigar suas propriedades mais detalhadamente.

Outro objetivo não menos importante, foi uma identificação detalhada dos produtos formados nas reações, por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), o que também não é encontrado na literatura, visando assim, propor com maior grau de confiança, as rotas reacionais envolvidas.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Biomassa

Ao longo da história, a biomassa foi a principal matéria-prima utilizada na obtenção de energia, mas perdeu espaço para o carvão e, posteriormente, para o petróleo e o gás natural, sendo sua utilização reduzida praticamente às residências em regiões agrícolas. Desde meados do século XIX, o petróleo é considerado uma das principais fontes de energia e de matéria-prima para a indústria química. Estima-se que as atuais reservas comprovadas de petróleo, se mantido o nível atual de consumo, permitiriam suprir a demanda mundial por mais 40 anos. Evidentemente, ao longo deste período, tanto as reservas quanto o consumo se incrementarão. A estimativa de crescimento da demanda é, em média, de 1,7 % ao ano, o que elevaria o consumo para 120 milhões de barris/dia, em 2025 (BIODIESELBR, 2016).

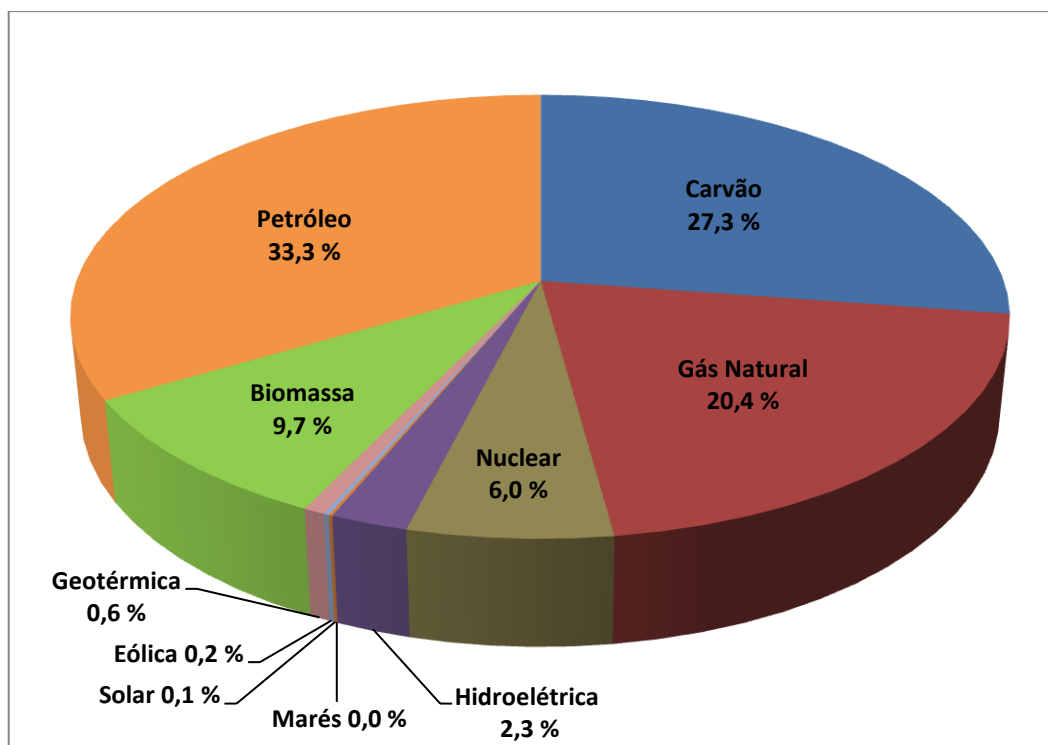
A limitação ao uso dos combustíveis fósseis não se dará pelo esgotamento das fontes, mas sim, devido ao fato destas estarem cada vez mais inacessíveis e, principalmente, pela redução da capacidade do meio ambiente de absorver os gases oriundos de sua combustão. Assim, para atender a crescente demanda por energia, de forma sustentável, impõe-se a busca de alternativas energéticas que possam substituir os combustíveis fósseis, ainda que parcialmente.

A biomassa, definida como todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica – de origem animal ou vegetal (TUMULURU *et al.*, 2011), – se destaca por apresentar vantagens, como: alta densidade energética, ser renovável, possuir baixo custo, ser de fácil armazenamento e transporte, permitir o reaproveitamento de resíduos e ter o balanço de emissões de CO₂ nulo, uma vez que, o CO₂ emitido durante a queima é praticamente anulado durante a fotossíntese, gerando um menor percentual de poluição atmosférica.

Acredita-se que a biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos, tanto no mercado internacional quanto no interno, sendo considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis. Segundo informações da *International Energy Agency* (IEA), dentro de aproximadamente 20 anos cerca de 30 % do consumo total de energia será a partir de fontes renováveis. Recentemente,

as estimativas mais aceitas indicavam que as energias renováveis representavam cerca de 13,0 % da matriz mundial (Figura 1), sendo que a biomassa participava em 9,7 %. De acordo com os relatórios da IEA, os biocombustíveis podem oferecer até 27,0 % de combustível para uso no transporte mundial, em 2050 (IEA, 2016).

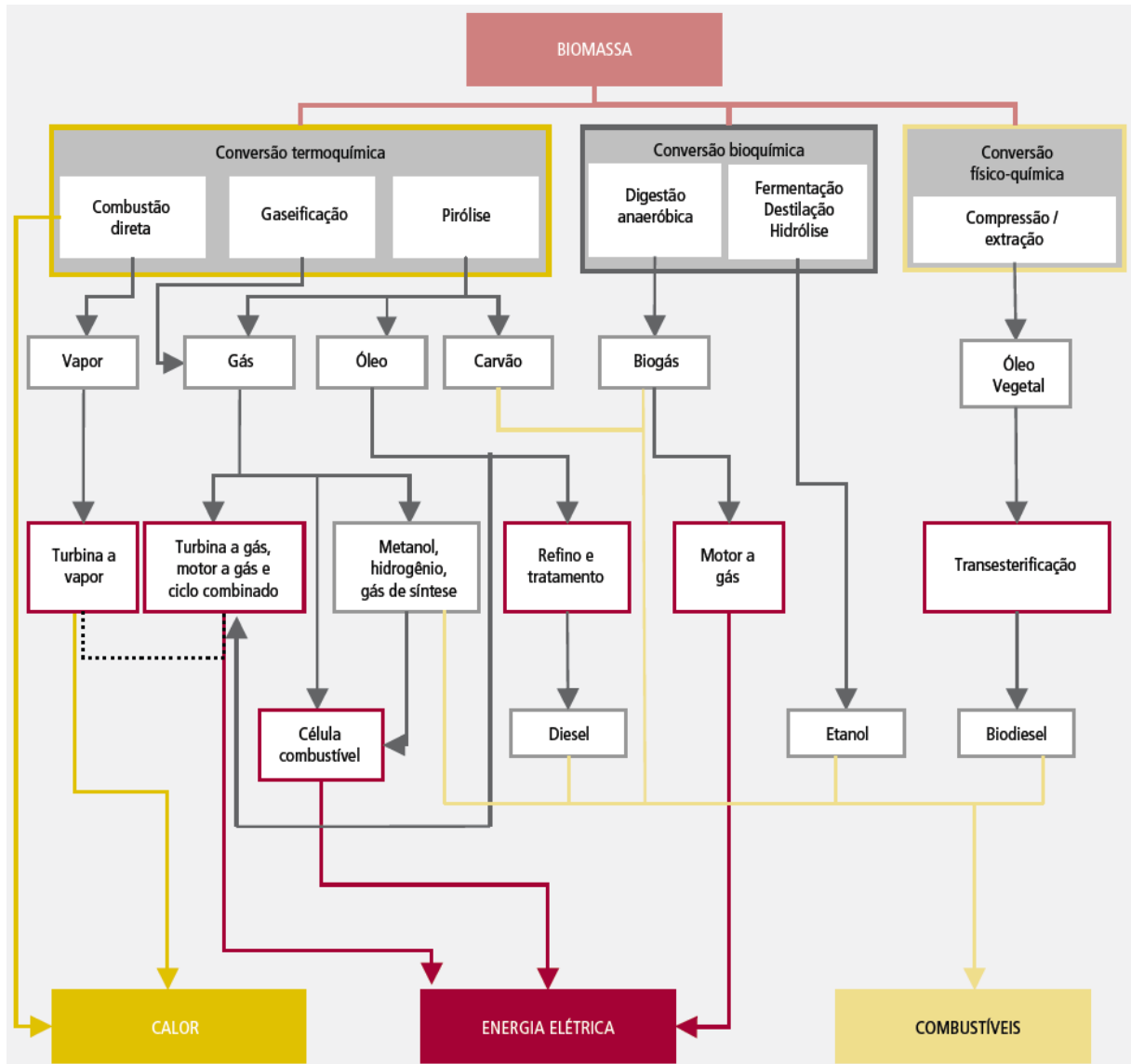
Figura 1 – Oferta mundial de energia primária em 2008.



Fonte: Adaptado de IEA 2016.

O processo de conversão da biomassa se dá através de rotas tecnológicas e produtivas bem diversificadas, como pode ser visto na Figura 2. Existem diversas fontes, nas quais se incluem os resíduos agrícolas, florestais, industriais, urbanos e, dependendo das viabilidades técnicas e econômicas, até culturas cultivadas especificamente para este fim. Com o objetivo de se aproveitar a energia presente em tais fontes, diversos processos de conversão foram desenvolvidos e classificados, segundo a natureza dos processamentos primários aplicados, em: termoquímicos, bioquímicos ou físico-químicos (CARDOSO, 2007).

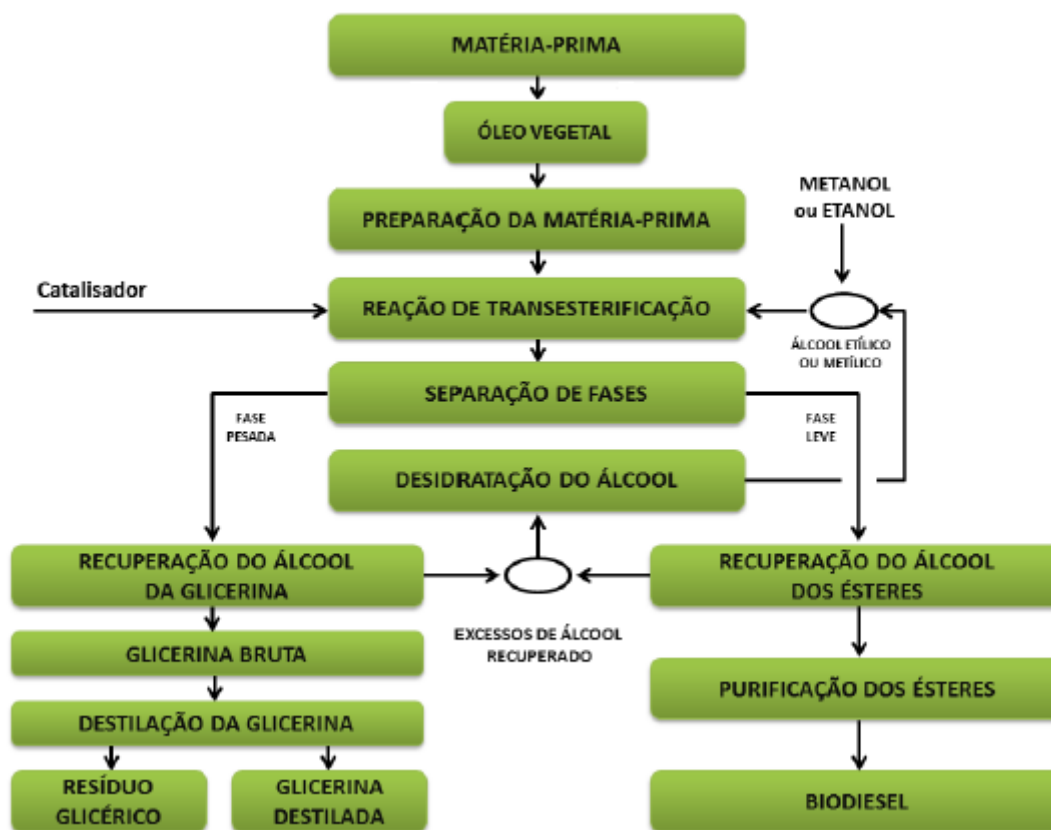
Figura 2 – Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.



Fonte: Brasil, 2007.

Dentre esses processos, destaca-se a conversão físico-química, pois a partir desta os óleos vegetais, *in natura* ou residuais, reagem com álcoois (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, que pode ser ácido, básico ou enzimático, através da reação de transesterificação, produzindo o biodiesel – uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos – e glicerina. Na Figura 3 encontra-se um esquema da cadeia produtiva de biodiesel.

Figura 3 – Fluxograma da cadeia produtiva do biodiesel.



Fonte: Adaptado de RODRIGUES *et al.*, 2013.

Nos últimos anos, a produção de biodiesel recebeu grande atenção. Ele é um combustível alternativo renovável, biodegradável e com emissões isentas de compostos sulfurados. Devido a sua boa miscibilidade com hidrocarbonetos, pode ser misturado ao diesel mineral em quaisquer proporções sem necessidade de adaptações nos motores do ciclo diesel.

Todavia, com o aumento de sua produção, houve também uma maior disponibilidade de glicerina, uma vez que, 10 % em massa do total da produção de biodiesel é deste coproduto. E um grande receio é que o excesso de glicerina produzido possa ser descartado de maneira irresponsável no meio ambiente.

No Brasil, a produção de glicerina oriunda da fabricação do biodiesel é muito maior do que seu consumo. Assim, visando evitar problemas futuros derivados de seu acúmulo e, no intuito de tornar a produção de biodiesel mais competitiva, faz-se necessária uma busca por alternativas para o seu uso.

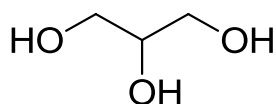
Recentemente, tem-se percebido que para um desenvolvimento eficiente da economia com base em matérias-primas derivadas da biomassa, é preciso focar, ao longo prazo, na produção de combustíveis e de produtos químicos (VASILIADOU *et al.*, 2015).

O Departamento de Energia dos Estados Unidos (US DOE) identificou 12 (doze) blocos de construção de produtos químicos que podem ser produzidos a partir de carboidratos e do gás de síntese e que servem como moléculas plataforma para a produção de produtos químicos com valor agregado, dentre elas, está o glicerol. Sua utilização como uma matéria-prima renovável e de baixo custo, a fim de substituir os produtos químicos derivados do petróleo é altamente desejável (VASILIADOU *et al.*, 2015).

1.1.1 Glicerol

O glicerol ou 1,2,3-propanotriol é um composto orgânico pertencente a função álcool, de fórmula molecular $C_3H_8O_3$, como ilustrado na Figura 4. À temperatura ambiente (25 °C), apresenta-se na forma líquida, é higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Não é tóxico, é biosustentável e biodegradável, assim, seu uso como matéria-prima para a síntese de vários produtos químicos com valor agregado é de grande importância industrial.

Figura 4 – Fórmula estrutural do glicerol.

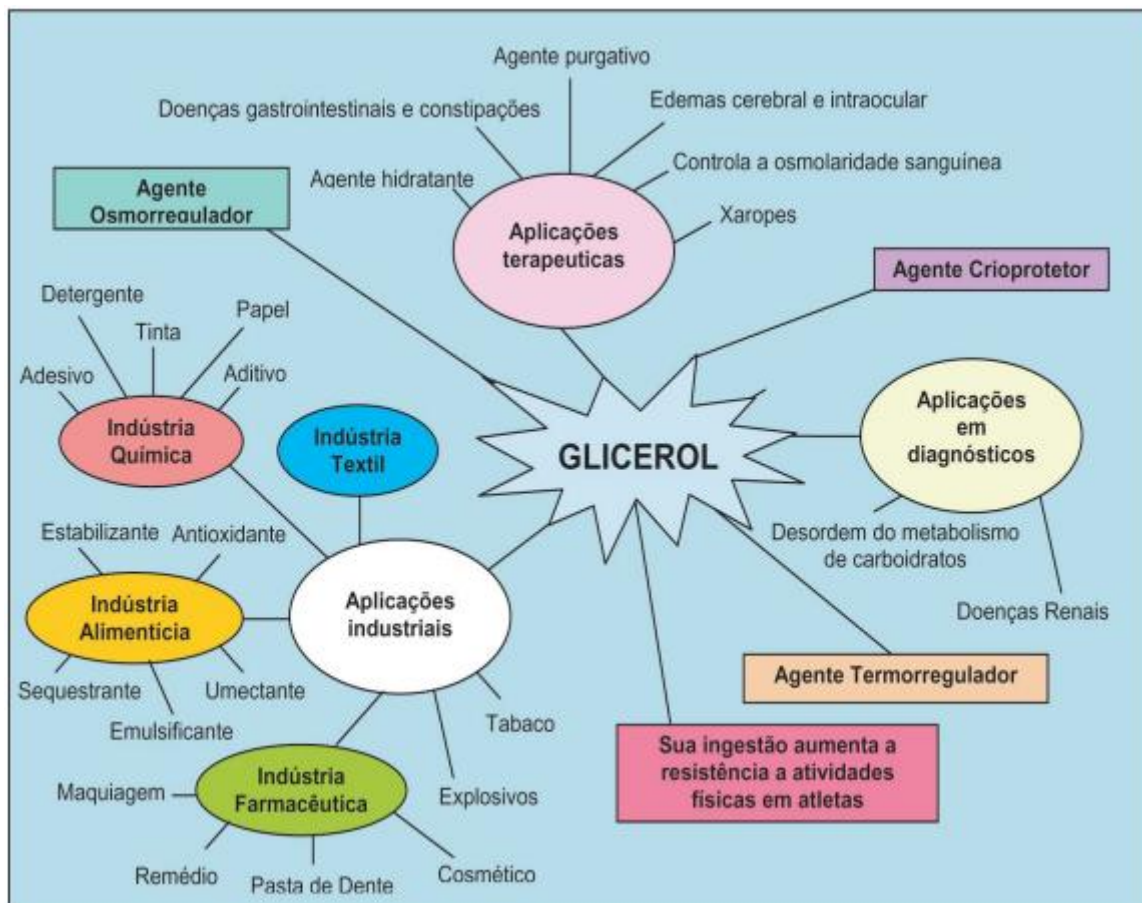


Fonte: O autor, 2016.

O termo glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza superior a 95 %. Essa substância possui diversas aplicações em diferentes setores industriais. Por exemplo, na indústria farmacêutica, pode ser utilizada em pomadas, elixires, xaropes, anestésicos, na composição de cápsulas, supositórios, antibióticos e antissépticos. É também empregada na indústria de cosméticos, como emoliente e umectante em cremes dentais, em hidratantes para a pele, loções pós-barba, desodorantes e maquiagens. Já na indústria alimentícia seu uso é como umectante e na conservação de alimentos e bebidas, além de atuar como lubrificante em máquinas processadoras de alimentos. Em outras indústrias, é empregada para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis, no processamento do tabaco, na composição de filtros de cigarro, na fabricação de tintas, resinas e dinamite. Pode ser utilizada ainda como fonte de energia, na produção de álcool e éteres combustíveis (BIODIESELBR, 2013;

MENDES e SERRA, 2012). Algumas aplicações do glicerol em diferentes setores industriais podem ser vistas na Figura 5.

Figura 5 – Aplicações do glicerol em diferentes setores industriais.

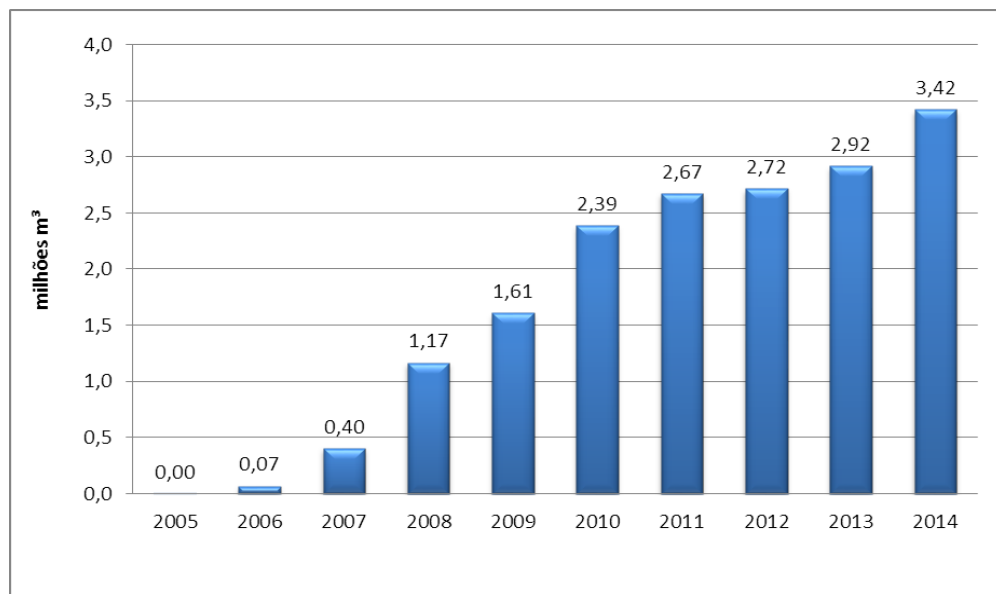


Fonte: COSTA, 2010.

O glicerol pode ser produzido por via fermentativa ou química, através de processos de baixa complexidade tecnológica. É um subproduto natural do processamento de óleos e gorduras, podendo ser obtido a partir da reação de saponificação de ácidos graxos (óleos, azeites ou sebo) com hidróxido de sódio ou de potássio, como um coproduto da fabricação de biodiesel e, em menor proporção, através da síntese microbiana. Pode, também, ser produzido comercialmente através da fermentação de açúcares, como glucose e frutose, quer diretamente, quer como um subproduto da conversão industrial de lignocelulose em etanol. Já a produção sintética do glicerol a partir do cloreto de alila, via epicloriglina, encontra-se em declínio devido ao excesso de glicerol oriundo da produção de biodiesel (DIECKELMANN e HEINZ, 1988; ZHOU *et al.*, 2008; BIODIESELBR, 2016).

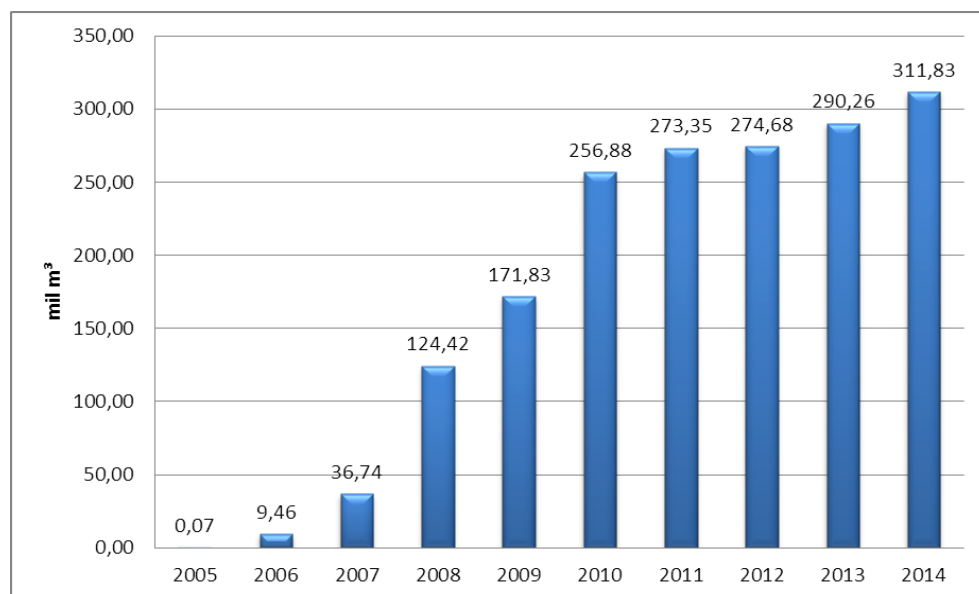
Com a implantação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, a produção de glicerol cresceu significativamente. No ano de 2014, só no Brasil, a produção de biodiesel foi de 3.419.838,03 m³ (Figura 6) e o volume de glicerol produzido foi de 311.827 m³ (Figura 7) (ANP, 2016). Apesar do uso significativo do glicerol em diversos setores da indústria, a aplicação convencional e o mercado atual ainda não são capazes de lidar com todo o excesso da produção.

Figura 6 – Evolução da produção de biodiesel (B100) nos anos de 2005 – 2014.



Fonte: ANP, 2016.

Figura 7 – Glicerol gerado na produção de biodiesel (B100) – (m³).



Fonte: ANP, 2016.

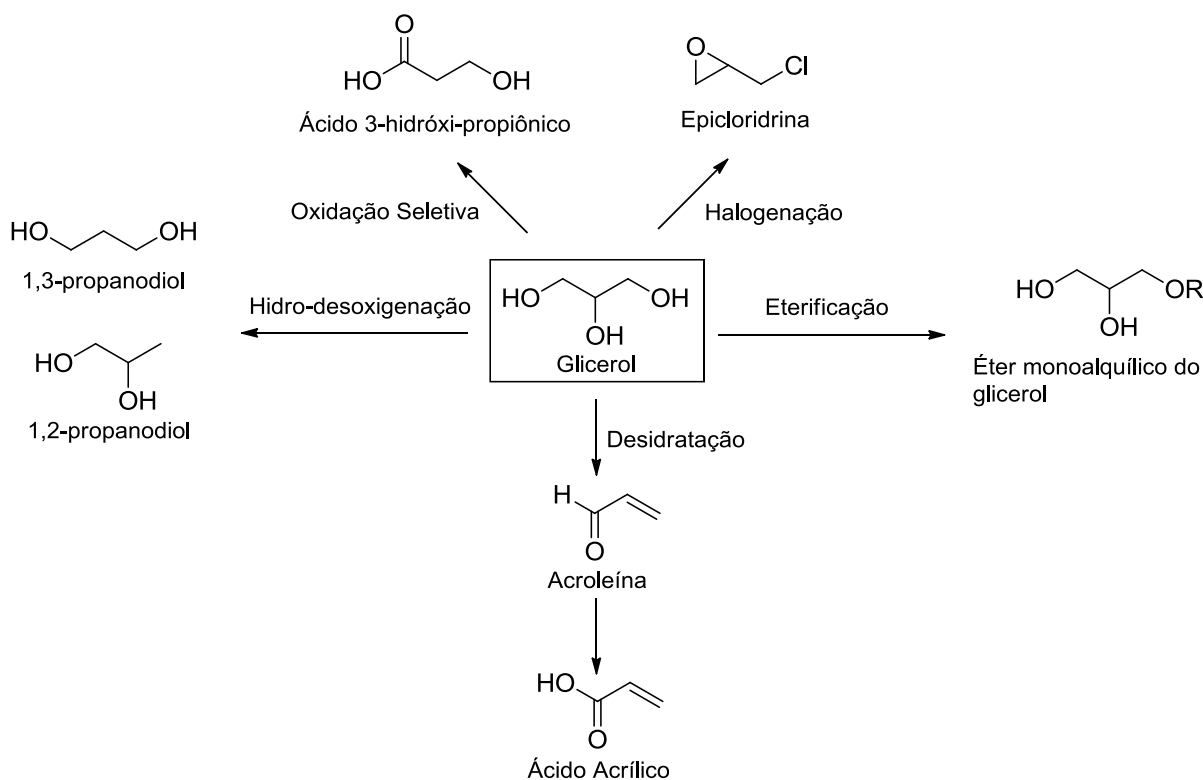
Segundo o *Glycerine Market Report* apresentado por *HBI oleoline* (2012), o excesso da produção de glicerol no ano de 2011 (570.000 Mt de glicerol bruto) bem como no ano de 2012, quando foi estimado em 328.000 Mt, precisaria ser descartado. Esse grande excesso de glicerol leva a uma questão central que é como utilizar adequadamente essa matéria-prima, tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista ambiental.

Como se sabe, o glicerol não pode ser utilizado como combustível, pois suas impurezas e a possibilidade de oxidação ou polimerização em altas temperaturas podem produzir compostos tóxicos, como a acroleína. Além disso, sua aplicação *in natura* como aditivo em combustíveis, também não é tecnicamente viável devido às suas propriedades higroscópicas e sua baixa solubilidade em hidrocarbonetos (NASCIMENTO *et al.*, 2001).

Todavia, o glicerol pode ser convertido em compostos oxigenados, como éteres, por exemplo. Quando produzidos a partir de álcoois de cadeia curta, a principal aplicação desses éteres é como aditivos de combustíveis, levando a uma melhoria das suas propriedades de combustão e reduzindo seu impacto ambiental. Já quando são derivados de álcoois de cadeia longa, esses éteres encontram aplicação na química fina, pois alguns éteres monoalquílicos do glicerol são substâncias químicas com alto valor agregado, por apresentarem um amplo espectro de atividades biológicas. Possuem ainda aplicações como solventes, emulsificantes, surfactantes e agentes antiumidade. Todas essas aplicações fazem com que a conversão do glicerol em éteres, seja uma boa opção para seu aproveitamento, principalmente, para o glicerol oriundo dos processos de produção de biodiesel.

Do ponto de vista técnico, a estrutura multifuncional do glicerol e as suas propriedades podem ser modificadas através de diversas reações químicas, tais como hidredesoxigenação, desidratação, eterificação, oxidação, transesterificação, esterificação, pirólise, gaseificação, reforma a vapor, redução térmica em gás de síntese, oligomerização, polimerização, conversão em carbonatos de glicerol, síntese da epiclorigrina, etc. (SIVAIAH *et al.*, 2012). Algumas delas estão ilustradas na Figura 8.

Figura 8 – Possíveis reações de transformação do glicerol.



Fonte: Adaptado de Katryniok *et al.* (2011).

Como o glicerol apresenta três grupos hidroxilas com valores de pKa similares, o controle da regioseletividade é o grande desafio de modo a minimizar a produção de rejeitos e de subprodutos.

Nesse contexto, buscam-se novas aplicações que utilizem grandes volumes de glicerol. Contudo, não são soluções de curto prazo. Diversos grupos de pesquisa buscam justamente encontrar maneiras viáveis de transformar o glicerol em produtos de maior valor agregado, gerando mais emprego e renda no país. No desenvolvimento destas tecnologias, os processos catalíticos apresentam um papel importante no aproveitamento do glicerol através de abordagens verdes.

O glicerol pode ser utilizado como material de partida para a produção de uma variedade de produtos químicos que são obtidos atualmente a partir de matéria-prima de origem fóssil. A hidredesoxigenação seletiva a dióis de cadeia C₃ é um dos métodos mais atraentes para a conversão do glicerol. O propilenoglicol e o 1,3-propanodiol, que são os produtos alvo desta reação, são produtos químicos de alto valor agregado com uma vasta gama de aplicações (VASILIADOU *et al.*, 2015).

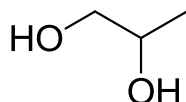
O etilenoglicol também é um exemplo de poliálcool útil que pode ser obtido a partir do glicerol. Todavia, a produção de propilenoglicol tem recebido maior atenção quando

comparada com a produção desses outros polióis, devido ao fato deste apresentar um maior valor agregado na produção de poliésteres e resinas alquídicas. Além disso, há uma preocupação crescente sobre a toxicidade dos produtos a base de etilenoglicol, levando a uma rápida expansão do mercado do propilenoglicol (ZHOU *et al.*, 2008; MAGLINAO *et al.*, 2011).

1.1.1.1 Propilenoglicol

Os propanodióis são importantes *commodities* químicas. O propilenoglicol ou 1,2-propanodiol é um composto orgânico extremamente versátil, pertencente à função álcool, de fórmula molecular $C_3H_8O_2$ (Figura 9). À temperatura ambiente (25 °C) é um líquido incolor, inodoro, viscoso e de sabor levemente adocicado. É higroscópico e miscível em uma ampla gama de solventes.

Figura 9 – Fórmula estrutural do propilenoglicol.



Fonte: O autor, 2016.

O propilenoglicol é um diol de enorme aplicação na indústria química, estando entre os trinta intermediários químicos mais produzidos em larga escala no mundo. Dentre seus principais usos, destacam-se suas aplicações como solvente, emulsionante, excipiente, umectante e agente higroscópico, assim, encontra utilização em várias indústrias para uma ou mais aplicações. O propilenoglicol grau farmacêutico (USP), por exemplo, possui uma pureza superior a 99,5 % em peso e é utilizado em produtos sensíveis à saúde, como alimentos, produtos de higiene pessoal, cosméticos e fármacos. Já o propilenoglicol de grau industrial, possui uma pureza de pelo menos 95,0 % e, desempenha um importante papel na indústria de transportes, uma vez que é usado em aeronaves como anticongelante e em fluido de freio (CHATTERJEE *et al.*, 2011).

Sua principal aplicação é na síntese da resina de poliéster insaturado, que respondeu, no ano de 2013, por aproximadamente 35,0 % em termos de valor de mercado global, seguida

pelos produtos farmacêuticos e cosméticos, anticongelantes e líquidos funcionais, detergentes e plastificantes (MARKETS & MARKETS, 2016).

O crescimento do mercado global de propilenoglicol é impulsionado principalmente pela crescente demanda de mercado da região Ásia-Pacífico. A projeção do mercado para este produto é de que atinja uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 5,7 % entre 2014 e 2019, e espera-se gerar um valor de mercado global de US\$ 4,2 bilhões em 2019 (MARKETS & MARKETS, 2016).

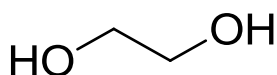
Embora existam várias abordagens para a produção de propanodióis, tais como os métodos de fermentação, de hidroformilação-hidrogenação e de hidratação, o propilenoglicol é comercialmente produzido a partir da oxidação seletiva de propileno a óxido de propileno, seguido de uma hidrólise. O fornecimento de propileno derivado de petróleo bruto tem sido restrito, motivando o desenvolvimento urgente de uma produção mais econômica a partir de fontes alternativas renováveis (WANG *et al.*, 2015).

Dessa forma, métodos alternativos, como a produção de propilenoglicol a partir do glicerol, estão sendo investigados. Esta opção é especialmente promissora, tendo em vista o recente aumento na produção de biodiesel. Além disso, pode-se citar também, o interesse em tecnologias limpas associado à criação de incentivos para as empresas investirem em pesquisas, visando o desenvolvimento de métodos ambientalmente amigáveis de produção e distribuição de seus produtos (CHATTERJEE *et al.*, 2011).

1.1.1.2 Etilenoglicol

O etilenoglicol, também conhecido como 1,2-etanodiol é um composto orgânico pertencente à função álcool, de fórmula molecular $C_2H_6O_2$ (Figura 10), com dois grupos OH em sua estrutura (diol). À temperatura ambiente (25 °C), apresenta-se na forma líquida, é inodoro, incolor, de sabor adocicado e higroscópico.

Figura 10 – Fórmula estrutural do etilenoglicol.



Fonte: O autor, 2016.

Dentre os vários usos, o etilenoglicol é empregado em sistemas de refrigeração, como anticongelante para motor de combustão interna, na síntese de resinas para tintas e vernizes, na fabricação de fibras de poliéster, filmes e revestimentos, serve como matéria-prima para a fabricação de agentes perolizantes para o mercado de produtos de cuidados pessoais, como agentes umectantes, plastificantes, solventes, na secagem de gases, em fluidos hidráulicos resistentes ao fogo, na síntese de explosivos, entre outras aplicações.

Atualmente, o etilenoglicol é produzido a partir do etileno, através do intermediário de óxido de etileno. Este reage com a água para produzir etilenoglicol. Esta reação pode ser catalisada por ácidos ou bases, ou ainda, pode ocorrer em pH neutro, sob temperaturas elevadas. As maiores produções de etilenoglicol ocorrem em soluções ácidas ou em pH neutro com um grande excesso de água. Nessas condições, a produção de etilenoglicol pode chegar a um rendimento de 90 % e os principais subprodutos são os oligômeros dietilenoglicol, trietilenoglicol e tetraetilenoglicol. A produção de etilenoglicol vem sendo bastante estudada com o objetivo de aprimorar suas etapas e uma dessas melhorias seria através do emprego de sistemas catalíticos mais eficientes, o que tornaria a reação mais seletiva, reduzindo consideravelmente a quantidade de reagentes consumidos (HOLLIS *et al.*, 2002; MARTINS, *et al.*, 2005).

1.1.1.3 Reações Químicas para a modificação do Glicerol

A conversão do glicerol em produtos químicos de interesse, que hoje são produzidos a partir de matéria-prima de origem fóssil, mostra-se cada vez mais atrativa, uma vez que, há uma grande disponibilidade de matéria-prima renovável, de baixo custo, devido a sua formação como um coproduto da produção do biodiesel.

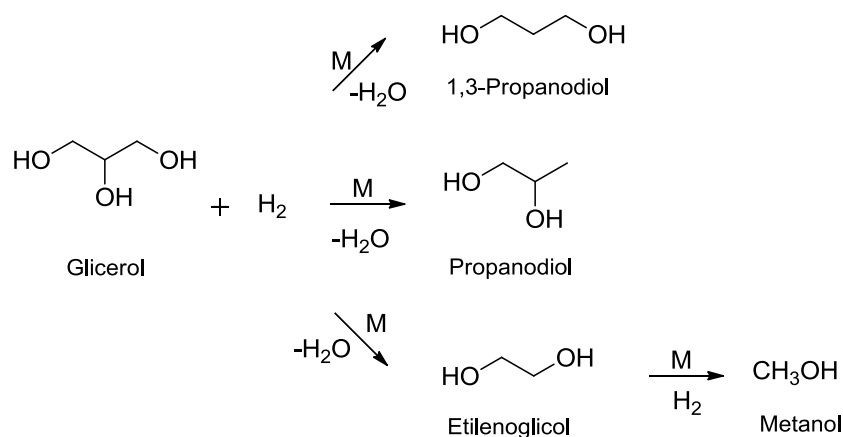
Diversos estudos têm sido direcionados na identificação de possíveis usos para o glicerol não refinado. Esses estudos estão essencialmente concentrados na produção de diferentes produtos químicos, produção de hidrogênio, aditivos para combustíveis automobilísticos e produção de álcoois, como metanol e etanol. Todavia, existem outros usos, em potencial, que vem sendo considerados, como ração animal, codigestão e cogaseificação, tratamento de resíduos, entre outros (LEONETI *et al.*, 2012).

1.1.1.3.1 Obtenção do propilenoglicol e do etilenoglicol a partir do glicerol

Um dos métodos mais atraentes para valorizar o glicerol é a hidredesoxigenação seletiva, na qual ocorre a quebra de uma ligação química em uma molécula orgânica, com a adição simultânea de um átomo de hidrogênio. Essa reação ocorre na presença de um catalisador metálico e em um ambiente de altas temperaturas e pressões. Nessas condições, o propilenoglicol, o 1,3-propanodiol ou o etilenoglicol podem ser formados (Figura 11). O produto obtido dependerá das condições experimentais e do tipo de catalisador empregado (ZHOU *et al.*, 2008; VASILIADOU *et al.*, 2015).

A valorização do glicerol a partir desta rota mostra-se uma das mais eficazes entre os vários processos de conversão, devido ao alto teor de oxigênio/carbono (O/C) no glicerol. O difícil problema deste processo é a cisão seletiva das ligações C-O sobre as ligações C-C. A cisão das ligações C-C resulta em produtos de degradação do glicerol, como o etilenoglicol e o metanol (VASILIADOU *et al.*, 2015).

Figura 11 – Produtos obtidos a partir da hidredesoxigenação do glicerol.



Legenda: M – catalisador metálico.

Fonte: Adaptado de ZHOU *et al.*, 2013.

A hidredesoxigenação do glicerol tem sido intensivamente estudada nos últimos anos, e vários catalisadores à base de metais têm sido explorados. Diversos artigos científicos e patentes descrevem o uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos que podem ser empregados na conversão do glicerol através da hidredesoxigenação. Os sistemas catalíticos utilizados incluem catalisadores metálicos de metais nobres e não nobres. Particularmente, Ru, Rh, Pt e Pd têm recebido maior atenção, uma vez que, apresentam atividade catalítica

superior e estabilidade hidrotérmica na hidrodessoxigenação do glicerol. Além destes, uma variedade de metais não-nobres (Cu, Ni, Co) também já foi empregada nesta reação, tendo o Cu apresentado o melhor desempenho. Na presença de catalisadores à base de Cu, elevada seletividade para o propilenoglicol é obtida, no entanto, sua desativação é a principal desvantagem. Por razões econômicas e tecnológicas, o uso dos catalisadores heterogêneos, preferencialmente contendo Cu, é recomendado (BIENHOLZ *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013; VASILIADOU *et al.*, 2015).

1.1.1.3.2 Eterificação

A eterificação do glicerol é uma reação catalisada por ácidos com a formação de mono-, di- e tri- éteres de glicerol. Esses compostos possuem polaridade e viscosidade menores que as do glicerol e conseqüentemente, uma maior volatilidade. O fato de essas substâncias serem úteis em diversas aplicações torna o processo promissor e comercialmente atrativo.

Quando a reação ocorre na presença de álcoois de cadeia curta, como o metanol, etanol ou *tert*-butanol, por exemplo, os éteres derivados encontram aplicações como surfactantes, como precursores de compostos usados como cocombustíveis para a fração diesel e, ainda, como aditivos de combustíveis, uma vez que, apresentam propriedades físico-químicas compatíveis, permitindo sua adição à gasolina, ao querosene de aviação, ao óleo diesel e ao próprio biodiesel. Além disso, devido à presença de oxigênio em suas estruturas, podem reduzir as emissões de monóxido de carbono e materiais particulados oriundos da combustão incompleta. Podem atuar também como melhoradores de fluxo a frio no biodiesel, através da redução de sua viscosidade (ONO *et al.*, 1998; GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2009; GUPTA E KUMAR, 2012).

Os éteres de maior ponto de ebulição, como os formados nas reações com isopropanol e *n*-butanol, por exemplo, podem ser misturados ao diesel e ao biodiesel para a melhoria da lubrificidade e da fluidez. Já os éteres metílicos, que possuem um menor ponto de ebulição, podem ser misturados à gasolina para diminuir a emissão de monóxido de carbono e melhorar a octanagem (PINTO, 2009).

No caso dos éteres etílicos, estes se situam em uma região intermediária de ponto de ebulição e, dependendo do grau de etilação, podem tanto ser adicionados à gasolina, quanto

ao diesel ou ao biodiesel. Estes éteres são substâncias produzidas a partir de matérias-primas 100 % renováveis e podem melhorar as propriedades do biodiesel, sobretudo os de sebo e palma, que enfrentam problemas de fluidez nas temperaturas de inverno no sul do Brasil. Já os éteres di- e trietílicos do glicerol podem ser diretamente usados como componentes oxigenados em formulações diesel ou biodiesel, enquanto que os éteres monossustituídos não devem ser utilizados com esse propósito devido à sua relativa solubilidade em água. Assim, é necessário transformá-los em dioxanos e dioxolanos, que se revelaram excelentes em misturas, por serem compatíveis com o combustível diesel, exibindo um elevado teor molar de oxigênio. Tais compostos oxigenados, ao serem misturados com combustível para motores diesel, diminuem o nível de emissão de partículas e contribuem para a redução dos NO_x produzidos (PARIENTE *et al.*, 2008; PINTO, 2009; MELERO *et al.*, 2012).

Já quando a reação de eterificação ocorre na presença de um álcool de cadeia longa, os éteres derivados encontram aplicações na química fina, pois alguns éteres monoalquílicos do glicerol, como por exemplo, o rac-1-*O*-dodecil-glicerol, 2-metóxi-álquil-glicerol (C_{16} - C_{18}), 1-*O*-álquil-glicerol (C_3 - C_5 ou C_{14} - C_{19}) são substâncias químicas com alto valor agregado. Elas apresentam um amplo espectro de atividades biológicas, como anti-inflamatória, antibactericida, antifúngica, estimuladoras da imunidade e propriedades antitumorais. Alguns monoéteres derivados fazem parte de uma nova geração de bioderivados anfifílicos, podendo ser utilizados como surfactantes estáveis em água ou como solventes sustentáveis para a catálise (GU *et al.*, 2008; HAYNES *et al.*, 1994; BOERYD *et al.*, 1971; GOPINATH *et al.*, 2002; BROHULT *et al.*, 1986; GAUDIN *et al.*, 2011).

Frente a todas essas aplicações, a reação de eterificação é considerada uma boa alternativa para o aproveitamento do glicerol excedente, principalmente o oriundo dos processos de produção de biodiesel. Entretanto, devido aos volumes envolvidos, é em mistura com combustíveis que há um potencial maior de utilização.

É possível encontrar na literatura, vários estudos sobre a reação de eterificação do glicerol. Em grande parte deles, são empregados o isobuteno ou o álcool *tert*-butílico visando à produção de di-*tert*-butil e tri-*tert*-butil éteres do glicerol, uma vez que estes produtos apresentam aplicação como aditivos para combustível. Nesses estudos, diversos catalisadores ácidos já foram testados, dentre eles, destacam-se as resinas Amberlyst, o ácido *p*-toluenossulfônico, zeólitas, principalmente a HY e a H-Beta e sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupamentos ácido-sulfônicos (KARINEN e KRAUSE, 2006; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2005; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2006; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2007; PINTO, 2009; VISWANADHAM *et al.*, 2013).

Quando o álcool *tert*-butílico foi empregado na presença de zeólitas (HY, H-Beta, MOR, USY), as condições experimentais utilizadas foram temperaturas = 60, 90 ou 180 °C, razão molar *tert*-butanol/glicerol = 3:1, 4:1 e 6:1 e tempo de reação = 4, 5, 8, 12 ou 24 h. Os melhores resultados foram alcançados ao se empregarem zeólitas USY e H-Beta na temperatura de 90 °C, razão molar *tert*-butanol/glicerol = 4 e tempo de reação = 4 h. Nessas condições, conversão total do glicerol foi alcançada. Porém, ao comparar o desempenho do álcool *tert*-butílico com o do isobuteno, dependendo da condição empregada, o primeiro levou a conversões e seletividades inferiores, pois a água formada na reação com o *tert*-butanol desativava o catalisador. Além disso, a presença da água também influencia na reversibilidade das reações de hidrólise dos produtos di- e trissubstituídos (KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2007; PINTO, 2009; VISWANADHAM *et al.*, 2013).

Além do álcool *tert*-butílico, diferentes álcoois benzílicos e alquílicos funcionalizados, como o 1-fenil-1-etanol, 1-fenil-1-propanol, 1-fenil-1-pentanol, 1,3-difenil-2-propanol, 1-(4-clorofenil)-1-etanol, 1-fenil-1-pentil-3-ol, isoborneol, *n*-dodecanol, trans-2-octeno-1-ol já foram empregados na reação de esterificação do glicerol. Todavia, em pouquíssimos casos as zeólitas foram empregadas como catalisadores. No estudo realizado por Gu *et al.* (2008), a única zeólita utilizada foi uma H-FAU (CBV-720 – Si/Al = 16) quando o 1-fenil-1-propanol foi empregado (T = 80 °C, razão molar glicerol/1-fenil-1-propanol = 4,2 e tempo de reação = 4,5 h). Nessas condições, uma conversão de 18 % e seletividade de 100 % ao α -monoalquil gliceril éter foram alcançadas. Já Da Silva *et al.* (2009) utilizaram uma zeólita H-Beta (Si/Al = 16) na reação de esterificação do glicerol com o álcool benzílico. As condições empregadas foram T = 110 °C, razão molar álcool benzílico/glicerol = 3:1, tempo de reação = 2 h e 10 % m/m de catalisador (em função da massa de glicerol). Nessas condições conversão total e seletividade ao monoéter próxima a 60 % foram alcançadas.

No que se refere à esterificação catalítica do glicerol com álcoois alquílicos de cadeia longa, como o *n*-dodecanol, por exemplo, esta é considerada um desafio não só do ponto de vista científico, mas também devido às importantes aplicações dos éteres mono-alquílicos de glicerol resultantes. Nos relatos da literatura existentes, todas as tentativas de esterificar diretamente o glicerol com álcoois alquílicos de cadeia longa falharam e rotas alternativas têm sido empregadas. Do ponto de vista catalítico, essa reação é complexa, não só devido à baixa reatividade do álcool, mas também devido à diferença importante de polaridade entre os reagentes, que requer a superação de problemas de transferência de massa (sistema bifásico) (GAUDIN *et al.*, 2011).

Com o objetivo de se obter éteres a partir de uma rota reacional limpa, visando à produção de aditivos de combustíveis, uma alternativa seria o emprego do etanol nas reações de eterificação, pois este é seguro e pode ser produzido a partir da fermentação de biomassa. O etanol é um composto renovável e comumente utilizado como biocombustível para motores a gasolina. O uso do bioetanol para agregar valor ao glicerol, derivado da produção de biodiesel, levaria à formação de produtos, como os éteres etílicos do glicerol, completamente derivados de biomassa (MELERO *et al.*, 2012).

A literatura relata alguns trabalhos com esse objetivo (PARIENTE *et al.*, 2008; MELERO *et al.*, 2012; PINTO *et al.*, 2016). Nestes, foram empregados diferentes tipos de catalisadores ácidos heterogêneos, como resinas sulfônicas (Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlyst-70, Nafion-NR50), argilas (K-10), zeólitas (BEA, MFI, MOR, FAU) e sílicas graftizadas (espécie graftizante 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxi-silano – CSPTMS). Dependendo do catalisador escolhido, as condições experimentais empregadas foram: Temperatura = 160 – 200 °C, razão molar etanol / glicerol = 3:1 – 15:1, tempo de reação = 4 – 8 h e concentração de catalisador = 3 – 25 % m/m (em função da massa de glicerol).

Quando zeólitas foram empregadas, o melhor resultado foi obtido por Pinto *et al.* (2016), ao realizar a eterificação do glicerol com etanol utilizando uma zeólita Beta (Si/Al = 19). Nas condições experimentais utilizadas (T = 180 °C, razão molar etanol / glicerol = 3:1 e tempo de reação = 8 h), os autores atingiram uma conversão de glicerol = 92 % e seletividade aos éteres mono-, di- e trissubstituídos = 71 %, 17 % e 12 %, respectivamente.

Nesses estudos, foi demonstrado que a performance catalítica dos materiais estudados é governada pela acidez, pela polaridade de sua superfície e pelas propriedades texturais (PARIENTE *et al.*, 2008; MELERO *et al.*, 2012; PINTO *et al.*, 2016). Uma estrutura porosa aberta e acessível, uma elevada área específica e a presença de mesoporos, contribuem para atividades catalíticas e seletividades aos produtos desejados maiores. Com relação à polaridade da superfície, materiais com forte caráter hidrofóbico não são ativos, uma vez que, não permitem a adsorção do glicerol. Por outro lado, uma forte adsorção do glicerol nas superfícies polares leva a uma baixa atividade. A presença de água no meio reacional, seja oriunda do reagente ou formada durante a reação, pode afetar a conversão do glicerol e a produção de éteres, pelo fato de se adsorver nos sítios fortes, responsáveis pela adsorção do glicerol (PINTO *et al.*, 2016; PARIENTE *et al.*, 2008). No entanto, segundo Pariente *et al.* (2008) quantidades de água até 2,82 mol L⁻¹ são toleráveis. Ao aumentar o teor de água no meio reacional de 2,82 mol L⁻¹ para 3,75 mol L⁻¹, os autores observaram uma redução de 11 % na conversão de glicerol.

A síntese de éteres alquílicos do glicerol a partir da reação de eterificação com olefinas, particularmente o isobuteno, já é bem discutida na literatura. Além do uso do glicerol, outros glicóis, como o etilenoglicol, por exemplo, também já foram empregados nesta reação (KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2007). No que se refere às olefinas, a literatura recente relata o uso de 1-octeno em reações de eterificação de diferentes glicóis derivados da biomassa, visando à produção de octil éteres. Todavia, o uso de alcenos de cadeias mais longas, ainda é muito pouco explorado na literatura (RUPPERT *et al.*, 2009; PARVULESCU *et al.*, 2010^a; PARVULESCU *et al.*, 2010^b; YADAV *et al.*, 2014).

Além do glicerol, dentre os glicóis já empregados na reação de eterificação com o 1-octeno, incluem-se o etilenoglicol, propilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol e 1,5-pentanodiol. Todavia, um grande problema nessas reações é que dependendo do glicol e das condições experimentais utilizadas, produtos indesejáveis, oriundos de reações secundárias, como a desidratação, eliminação e ciclização, por exemplo, são formados majoritariamente.

Com relação aos catalisadores empregados, destaca-se o uso de zeólitas (ZSM-5, HY, USY e Beta). Entretanto, as zeólitas Beta (Si/Al = 12 – 180), por apresentarem poros grandes em suas estruturas, facilitando o acesso dos reagentes aos sítios ativos, e a presença de menores tamanhos de partículas (PARVULESCU *et al.*, 2010^a), foram os apontados como os catalisadores mais ativos e seletivos. Com relação às condições experimentais, elas foram selecionadas entre: temperaturas = 120 – 160 °C; razão molar 1-octeno / glicol = 2:1 – 3:1, concentração de catalisador = 10 % (em função da massa do glicol) e tempo de reação de 5 – 10 h.

Vários parâmetros foram apontados por influenciar a atividade e a seletividade dos catalisadores ácidos na eterificação dos glicóis com o 1-octeno. Dentre eles, a hidrofiliabilidade e a estrutura porosa revelaram-se os mais críticos.

Até o momento, as zeólitas H-Beta mostraram-se os catalisadores mais seletivos para a reação. As resinas, apesar de mostrarem um bom desempenho catalítico (dependendo do glicol empregado, conversões de até 85 % foram alcançadas), seu emprego resulta na formação de muitos subprodutos. Quando o glicerol foi utilizado, o melhor resultado foi observado com a H-Beta (Si/Al = 12,5), cujas conversão e seletividade ao mono-octil éter foram de 19 % e 93 %, respectivamente. Porém, ao modificar o glicol, um aumento tanto na atividade catalítica quanto na seletividade, quando as zeólitas H-Beta foram empregadas, foi observado. Os melhores resultados foram obtidos com o propilenoglicol, cuja conversão foi de 87 % e as seletividades aos éteres C₈, C₁₆ e outros produtos foram de 70, 17 e 13 %, respectivamente.

respectivamente, e com o 1,2-butanodiol, cuja conversão foi igual a 89 % e as seletividades aos éteres C₈, C₁₆ e outros produtos foram iguais a 76, 13 e 12 %, respectivamente. Esses resultados foram alcançados com a zeólita H-Beta (Si/Al = 37,5), a 140 °C, com razão molar 1-octeno/glicol = 3:1 e tempo de reação de 5 h (RUPPERT *et al.*, 2009).

Como já citado, a reação de esterificação ocorre na presença de um catalisador ácido. Podem ser empregados catalisadores homogêneos, como o ácido sulfúrico ou o ácido *p*-toluenossulfônico, mas, por questões ambientais e operacionais, os catalisadores heterogêneos são preferidos, como é o caso das resinas ácidas de troca iônica e das zeólitas. A escolha do material a ser utilizado deve levar em consideração a acessibilidade aos sítios ácidos, uma vez que, estes possuem um papel fundamental no desempenho catalítico do material. Assim, zeólitas com poros grandes são as mais indicadas para a reação de esterificação com taxas elevadas (VISWANADHAM *et al.*, 2013).

No que se refere o uso das resinas, seu grande inconveniente é sua fragilidade térmica, podendo levar a problemas de corrosão devido à sua decomposição quando submetidas a temperaturas mais elevadas. Além disso, quando a resina é desativada, não é possível regenerá-la completamente (BARTHOLOMEW, 2001; SAXENA *et al.*, 2015).

O uso de zeólitas tem se mostrado mais promissor como catalisador nas reações de esterificação devido às suas características ácidas, texturais e hidrofílicas/hidrofóbicas, as quais podem ser ajustadas por procedimentos pós-síntese adequados. Cabe ressaltar que em grande parte dos trabalhos é feito apenas um *screening* de diferentes materiais, sem uma preocupação em investigar suas propriedades mais detalhadamente.

No entanto, os poros estreitos das zeólitas causam limitações de transferência de massa devido à difusão de moléculas maiores nos microporos que, eventualmente, levam a um desempenho catalítico ruim. Diante disso, a introdução de mesoporos, através de técnicas de modificações pós-síntese nesses materiais vem sendo investigada (MÖLLER e BEIN, 2013; ZEČEVIĆ *et al.*, 2012; QIN *et al.*, 2011; VAN LAAK *et al.*, 2011; EINICKE *et al.*, 2013).

1.2 Catalisadores

1.2.1 Zeólitas

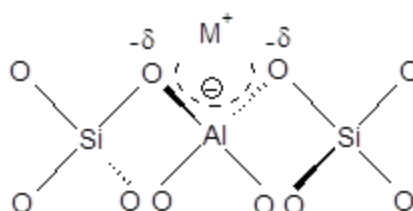
As zeólitas ocorrem na natureza como aluminossilicatos naturais e já são conhecidas há mais de 250 anos. A palavra zeólita originou-se dos termos gregos “*zein*” que significa ferver e “*lithos*” que significa pedra. Este termo foi aplicado pela primeira vez pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Crönstedt, em 1756 (WEITKAMP, 2000).

Atualmente, as estruturas zeolíticas são de grande interesse na catálise, mas suas formas naturais possuem valor limitado, uma vez que, podem apresentar impurezas em suas fases, além de variações na composição química. Foi com o advento das zeólitas sintéticas, entre 1948 – 1955, a partir do estudo pioneiro de Barrer e Milton, que esta classe de materiais porosos começou a desempenhar um importante papel na catálise (WEITKAMP, 2000).

Um fato marcante foi a introdução das faujasitas sintéticas (zeólitas X e Y), em escala industrial, no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de destilados pesados de petróleo, em 1962, um dos mais importantes processos químicos em todo o mundo. Após essa data, o uso de zeólitas como catalisadores em outros processos da indústria petroquímica básica e de refino, foi rapidamente difundido (WEITKAMP, 2000).

As zeólitas são aluminossilicatos microporosos cuja estrutura cristalina é formada por uma rede tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos, como ilustrado na Figura 12 (NAGY *et al.*, 1998).

Figura 12 – Estrutura dos tetraedros AlO_4^- e SiO_4 nas zeólitas.



Fonte: Nagy *et al.*, 1998.

Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4^- têm carga negativa, resultando assim em uma carga residual negativa na rede cristalina. Esta carga é neutralizada pelos íons de compensação, que podem ser prótons, íons NH_4^+ , cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, cátions de terras-raras e complexos catiônicos, cujos volumes sejam compatíveis com o espaço no interior da estrutura zeolítica (GUISNET, 2004).

A fórmula estrutural das zeólitas é baseada na sua cela unitária cristalográfica, ou seja, a menor unidade da estrutura que contém todas as suas propriedades e é representada por:



onde:

M = cátion de valência “n”

w = número de moléculas de água por cela unitária

x + y = número total de tetraedros por cela unitária

y/x = razão atômica Si/Al

As zeólitas apresentam uma rede tridimensional de canais e cavidades interconectados, com dimensões moleculares, nos quais se encontram os íons de compensação e as moléculas de água ou outros adsorvatos. Os cátions de compensação presentes permitem a troca iônica, enquanto a água de hidratação pode ser removida reversivelmente, por aquecimento, sem alterar a estrutura cristalina. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem elevada área superficial e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso de moléculas maiores que a dimensão de seus poros, ao seu interior, daí a propriedade que originou o termo peneira molecular (MARTINS e CARDOSO, 2006; WEITKAMP, 2000).

O termo “peneira molecular”, criado por McBain em 1932, refere-se à capacidade que estes materiais apresentam em reter moléculas seletivamente, por um processo de exclusão baseado em seus tamanhos. O tamanho máximo da espécie molecular ou iônica que pode entrar nos poros da zeólita é limitado pelos diâmetros dos canais. De acordo com o diâmetro dos poros (d), as zeólitas são classificadas como zeólitas de poros extragrandes, grandes, médios e pequenos (Tabela 1).

Tabela 1 – Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros.

Poros da Peneira	Número de átomos de oxigênio na abertura do poro	Dimensão do poro (Å)
Extragrande	>12	$d > 9$
Grande	12	$6 < d < 9$
Médio	10	$4,5 < d < 6$
Pequeno	8	$3 < d < 4,5$

Fonte: Nagy *et al.*, 1998.

As zeólitas apresentam diâmetro de poros bem definidos, na faixa entre 3 a 20 Å, e uma complexa rede de canais que lhes conferem uma seletividade única denominada seletividade geométrica ou seletividade de forma. A seletividade de forma pode estar associada aos reagentes, de modo que apenas moléculas dos reagentes com diâmetro cinético inferior ao da abertura dos poros podem penetrar no interior da estrutura porosa da zeólita e ter acesso aos sítios catalíticos. A seletividade pode se referir aos produtos e, neste caso, somente as moléculas formadas com até um tamanho específico, no sítio catalítico, podem se difundir para o exterior através dos canais e poros da zeólita. E, ainda, pode ocorrer a seletividade quanto ao estado de transição, no qual certas reações são inibidas porque o estado de transição requer um espaço maior do que aquele disponível nos canais e poros da zeólita (PAYRA e DUTTA, 2005).

Outra classificação se baseia no arranjo dos canais e cavidades da zeólita desidratada, influenciando diretamente o modo de circulação das moléculas dentro da estrutura porosa. Têm-se, assim, três tipos de estruturas zeolíticas (BRECK, 1984; GIANNETTO, 1990):

- *Unidimensional* – Formada por canais que não se interceptam;
- *Bidimensional* – Formada por dois sistemas de canais que se interceptam, os quais podem ter ou não as mesmas dimensões;
- *Tridimensional* – Formada por canais que se interceptam em três direções; neste caso, todos podem ter as mesmas dimensões, ou pelo menos um deles tem dimensão diferente das dos demais.

As zeólitas possuem características particulares que as tornam materiais com elevado potencial para inúmeras aplicações, com destaque para seus usos como adsorventes,

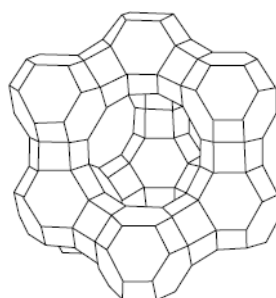
trocadores iônicos e catalisadores em processos de refino, petroquímica, química fina e relacionados à valorização de biomassa ou seus derivados. Dentre estas características destacam-se a capacidade de troca catiônica e a capacidade de adsorção, que variam em uma ampla faixa dependendo da composição química, as áreas específicas elevadas, a possibilidade de criação de sítios ácidos uniformemente dispersos ao longo da estrutura porosa, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada, e a seletividade de forma, relacionada à dimensão uniforme de seus poros e cavidades. Outro aspecto não menos importante é que estas características podem ser ajustadas ao processo de interesse diretamente através da síntese das zeólitas ou por meio de procedimentos pós-síntese (FIGUEIREDO e RAMOA RIBEIRO, 2007).

1.2.1.1 Tipos de zeólitas estudadas no presente trabalho

1.2.1.1.1 Y

As zeólitas Y, ou “faujasitas sintéticas”, assim como as zeólitas X, possuem uma estrutura tridimensional caracterizada pela união entre octaedros truncados (sodalita) (Figura 13), conectados entre si por meio de prismas hexagonais D6R (do inglês, *double 6-member rings*). Sua cela unitária é caracterizada por oito octaedros truncados, também denominados sodalitas ou cavidades β . Esses octaedros estão conectados através de 16 prismas hexagonais, através da união de suas faces hexagonais, dando origem a uma grande cavidade, com aproximadamente 12,4 Å de diâmetro livre (supercavidades) (LUTZ, 2014).

Figura 13 – Cela unitária da zeólita Y.



Fonte: Adaptado de Lutz *et al.*, 2014.

Esta zeólita apresenta dois sistemas de canais: o primeiro deles é formado pela união das supercavidades (diâmetro interno de 12,4 Å), às quais se ingressa por aberturas formadas por anéis de 12 membros, de diâmetro igual a 7,8 Å. Já o segundo sistema de canais é formado pela conexão alternada de prismas hexagonais, cavidades sodalita (diâmetro interno igual a 6,6 Å) e supercavidades, ao qual se penetra por aberturas de anéis de seis membros de diâmetro igual a 2,2 Å. Ao contrário do primeiro sistema de canais, o segundo sistema é inacessível às moléculas orgânicas e inorgânicas, devido ao diâmetro limitado da sua abertura (GIANNETTO, 1990).

A cela unitária desta zeólita é cúbica, apresenta 192 tetraedros e parâmetro de rede (a_0) de aproximadamente 24,7 Å, o qual varia com a relação Si/Al da zeólita. A zeólita Y é normalmente sintetizada na forma sódica com SAR (*Silica/Alumina Ratio* = $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ Si/Al) de rede entre 4 e 6. Na estrutura das zeólitas Y são encontradas quatro posições cristalograficamente não equivalentes para os átomos de oxigênio.

(a) *Forma ultraestabilizada (USY)*

A zeólita Y ultraestabilizada (USY) é obtida quando o precursor NaY é submetido à troca iônica com íons amônio e a forma amoniacal obtida (NaNH_4Y) é tratada com vapor d'água em condições que permitam uma grande interação entre a água e a zeólita. A decomposição dos íons amônio leva ao desprendimento de NH_3 e à formação de sítios ácidos na zeólita, os quais em presença do vapor d'água em temperaturas superiores a 500 °C, promovem a hidrólise das ligações Al – O e a consequente desaluminização da rede cristalina, levando a um aumento da relação Si/Al de rede o que aumenta a resistência térmica da zeólita (GIANNETTO, 1990).

A extensão da desaluminização é limitada pelo grau de troca iônica do material precursor e depende da temperatura e da pressão parcial do vapor durante o tratamento térmico. O ordenamento dos átomos de Si e Al na estrutura da zeólita Y desaluminizada é determinado predominantemente pela razão Si/Al alcançada após a desaluminização e independe do tipo e condições externas do processo de desaluminização usados.

Essas zeólitas são largamente empregadas como componentes ativos dos catalisadores de craqueamento catalítico. A estrutura da USY apresenta SAR superior a 6. Uma variação da USY pode ser preparada por troca iônica com terras raras.

1.2.1.1.2 BETA

A zeólita Beta foi a primeira zeólita rica em silício sintetizada em laboratório, em 1967, por Wadlinger e colaboradores (WADLINGER *et al.*, 1975). Possui um sistema tridimensional de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros e pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. Suas características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico (CABRAL *et al.*, 2005).

A zeólita Beta é descrita pela seguinte fórmula geral de cela unitária:



onde:

$x \leq 1,0$ – geralmente 0,4

$5 < y < 100$ – geralmente 10

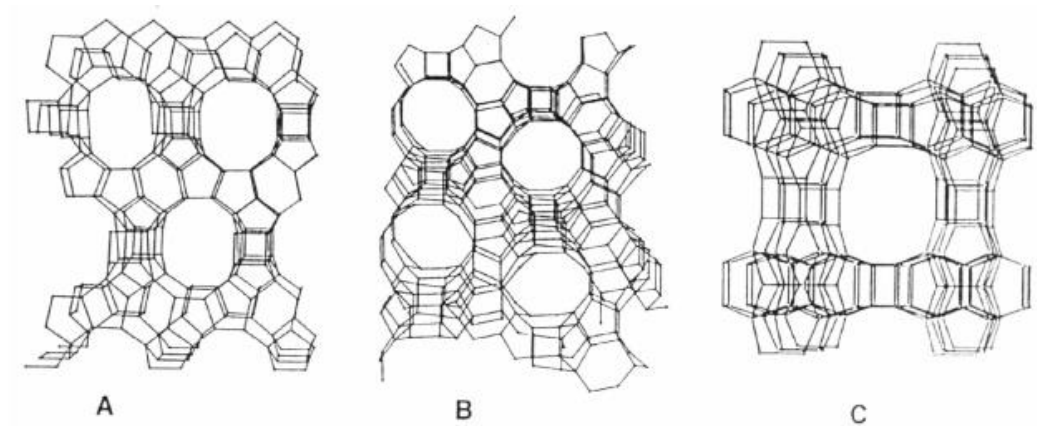
$w \leq 4$

TEA – cátion tetraetilamônio

Sua estrutura é formada pelo intercrescimento de dois polimorfos (A e B) relacionados entre si, com possibilidade que exista um terceiro (C). A representação desses polimorfos pode ser vista na Figura 14 (PERGHER *et al.*, 2005).

A zeólita Beta apresenta três tipos de canais, sendo dois deles topologicamente idênticos, lineares e perpendiculares entre si. A abertura de poro desses dois canais é de aproximadamente $6,6 \times 6,7 \text{ \AA}$. O terceiro sistema de canais é tortuoso e se forma pela interseção de dois sistemas de canais lineares. Esse sistema de canais apresenta abertura porosa na ordem de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ (IZA, 2014).

Figura 14 – Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita Beta.



Fonte: Adaptado de Pergher *et al.*, 2005.

1.2.1.1.3 ZSM-5

A ZSM-5 (do inglês *Zeolite Socony Mobil*) com estrutura do tipo MFI, é um aluminossilicato, membro mais importante da família pentasil. É uma zeólita sintética com alto teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} \geq 15$), que foi sintetizada pela primeira vez por Argauer e Landolt em 1972 e patenteada pela *Mobil Oil Company*, em 1975. É amplamente utilizada na indústria do petróleo, petroquímica e química fina em função de sua alta resistência térmica e hidrotérmica e das suas propriedades ácidas e texturais. A fórmula de sua cela unitária pode ser definida por:



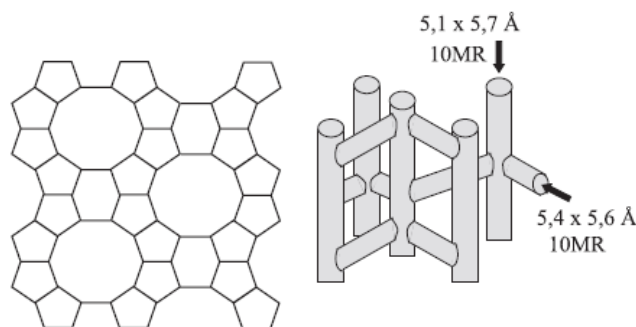
onde:

M é um cátion de valência x e $0 \leq n \leq 6$

A zeólita ZSM-5 apresenta poros médios, um sistema de canais tridimensional constituído por dois tipos de canais elípticos: os retilíneos, que são formados por anéis com aberturas de 10 membros, com dimensões de $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$, e os canais sinuosos, que são também formados por anéis de 10 membros, porém com dimensões de $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$, que se interligam aos primeiros. Não possui grandes cavidades, embora as interconexões entre os canais resultem em espaços livres com cerca de $9,0 \text{ \AA}$ de diâmetro (Figura 15). Apresentam os

seguintes parâmetros de cela unitária $a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA}$; $b = 19,90 - 19,86 \text{ \AA}$ e $c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$ (BAERLOCHER *et al.*, 2007).

Figura 15 – Estrutura da ZSM-5.



Fonte: Adaptado de Pergher *et al.*, 2005.

1.2.1.2 Desaluminização

Para que uma zeólita seja empregada como catalisador em determinado processo de interesse, pode ser necessário ajustar suas propriedades físicas e químicas (acidez, porosidade, estabilidade, etc). Esse ajuste pode ser feito através de tratamentos pós-síntese diversos, como a troca iônica, a desaluminização química, tratamentos hidrotérmicos, dessilicação, calcinação, etc.

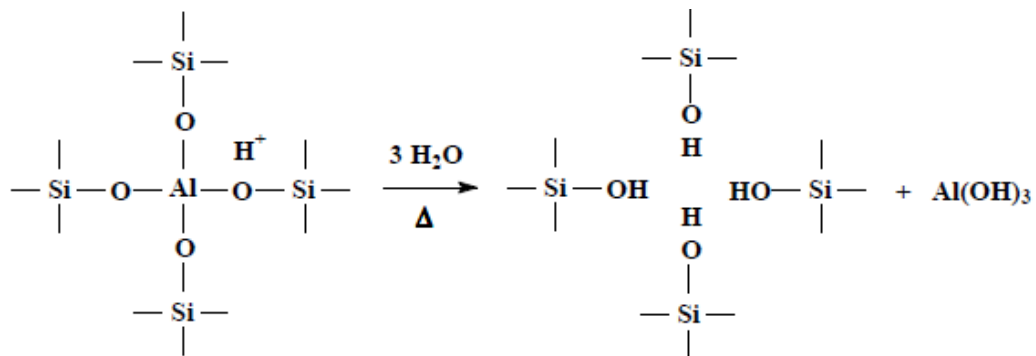
Embora a desaluminização de zeólitas já seja estudada há várias décadas, recentemente, o interesse em relação a este método de modificação foi renovado, sendo considerada uma alternativa para a criação de mesoporos, além da formação de novos sítios ácidos (MIHÁLYI *et al.*, 2012).

A técnica de desaluminização foi primeiramente reportada por Barrer e Makki, na década de 1960. Os autores observaram um aumento da razão Si/Al da zeólita natural clinoptinolita ao submetê-la a um tratamento ácido. Mais tarde, foi constatado que esses materiais, que passavam por processos de retirada de átomos de alumínio da rede, apresentavam uma maior resistência a tratamentos térmicos e hidrotérmicos (GIANNETTO, 1990).

Basicamente, a desaluminização consiste em remover total ou parcialmente, os átomos de alumínio da estrutura cristalina, sem perda considerável de cristalinidade. Existem diferentes métodos de desaluminização, que podem ser divididos em:

- *Desaluminização térmica ou hidrotérmica (“steaming”)* – Nesse caso, a zeólita é submetida a um tratamento (calcinação) em presença de vapor d’água a temperaturas superiores a 500 °C, levando à hidrólise das ligações Si-O-Al da estrutura zeolítica e a extração do Al da rede (Figura 16). Esse Al removido da rede pode formar espécies catiônicas ou neutras (ALER – alumina extrarreticular), as quais se depositam no interior dos poros da zeólita ou ainda podem migrar para a superfície externa.

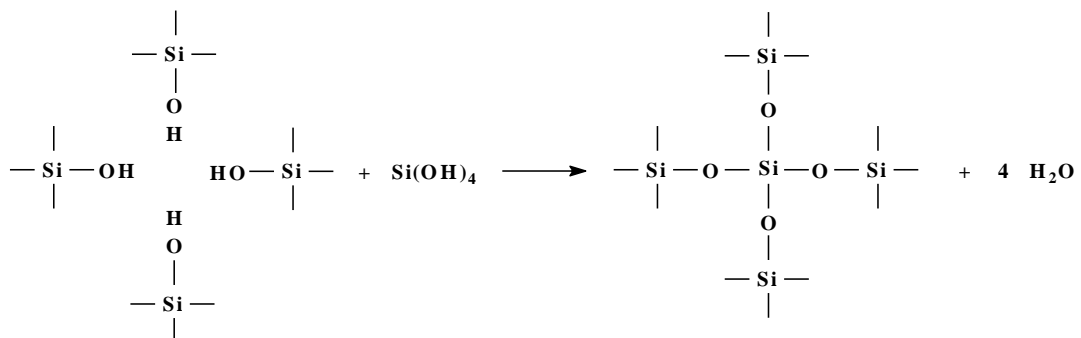
Figura 16 – Hidrólise das ligações Si-O-Al.



Fonte: Nagy *et al.* (1998).

Nos sítios anteriormente ocupados pelo Al formam-se os chamados ninhos hidroxilas (grupos silanóis), que correspondem a defeitos na estrutura cristalina. Esses ninhos hidroxila podem reagir com espécies de Si, provenientes tanto de partes da estrutura da própria zeólita que sofreram colapso (e geraram mesoporosidade) quanto de espécies presentes no interior dos poros (sílica ocluída, por exemplo) e se inserirem em sítios anteriormente ocupados pelos átomos de Al (Figura 17).

Figura 17 – Reinscrição do silício nos ninhos de hidroxila.



Fonte: Nagy *et al.* (1998).

- *Desaluminização Química* – Nesse processo a zeólita é tratada com diversos agentes químicos, quer em solução (EDTA, hexafluorsilicato de amônio, ácidos, etc.) quer em fase vapor (SiCl_4). Em geral, ocorre a extração do Al da zeólita com pouca ou nenhuma formação de alumina fora da rede (ALER). Pode ser aplicada para a remoção direta de Al da estrutura cristalina e/ou para a remoção da ALER gerada durante o tratamento hidrotérmico.

O emprego de SiCl_4 para desaluminizar zeólitas permite uma boa distribuição dos átomos de Si e de Al na estrutura, embora o processo de desaluminização possa gerar algumas espécies de oxigênio e cloro, que não podem ser removidas completamente. Além disso, pode haver uma diminuição na cristalinidade dos materiais dependendo das condições empregadas. As zeólitas tratadas com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ possuem alta cristalinidade, porém, apresentam pouca quantidade de mesoporos. Modificações usando SiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ou NH_4F , não só produzem muitos poluentes ambientais, tais como Cl e F, como em alguns casos são submetidas a condições drásticas (LI *et al.*, 2014).

Os processos de desaluminização térmica e química podem ainda ocorrer de forma combinada. Todavia, independentemente do método empregado para a desaluminização, ao final do processo, na maioria dos casos, pelo menos parte desta ALER permanece dentro dos canais e cavidades da zeólita e, em seguida, condensa-se em espécies de alumínio poliméricas, provocando uma diminuição na acessibilidade aos sítios ácidos para as moléculas reagentes.

O termo ALER é um nome genérico que envolve várias espécies de Al, cuja proporção e natureza dependem das condições de tratamento utilizados durante a desaluminização. Essas espécies podem se apresentar na forma catiônica ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) ou neutra ($\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3). Sua natureza é um tema bastante complexo e depende do agente utilizado para promover a desaluminização. Dependendo do processo no qual a zeólita vai ser utilizada, a presença dessas espécies de alumínio fora da rede pode ser prejudicial à difusão de reagentes e produtos. Neste caso, é necessária a realização de procedimentos subsequentes, como a lixiviação com ácidos, por exemplo, para sua remoção (AGUDELO *et al.*, 2014).

A lixiviação ácida pode ser conduzida usando-se soluções de HCl, HNO_3 , H_4EDTA , H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc. (GOLA *et al.*, 2000; CHANDWADKAR e KULKARNI, 1980; GOMES *et al.*, 1997). O método mais simples para remoção do alumínio é através do uso de um ácido mineral, como o HNO_3 ou HCl. Porém, não é aconselhável seu uso em zeólitas Y, pois pode

provocar defeitos levando à destruição da estrutura reticular. Para esta zeólita, este processo só é possível quando usado em combinação com uma desaluminação preliminar por outro método, no qual não só o alumínio é forçado a migrar para fora da rede, mas também alguma substituição isomorfa de alumínio por silício pode ocorrer (GIUDICI, 1999).

Ao utilizar ácidos inorgânicos, tais como HCl, HNO₃ e H₃PO₄, por exemplo, a quantidade de alumínio removida da rede é proporcional à concentração de íons hidrogênio da solução ácida. A desaluminação não ocorre quando o pH da solução ácida é superior a 2,30, enquanto que uma desaluminação completa pode ser observada em valores de pH inferiores a 0,46 (LI *et al.*, 2014).

Os tratamentos com HCl, normalmente realizados sob refluxo, implicam em uma remoção apenas parcial das espécies de ALER, uma vez que, conforme a extração vai ocorrendo há um aumento do pH do meio e a extração entra em equilíbrio, diminuindo a eficiência da remoção. Este tratamento pode ainda levar a uma desaluminização adicional da estrutura após a desaluminização hidrotérmica já realizada (GOMES, 1992).

Já o H₃PO₄ incorpora P em duas formas bem distintas: como um fosfato monomérico associado aos átomos de alumínio da rede (baixa concentração de ALER) e como um fosfato polimérico originado a partir das reações da ALER com H₃PO₄ (alta concentração de ALER). Além disso, o teor de mesoporos aumenta sem a diminuição óbvia de cristalinidade (GOMES, 1992).

O H₂SO₄ remove a ALER localizada nas supercavidades sem atacar a estrutura zeolítica. Sousa Aguiar *et al.* (1989) ao lixivarem zeólitas do tipo USY com uma solução diluída de H₂SO₄ concluíram haver removido preferencialmente as espécies de ALER da superfície externa, com aumento da mesoporosidade, sem afetar a estrutura cristalina. E Menezes *et al.* (2001) também observaram que a lixiviação com H₂SO₄ removeu as espécies de ALER sem danificar a estrutura. Além disso, não houve uma diminuição significativa na área superficial BET e no volume de microporos das amostras lixiviadas.

Além dos ácidos minerais, os ácidos orgânicos tais como os ácidos oxálico, cítrico ou H₄EDTA, também podem ser empregados como agentes desaluminizantes. A particularidade destes ácidos é a sua capacidade para formar complexos fortes com alumínio. Devido à sua acidez constante (pKa = 1,46), o ácido oxálico por exemplo, atua tanto como um agente hidrolisante quanto como agente quelante, formando um complexo de trioxalato de alumínio com uma constante de complexação elevada (log β = 15,1). Esta complexação é a força motriz da extração de alumínio por este ácido (GIUDICI, 1999). Apesar de o ácido oxálico ser considerado eficiente na remoção de íons metálicos da estrutura zeolítica, seu uso para a

remoção das espécies de ALER, pode levar a uma diminuição da cristalinidade das amostras e formação de defeitos estruturais (ZHOU *et al.*, 2013).

Yan *et al.* (2003) ao empregarem o HNO_3 e o ácido oxálico na desaluminização de zeólitas USY verificaram que dependendo das condições empregadas, a remoção das espécies de ALER era acompanhada da remoção de espécies de alumínio da estrutura levando à formação de defeitos estruturais (grupos silanol) e até a um colapso da estrutura.

Já o EDTA, considerado um agente seletivo para a extração das espécies de ALER de zeólitas USY, apesar de preservar o teor de Al na rede, induz a alterações significativas nas propriedades texturais e de superfície, além de uma elevada densidade de defeitos estruturais (AGUDELO *et al.*, 2014).

Atualmente os ácidos orgânicos, como o oxálico, cítrico, tartárico, etc., vêm sendo mais utilizados para a geração de mesoporos em zeólitas. Estudos recentes demonstraram que o ácido cítrico, atuando como um ligante orgânico apresentou excelente capacidade de formação de poros. Porém, seu uso pode conduzir a uma redução da área externa, muito provavelmente, devido à abertura de novos canais na superfície, uma vez que, o ácido cítrico se complexa com os átomos de Al da estrutura do material. Segundo Xin-Mei *et al.* (2001) a desaluminização ocorreria preferencialmente na superfície exterior da zeólita, sendo verificadas alterações na razão Si/Al e na acidez superficiais. Já Li *et al.* (2014) modificaram zeólitas USY comerciais a partir de um tratamento combinado empregando os ácidos cítrico e fosfórico. Os autores verificaram que o ácido cítrico removeu ALER através da complexação, enquanto que o ácido fosfórico manteve uma boa cristalinidade e ajuste das propriedades ácidas.

1.2.1.3 Propriedades

Conforme já citado, algumas vezes, pode ser necessário realizar modificações na estrutura das zeólitas ou alguns ajustes em suas propriedades físico-químicas, através de procedimentos específicos, como a desaluminização, por exemplo. Assim, tanto as etapas de síntese, quanto as de modificação desses materiais devem ser acompanhadas por uma caracterização físico-química bastante completa.

Uma compreensão detalhada das estruturas das zeólitas é essencial para explicar as suas propriedades catalíticas. As técnicas usualmente utilizadas em sua caracterização são a

difração de raios X, a espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, a adsorção física de gases, a quimissorção de moléculas sonda, a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e de ^{27}Al . Para a análise da composição elementar podem ser empregadas a espectrometria de fluorescência de raios X, a espectrometria de absorção atômica ou a espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado. O estudo das propriedades térmicas também pode ser elucidativo na caracterização desses materiais (CORREA *et al.*, 1996).

1.2.1.1.4 Estrutura Cristalina

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma ferramenta essencial na identificação e caracterização de zeólitas em vários estágios de sua síntese, modificações, e uso como catalisadores. Pode ser usada tanto de forma qualitativa, na identificação das formas cristalinas, quanto quantitativa, para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros da cela unitária. Estudos de mecanismos de nucleação e cristalização podem ser realizados por DRX de amostras extraídas durante a cristalização do gel de síntese (CORREA *et al.*, 1996; BURTON, 2009).

Originalmente, os padrões de difração de raios X de zeólitas eram usados como “impressões digitais” dos materiais. Atualmente, em função de análises mais cuidadosas e com o avanço das técnicas de difração, uma gama de informações pode ser obtida a partir desses dados. Nos sistemas zeolíticos, perturbações na estrutura da rede, morfologia do cristal, elementos fora da rede, pureza da fase, tamanho de cristal, configuração e ocupação dos cátions em diferentes sítios podem produzir diferenças nos padrões de difração (KOKOTAILO *et al.*, 1995)

Tendo em vista que a técnica de difração de raios X é considerada uma ferramenta básica na caracterização desses materiais, seu uso pode ser encontrado em grande parte dos trabalhos da literatura (MIGNONI, *et al.*, 2007; STELZER, *et al.*, 1998; SALMAN, *et al.*, 2006).

Como já citado, para o completo entendimento das propriedades catalíticas das zeólitas, faz-se necessário uma descrição detalhada de sua estrutura. No entanto, podem existir alguns problemas nessa determinação, visto que as zeólitas são microcristalinas, o que dificulta a obtenção de cristais com tamanhos razoáveis para serem medidos através da

difração. Em geral, medidas de difração determinam a estrutura como um todo, mas não definem a troca de átomos individuais na estrutura, como no caso das substituições isomórficas (CORREA *et al.*, 1996).

1.2.1.1.5 Composição Química

A determinação da composição química dos diferentes ambientes presentes nas zeólitas, ou seja, a composição global (SAR_{global}), da rede (SAR_{rede}) e da superfície ($SAR_{superficial}$) é de extrema relevância e auxilia na compreensão do comportamento catalítico e de adsorção desses materiais. Além disso, a partir desses resultados, é possível verificar também se há a presença de espécies extrarreticulares ou de defeitos estruturais.

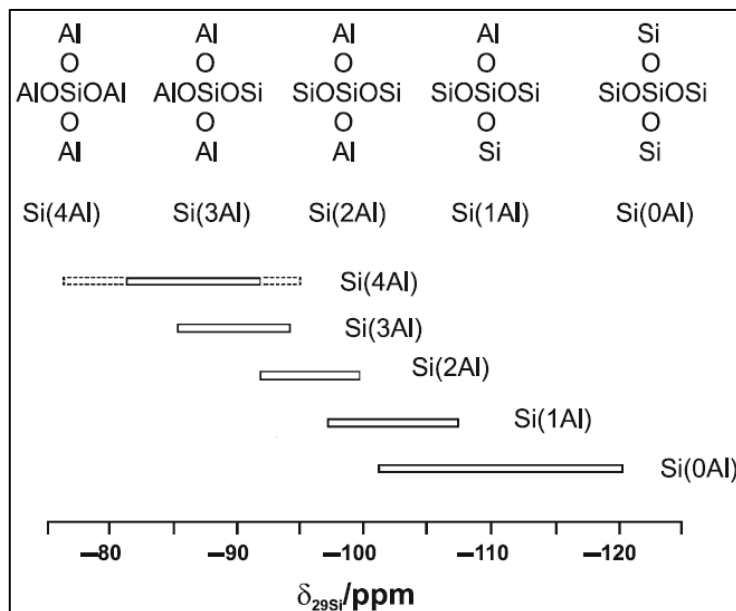
A composição química global das zeólitas pode ser estabelecida através de técnicas que exigem a dissolução prévia do material, como é o caso da espectrometria de absorção atômica e da espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado, ou por uma técnica na qual a zeólita é transformada em uma pastilha, ou por compressão ou por fusão com reagentes específicos, como ocorre na espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).

Estabelecer a composição da rede cristalina (razão Si/Al da rede) é também fundamental, pois este parâmetro afeta diretamente importantes propriedades das zeólitas. Dentre as propriedades afetadas pelo teor de alumínio da rede estão: a densidade de cargas negativas na rede, a capacidade de troca-iônica, a densidade e força dos sítios ácidos de Brønsted, a estabilidade térmica, as propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas e as dimensões da cela unitária. Qualquer que seja a zeólita estudada, a técnica empregada para a determinação da composição da rede é a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) aplicada ao ^{29}Si e ao ^{27}Al . Especificamente no caso das zeólitas Y (estrutura faujasítica), a composição da rede pode ser estabelecida através da espectrometria na região do infravermelho ou da difratometria de raios X (determinação do parâmetro de cela unitária) empregando-se correlações já bem estabelecidas na literatura (WEITKAMP, 2000).

Na técnica de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico do ^{29}Si (*Magic Angle Spinning – Nuclear Magnetic Resonance – MAS/NMR*) a composição da rede da zeólita influencia as intensidades relativas dos sinais obtidos. Dependendo da quantidade de cátions metálicos (T), que são incorporados na segunda esfera de coordenação dos átomos de silício, podem ser caracterizados até cinco ambientes diferentes, designados por Si(*n*T)

com $n = 4, 3, 2, 1$ e 0 . No caso de átomos de alumínio serem incorporados nas posições T, cada espécie do tipo $\text{Si}(n\text{Al})$ produzirá um sinal químico característico no MAS-NMR de ^{29}Si em um intervalo bem definido de desvios químicos, como pode ser visto na Figura 18.

Figura 18 – Valores dos deslocamentos químicos para o ^{29}Si nas unidades $\text{Si}(n\text{Al})$ em zeólitas.



Legenda: A linha pontilhada para o Si(4Al) designa a faixa do deslocamento químico observado para as sodalitas de aluminosilicatos com diferentes ocupações das cavidades.

Fonte: HUNGER, 2009.

A partir desses dados, a relação Si/Al da rede pode ser calculada através da equação 4:

$$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Al}}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0,25 \cdot n \cdot I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (4)$$

onde:

$I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ – Intensidade do sinal $\text{Si}(n\text{Al})$

n – átomos de alumínio na segunda esfera de coordenação.

De acordo com a regra de Loewenstein, a formação das ligações Al-O-Al na rede das zeólitas é proibida e apenas as unidades Al(4Si) existem. Assim, nos espectros de RMN de ^{27}Al , o alumínio tetraedricamente coordenado (Al^{IV}) na rede de zeólitas hidratadas consiste, em geral, em um sinal único, cujo deslocamento químico varia entre 50 – 70 ppm (em referência a solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Já as espécies de ALER são espécies coordenadas octaedricamente (Al^{VI}) e causam um sinal estreito em 0 ppm. Caso existam espécies de ALER, na forma de óxidos de alumínio poliméricos nas cavidades ou nos poros

das zeólitas, pode ocorrer um alargamento da linha quadrupolar devido às distorções da simetria octaédrica das unidades AlO_6 . Sinais alargados entre 30 – 50 ppm podem ser causados por espécies de alumínio, em coordenação tetraédrica perturbada ($\text{Al}^{\text{IV}*}$) ou por espécies pentacoordenadas (Al^{V}) (HUNGER, 2009).

Yan *et al.* (2003) utilizaram a técnica de MAS-NMR ^{29}Si e ^{27}Al para investigar a desaluminização de zeólitas USY com os ácidos nítrico e oxálico. Nos espectros de MAS-NMR ^{29}Si foi possível observar a presença de até cinco picos, dependendo do número de átomos de Al e grupos silanol ligados ao átomo de Si. Após a lixiviação com o ácido nítrico 0,25 N, foi observado que não houve uma modificação significativa nas intensidades das linhas, sugerindo que a estrutura da rede permaneceu praticamente intacta. Entretanto, o aumento da concentração do ácido, levou ao alargamento de algumas bandas, distorcendo o ambiente de coordenação dos átomos de silício da rede e aumentando os deslocamentos químicos. Além disso, quando condições mais severas de tratamento foram empregadas, houve um colapso da estrutura zeolítica, que foi confirmado por difratometria de raios X.

Os autores ressaltaram ainda, a necessidade de se fazer uma atribuição inequívoca dos picos em -93 e -103 ppm, uma vez que, dificilmente é possível atribuí-los somente a uma das espécies $\text{Si}(3\text{Al})$ ou $\text{Si}(1\text{Al})$, respectivamente. Assim, a técnica CP/MAS-NMR ^{29}Si foi aplicada. Ao comparar os espectros de MAS e de CP/MAS-NMR ^{29}Si , foi verificado que, a intensidade do pico em -103 ppm (CP/MAS) aumentou, sugerindo que este pico apresenta contribuição dos grupos silanol. Os espectros de MAS e CP/MAS-NMR ^{29}Si revelaram que a estrutura zeolítica foi desaluminizada pela lixiviação ácida, ao mesmo tempo em que ocorreu a formação de sílica amorfa. Esta se tornou mais pronunciada, quando condições de tratamentos mais severas foram empregadas (YAN *et al.*, 2003).

Com relação aos espectros de MAS-NMR ^{27}Al , os autores detectaram até três bandas centradas em 0, 30 e 60 ppm. Os deslocamentos em 0 e 60 ppm, correspondem às espécies de Al coordenadas octaédrica e tetraedricamente, respectivamente. Entre elas, foi observada uma banda larga, centrada em torno de 30 ppm, comumente atribuída a espécies de Al pentacoordenadas. Foi constatado que os tratamentos ácidos realizados nas zeólitas estudadas, levaram a uma aparente diminuição da área do pico em 30 ppm. Ao mesmo tempo, não foram observadas modificações nas áreas dos picos próximos a 60 e 0 ppm. Todavia, os autores indicam a possibilidade de uma sobreposição de duas espécies de Al em 0 ppm, o que poderia explicar o estreitamento do pico após a etapa de lixiviação ácida (YAN *et al.*, 2003).

Por meio de um espectrômetro de RMN de campo alto (19,6 T), os autores demonstraram em outro trabalho, que para zeólitas MCM-22 existem duas espécies de Al

octaédrico sobrepostas, centradas em 0 ppm, uma associada a rede zeolítica e a outra, mais alargada, de natureza extrarreticular (MA *et al.*, 2002). Porém, ao utilizar as zeólitas USY, os autores concluíram que o tratamento ácido realizado removeu as espécies de ALER, que resultou em um estreitamento da banda em 0 ppm (YAN *et al.*, 2003).

Agudelo *et al.* (2015) também utilizaram a técnica de MAS-NMR ^{27}Al para identificar a coordenação das espécies de Al presentes em zeólitas USY preparadas a partir da desaluminização hidrotérmica nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C e submetidas a uma lixiviação ácida branda com solução de HCl 0,25 N. Foram observados três picos principais nos espectros de todas as zeólitas estudadas, em 60, 30 e 0 ppm. Os sinais em 60 e 0 ppm são atribuídos às espécies de Al com coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Já o sinal em 30 ppm é devido às espécies de Al tetraédricos distorcidos ou pentacoordenados. Foi observado que o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico de 500 para 600 °C levou a um aumento da banda em 30 ppm. Para a amostra tratada hidrotermicamente a 700 °C, as contribuições das três bandas principais se tornaram quase iguais, indicando uma maior desaluminação do material e uma considerável heterogeneidade na coordenação das espécies de Al presentes. Já a lixiviação ácida levou a uma diminuição da banda em 30 ppm e a um estreitamento da região dos Al octaédricos nas amostras USY-HT500AL e USY-HT600AL, indicando a remoção das espécies de ALER. No entanto, uma quantidade significativa das espécies de ALER (penta- e hexacoordenadas) resistiu à lixiviação ácida, uma vez que, este tratamento removeu preferencialmente o material amorfo e as espécies de Al ligadas à rede. A contribuição da ALER é mais elevada na amostra USY-HT700AL em relação à zeólita precursora, indicando que a lixiviação ácida não foi tão eficaz como nas amostras desaluminizadas em temperaturas mais baixas.

De uma forma geral, ao interpretar os resultados obtidos pela técnica, quando se observam valores das razões Si/Al reticular diferentes das razões Si/Al global, este é um indicativo de que a composição da rede difere da composição global do material, ou seja, há a presença de espécies extrarreticulares ou não estruturais. Já quando as razões Si/Al reticular, calculadas através do MAS-NMR ^{29}Si são menores do que as obtidas através do MAS-NMR ^{27}Al , estas confirmam a presença de defeitos estruturais (grupos silanol) em grandes quantidades.

Além do uso da espectrometria de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si e ^{27}Al para a determinação da SAR de rede das zeólitas, a espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho também pode ser utilizada para a determinação da composição da rede de zeólitas Y. Esta informação é obtida a partir dos espectros de absorção no infravermelho

médio, na faixa de números de onda entre 300 – 1400 cm^{-1} , onde são observadas as vibrações estruturais da zeólita.

Nos espectros no IV médio de zeólitas desaluminizadas, a diminuição do teor de alumínio leva ao deslocamento das bandas associadas às vibrações estruturais para números de onda maiores do que aqueles observados para as mesmas vibrações no precursor. Isso se deve à maior constante de força da ligação Si–O em comparação à da ligação Al–O. Vibrações diferentes podem apresentar diferentes graus de deslocamentos das bandas. Como citado anteriormente, as vibrações da rede das zeólitas são observadas na região espectral de 300 – 1400 cm^{-1} e se classificam em vibrações internas dos tetraedros TO_4 (unidades primárias de construção), que são insensíveis às modificações estruturais, e em vibrações relacionadas às ligações entre os tetraedros, que são sensíveis à topologia estrutural (CORREA *et al.*, 1996; WEITKAMP e HUNGER, 2007; LIU, 2009).

Além dos deslocamentos nos números de onda associados às bandas de vibração estrutural, os espectros de zeólitas desaluminizadas apresentam picos mais estreitos e bem definidos do que os observados para seus materiais precursores, devido ao maior grau de ordenamento na rede cristalina.

Particularmente no caso das zeólitas Y, foi observado que os deslocamentos das bandas observadas a 800 e 1050 cm^{-1} variam linearmente em relação ao teor de alumínio, independentemente da metodologia empregada para a desaluminização. A partir da inclinação e do intercepto da reta em um gráfico no qual o número de onda associado ao estiramento O–T–O é representado como uma função do número de átomos de Al por cela unitária, Sohn *et al.* (1986) propuseram uma equação para determinar o número de átomos de Al na rede de uma zeólita Y desaluminizada. A banda referente ao estiramento simétrico T–O (T = Si, Al) na região em torno de 800 – 830 cm^{-1} foi utilizada para o cálculo da relação Si/Al reticular empregando-se a equação 5:

$$N_{\text{Al}} = 1,007 (838,3 - \nu_I) \quad (5)$$

onde:

N_{Al} – número de átomos de alumínio na rede por célula unitária;

ν_I – corresponde ao número de onda (cm^{-1}) no qual é observada a banda associada ao estiramento simétrico da ligação T–O.

A partir da equação 5 e considerando-se que a soma dos átomos de Si e Al na cela unitária das faujasitas é igual a 192, calcula-se a relação Si/Al da rede cristalina.

Além da razão Si/Al global e da razão Si/Al da rede das zeólitas, a determinação da razão Si/Al da superfície é de extrema relevância para o completo entendimento das características do material. As propriedades da superfície externa das zeólitas desempenham um importante papel em muitas reações catalíticas, uma vez que, moléculas grandes reagem predominantemente na superfície externa sem entrar no interior dos canais.

A técnica da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) tem sido aplicada extensivamente em muitos trabalhos no intuito de revelar a composição da superfície externa ($\text{Si/Al}_{\text{superfície}}$) dos materiais estudados. A superfície do material é o ponto de interação com o ambiente externo e outros materiais. Por isso, a modificação da superfície pode ser utilizada em uma grande variedade de aplicações para alterar e melhorar o desempenho e o comportamento de um material.

A relação Si/Al da superfície pode ser calculada de forma direta, a partir dos dados da integração da área total dos picos referentes às espécies Si(2p) e Al(2p). Cabe ressaltar que quando a razão Si/Al da superfície, determinada a partir da técnica de XPS, é superior à razão Si/Al global (FRX), uma desaluminização preferencial da superfície da zeólita é observada.

Além do cálculo da razão $\text{Si/Al}_{\text{superfície}}$, alguns trabalhos utilizam a técnica no estudo das energias de ligação T-O das zeólitas e se concentram em determinar, de forma precisa, a energia de ligação do O(1s) e suas possíveis correlações com outros parâmetros relevantes (cataliticamente) (GIJZEMAN *et al.*, 2004).

1.2.1.1.6 Acidez

Os aspectos estruturais, como a natureza dos canais e cavidades nas zeólitas desidratadas, são importantes na determinação das suas propriedades físicas e químicas. Além destes, outra propriedade relevante é o seu caráter ácido ou básico. A acidez da superfície é considerada uma das propriedades mais importantes das zeólitas, ao se considerar suas aplicações em catálise.

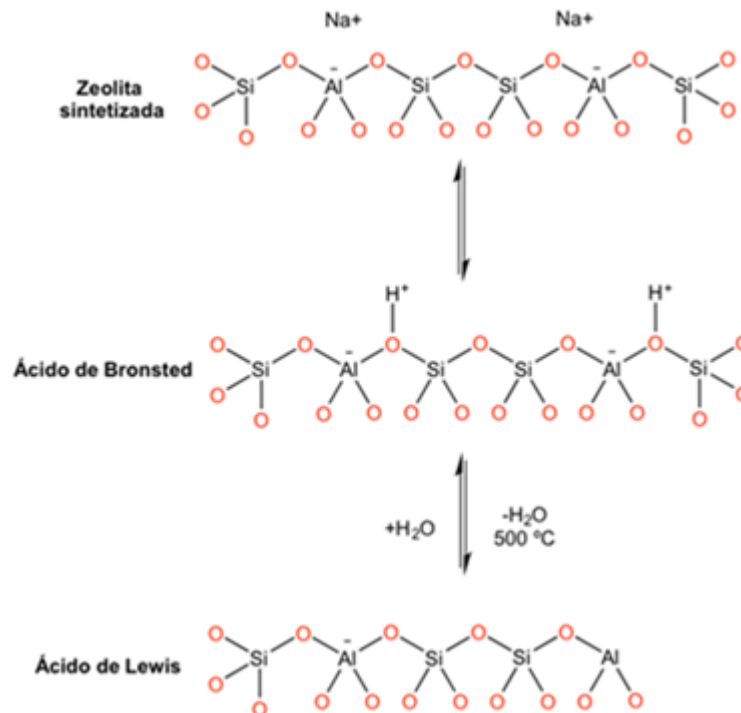
Para descrever a acidez das zeólitas de uma maneira adequada, é essencial distinguir claramente entre a natureza dos sítios ácidos, ou seja, se são sítios ácidos do tipo Brønsted ou

Lewis, a densidade ou concentração desses sítios, sua força ou distribuição de força e, a localização precisa desses sítios ácidos (WEITKAMP, 2000).

Como já citado, ao substituir átomos de Si^{4+} de uma estrutura zeolítica neutra, ou seja, formada apenas por tetraedros SiO_4 , por átomos de alumínio Al^{3+} , uma carga negativa residual é formada. A maioria das zeólitas é sintetizada na presença de um cátion alcalino para balancear a carga negativa, assim, esses sólidos não apresentam acidez, mas possuem propriedades básicas quando desidratadas. Já as propriedades ácidas são conferidas ao sólido, quando se realiza uma troca iônica na zeólita, substituindo-se o cátion alcalino por um próton (GUISNET, 2004).

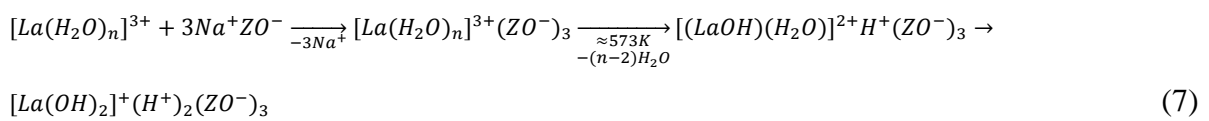
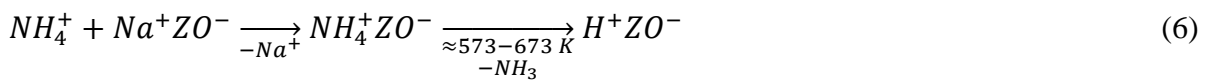
A natureza dos sítios ácidos da zeólita pode ser de Brønsted ou de Lewis (Figura 19). Os sítios ácidos de Brønsted são atribuídos aos prótons dos grupos hidroxilas ligados em ponte, entre os átomos de Si e Al da rede. Esses sítios podem ser formalmente representados como $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$. As distâncias entre $\text{Si}-\text{O}$ e $\text{Al}-\text{O}$ e o ângulo entre $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ são os parâmetros estruturais mais importantes que influenciam a acidez dos grupos OH localizados nas cavidades internas (DAMJANOVIĆ *et al.*, 2009).

Figura 19 – Representação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.



Fonte: Adaptado de SMART e MOORE (2005).

Os sítios ácidos de Brønsted podem ser gerados através dos processos representados nas equações 6 e 7. Na equação 6, ocorre uma troca iônica com uma solução aquosa de um sal de amônio, seguida de uma decomposição térmica dos íons amônio dentro da zeólitas. Já na equação 7, ocorre uma troca iônica com uma solução aquosa de sais de cátions metálicos multivalentes (os mais utilizados são Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} ou cátions mistos de terras raras) seguido de decomposição térmica.



onde:

ZO^- representa a carga negativa gerada na estrutura zeolítica, na vizinhança dos átomos de alumínio da rede.

Mediante tratamento térmico severo ($T \geq 773\text{ K}$), os sítios ácidos Brønsted são degradados por desidroxilação e a água é removida com a formação concomitante dos sítios ácidos de Lewis.

Os sítios ácidos de Lewis são essencialmente centros aceptores de elétrons e podem ser cátions ou espécies de alumínio diferentes, localizadas em centros defeituosos. Alguns autores associam a acidez de Lewis com a estrutura trigonal dos átomos de Al, resultantes de uma desidroxilação térmica. Por outro lado, outros grupos acreditam na hipótese de que os sítios ácidos de Lewis devem ser associados às espécies de Al^{3+} fora da rede, removidas da estrutura zeolítica durante os tratamentos térmicos ou químicos severos, que induzem a desaluminização (DAMJANOVIĆ *et al.*, 2009).

A força e a densidade dos sítios ácidos dependem da quantidade de alumínio na rede das zeólitas. Como já citado, os sítios ácidos se formam quando se realiza uma troca iônica, diretamente com um ácido forte ou indiretamente com uma solução amoniacal (cátion amônio). A troca direta com um ácido mineral forte é pouco utilizada, pois as zeólitas são instáveis em um meio de acidez elevada. Além disso, elas podem sofrer desaluminização, causando uma diminuição dos sítios ácidos ou, até mesmo, uma destruição da estrutura. Já na troca indireta, realizada com uma solução amoniacal, os íons amônio são os cátions de

compensação e, após o tratamento térmico, eliminam a amônia, sendo o próton o novo cátion compensador (WEITKAMP, 2000).

A quantidade de sítios ácidos nas zeólitas está relacionada à razão Si/Al, ou seja, quanto menor esta relação, mais alumínio está presente na estrutura e maior a quantidade de cátions de compensação, logo, maior o número de sítios ácidos – no caso de estar na forma protônica. No entanto, como a geração dos sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas, quanto maior o número de átomos de alumínio, menos desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos. Diminuindo-se a SAR da zeólita, a estrutura também se torna menos estável, podendo comprometer ou mesmo destruir o arranjo cristalino.

Alguns fatores podem influenciar a acidez e, conseqüentemente, a atividade catalítica das zeólitas. Dentre eles destacam-se:

- Ângulos das ligações Si–(OH)–Al na estrutura da zeólita;
- Razão Si/Al da rede, relacionada à densidade de sítios ácidos;
- Presença de espécies de alumínio fora da rede;
- Localização dos sítios no interior da estrutura;
- Temperatura do pré-tratamento;
- Nível de troca protônica.

O estudo da acidez em zeólitas é motivado pelas suas aplicações como catalisadores sólidos ácidos em importantes reações da indústria, particularmente nos processos de refino do petróleo. No intuito de desenvolver materiais com elevadas atividade e seletividade, uma caracterização detalhada dos sítios ativos, incluindo a natureza, a densidade e a distribuição da força, faz-se necessária. Uma questão fundamental é conseguir estabelecer uma correlação entre essas propriedades e a atividade catalítica. Todavia, a determinação da acidez das zeólitas muitas vezes é dificultada devido à possível presença de ambos os tipos de sítios ácidos e a existência de uma distribuição heterogênea de força ácida (DAMJANOVIĆ *et al.*, 2009).

Vários métodos têm sido empregados com sucesso no estudo dos sítios ácidos presentes nas zeólitas. A maioria desses métodos se baseia na adsorção ou dessorção de moléculas sonda em fase gasosa, que são escolhidas com base em sua reatividade e tamanho, dentre eles destaca-se a dessorção a temperatura programada (DTP), que fornece informações a cerca da densidade e da força relativa dos sítios ativos. Todavia, não é possível distinguir a natureza dos sítios ácidos presentes, uma vez que, a base interage tanto com os sítios ácidos

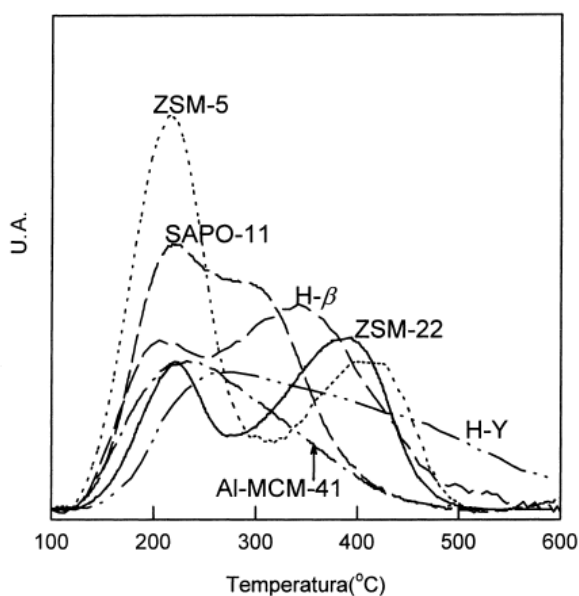
de Brønsted quanto com os de Lewis. Já os métodos espectroscópicos, tais como espectrometria no infravermelho (IR) ou espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) vem sendo empregados em estudos para identificar a natureza dos sítios ácidos (WEITKAMP e HUNGER, 2007; DAMJANOVIĆ *et al.*, 2009).

O princípio da técnica de dessorção a temperatura programada é bem simples. Inicialmente, é feito um pré-tratamento do material a ser estudado através da passagem de um gás inerte, visando à remoção de compostos indesejáveis previamente adsorvidos. Após essa etapa, é feita a adsorção da base (NH_3 , piridina), através da passagem de seus vapores pela amostra até a completa saturação. Posteriormente é feita uma etapa de dessorção do material fisicamente adsorvido, através da passagem de um gás inerte. O experimento efetivamente se inicia através do aquecimento do sólido com a base adsorvida, sob uma corrente de gás inerte, até a temperatura desejada (WEITKAMP e HUNGER, 2007).

Com relação aos dados fornecidos pela técnica, a área sob a curva da termodessorção indica o número de sítios ácidos, enquanto que a força dos sítios está relacionada, de forma qualitativa, com a temperatura indicada pelos máximos dos picos.

A Figura 20 ilustra os perfis de dessorção de diferentes catalisadores bifuncionais de platina (0,5 % m/m) suportados em zeólitas (ZSM-5, ZSM-22, SAPO-11, Al-MCM-41, H-Y e H- β).

Figura 20 – Perfis de dessorção de NH_3 de diferentes catalisadores bifuncionais de Pt suportados em zeólitas.



Fonte: Adaptado de Park *et al.* 2000.

Outra técnica utilizada na caracterização dos sítios ácidos é a espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho. A análise das vibrações dos diferentes tipos de OH presentes pode ser feita a partir da região de 3000 a 4000 cm^{-1} do espectro, entretanto, a identificação dos sítios ácidos requer o uso de moléculas sonda, como a piridina, por exemplo.

Na Tabela 2 estão apresentadas as vibrações de estiramento dos tipos de grupamentos OH mais importantes que ocorrem nas zeólitas e seus correspondentes números de onda.

Tabela 2 – Número de onda (ν_{OH}) dos estiramentos vibracionais fundamentais e as atribuições dos grupos hidroxilas em zeólitas desidratadas.

ν_{OH} (cm^{-1})	Espécie	Tipo de grupamento OH
3780	MeOH	OH terminais ligados a metais em grandes cavidades e na superfície externa – grupos AlOH, por exemplo.
3745 – 3720	SiOH	SiOH terminais na superfície externa ou em defeitos da rede
3665 – 3610	AlOH	OH de espécies de alumina fora da rede.
3570 – 3610	CaOH*	Cátions ligados a OH localizados em cavidades tipo sodalita na zeolita Y e nos canais da ZSM-5 – ligados através do hidrogênio.
	MgOH*	
3600 – 3660	AlOH*	OH ligados em ponte nas grandes cavidades e nos canais zeolíticos – banda de alta frequência.
	SiOHA1	
3580 – 3550	SiOH*Al	OH em pequenas cavidades; o hidrogênio interage com o oxigênio da rede – banda de baixa frequência.
3550 – 3470	SiOH*	SiOH ligado através do hidrogênio, grupo silanol interno
3250	SiOH*Al	OH ligados em ponte nas zeólitas ZSM-5, H-Beta e MCM-22; o hidrogênio interage com o oxigênio da rede.

Legenda: * interação adicional do H do grupo hidroxila.

Fonte: WEITKAMP e HUNGER, 2007.

Na região de vibração dos grupos OH as faujasitas ácidas apresentam essencialmente duas bandas, uma em 3550 cm^{-1} e a outra em 3640 cm^{-1} . Essas bandas estão relacionadas aos grupos OH, associados à acidez de Brønsted, localizados nas cavidades sodalita e nas supercavidades, respectivamente (WEITKAMP, 2000; WEITKAMP e HUNGER, 2007).

As moléculas sonda, tais como amônia e piridina, que são protonadas em uma interação com os sítios ácidos de Brønsted, mas são coordenadas aos sítios ácidos de Lewis permitem uma separação entre tipos de sítios superficiais através da espectroscopia de FTIR.

No caso das faujasitas ácidas, como a molécula da piridina é volumosa para penetrar nas pequenas cavidades, apenas a banda em 3640 cm^{-1} desaparece durante adsorção da piridina. Além destas, uma banda em 3740 cm^{-1} , associada à OH terminais não ácidas também pode aparecer. Deve ser mencionado que, diferentemente das faujasitas, a maioria das zeólitas

com alto teor de sílica, tais como HZSM-5, mostram uma banda única na região do estiramento de OH, que aparece próximo a 3600 cm^{-1} .

Já na região das vibrações de deformação do anel, novas bandas aparecem após a adsorção da piridina. As bandas em torno de 1540 e 1635 cm^{-1} são devido aos íons quimicamente adsorvidos nos sítios ácidos de Brønsted e as bandas em 1450 e 1620 cm^{-1} são indicativas da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis ($\text{Al}_x\text{O}_y^{n+}$). Além destas, o aparecimento de bandas na faixa de $1438\text{--}1452\text{ cm}^{-1}$, referentes à adsorção da piridina em cátions eventualmente presentes (Na^+ presente como cátions de compensação, por exemplo), também pode ser observado. As posições exatas destas bandas dependerão da natureza do cátion (WEITKAMP, 2000; KARGE, 2016; WEITKAMP e HUNGER, 2007).

Rac *et al.* (2014) estimaram a acidez de zeólitas hierárquicas USY, Beta e ZSM-5 obtidas por meio da dessilicação, através da espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina. Os espectros de FTIR das zeólitas desidratadas apresentaram bandas contendo grupos silanol terminais (3745 cm^{-1} para Beta e ZSM-5; 3742 cm^{-1} para USY) e hidroxilas em ponte tipo Brønsted (3611 cm^{-1} para Beta e ZSM-5; 3630 e 3564 cm^{-1} para USY). Para todas as zeólitas mesoporosas houve um aumento das bandas correspondentes aos grupos silanol da superfície externa (3742 e 3745 cm^{-1}), devido ao aumento da área externa das amostras. A formação de mesoporos também resultou na redução parcial da concentração de OH de Brønsted, indicada pela diminuição das bandas correspondentes no espectro de IV. Após a adsorção da piridina, os autores verificaram bandas correspondentes aos sítios de Brønsted (PyH – 1545 e 1637 cm^{-1}) e Lewis (PyL – 1455 e 1622 cm^{-1}) em todas as amostras, bem como a banda em 1490 cm^{-1} , atribuída a adsorção da piridina em ambos os sítios. Embora os resultados tenham revelado que a força dos sítios ácidos de Brønsted, no geral, foi mais afetada pelo tratamento alcalino quando comparada com a força dos sítios ácidos de Lewis, especialmente nas zeólitas Beta e USY, uma significativa redistribuição na força dos sítios ácidos de Lewis em todas as zeólitas não pode ser excluída.

Já Ma *et al.* (2013) observaram bandas em 1540 e 1450 cm^{-1} referentes à adsorção das moléculas de piridina nos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas H-USY. Os autores verificaram que a acidez não dependia somente do teor de alumínio na estrutura e fora dela, mas também da coordenação e da distribuição dos sítios de silício e de alumínio na rede. Além disso, os grupos Si-OH-Al, incluindo as hidroxilas de $\text{Si}_3\text{Si-OH-AlSi}_3$, $\text{AlSi}_2\text{Si-OH-AlSi}_3$, e $\text{Al}_2\text{SiSi-OH-AlSi}_3$ corresponderiam aos sítios ácidos de Brønsted, enquanto que a acidez de Lewis estaria associada a presença de espécies de ALER. De acordo com os espectros de RMN ^{29}Si e da região das hidroxilas no FTIR obtidos, os autores deduziram que

o aumento da contribuição das espécies Si(1Al) e Si(2Al) nas zeólitas H-USY aluminizadas (geradas por tratamento com solução diluída de NaAlO₂) indicava o aumento do número de sítios ácidos de Brønsted, por outro lado, a diminuição no número de sítios ácidos de Lewis foi acompanhada pela diminuição das espécies de Al-OH fora da rede.

1.2.1.1.7 Caráter hidrofílico/hidrofóbico

Além da densidade e da força dos sítios, a razão Si/Al da rede influencia diretamente no caráter hidrofílico/hidrofóbico da zeólita. Por isso, muitos estudos sobre técnicas de modificação de zeólitas estão sendo realizados com a finalidade de ajustar suas propriedades físicas e químicas para uma reação específica. Tais modificações podem ser feitas durante os processos de síntese ou pós-síntese.

O controle das propriedades da superfície externa, particularmente a hidrofobicidade, é desejável para muitas aplicações em catálise e separações. Muitas estruturas zeolíticas têm uma grande afinidade com a água, mas o grau de hidrofiliabilidade está, para uma dada estrutura, relacionado com a composição química da rede (PIRES *et al.*, 2003).

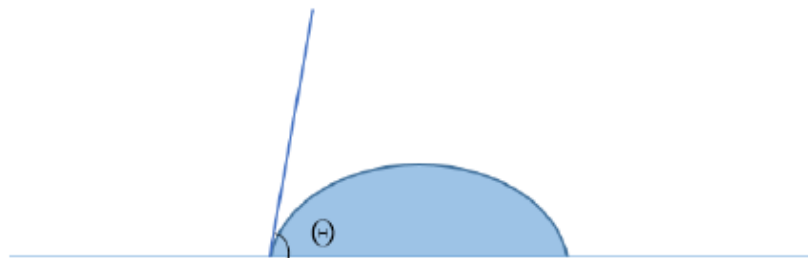
O grau de hidrofobicidade de zeólitas é diretamente dependente do teor de alumínio (razão Si/Al rede), e da adsorção relacionada aos sítios locais, tais como os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis (KUWAHARA *et al.*, 2012).

A literatura cita alguns métodos para a estimativa da hidrofobicidade de adsorventes, dentre eles destacam-se a determinação do grau de molhamento através da medida do ângulo de contato, suspensão do sólido a ser estudado em misturas de solventes com diferentes propriedades e medidas de adsorção de gases na superfície dos materiais.

1.2.1.1.7.1 Determinação do grau de molhamento através do ângulo de contato

O grau de molhamento se refere à capacidade de um líquido em manter contato com uma superfície sólida e o grau de umedecimento reflete o grau de hidrofiliicidade da amostra. A maneira mais simples para estudar essa propriedade é através da medida de seu ângulo de contato (Figura 21) (KUANG e LI, 2015).

Figura 21 – Representação do ângulo de contato para um solvente gotejado na superfície de um sólido.

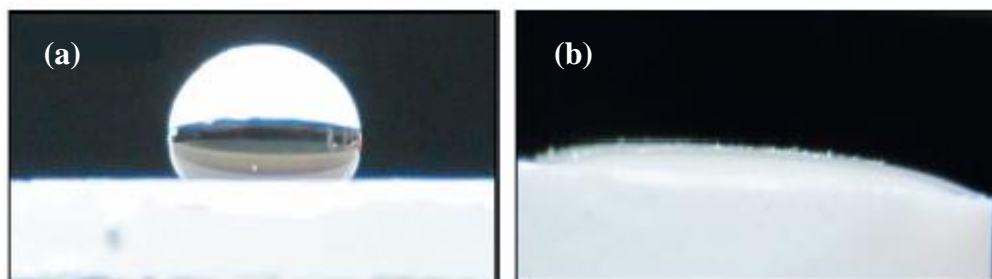


Fonte: KUANG e LI, 2015

A semiesfera representa uma gota de um líquido sobre a superfície horizontal e teta (Θ) é o ângulo de contato determinado pelas forças adesivas e coesivas. Quanto mais plana a gota, ou seja, quanto menor for o ângulo de contato, mais hidrofílica é a superfície, no caso de estar sendo utilizado um líquido polar, como a água por exemplo. Assim, o ângulo de contato é inversamente proporcional ao grau de molhamento da superfície (KUANG e LI, 2015).

Na Figura 22 pode ser visto um exemplo de aplicação da técnica empregado por Zapata *et al.* (2013). Os autores investigaram a estabilidade das estruturas de zeólitas USY (Si/Al global = 30) funcionalizadas com diferentes organosilanos (OTS – octadeciltriclorosilano, HTS – hexiltriclorosilano e ETS – etiltriclorosilano) na presença de água quente.

Figura 22 – Gota de água em contato com a superfície das zeólitas.



Legenda: (a) USY ETS 1,5 – zeólita H-USY funcionalizada com etiltriclorosilano ($1,5 \text{ mmol g}^{-1}$) e (b) USY ETS 0,5 – zeólita H-USY funcionalizada com etiltriclorosilano ($0,5 \text{ mmol g}^{-1}$).

Fonte: Adaptado de Zapata *et al.*, 2013.

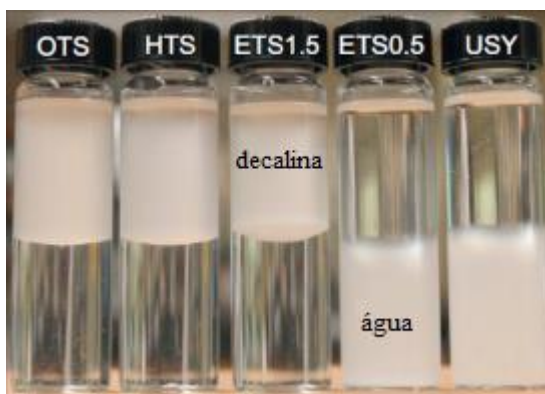
Os autores verificaram que, com exceção da zeólita H-USY ETS 0,5, que apresentou uma elevada hidrofiliicidade quando suspensa em água (Figura 22b, item 1.2.1.1.7.2), todas as demais zeólitas funcionalizadas apresentaram tolerância significativa ao meio reacional, ou seja, um maior caráter hidrofóbico.

1.2.1.1.7.2 Suspensão do sólido em diferentes solventes

Uma estimativa do caráter hidrofílico/hidrofóbico de sólidos pode ser estabelecida de forma bem simples e de maneira relativa, através da suspensão destes materiais em uma mistura de volumes iguais de solventes com diferentes polaridades.

A Figura 23 apresenta um exemplo desta técnica. Zapata *et al.* (2013) prepararam uma mistura de água e decalina. Os autores demonstraram que zeólitas USY funcionalizadas com OTS (octadeciltriclorosilano), HTS (hexiltriclorosilano) e ETS (etiltriclorosilano), altamente hidrofóbicas, ficaram suspensas na fase da decalina. Quando os sólidos foram colocados apenas em água, estes permaneceram na superfície da água, mesmo após uma agitação vigorosa. Em contraste, as zeólitas USY sem tratamento e a H-USY–ETS 0,5, essencialmente hidrofílicas, ficaram totalmente submersas na água.

Figura 23 – Zeólitas hidrofílicas e hidrofóbicas em suspensão de decalina (fase superior) e água (fase inferior).



Legenda: OTS – octadeciltriclorossilano; HTS – hexiltriclorossilano; ETS – etiltriclorossilano.
 Fonte: Adaptado de Zapata *et al.* (2013).

1.2.1.1.7.3 Adsorção de gases na superfície

A adsorção competitiva de misturas gasosas ou de fluídos simples na superfície de sólidos vem sendo empregada na avaliação das propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas desses materiais. A técnica consiste na passagem de uma mistura gasosa através do sólido e no acompanhamento dos perfis de suas curvas de ruptura. A partir disso é possível estimar a quantidade de gases adsorvidos e caracterizar a natureza da superfície desse material.

Uma das formas de se representar a natureza hidrofóbica de um material é através da determinação do índice de hidrofobicidade proposto por Weitkamp (HI). Este índice é um método físico para a avaliação da hidrofobicidade de adsorventes sólidos, descrito pela relação:

$$HI = \frac{X_{\text{tolueno}}}{X_{\text{água}}} \quad (8)$$

onde:

X_{tolueno} = capacidade de adsorção de tolueno (g g^{-1})

$X_{\text{água}}$ = capacidade de adsorção de água (g g^{-1})

O índice de hidrofobicidade foi introduzido para caracterizar a química da superfície de diferentes sólidos a partir do comportamento da adsorção de fluídos simples e de vapor d'água na superfície (THOMMES *et al.*, 2012). Este método mostra-se apropriado para a avaliação da hidrofobicidade de sólidos, todavia, na época do desenvolvimento desse estudo, Weitkamp e colaboradores não se preocuparam em estabelecer uma relação entre as características físico-químicas (área superficial, porosidade, acidez, etc) dos materiais e o índice de hidrofobicidade (YONLI *et al.*, 2010).

Em misturas heterogêneas de água e diferentes componentes orgânicos, zeólitas com elevados teores de alumínio, cujas superfícies são altamente polares, comportam-se de maneira hidrofílica. Com a diminuição do teor de alumínio em sua superfície, a zeólita torna-se cada vez mais hidrofóbica. As zeólitas hidrofóbicas são extensivamente utilizadas em processos catalíticos e de separação (BERKE *et al.*, 1991; YONLI *et al.*, 2010).

Segundo CHEN (1976), a capacidade de adsorção da água diminui com a remoção de espécies de alumínio da estrutura zeolítica, ou seja, o equilíbrio da capacidade de adsorção, para uma dada pressão relativa de vapor d'água, parece ter uma relação linear com a concentração de alumínio na zeólita. Quando o alumínio é removido da estrutura zeolítica, há uma diminuição da densidade, mas a capacidade de adsorção por grama de SiO₂ na zeólita permanece praticamente constante. Assim, foi verificado que a capacidade de adsorção passa por um máximo de razão SiO₂/Al₂O₃ entre 10 – 20 e, em seguida, diminui para um valor constante para razões SiO₂/Al₂O₃ acima 40.

Antes da remoção do alumínio, a capacidade de adsorção das zeólitas é quase a mesma para a água e hidrocarbonetos, indicando que o espaço vazio intracristalino disponível é completamente preenchido por todos os adsorbatos. Assim, à primeira vista, a suposição de que a superfície –Si–O–Si– seria hidrofóbica, não poderia ser confirmada no caso das zeólitas. No entanto, conforme o alumínio é progressivamente removido da estrutura zeolítica, as moléculas de hidrocarbonetos continuam a encher os poros a pressões relativamente baixas. Este comportamento sugere que a adsorção de tolueno, por exemplo, não estaria correlacionada com o teor de alumínio das zeólitas. Já as moléculas de água, por outro lado, não preenchem mais os poros das amostras com maiores teores de silício (YONLI *et al.*, 2010; KUWAHARA *et al.*, 2012).

Segundo Zapata *et al.* (2012), os defeitos estruturais relacionados à presença de grupos silanol poderiam, em princípio, permitir também alguma adsorção de água. No entanto, na presença de alumínio, a água se adsorve fortemente em sítios específicos ao longo do cristal da zeólita. Porém, contribuições para a adsorção da água também ocorrem devido à adsorção

e formação de *clusters* de água na superfície externa. O aumento da relação Si/Al seria uma forma eficaz de tornar a estrutura zeolítica estável em ambientes aquosos, uma vez que, aumentaria seu carácter hidrofóbico. O aumento da relação Si/Al requer, ainda, a compensação de sítios ácidos de Brønsted, o que inibiria o desempenho da zeólita em reações catalíticas.

Na literatura recente, é possível encontrar vários trabalhos empregando algumas dessas técnicas de caracterização com o objetivo de melhor entender as propriedades superficiais dos materiais estudados (CARSTEN *et al.*, 2000; KUWAHARA *et al.*, 2012; VANOYE *et al.*, 2013; STELZER *et al.*, 1998; YONLI *et al.*, 2010; PIRES *et al.*, 2003).

Para avaliar o carácter hidrofílico/hidrofóbico da superfície de zeólitas tipo ZSM-5, MOR e FAU, Carsten *et al.* (2000) realizaram medidas de adsorção utilizando um único solvente ou misturas de solventes, dentre eles, água, metanol, metil etil cetona, tolueno, *p*-xileno e *n*-pentano. Os autores determinaram as capacidades de adsorção das zeólitas estudadas a partir dos resultados das curvas de ruptura observadas. Foi verificado que a adsorção de moléculas hidrofílicas foi influenciada não apenas pelo teor de alumínio estrutural, mas também pelo teor de alumínio de fora da rede e pela concentração de grupos silanol. Os grupos silanol externos são considerados possíveis sítios de adsorção para numerosas moléculas hidrofílicas, enquanto que os grupos silanol ligados em ponte adsorveram, preferencialmente, a água.

Kuwahara *et al.* (2012) utilizaram a mesma técnica para estimar o carácter hidrofílico/hidrofóbico de uma série de zeólitas FAU, empregando água e tolueno como adsorbatos. As capacidades de adsorção da água e do tolueno em $P/P_0 = 0,2$ e os índices de hidrofobicidade de Weitkamp (HI) foram determinados. As zeólitas FAU preparadas demonstraram natureza hidrofóbica. Através das análises de TG, FTIR e MAS-NMR ^{29}Si os autores concluíram que a elevada hidrofobicidade desses materiais foi alcançada através da formação de uma superfície de sílica refinada, com menos sítios de adsorção, devido a remoção dos sítios silanol (defeitos) por desidroxilação e condensação.

Stelzer *et al.* (1998) também determinaram o índice de hidrofobicidade (HI) de zeólitas Beta através da adsorção competitiva de vapores das misturas água/tolueno ou água/metilciclohexano. No caso da adsorção competitiva de misturas de vapores de água/hidrocarboneto, as zeólitas Beta desaluminizadas adsorveram muito menos água quando comparadas com a sua precursora, mas significativamente mais água quando comparada com uma zeólita Beta rica em sílcio. Este comportamento foi devido a ausência de sítios SiOHAl fortemente ácidos.

Já Pires *et al.* (2003) caracterizaram as propriedades das superfícies de diferentes materiais microporosos, tais como, carvões ativos, argilas pilarizadas e zeólitas, através da determinação das isotermas de adsorção de água. A zeólita NaY foi apontada como a mais hidrofílica, na qual as moléculas de água interagiram fortemente com a carga compensadora do íon sódio e os carvões ativos mostraram a maior natureza hidrofóbica em suas superfícies. O efeito da natureza da superfície sobre a adsorção de água pode ser evidenciada expressando as quantidades adsorvidas por unidade de área da superfície, ou seja, dividindo-se os resultados pelas respectivas A_{BET} .

Yonli *et al.* (2010) realizaram um estudo para investigar a hidrofobicidade de zeólitas BEA, HZSM-5 e HY. O caráter hidrofóbico dos materiais foi avaliado de acordo com o método proposto por Weitkamp, a partir de experimentos de adsorção competitiva entre a água e o tolueno em fase vapor. Os autores verificaram que a capacidade de adsorção da água era dependente da localização dessas moléculas. A zeólita BEA foi a que apresentou o maior caráter hidrofóbico. Uma correlação linear foi estabelecida entre os valores de HI e a acidez de Brønsted, uma vez que, foi percebida uma adsorção preferencial da água nos sítios ácidos de Brønsted. Já a menor hidrofobicidade da HZSM-5 pode ser justificada pela presença de poros médios em sua estrutura o que levou ao impedimento estérico das moléculas de tolueno. Os autores verificaram ainda que quanto menor o teor de alumínio (maior o SAR global), menor seria a acidez e, conseqüentemente, menor a capacidade de adsorção. Os resultados apontaram a natureza hidrofóbica das zeólitas USY preparadas. Através dos resultados de FTIR e MAS-NMR ^{29}Si os autores concluíram que o aumento da hidrofobicidade desses materiais seria originado a partir dos defeitos estruturais, verificados pela presença do grupo silanol e, conseqüentemente, a formação de uma superfície rica em sílica com menos sítios de adsorção.

1.3 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

Uma das maneiras de se transformar glicóis derivados da biomassa, como o glicerol, por exemplo, em produtos químicos com valor agregado é através da reação de eterificação. Essa reação é de grande interesse, pois os éteres derivados são úteis em diversas aplicações, o que torna o processo promissor e comercialmente atrativo.

Quando a reação de esterificação ocorre na presença de álcoois de cadeia curta, como o etanol ou *tert*-butanol, por exemplo, os éteres derivados encontram aplicações como surfactantes, como precursores de compostos usados como cocombustíveis para a fração diesel e, ainda, como aditivos de combustíveis. Já quando esta reação ocorre na presença de álcoois de cadeia longa, os éteres derivados encontram aplicações na química fina, pois alguns éteres monoalquílicos derivados são substâncias químicas com alto valor agregado, uma vez que, apresentam um amplo espectro de atividades biológicas, além de poderem atuar como surfactantes ou solventes.

Frente a todas essas aplicações, a reação de esterificação é considerada uma boa alternativa para a transformação de glicóis, inclusive para o aproveitamento do glicerol excedente, oriundo dos processos de produção de biodiesel.

A reação de esterificação ocorre na presença de um catalisador ácido. Por questões ambientais e operacionais, os catalisadores heterogêneos são preferidos, como é o caso das zeólitas. Em grande parte dos trabalhos da literatura é feito apenas um *screening* de diferentes materiais (zeólitas, resinas, argilas e sílicas), aplicados a esterificação de glicóis com álcoois de cadeia curta. Nesses trabalhos não se nota uma preocupação maior em correlacionar as características físico-químicas dos catalisadores com o desempenho catalítico. Outro ponto importante, é que o caráter hidrofílico/hidrofóbico dos materiais é apenas mencionado pelos autores, no entanto, nenhuma medida dessa propriedade é feita.

A partir dos relatos da literatura, e visando uma contribuição efetiva para preencher as lacunas existentes, zeólitas com diferentes propriedades ácidas, texturais e de hidrofobicidade foram selecionadas para este estudo. Uma série de zeólitas USY foi preparada por desaluminização hidrotérmica, seguida ou não de lixiviação ácida e, a essa série foram acrescentadas zeólitas comerciais com diferentes estruturas porosas, como é o caso da H-Beta e da HZSM-5. Estes materiais foram extensivamente caracterizados, destacando-se a medida do índice de hidrofobicidade, e foram avaliados em reações de esterificação de diferentes glicóis (glicerol, propilenoglicol e etilenoglicol) com álcoois de cadeia curta (etanol e *tert*-butanol) e de cadeia longa (1-octanol, 1-decanol e 1-dodecanol).

Outra contribuição consistiu em uma identificação detalhada dos produtos formados nas reações, por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Nessa etapa, grandes dificuldades para a identificação dos produtos formados foram encontradas, uma vez que, nem todos os espectros de massas dos éteres produzidos constam nas bibliotecas e o problema se agrava devido a pouca discussão na literatura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do Catalisadores

2.1.1 USY

A metodologia utilizada por Gomes (1992) para a síntese da série de zeólitas USY está ilustrada na Figura 24. As amostras foram obtidas a partir de um precursor NaY, cuja composição mássica, estabelecida através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), foi igual a 67,0 % de SiO₂, 19,9 % de Al₂O₃ e 13,1 % de Na₂O, resultando em uma razão molar Si/Al igual a 2,9.

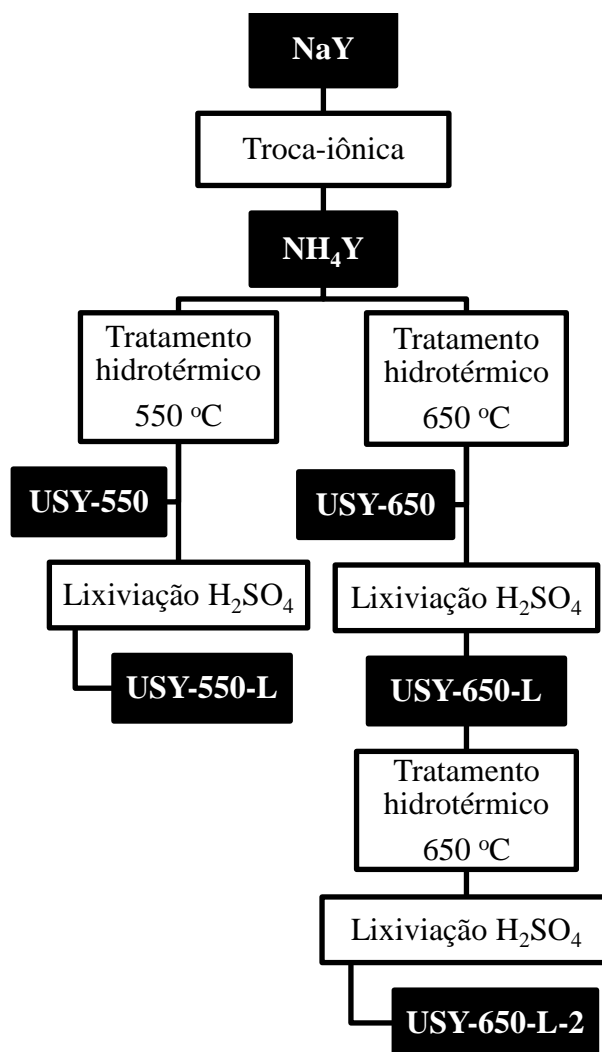
O procedimento experimental consistiu em uma troca iônica realizada em duas etapas. Inicialmente, uma suspensão da zeólita NaY em água destilada foi preparada, sob agitação, a 85 °C. Em seguida, foi adicionada uma solução (NH₄)₂SO₄, com razão NH₄⁺/Na⁺ = 3, a 85 °C sob agitação. O pH da suspensão foi ajustado entre 3,8 e 4,0, adicionando-se HCl 6 % (m/m). Após o ajuste das condições desejadas, a agitação foi mantida contínua por 45 min. Posteriormente, foi feita uma filtração e uma segunda troca-iônica foi realizada através da passagem contínua de uma solução diluída de (NH₄)₂SO₄ pela torta de zeólita, nas mesmas condições empregadas anteriormente. Ao término, a torta foi lavada com água deionizada até a completa eliminação dos íons sulfato e seca em estufa a 120 °C por 15 h. O material resultante (NH₄Y) apresentou a seguinte composição mássica, determinada por FRX: 74,0 % de SiO₂, 22,7 % de Al₂O₃ e 3,0 % de Na₂O e uma relação Si/Al igual a 2,8.

No intuito de se obter amostras com estabilidade hidrotérmica, mesoporosidade e acidez diferenciadas, a zeólita NH₄Y foi tratada hidrotérmicamente com vapor d'água saturado em duas temperaturas distintas, 550 e 650 °C, por 90 min e pressão atmosférica. Os materiais obtidos foram nomeados como USY-T, em que T é a temperatura do tratamento hidrotérmico.

Visando à remoção das espécies de ALER, uma etapa de lixiviação ácida com H₂SO₄ (10 % m/m) foi realizada, na qual a solução ácida foi continuamente adicionada à amostra, durante 30 min, a 70 °C e pH = 2,5. Ao término, foi lavada com água deionizada até a

completa eliminação dos íons sulfato. Os sólidos obtidos foram nomeados como USY-T-L, em que T é a temperatura do tratamento hidrotérmico e L significa que o material foi submetido à lixiviação ácida. A escolha pelo H_2SO_4 na etapa de lixiviação se deveu ao fato de que este removeria, preferencialmente, ALER da superfície externa da zeólita, sem afetar a estrutura cristalina (SOUSA AGUIAR *et al.*, 1989).

Figura 24 – Esquema do procedimento experimental para a obtenção da série de zeólitas USY.



Nota: As amostras USY-550, USY-550-L, USY-650 e USY-650-L foram fornecidas pelo Prof. Alexandre de Castro Leiras Gomes (EQ/UFRJ) e a amostra USY-650-L-2 foi sintetizada pela autora.
Fonte: O autor, 2016.

Após um estudo preliminar e no intuito de melhorar o desempenho catalítico do material, a amostra que apresentou o melhor desempenho (USY-650-L), sofreu um novo ciclo de tratamento hidrotérmico seguido de lixiviação ácida. Essa amostra foi nomeada de USY-T-L-2, onde T é a temperatura do tratamento hidrotérmico, L significa que o material sofreu lixiviação ácida e o “2” que ela sofreu dois ciclos completos de tratamento.

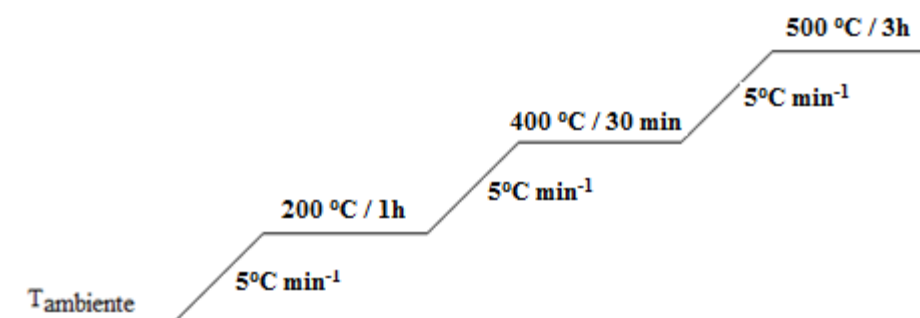
Antes de sua utilização, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, realizado em forno de calcinação, sob corrente de N_2 (50 mL min^{-1}), que consistiu no aquecimento das amostras partindo-se da temperatura ambiente até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), permanecendo nessa temperatura por 1 h, posteriormente, aumentou-se a temperatura até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo mantida nessa temperatura por 3 h.

2.1.2 BETA

A zeólita TEA–Beta comercial (Valfor CP806B-25) foi fornecida pela *PQ Corporation*, cuja composição mássica (em base isenta de TEA^+ – cátion tetraetilamônio), estabelecida através da técnica de FRX, foi 91,7 % de SiO_2 , 6,8 % de Al_2O_3 , 1,54 % de Na_2O e uma relação Si/Al igual a 11,5.

No intuito de se obter sua forma ácida, foi realizado um procedimento para a eliminação do direcionador da estrutura (cátion TEA^+), que consistiu em um tratamento térmico, sob fluxo de N_2 (50 mL min^{-1}), similar ao proposto por Arroyo (1996). A programação de temperatura empregada é mostrada na Figura 25.

Figura 25 – Programação do tratamento térmico para eliminação do direcionador da estrutura presente na zeólita Beta.



Fonte: O autor, 2016.

Após o tratamento térmico, foi feita uma troca iônica para a substituição dos íons Na^+ por NH_4^+ , utilizando-se uma solução de NH_4Cl 2 mol L^{-1} , com uma razão $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ = 7,7$, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Ao final do processo, a solução foi filtrada e a torta obtida foi submetida a uma nova troca iônica, realizada no próprio filtro, nas mesmas condições experimentais anteriormente empregadas. Posteriormente, a torta foi lavada com água deionizada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, até a completa remoção dos íons cloretos e, a seguir, foi seca a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h (ARROYO, 1996; HENRIQUES, 1994).

Após essa etapa, foi feita uma nova calcinação, sob fluxo de ar (50 mL min^{-1}), visando a decomposição dos íons NH_4^+ . O aquecimento iniciou-se na temperatura ambiente até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 h), com uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em seguida, aumentou-se a temperatura até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 h). O material obtido foi denominado de H-Beta.

2.1.3 ZSM-5

A zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (razão molar Si/Al nominal = 15) foi fornecida pelo CENPES/PETROBRAS. Para a obtenção de sua forma ácida, a amostra foi submetida a um tratamento térmico, sob fluxo de N_2 (50 mL min^{-1}), com uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo-se da temperatura ambiente até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 h), posteriormente, aumentou-se a temperatura até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (4,5 h). Após o tratamento, o material obtido foi nomeado HZSM-5.

2.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

2.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada visando à avaliação da cristalinidade e a identificação das fases presentes nos catalisadores estudados. Os difratogramas de raios X das amostras obtidos pelo método do pó foram coletados em um equipamento Rigaku modelo Miniflex II, utilizando-se radiação de $\text{Cu K}\alpha$ com voltagem de 30 kV e corrente de 15 mA. Os difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg (2θ),

partindo-se de 5 °, com passo de 0,05 ° até 60 °, sendo o tempo de contagem fixo em 2 s por passo.

A identificação das fases presentes foi realizada através da comparação entre os difratogramas obtidos e o banco de dados da IZA (*International Zeolite Association*).

2.2.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A composição química global das amostras foi determinada através de análises por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Supermini, dotado de tubo gerador de raios X de Pd e controlado através do *software* ZSX. Para a análise foram preparadas pastilhas com cerca de 2,0 g, dos quais, aproximadamente, 0,5 g são da amostra analisada e 1,5 g de ácido bórico.

2.2.3 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

(a) *Determinação da razão molar Si/Al da rede*

A técnica de espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR) foi empregada visando à determinação da razão molar Si/Al da rede das zeólitas USY desaluminizadas. Os experimentos foram conduzidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Frontier, e os espectros adquiridos na região entre 600 e 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4,0 cm^{-1} a temperatura ambiente.

Para o cálculo da razão Si/Al da rede, determinou-se o número de átomos de alumínio da rede a partir da equação proposta por Sohn *et al.* (1986) (Eq. 5). A partir do número de átomos de Al e considerando que a soma dos átomos de Si e Al na cela unitária da zeólita Y é igual a 192 calculou-se o número de átomos de Si e, por último, a relação Si/Al reticular. O teor de espécies de ALER também foi determinado, a partir das equações 9 e 10.

$$\%Al_2O_3_{rede} = \frac{SAR_{global} \times \%Al_2O_3_{global}}{SAR_{rede}} \quad (9)$$

$$\%AFR = \%Al_2O_3_{global} - \%Al_2O_3_{rede} \quad (10)$$

(b) *Determinação da natureza dos sítios ácidos presentes*

Com a finalidade de se identificar a natureza dos sítios ácidos presentes, as zeólitas foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (IV), através do acompanhamento das espécies de piridina adsorvidas. A coleta dos espectros foi realizada no espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum 100 equipado com detector TGS, utilizando acessório de reflectância difusa *Praying Manthis* – Harrick, dotado de câmara para reação *in situ* à alta temperatura e janelas de fluoreto de cálcio.

A região de análise abrangeu a faixa de 1000 a 4000 cm^{-1} , sendo os espectros adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} . Antes de ser levada à câmara, a amostra foi tratada em mufla, com uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}C\ min^{-1}$, em duas etapas. Primeiro, partiu-se da temperatura ambiente até 150 $^{\circ}C$, permanecendo nesta temperatura por 7 h e depois, um novo aquecimento até 500 $^{\circ}C$ foi realizado, sendo mantido nesta nova temperatura por 3 h.

Após o pré-tratamento, a amostra foi introduzida na câmara e submetida a um novo tratamento térmico, sob vácuo, com uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}C\ min^{-1}$. Este novo tratamento consistiu no aquecimento a partir da temperatura ambiente até 150 $^{\circ}C$ (1 h) e depois um novo aquecimento até 500 $^{\circ}C$ (1 h). Os espectros obtidos após o tratamento térmico a 500 $^{\circ}C$ (1 h) foram utilizados para fazer a correção do *background* dos espectros das amostras.

Depois desta etapa, a amostra foi resfriada a 150 $^{\circ}C$, temperatura na qual foi realizada a adsorção de piridina. A piridina foi carregada por uma corrente de He (30 $mL\ min^{-1}$) através de um saturador mantido a 0 $^{\circ}C$ ($P_{piridina} = 4\ Torr$). O tempo de contato entre a corrente de He contendo piridina e a amostra foi de 1 min. Para a remoção do excesso de piridina, a amostra foi tratada a 150 $^{\circ}C$, sob vácuo, durante 1 h, e ao final deste período o primeiro espectro foi adquirido. Em seguida, a temperatura da câmara foi elevada para 250 $^{\circ}C$, sob vácuo, e após permanecer por 1 h nesta temperatura, um novo espectro foi adquirido. Finalmente, a temperatura foi elevada até 350 $^{\circ}C$ por 1 h, sob vácuo, e outro espectro foi adquirido.

2.2.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

As análises por espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico do ^{29}Si e do ^{27}Al foram realizadas visando determinar a razão molar Si/Al da rede e os ambientes químicos dos átomos de silício e de alumínio presentes nas zeólitas estudadas. No intuito de identificar a presença de grupos silanol e, conseqüentemente, de defeitos estruturais, os espectros de NMR ^{29}Si , foram também obtidos utilizando-se a técnica da polarização cruzada (*Cross Polarization* – CP/MAS-NMR ^{29}Si). Esta técnica ressalta seletivamente os sinais referentes aos átomos de silício ligados a grupos OH. As análises foram realizadas em um equipamento BRUKER AVANCE – 400, equipado com sonda VT CP/MAS de 7,0 mm, específica para amostras sólidas. As condições experimentais empregadas estão apresentadas nas Tabelas 3 a 5.

Tabela 3 – Condições de análise do MAS-NMR ^{29}Si .

MAS-NMR ^{29}Si	
Frequência	79,2 MHz
Janela espectral	50.000 kHz
Tempo de aquisição	20,5 ms
Pulso	90° (4 μs)
Intervalo entre pulsos	60 s
Número de transientes	500
Velocidade de rotação (MAS)	5.000 Hz
Processamento	
<i>Linebroadening</i> (LB)	50 Hz
Referência	Caulinita (- 91,5 ppm)

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 4 – Condições de análise do CP/MAS-NMR ^{29}Si .

CP/MAS-NMR ^{29}Si	
Frequência	59,63 MHz
Tempo de aquisição	21,54 ms
Pulso	90° (5 μs)
Intervalo entre pulsos	60 s
Número de transientes	500
Velocidade de rotação (MAS)	5.000 Hz

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 5 – Condições de análise do MAS-NMR ^{27}Al .

MAS-NMR ^{27}Al	
Frequência	103,9 MHz
Janela espectral	50.000 kHz
Pulso	1,0 ms (180°/20)
Intervalo entre pulsos	0,5 s
Número de transientes	5.000
Rotor	4mm (zircônia)
Velocidade de rotação (MAS)	12.000 Hz
Processamento	
<i>Linebroadening</i> (LB)	100 Hz
Referência	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0 ppm)

Fonte: O autor, 2016.

Os espectros de MAS-NMR ^{29}Si apresentam picos que correspondem a átomos de Si ligados a diferentes números de átomos de Al na segunda esfera de coordenação. A partir das intensidades destes picos é possível calcular a razão molar Si/Al da rede de acordo com a equação 11.

$$\frac{Si}{Al} = 4x \frac{\sum_{i=0}^4 I_i}{\sum_{i=0}^4 ixI_i} \quad (11)$$

onde:

i é o número de átomos de Al na segunda esfera de coordenação do Si, o qual está representado no espectro pelo(s) pico(s) de intensidade I_i correspondente ao ambiente $\text{Si}(i\text{Al})$.

Os espectros de MAS-NMR ^{27}Al apresentam picos que correspondem as espécies de Al tetraédrico (60 ppm), pentacoordenado (30 ppm) e octaédrico (0 ppm). A partir das intensidades destes picos e, sabendo-se a relação Si/Al global é possível calcular a relação Si/Al da rede de acordo com a equação 12.

$$\frac{Si}{Al_{rede}} (RMN \ ^{27}\text{Al}) = \frac{Si}{Al_{global}} \frac{(I_{Al^{VI}} + I_{Al^{V+IV^*}} + I_{Al^{IV}})}{I_{Al^{IV}}} \quad (12)$$

onde:

$I_{Al^{VI}}$ = área (intensidade) do pico de Al octaédrico;

$I_{Al^{V+IV^*}}$ = área (intensidade) do pico do Al pentacoordenado / Al tetraédrico distorcido;

$I_{Al^{IV}}$ = área (intensidade) do pico do Al tetraédrico.

2.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A composição superficial das zeólitas foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), utilizando um espectrômetro com uma estação de análise de superfícies que opera em UHV (*ultra high vacuum*), equipado com analisador hemisférico PHOIBOS 150, canhão de raios X XR-50 de duplo anodo e radiação não-monocromática de Al K α (1486,6 eV). O anodo foi operado na voltagem de 10 kV e corrente de 10 mA. Foram registrados os espectros gerais com energia de passagem (*pass energy*) de 50 eV e os espectros em alta resolução com energia de passagem de 20 eV. A raia do C(1s) a 284,8 eV foi utilizada como referência interna para correção do deslocamento das energias de ligação que ocorre em função das cargas superficiais. Os espectros foram corrigidos por subtração do *background* usando-se o método *Shirley* e ajustados usando-se o software CasaXPS versão 2.3.14. As composições foram calculadas usando-se as bandas características de Si (2p) e Al (2p).

As amostras foram analisadas após tratamento térmico a 450 °C e colocadas em fita dupla face para fixação no porta-amostra. Para a execução da análise, a amostra passou sucessivamente por câmaras de vácuo crescente: pré-câmara (10^{-3} mbar), câmara intermediária ($10^{-6} - 10^{-9}$ mbar) e câmara UHV (*ultra high vacuum*, $< 3 \times 10^{-9}$ mbar). Durante a análise, a pressão na câmara UHV foi mantida entre $5 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-9}$ mbar.

2.2.6 Análise textural

As características texturais dos materiais foram determinadas através das análises de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C em um equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*), modelo 2020 da Micrometrics. Foram obtidas as informações referentes à área específica B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), a área e o volume de microporos pelo método t (equação de Harkins & Jura), além da área, volume e da distribuição de mesoporos pelo método B.J.H. (Barrett-Joyner-Hallender).

A amostra, previamente seca em estufa a 120 °C, foi submetida a um pré-tratamento no próprio equipamento, que consistiu de aquecimento sob vácuo a 300 °C por 12h.

2.2.7 Dessorção de NH₃ a temperatura programada (DTP NH₃)

A densidade e a força relativa dos sítios ácidos presentes nos materiais estudados foram determinadas através da técnica de dessorção de NH₃ a temperatura programada (DTP NH₃). As análises foram realizadas em uma unidade DTP/RTP dotada de detector de condutividade térmica.

Em um procedimento típico, cerca de 200 mg de amostra foram colocados em um reator tubular de vidro em forma de “U”. A seguir, a amostra foi submetida a um pré-tratamento *in situ*, sob fluxo de He (30 mL min⁻¹), realizado de acordo com os procedimentos específicos de cada material (itens 2.1.1 – USY, 2.1.2 – H-Beta e 2.1.3 – HZSM-5), para a retirada de substâncias adsorvidas.

Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada a 150 °C e iniciou-se a primeira etapa de adsorção com a passagem de uma mistura gasosa contendo 2,91 % v/v de NH₃ em He (30 mL min⁻¹). Após a adsorção, foi realizada a dessorção da NH₃ fisissorvida a 150 °C, sob corrente de He (30 mL min⁻¹). Com o objetivo de quantificar a NH₃ fisissorvida, foi feito um novo ciclo de adsorção da mistura NH₃/He seguida da dessorção, sob corrente de He. Só então, iniciou-se a dessorção de amônia a temperatura programada, sob fluxo de He (30 mL min⁻¹), utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500 °C, permanecendo nesta temperatura até que o sinal retornasse à linha de base.

A acidez total foi determinada pela quantidade de amônia adsorvida quimicamente a 150 °C. Estes valores foram obtidos através da diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente. Já a distribuição de força dos sítios ácidos das zeólitas estudadas foi determinada através da deconvolução dos perfis, em até quatro picos, em curvas com formato de gaussianas. A deconvolução dos perfis foi realizada através do *software* Microcal™ Origin® versão 8.0. As áreas dos picos de dessorção com temperaturas mais baixas foram associadas à acidez fraca, enquanto as de temperaturas mais elevadas à acidez forte.

2.2.8 Caracterização da hidrofiliidade/hidrofobicidade

2.2.8.1 Suspensão do catalisador em solventes de diferentes polaridades

No intuito de se obter uma medida relativa à cerca do caráter hidrofílico/hidrofóbico das zeólitas estudadas, foram selecionados alguns solventes, com base na escala empírica de polaridade estabelecida por Reichardt (1994).

Reichardt (1994) compilou uma série de compostos no intuito de estabelecer uma escala empírica de polaridade por meio de medições espectroscópicas nas faixas de UV/visível/IV próximo. Nesta escala, os parâmetros empíricos normalizados da polaridade dos solventes (E_T^N) variam entre 0,000 para o tetrametilsilano – TMS, solvente menos polar até 1,000, para a água, solvente mais polar. Foram selecionados como solventes: tolueno ($E_T^N = 0,099$), água ($E_T^N = 1,000$), etilenoglicol ($E_T^N = 0,790$), acetona ($E_T^N = 0,355$) e acetato de etila ($E_T^N = 0,228$).

Com os catalisadores estudados, foi feita uma suspensão, com cerca de 10 mg do sólido calcinado, em uma mistura de volumes iguais (2 mL) de dois desses solventes. Após a adição do sólido à mistura de solventes, observou-se a fase em que o material ficou disperso.

2.2.8.2 Adsorção não competitiva de água e tolueno

A adsorção não competitiva de água e tolueno foi realizada para determinar o caráter hidrofílico/hidrofóbico do material. As análises foram realizadas em uma unidade DTP/RTP dotada de detector de condutividade térmica.

Para a determinação do caráter hidrofílico do material, em um procedimento típico, cerca de 50 mg de amostra foram colocados em um reator tubular de vidro em forma de “U”. A seguir, a amostra foi submetida a um pré-tratamento *in situ*, sob fluxo de He (30 mL min⁻¹), realizado de acordo com os procedimentos específicos de cada material (itens 2.1.1 – USY, 2.1.2 – H-Beta e 2.1.3 – HZSM-5), para a retirada de substâncias adsorvidas.

Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada a 30 °C e iniciou-se a primeira etapa de adsorção, com a passagem de uma mistura gasosa de He saturado com vapor d’água

(0,92 % v/v H₂O/He), com uma vazão de 30 mL min⁻¹. Após a adsorção, foi realizada a dessorção da água fisissorvida a 30 °C, sob corrente de He (30 mL min⁻¹). Com o objetivo de quantificar a água fisissorvida, foi feito um novo ciclo de adsorção da mistura H₂O/He seguida da dessorção, sob corrente de He.

O caráter hidrofílico do material foi determinado pela quantidade de água adsorvida quimicamente a 30 °C. Estes valores foram obtidos pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente.

Já para a determinação do caráter hidrofóbico, procedimento idêntico foi realizado, empregando-se uma mistura gasosa de He saturado com vapor de tolueno (1,77 % v/v tolueno/He). As pressões parciais de água e tolueno foram 10 e 11 mmHg, respectivamente.

2.3 Avaliação Catalítica

A reação de eterificação dos glicóis com diferentes álcoois foi realizada em um reator Parr de 50 mL, dotado de controle de temperatura, pressão e agitação. Após a ativação *ex-situ*, realizada de acordo com os procedimentos específicos de cada material (itens 2.1.1 – USY, 2.1.2 – H-Beta e 2.1.3 – HZSM-5), o catalisador foi rapidamente transferido para o reator já contendo a mistura glicol / álcool. O sistema foi então aquecido até a temperatura da reação. Os testes catalíticos foram realizados em fase líquida, sob pressão autógena e velocidade de agitação de 600 rpm. As condições experimentais foram selecionadas de acordo com a literatura e estão apresentadas nas Tabelas 6 a 8 (PARIENTE, *et al.*, 2008; VISWANADHAM, *et al.*, 2013).

Exceto para os experimentos realizados com o álcool *tert*-butílico, as condições experimentais empregadas foram selecionadas a partir do trabalho reportado por Pariente *et al.* (2008), que até o início da parte experimental deste trabalho, haviam alcançado os melhores resultados de conversão de glicerol.

Tabela 6 – Eterificação dos glicóis (glicerol, etilenoglicol ou propilenoglicol) com álcool etílico.

Temperatura (°C)	200
Relação molar álcool etílico / glicol	9
Tempo de reação (h)	6
Concentração de catalisador (% m/m)*	3,5

Legenda: * em função da massa de glicol empregada
 Fonte: O autor, 2016.

Tabela 7 – Eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico.

Temperatura (°C)	90
Relação molar álcool <i>tert</i> -butílico / glicerol	4
Tempo de reação (h)	4
Concentração de catalisador (% m/m)*	7,6

Legenda: * em função da massa de glicerol empregada
 Fonte: O autor, 2016.

Tabela 8 – Eterificação dos glicóis (glicerol ou etilenoglicol) com álcoois de cadeia longa (C₈, C₁₀ ou C₁₂).

Temperatura (°C)	200
Relação molar álcool cadeia longa / glicol	9
Tempo de reação (h)	6
Concentração de catalisador (% m/m)*	3,5

Legenda: * em função da massa de glicol empregada
 Fonte: O autor, 2016.

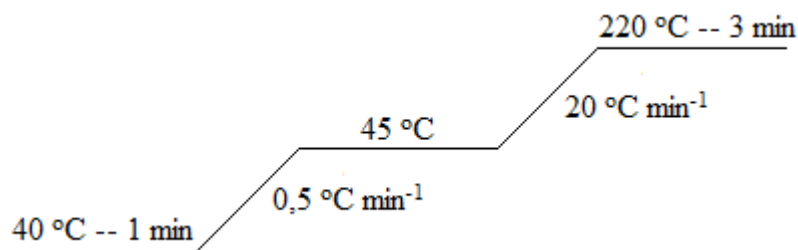
Após o término da reação, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e o catalisador separado por decantação. Os produtos obtidos foram analisados em um cromatógrafo Varian CP 3800 equipado com uma coluna capilar CP Wax 52 CB de 30 m x 0,32 mm x 0,25µm (Varian) e detetor de ionização por chama. As condições cromatográficas utilizadas foram: gás de arraste H₂ (2 mL min⁻¹), T_{injetor} = 270 °C, T_{detector} = 270 °C e razão de split = 1/90.

Já a identificação dos produtos foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) em um equipamento Agilent 7890–5975C, dotado de injetor automático e detectores de ionização por chama e seletivo de massas. Para a análise das amostras líquidas foi empregada uma coluna VF-WAXms com 30 m x 0,32 mm x 0,25µm (Agilent). A interface do cromatógrafo com o espectrômetro de massas foi mantida a 250 °C.

A programação de aquecimento da coluna cromatográfica nas análises dos produtos de reação do glicerol e do etilenoglicol iniciou-se em 40 °C (1 min) e foi até 220 °C (3 min),

numa taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Já os experimentos com o propilenoglicol seguiram a programação da Figura 26.

Figura 26 – Programação do método de análise por CG-EM dos experimentos com propilenoglicol.



Fonte: O autor, 2016.

As conversões foram calculadas com base no consumo dos glicóis do meio reacional para a formação dos éteres desejados e em base isenta dos produtos de autoeterificação dos reagentes, conforme indicado na equação 13. E a seletividade aos produtos de interesse foi determinada conforme a equação 14.

$$C_{glicol}(\%) = 100 - \left[\left(\frac{A_{glicol\ não\ reagido}}{A_{produtos\ desejados} + A_{glicol\ não\ reagido}} \right) \times 100 \right] \quad (13)$$

$$S(\%) = \left(\frac{\% \text{ molar do produto desejado}}{\% \text{ molar do total de produtos formados}} \right) \times 100 \quad (14)$$

Particularmente, para as reações empregando o propilenoglicol, a conversão observada para outras reações foi calculada de acordo com a equação 15.

$$C_{outros}(\%) = 100 - C_{propilenoglicol} \quad (15)$$

No intuito de se avaliar a reprodutibilidade dos testes catalíticos, foram realizados quatro experimentos, nos quais foi obtido um desvio padrão de 1,95 %. Os resultados estão no Apêndice A.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização físico-química

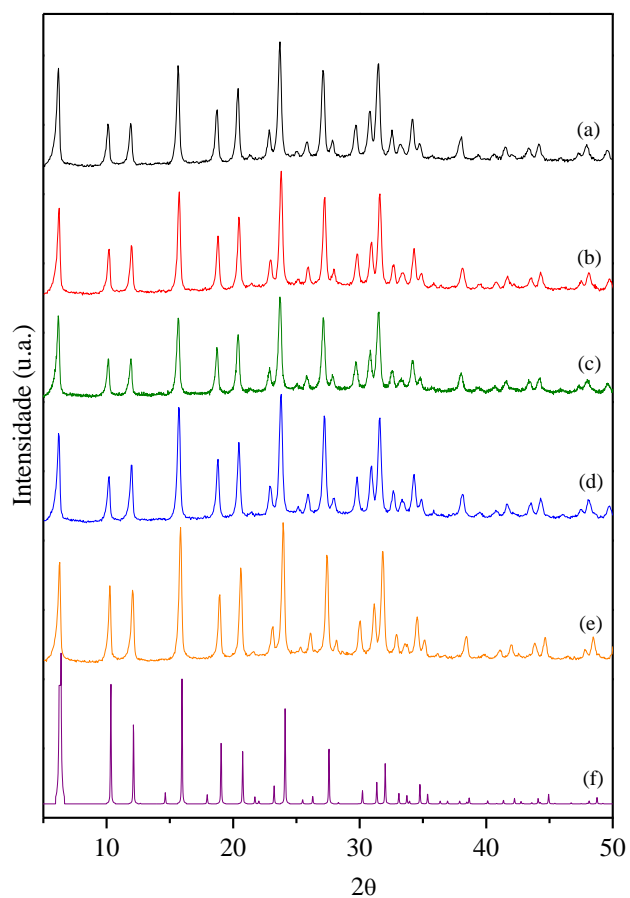
3.1.1 Caracterização estrutural

As zeólitas estudadas foram caracterizadas através da técnica de difratometria de raios X. A identificação das fases presentes foi realizada com base na comparação entre os difratogramas obtidos e o banco de dados disponível na *International Zeolite Association* (IZA, 2014).

Na Figura 27 estão ilustrados os difratogramas para a série de zeólitas USY preparadas. Para todas as amostras, observam-se apenas os picos característicos da estrutura FAU, indicando ser esta a única fase cristalina presente. Além disso, nota-se que os tratamentos não afetaram significativamente a estrutura cristalina das zeólitas USY. Os padrões de difração obtidos concordam com os encontrados na literatura para zeólitas USY submetidas a tratamentos similares (GOMES, 1992; YAN *et al.*, 2003; AGUDELO *et al.*, 2015).

Já os difratogramas de raios X para as zeólitas comerciais H-Beta e HZSM-5 encontram-se na Figura 28. Verifica-se que as amostras apresentaram picos característicos dos materiais (BEA e MFI), concordantes com a literatura (HIGGINGS *et al.*, 1988; STELZER *et al.*, 1998; MIGNONI *et al.*, 2007; BURTON, 2009). A zeólita H-Beta possui um padrão de difração caracterizado por uma combinação de reflexões estreitas e largas, sugerindo um grau de desordem da estrutura (STELZER *et al.*, 1998), enquanto que, a HZSM-5 caracteriza-se por sua elevada pureza e cristalinidade. As diferenças observadas na região cujos valores de 2θ são baixos ($0 < 2\theta < 10$) estão relacionadas ao grau de hidratação dos materiais estudados. Como pode ser visto, nos difratogramas obtidos para todas as zeólitas estudadas, não foi identificada a presença de outra fase cristalina, além da esperada, mas, foi observada a presença de material amorfo na zeólita H-Beta.

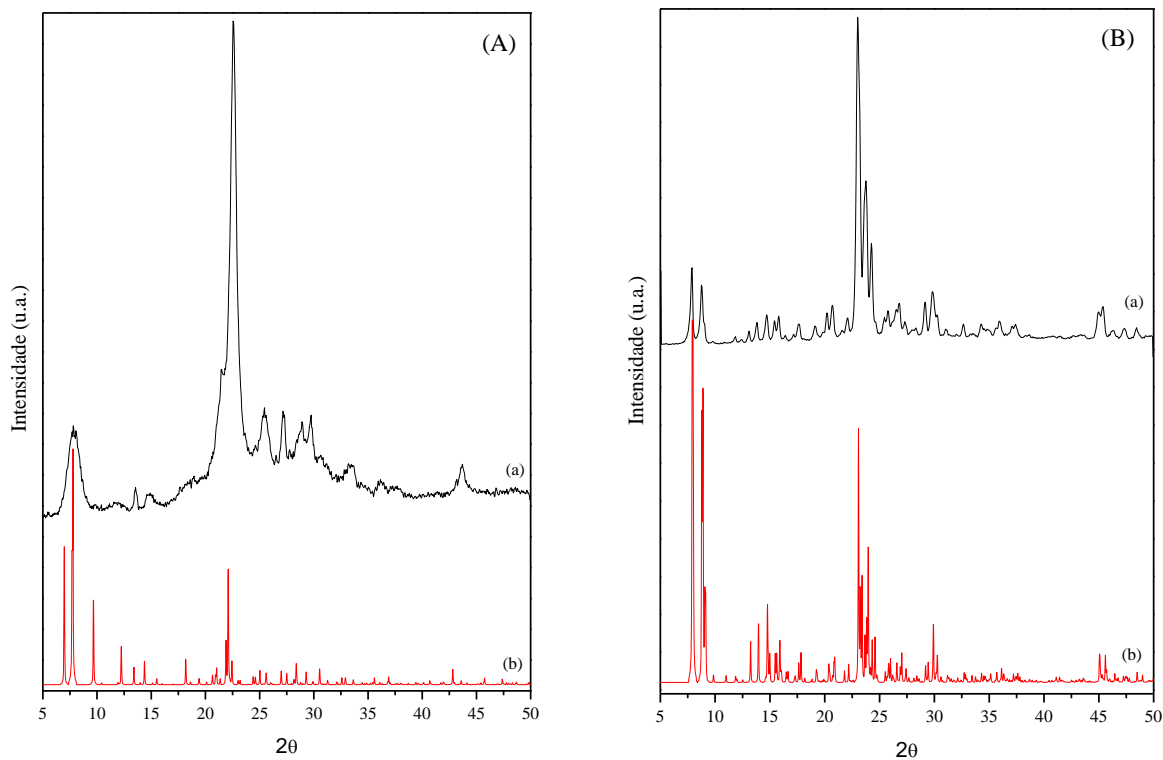
Figura 27 – Difratoformas de raios X para as zeólitas da série USY.



Legenda: (a) USY-550, (b) USY-550-L, (c) USY-650, (d) USY-650-L, (e) USY-650-L-2, (f) Padrão de difração IZA da FAU.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 28 – Difratomogramas de raios X das zeólitas H-Beta (A) e HZSM-5 (B).



Legenda: (A) – (a) H-Beta; (b) Padrão de difração IZA da BEA; (B) – (a) HZSM-5; (b) Padrão de difração IZA da MFI.

Fonte: O autor, 2016.

3.1.2 Composição química

A relação Si/Al influencia fortemente as propriedades das zeólitas, afetando a acidez, como a densidade e a força dos sítios ácidos de Brønsted, a capacidade de troca iônica, a estabilidade térmica e hidrotérmica, a hidrofilicidade/hidrofobicidade, a atividade catalítica e a seletividade aos produtos (KARGE e WEITKAMP, 2002).

3.1.2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X foi utilizada para a determinação da composição química global das amostras estudadas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9. A partir dos valores dos percentuais em massa de SiO_2 e Al_2O_3 , foi calculada a razão molar Si/Al global das amostras.

Tabela 9 – Composição química global das zeólitas estudadas.

Catalisador	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Na₂O (%)	(Si/Al)_{global}
USY-550	73,5	22,3	3,9	2,8
USY-550-L	77,8	19,3	1,6	3,4
USY-650	73,5	22,5	3,6	2,8
USY-650-L	81,2	17,8	1,0	3,9
USY-650-L-2	92,8	7,2	0,0	11,2
H-Beta	93,5	6,5	0,0	12,3
HZSM-5	93,5	6,5	0,0	12,3

Legenda: (%) – percentagem em massa

Fonte: O autor, 2016.

Analisando os resultados, é possível observar que, independentemente da temperatura do tratamento (550 °C ou 650 °C), as amostras desaluminizadas hidrotêrmicamente apresentam composição global similar à do precursor. Este fato reflete as características deste tipo de tratamento, no qual ocorre a remoção de alumínio da rede cristalina, mas as espécies de ALER geradas permanecem no interior da estrutura porosa da zeólita, de modo que a composição global não é alterada. No caso das amostras submetidas à lixiviação ácida, observa-se um aumento da razão Si/Al global, refletindo a remoção total ou parcial das espécies de ALER geradas no tratamento hidrotêrmico, embora uma possível desaluminização da rede não possa ser descartada. Observa-se ainda que a lixiviação ácida promoveu a remoção de parte dos íons sódio ainda presentes, como destacado por Gomes (1992).

Tanto a zeólita H-Beta, cuja forma original (TEA-Beta) havia fornecido uma razão Si/Al global = 11,5, quanto a HZSM-5 (razão Si/Al nominal = 15) apresentaram razão molar Si/Al global = 12,3. Além disso, para as zeólitas USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 não foi observada a presença de sódio, indicando que todos os sítios apresentavam-se em suas formas protônicas.

3.1.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada (ATR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada (ATR) foi empregada visando à determinação da razão molar Si/Al de rede da série de zeólitas USY. A metodologia para esta determinação baseia-se no fato de que os números de onda associados às vibrações das ligações O–T–O (T = Si, Al) da rede das zeólitas aumentam com a diminuição do teor de alumínio na estrutura. Especificamente no caso das zeólitas Y, existem correlações entre o número de átomos de alumínio presentes na cela unitária das zeólitas e o número de onda da banda correspondente aos estiramentos simétrico e assimétrico (SOHN *et al.*, 1986), o que permite acompanhar os efeitos de diferentes tratamentos de desaluminização sobre a composição da rede. No presente trabalho, foi utilizada a correlação referente ao deslocamento da banda de estiramento simétrico (observada entre 800 e 830 cm⁻¹) para o cálculo da composição da rede das zeólitas USY estudadas (equação 5, item 1.2.1.1.5), sendo os resultados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Razões Si/Al global (FRX) e de rede (ATR) e teor de alumina fora da rede (ALER).

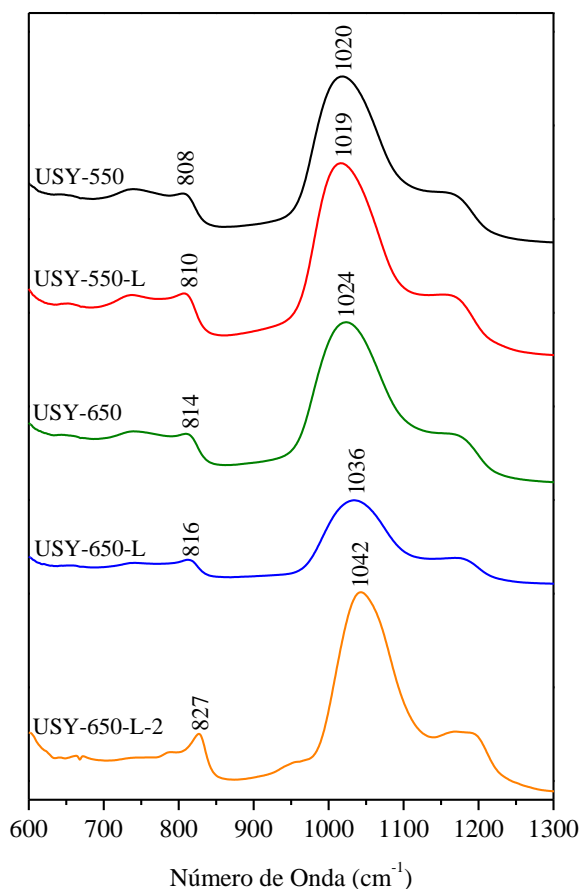
Catalisador	(Si/Al)global (a)	(Si/Al)rede (b)	ALER (%) (b)
USY-550	2,8	4,9	43
USY-550-L	3,4	5,3	36
USY-650	2,8	5,7	52
USY-650-L	3,9	6,3	38
USY-650-L-2	11,2	13,3	17
H-Beta	12,3	n.d.	n.d.
HZSM-5	12,3	n.d.	n.d.

Legenda: (a) FRX; (b) ATR; n.d. – não determinado.

Fonte: O autor, 2016.

A Figura 29 mostra os espectros de infravermelho da série de zeólitas USY obtidos na região das vibrações estruturais. Observa-se o deslocamento das bandas relativas à vibração estrutural das zeólitas para números de onda maiores com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico e com a lixiviação ácida, sugerindo uma desaluminização mais significativa da rede.

Figura 29 – Espectros de infravermelho para as zeólitas USY estudadas.



Legenda: (a) USY-550, (b) USY-550-L, (c) USY-650, (d) USY-650-L, (e) USY-650-L-2.
 Fonte: O autor, 2016.

Ao analisar os resultados, observa-se que o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico aumentou a desaluminização da rede levando a uma maior formação de espécies de ALER. Já a etapa de lixiviação ácida, além de remover parcialmente a ALER gerada promoveu uma desaluminização adicional da estrutura. A realização do segundo ciclo de tratamento hidrotérmico, seguido da lixiviação ácida, aumentou de modo significativo a desaluminização da rede. Além disso, as espécies de ALER geradas neste segundo ciclo mostraram-se mais facilmente removíveis pela lixiviação ácida, sugerindo que estas apresentavam um menor grau de polimerização quando comparadas àquelas geradas no primeiro ciclo. Agudelo *et al.* (2015), ao prepararem uma série de zeólitas USY por desaluminização hidrotérmica a diferentes temperaturas (500, 600 e 700 °C), seguida ou não por lixiviação ácida (HCl 0,25 mol L⁻¹, 60 °C), também observaram que a desaluminização da rede era tanto mais significativa quanto maior a temperatura do tratamento hidrotérmico e que a lixiviação ácida não apenas removia parcialmente as espécies de ALER mas desaluminizava a rede cristalina. Por outro lado, o efeito importante do segundo ciclo de tratamento

(tratamento hidrotérmico + lixiviação ácida) sobre a remoção de alumínio da rede, observado no presente trabalho, concorda com os resultados relatados por Sobrinho *et al.* (1995) ao estudarem a desaluminização cíclica da zeólita Y, embora estes autores não tenham observado efeitos de desaluminização da rede pelo tratamento ácido.

3.1.2.3 Espectrometria de ressonância magnética nuclear

Os resultados das análises por MAS-NMR do ^{29}Si e do ^{27}Al permitiram avaliar os efeitos dos tratamentos realizados sobre a composição da rede cristalina ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{rede}}$), sobre a presença ou o aparecimento de defeitos estruturais (grupos silanóis) e sobre a formação de espécies de alumínio fora da rede (ALER). Particularmente no que concerne ao cálculo da razão molar Si/Al da rede cristalina, a técnica pode ser utilizada para qualquer estrutura zeolítica, ao contrário das medidas dos deslocamentos das bandas de vibração estrutural no infravermelho que são específicas para estruturas do tipo faujasita.

Na Tabela 11, além das razões Si/Al global, obtidas por FRX, e Si/Al de rede, determinadas pelo ATR, também estão apresentadas as razões Si/Al de rede determinadas através da técnica de MAS-NMR do ^{29}Si e do ^{27}Al . Considerando-se as diferenças inerentes às duas técnicas analíticas e às metodologias de cálculo dos valores da razão Si/Al de rede aplicadas em cada caso, pode-se considerar que os valores da razão Si/Al obtidos apresentam razoável concordância.

Com exceção da amostra HZSM-5, para a qual as razões Si/Al global e de rede são idênticas, para as demais amostras os valores de Si/Al de rede são superiores ao valor global correspondente indicando a presença de espécies de alumina fora da rede (ALER). Por outro lado, os valores da razão Si/Al de rede calculados por MAS-NMR de ^{29}Si são inferiores aos obtidos por MAS-NMR de ^{27}Al , sugerindo a presença de grupos silanol associados a defeitos estruturais. Quando comparadas as amostras USY-550 e USY-650, observa-se que a diferença entre os valores da razão Si/Al de rede obtidos por MAS-NMR de ^{29}Si e de ^{27}Al é menor para a amostra tratada a 650 °C, permitindo inferir que a reinserção de Si seja facilitada nas temperaturas maiores.

Tabela 11 – Razões Si/Al global (FRX) e de rede, determinadas por ATR, MAS-NMR ^{29}Si e MAS-NMR ^{27}Al .

Catalisador	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{global}}$		$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{reticular}}$	
	(a)	(b)	(c)	(d)
USY-550	2,8	4,9	4,5	5,6
USY-550-L	3,4	5,3	5,0	6,0
USY-650	2,8	5,7	4,9	5,3
USY-650-L	3,9	6,3	6,6	8,0
USY-650-L-2	11,2	13,3	12,5	15,5
H-Beta	12,3	n.d.	13,4	16,4
HZSM-5	12,3	n.d.	12,5	12,5

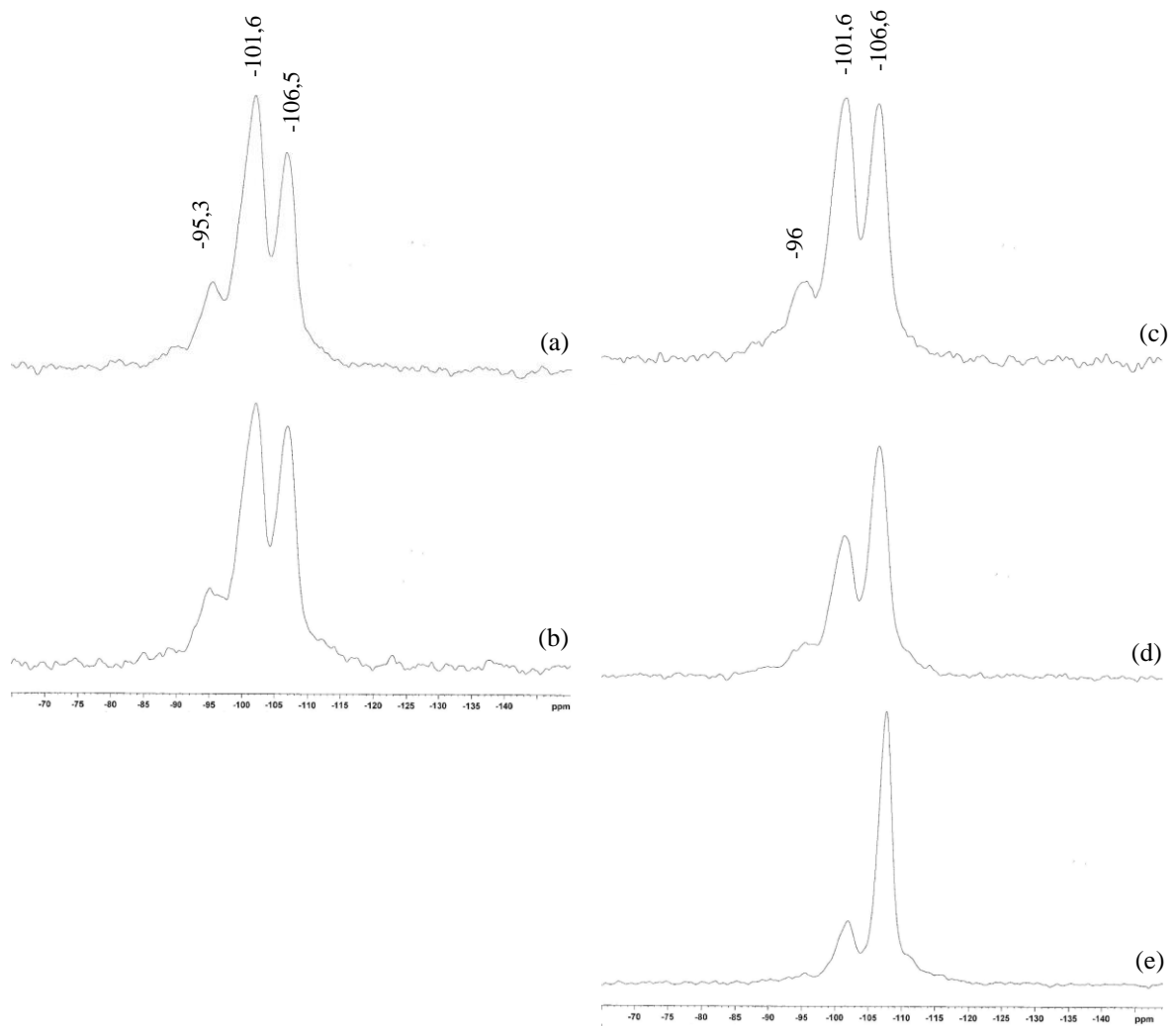
Legenda: (a) FRX; (b) ATR; (c) MAS-NMR ^{29}Si ; (d) MAS-NMR ^{27}Al ; n.d. – não determinado.
Fonte: O autor, 2016.

Outro aspecto importante é que, independentemente da técnica utilizada para a determinação da razão Si/Al de rede, observa-se que a desaluminização da rede foi favorecida pelo aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico e, principalmente, pela realização de um ciclo adicional de tratamento (tratamento hidrotérmico + lixiviação ácida), como relatado por Agudelo *et al.* (2015) e por Sobrinho *et al.* (1995).

Além disso, os resultados de MAS-NMR confirmam também que a lixiviação ácida removeu apenas parcialmente as espécies de ALER presentes e que promoveu uma desaluminização adicional da rede das USY. Estes resultados diferem dos relatados por Sobrinho *et al.* (1995) e por Menezes *et al.* (2001), os quais submetendo zeólitas USY a tratamentos similares não observaram ataque importante à rede na etapa de lixiviação ácida.

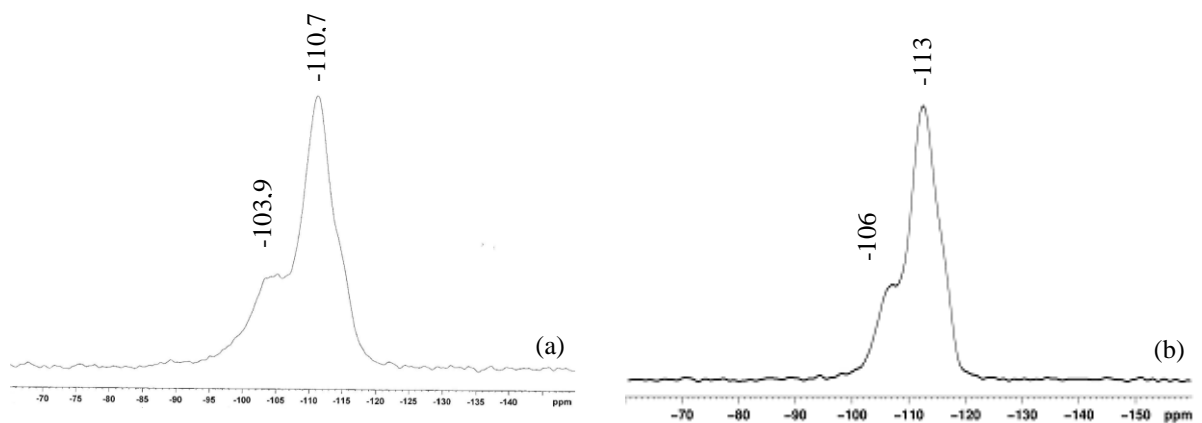
Na Figura 30 estão ilustrados os espectros de MAS-NMR ^{29}Si para a série de zeólitas USY estudadas e na Figura 31 os espectros relativos às zeólitas H-Beta e HZSM-5, cujas áreas dos picos referentes aos diferentes ambientes químicos do silício ($\text{Si}(n\text{Al})$) estão indicadas na Tabela 12.

Figura 30 – Espectros de MAS-NMR ^{29}Si para a série de zeólitas USY.



Legenda: (a) USY-550; (b) USY-550-L; (c) USY-650; (d) USY-650-L; (e) USY-650-L-2.
 Fonte: O autor, 2016.

Figura 31 – Espectros de MAS-NMR ^{29}Si para as zeólitas H-Beta e HZSM-5.



Legenda: (a) H-Beta; (b) HZSM-5.
 Fonte: O autor, 2016.

Tabela 12 – Áreas (%) das diferentes espécies de Si(*n*Al) observadas nos espectros de MAS-NMR ²⁹Si.

Catalisador	Áreas (%)				
	Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
USY-550	0,64	3,6	13,5	48,5	33,8
USY-550-L	0,25	3,2	12,7	43,9	40,0
USY-650	0,45	4,2	12,1	43,6	39,6
USY-650-L	0,04	2,8	8,2	35,5	53,5
USY-650-L-2	0,1	1,2	3,3	21,4	74,1
H-Beta	—	—	3,3	23,5	73,3
HZSM-5	—	—	—	32,0	68,0

Fonte: O autor, 2016.

Observa-se que todas as amostras apresentaram sinais de Si resolvidos, que foram comparáveis aos indicados na literatura para os diferentes ambientes químicos deste elemento nas zeólitas Y, Beta e ZSM-5 (GOMES, 1992; SOBRINHO *et al.*, 1995; GONZALES *et al.*, 2001; YAN *et al.*, 2003; BLASCO *et al.*, 2006; KUWAHARA *et al.*, 2012).

Em todas as zeólitas da série USY foram observados nitidamente três picos, com deslocamentos próximos a -95, -101 e -106 ppm, relativos aos ambientes químicos Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al), respectivamente. Embora os picos referentes aos ambientes Si(4Al) e Si(3Al), observados em torno de - 83 e - 89 ppm, não sejam percebidos com nitidez nos espectros da Figura 30, suas áreas aparecem na Tabela 12, uma vez que, foram estabelecidas a partir do programa de deconvolução de picos utilizado no tratamento dos dados dos espectros. A avaliação conjunta dos espectros e dos dados da Tabela 12 mostra que tanto a desaluminização quanto a lixiviação ácida levaram a um aumento na proporção relativa das áreas dos picos referentes aos ambientes mais pobres em alumínio, refletindo a desaluminização da rede promovida por estes tratamentos. Observa-se, ainda, que a desaluminização foi favorecida pelo aumento da temperatura e pelo número de ciclos de tratamento (tratamento hidrotérmico + lixiviação ácida). No espectro de MAS-NMR de ²⁹Si referente à zeólita H-Beta foram observados picos em -93, -103,8 e -110,7 ppm relativos às espécies Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al), respectivamente. Esses resultados foram similares aos reportados por Gonzales *et al.* (2001). No espectro da amostra HZSM-5 foram observados picos a -113 ppm, referentes ao Si coordenado a 4 outros átomos de Si (Si(0Al)) e a -106 ppm referente aos sítios (Si(1Al)) (BLASCO *et al.*, 2006).

Ao comparar as áreas relativas dos picos observados a - 95, - 101 e - 106 ppm, nos espectros obtidos por MAS-NMR de ²⁹Si e CP/MAS-NMR de ²⁹Si (Apêndice B), verificou-se um aumento da proporção relativa dos dois primeiros picos, normalmente atribuídos aos

ambientes Si(1Al) e Si(2Al), em relação ao pico relativo ao Si(0Al) nos espectros de CP/MAS para todas as amostras⁽¹⁾. Considerando-se que os ambientes químicos Si-OH e Si(OH)₂ apresentam deslocamentos químicos idênticos aos ambientes Si(1Al) e Si(2Al), respectivamente, e têm seus sinais amplificados seletivamente pela técnica da polarização cruzada, as alterações observadas nos espectros de CP/MAS indicam a presença de grupamentos silanóis (SiOH, Si(OH)₂), provenientes de defeitos na rede cristalina das amostras. Sendo assim, os valores da razão Si/Al reticular calculados a partir dos resultados do MAS-NMR de ²⁹Si devem ser considerados com cuidado, tendo em vista que a razão calculada deve ser um pouco menor que o valor real, em função da contribuição da presença dos grupos Si-OH e Si(OH)₂ nas áreas dos picos referentes aos deslocamentos químicos dos sítios Si(1Al) e Si(2Al) utilizadas nos cálculos da razão Si/Al da rede. A presença desses grupos silanóis sugere que, durante o tratamento hidrotérmico, a reinserção de silício nos ninhos de hidroxila formados pela saída do alumínio tenha sido apenas parcial.

As Figuras 32 e 33 mostram os espectros de MAS-NMR de ²⁷Al correspondentes às zeólitas estudadas, enquanto as áreas dos picos (% molar) referentes às diferentes espécies de Al presentes estão indicadas na Tabela 13.

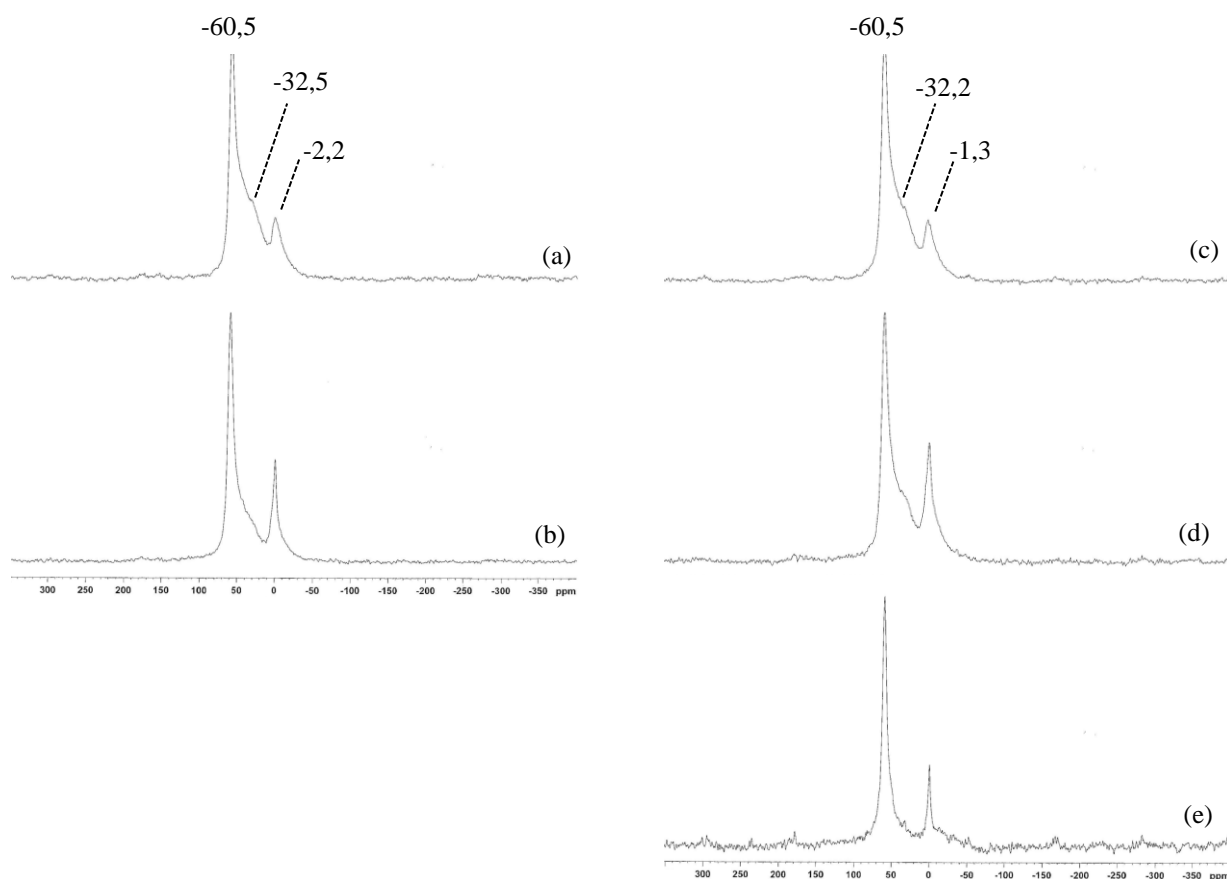
Tabela 13 – Áreas (% molar) das diferentes espécies de Al observadas nos espectros de MAS-NMR ²⁷Al.

Catalisador	Área (% molar)		
	Al ^{IV}	Al ^{IV*}	Al ^{VI}
USY-550	50,4	32,5	17,1
USY-550-L	57,0	22,3	20,7
USY-650	52,8	30,1	17,1
USY-650-L	48,5	25,9	25,6
USY-650-L-2	72,2	10,9	16,9
H-Beta	75,1	7,9	17,0
HZSM-5	100	---	---

Fonte: O autor, 2016.

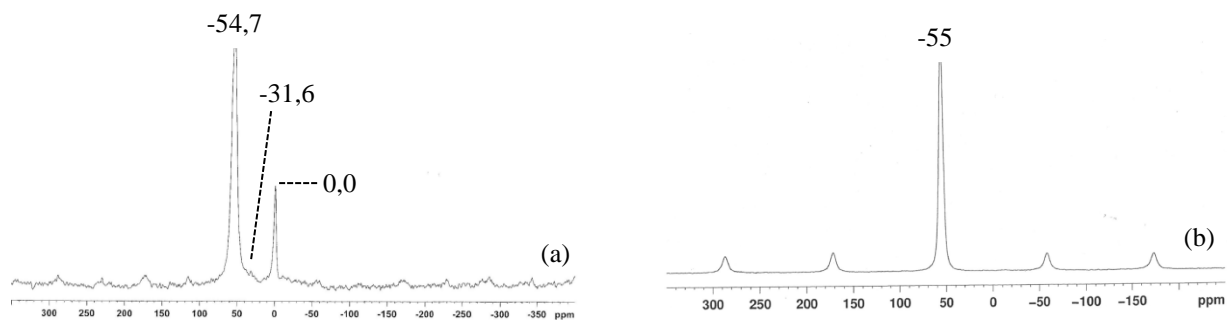
Nota: (1) No caso da amostra HZSM-5, como a composição Si/Al de rede e global foram idênticas, não foi feita a análise por CP/MAS-NMR ²⁹Si.

Figura 32 – Espectros de MAS-NMR ^{27}Al das zeólitas Y.



Legenda: (a) USY-550; (b) USY-550-L; (c) USY-650; (d) USY-650-L; (e) USY-650-L-2.
 Fonte: O autor, 2016.

Figura 33 – Espectros de MAS-NMR ^{27}Al das zeólitas H-Beta e HZSM-5.



Legenda: (a) H-Beta; (b) HZSM-5.
 Fonte: O autor, 2016.

Os espectros de MAS-NMR de ^{27}Al evidenciam que as amostras da série USY apresentaram picos referentes ao Al com três diferentes tipos de coordenação. O pico com sinal em torno de 55 – 60 ppm corresponde aos átomos de alumínio presentes na rede da zeólita e que possuem coordenação tetraédrica (Al^{IV}). Aquele com sinal próximo a 0 ppm, relaciona-se às espécies de Al fora da rede, nas quais o elemento apresenta coordenação octaédrica (Al^{VI}). Finalmente, o terceiro pico, que aparece como um ombro largo com máximo na região em torno de 30 ppm, é atribuído às espécies de alumínio pentacoordenado (Al^{V}) ou a espécies de ALER nas quais o Al apresenta coordenação tetraédrica distorcida (Al^{IV^*}). Estas espécies podem ser associadas à presença de sílica-alumina amorfa extrarreticular, onde o alumínio tem coordenação tetraédrica (MENEZES *et al.*, 2001). Esses resultados são concordantes com os reportados na literatura para zeólitas USY submetidas a tratamento hidrotérmico acompanhado ou não por lixiviação ácida (YAN *et al.*, 2003; AGUDELO *et al.*, 2015).

No caso da zeólita H-Beta, foram observados picos em 54,7, 31,6 e 0,0 ppm, relativos às espécies Al^{IV} , (Al^{V} + Al^{IV^*}) e Al^{VI} , respectivamente. Gonzalez e Arroyo (2001), trabalhando com uma amostra similar, observaram apenas bandas em 56 ppm, atribuída ao alumínio tetraédrico da rede, e um sinal intenso em aproximadamente 1,4 ppm referente ao alumínio extrarreticular, presente na forma octaédrica. O fato destes autores não terem observado a presença de espécies de Al^{V} ou Al^{IV^*} pode ser atribuído à diferença na resolução dos espectros de MAS-NMR de ^{27}Al dos dois trabalhos.

Já no espectro de MAS-NMR do ^{27}Al da HZSM-5, verificou-se que esta apresentou apenas espécies de alumínio em coordenação tetraédrica (55 ppm), ou seja, essa amostra não possui espécies de ALER.

A análise dos espectros (Figuras 32 e 33) e dos dados da Tabela 13 mostra que no caso das amostras USY-550-L e USY-650-L houve um aumento na área do pico a 30 ppm e na área referente aos átomos de alumínio em coordenação octaédrica, como também observado por Yan *et al.* (2003) e por Agudelo *et al.* (2015). Estes resultados sugerem que a lixiviação com ácido sulfúrico das amostras tratadas hidrotérmicamente leva a uma remoção preferencial das espécies extrarrede com coordenação V ou IV^* , mas promove concomitantemente um ataque à rede da zeólita, removendo alumínio da rede sem eliminar completamente as espécies de ALER geradas ou pré-existentes.

Para a amostra USY-650-L-2, a realização do segundo ciclo de tratamento hidrotérmico seguido de lixiviação ácida praticamente eliminou as espécies de alumínio

pentacoordenadas e tetraédricas distorcidas, além de ter eliminado de modo mais eficiente as espécies em coordenação octaédrica.

3.1.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A razão Si/Al da superfície foi estabelecida através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Razões Si/Al global (FRX), de rede (ATR, MAS-NMR ^{29}Si e ^{27}Al) e de superfície (XPS).

Catalisador	(Si/Al) _{global}	(Si/Al) _{reticular}		(Si/Al) _{superficial}	
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
USY-550	2,8	4,9	4,5	5,6	3,4
USY-550-L	3,4	5,3	5,0	6,0	5,8
USY-650	2,8	5,7	4,9	5,3	3,4
USY-650-L	3,9	6,3	6,6	8,0	6,2
USY-650-L-2	11,2	13,3	12,5	15,5	18,3
H-Beta	12,3	n.d.	13,4	16,4	19,2
HZSM-5	12,3	n.d.	12,5	12,5	18,2

Legenda: (a) FRX; (b) ATR; (c) MAS-NMR ^{29}Si ; (d) MAS-NMR ^{27}Al ; (e) XPS; nd. – não determinado.
Fonte: O autor, 2016.

Para as zeólitas da série USY geradas apenas pelo tratamento hidrotérmico (USY-550 e USY-650), a relação Si/Al superficial foi um pouco maior do que a global. Este resultado difere dos apresentados por Sobrinho *et al.* (1995) e por Agudelo *et al.* (2015), que observaram que o tratamento hidrotérmico não apenas removeu o alumínio da rede como promoveu a migração das espécies de ALER geradas para a superfície dos cristais, sendo este efeito tanto mais importante quanto maior a temperatura.

No caso das amostras lixiviadas (USY-550-L, USY-650-L, USY-650-L-2) os valores da razão Si/Al de superfície são nitidamente superiores aos das amostras não lixiviadas, indicando que esta ocorreu, preferencialmente, na superfície das amostras. Neste caso, o efeito foi mais importante para a amostra submetida a dois ciclos de tratamento hidrotérmico seguido de lixiviação ácida (USY-650-L-2).

Já para a zeólita H-Beta, a razão Si/Al superficial, determinada por XPS, é mais alta que as razões Si/Al global e de rede, indicando uma distribuição preferencial da ALER no interior das partículas da zeólita (ARROYO, 1996; GONZALEZ e ARROYO, 2001). A

HZSM-5 também apresentou uma razão Si/Al de superfície maior que as de rede e global (que são idênticas). Neste caso, o fato da superfície ser mais rica em silício deve estar ligado ao procedimento de síntese do precursor, uma vez que, ele não foi submetido a tratamentos pós-síntese que levassem à desaluminização.

Os espectros de XPS correspondentes às espécies Si (2p) e Al (2p) para todas as zeólitas estudadas encontram-se no Apêndice C. Todas as espécies apresentaram um pico único e simétrico indicando a presença de apenas um ambiente químico para estes elementos. As energias de ligação encontradas são similares às reportadas na literatura para os óxidos correspondentes e estão apresentadas na Tabela 15 (*NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database; Thermo Scientific Advantage Data System for XPS*).

No caso de zeólitas Y desaluminizadas, as energias de ligação características do Si (2p) variam normalmente entre 102,0 – 103,5 eV e do Al (2p) entre 74,4 – 75,6 eV. Valores de energias de ligação excedendo essa faixa podem indicar defeitos estruturais na superfície (GRÜNERT *et al.*, 2004; *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database; Thermo Scientific Advantage Data System for XPS*).

Tabela 15 – Energia de ligação (eV) para os elementos Si (2p) e Al (2p) das zeólitas estudadas.

Catalisador	Energia de ligação (eV)	
	Si (2p)	Al (2p)
USY-550	103,6	75,6
USY-550-L	102,2	74,2
USY-650	102,6	74,6
USY-650-L	103,6	74,6
USY-650-L-2	102,6	74,7
H-Beta	103,4	74,0
HZSM-5	103,0	74,0

Fonte: O autor, 2016.

3.1.3 Caracterização textural

A Tabela 16 apresenta os resultados da análise textural por fisissorção de N₂ a -196 °C para as zeólitas estudadas. A técnica foi empregada visando à determinação da área específica, da área externa e dos volumes de micro e mesoporos.

Tabela 16 – Caracterização textural das zeólitas estudadas.

Catalisador	S_{BET} (m² g⁻¹)	V_{meso}^(a) (cm³ g⁻¹)	S_{externa}^(b) (m² g⁻¹)	V_{micro}^(b) (cm³ g⁻¹)
USY-550	649	0,189	25	0,293
USY-550-L	628	0,245	66	0,263
USY-650	641	0,173	18	0,292
USY-650-L	614	0,230	57	0,260
USY-650-L-2	741	0,247	64	0,321
H-Beta	623	0,900	169	0,210
HZSM-5	337	0,038	4	0,156

Legenda: (a) Método BJH (b) t-plot.

Fonte: O autor, 2016.

Os resultados mostram que o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico não afetou significativamente as propriedades texturais, tendo sido observada apenas uma leve redução na área externa e no volume de mesoporos. Aparentemente, este resultado estaria refletindo a maior quantidade de ALER na amostra USY-650, o que provocaria um maior bloqueio dos mesoporos formados.

Com relação à etapa de lixiviação ácida, realizada visando à remoção das espécies de ALER, percebeu-se um aumento do volume de mesoporos e da área externa, indicando que apenas parte das espécies de ALER foi removida. Este fato poderia estar associado à ocorrência de limitações difusionais que dificultariam a remoção dessas espécies. Paralelamente observou-se uma diminuição do volume de microporos e da área superficial, associados à desaluminização da rede cristalina promovida pelo tratamento ácido levando a um colapso parcial dos microporos. No entanto, não se pode descartar a hipótese de que os menores volumes de microporos observados sejam devidos às espécies de ALER ainda presentes, uma vez que, estas poderiam estar bloqueando-os parcialmente.

No caso da amostra USY-650-L-2, notou-se um aumento tanto das áreas (específica e externa) quanto do volume de poros (micro e mesoporos), o que poderia estar associado à menor quantidade de ALER presente nessa amostra, com a consequente liberação da estrutura

porosa. O aumento do volume de microporos poderia indicar que, além dos microporos característicos da zeólita precursora, esta amostra apresentaria microporos secundários. Esta tendência é similar à reportada por Sobrinho *et al.* (1995) ao estudarem amostras geradas por tratamentos similares. Segundo estes autores, os microporos secundários corresponderiam a poros com diâmetro entre 10 – 20 Å.

As zeólitas H-Beta e HZSM-5 apresentaram características texturais consistentes com as de materiais cristalinos e perfeitamente sintetizados. O volume de microporos encontrado para a H-Beta concordou com o valor teórico esperado de $0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o mesmo tendo sido observado para a HZSM-5 (volume de microporos teórico = $0,16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (ARROYO, 1996; BLASCO *et al.*, 2006; KIM *et al.*, 2003; SOUSA, 2013).

As isotermas de adsorção para as zeólitas estudadas estão apresentadas no Apêndice C. No que diz respeito à porosidade desses materiais, tanto a série de zeólitas USY quanto a zeólita H-Beta apresentaram mesoporos em sua estrutura, indicado pelo perfil de adsorção do tipo IV (classificação de Brunauer). A zeólita H-Beta, além de microporos ($0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), também apresentou mesoporos ($0,90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) em sua estrutura, porém a análise de sua isoterma (tipo IV) indicou um crescimento assintótico quando P/P_0 tende a 1, o que pode estar refletindo que parte dessa contribuição no volume de mesoporos possa ser devido ao preenchimento dos espaços interpartículas pelo N_2 .

Já a zeólita HZSM-5 apresentou fundamentalmente microporos em sua estrutura, refletindo o perfil da isoterma de adsorção, do tipo I (classificação de Brunauer), característico para esse tipo de material.

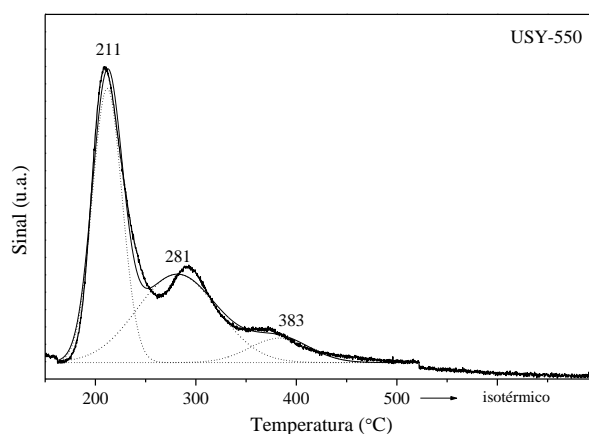
3.1.4 Caracterização da acidez

3.1.4.1 Dessorção de NH_3 a temperatura programada

A determinação da densidade e da distribuição de força dos sítios ácidos expostos na superfície de sólidos é uma ferramenta útil para a compreensão do comportamento catalítico de diferentes materiais.

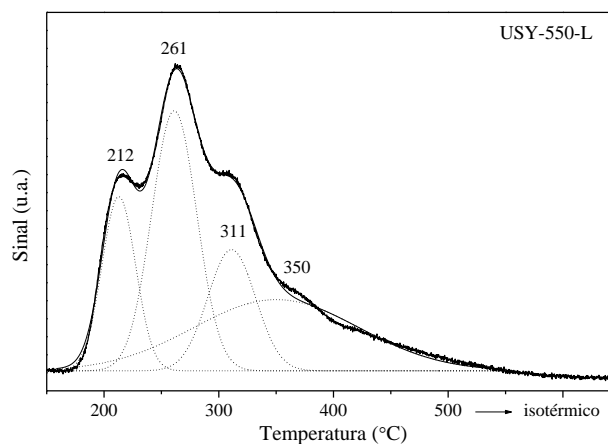
A distribuição de força dos sítios ácidos presentes nos catalisadores estudados foi estabelecida a partir dos perfis de dessorção de NH_3 a temperatura programada, que estão ilustrados nas Figuras 34 a 40.

Figura 34 – Perfil de dessorção de NH_3 da zeólita USY-550.

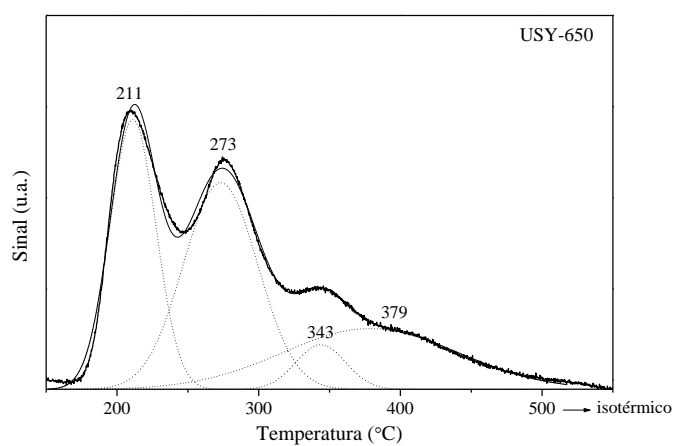


Fonte: O autor, 2016.

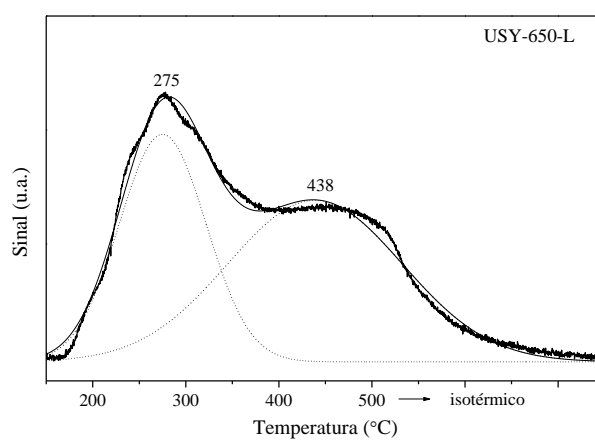
Figura 35 – Perfil de dessorção de NH_3 da zeólita USY-550-L.



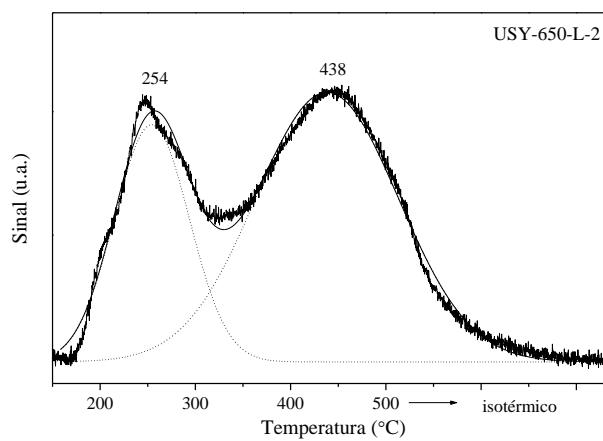
Fonte: O autor, 2016.

Figura 36 – Perfil de dessorção de NH_3 da zeólita USY-650.

Fonte: O autor, 2016.

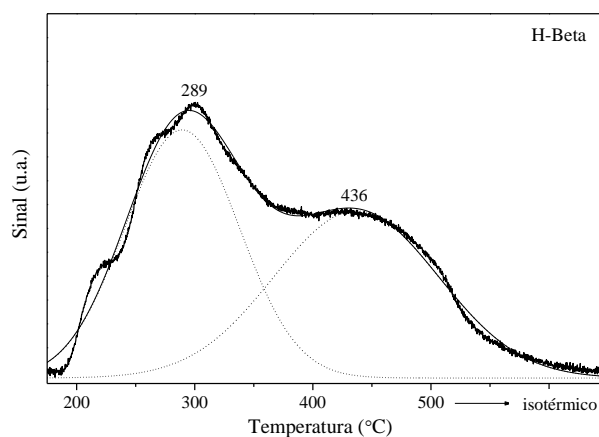
Figura 37 – Perfil de dessorção de NH_3 da zeólita USY-650-L.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 38 - Perfil de dessorção de NH_3 da zeólita USY-650-L-2.

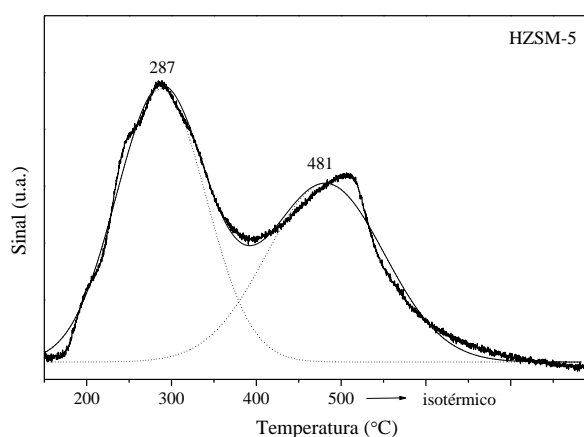
Fonte: O autor, 2016.

Figura 39 – Perfil de dessorção de NH_3 da zeólita H-Beta.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 40 – Perfil de dessorção de NH_3 da zeólita HZSM-5.



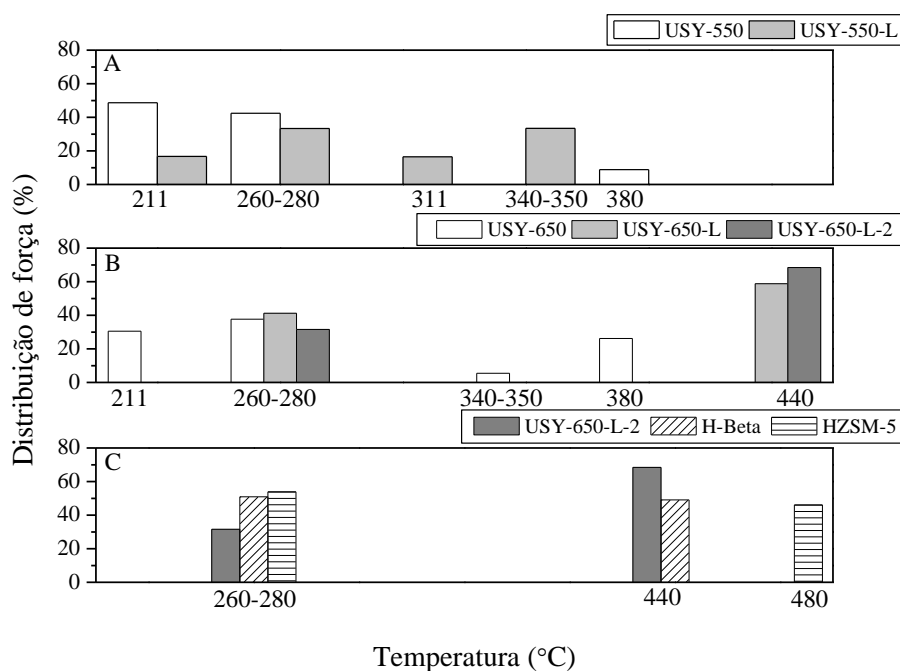
Fonte: O autor, 2016.

Com base nos perfis de dessorção obtidos para os materiais estudados, verificou-se que o aumento da temperatura da desaluminização hidrotérmica de 550 para 650 °C aumentou a formação de sítios capazes de reter a NH_3 na faixa de temperatura de 340 – 380 °C. A etapa de lixiviação ácida levou a uma remoção preferencial dos sítios ácidos mais fracos (211 – 280 °C) e a liberação dos sítios ácidos mais fortes que antes estavam neutralizados pelas espécies de ALER. Esse efeito foi mais significativo para a zeólita USY-650-L-2.

Observa-se que as zeólitas USY-650-L, USY-650-L-2, HZSM-5 e H-Beta apresentaram perfis com duas regiões de dessorção, indicando uma distribuição bimodal de força ácida.

No intuito de quantificar a distribuição de sítios com força ácida, os perfis de dessorção de NH_3 foram deconvoluídos em picos de dessorção com forma gaussiana, identificando-os através de sua temperatura máxima e determinando-se a distribuição de força. Dependendo da amostra, 2, 3 ou 4 picos foram usados para fazer o ajuste do perfil experimental (Figuras 34 a 40). Comportamento similar foi observado na literatura (TRANTAFILLIDIS *et al.*, 2000; KATADA *et al.*, 2004; RAC *et al.*, 2014). Estes resultados devem ser analisados com cautela, uma vez que, a quantificação da força ácida é prejudicada por limitações da difusão intracristalina da NH_3 dessorvida (TRANTAFILLIDIS *et al.*, 2000). No entanto, uma análise comparativa da força de interação entre as moléculas de NH_3 e os sítios ácidos pode ser feita. A partir da Figura 41 (A e B), pode-se observar que o aumento da temperatura da desaluminização hidrotérmica e realização da lixiviação ácida resultaram no aumento da concentração de sítios ácidos fortes. Quando zeólitas com diferentes estruturas, mas com razão molar Si/Al global semelhante foram comparadas (Figura 41 C), os resultados mostraram que todas as amostras apresentaram uma distribuição bimodal e a zeólita HZSM-5 apresentou os sítios ácidos mais fortes.

Figura 41 – Distribuição da força ácida determinada através dos perfis de dessorção de NH_3 para as zeólitas estudadas.



Fonte: O autor, 2016.

A densidade total de sítios ácidos também foi determinada e está apresentada na Tabela 17. A ordem crescente de densidade total de sítios ácidos é USY-550 < USY-550-L < USY-650 < USY-650-L-2 < USY-650-L < H-Beta < HZSM-5.

Tabela 17 – Densidade total de sítios ácidos dos catalisadores estudados.

Catalisador	Densidade de sítios ácidos (mmol de NH ₃ g ⁻¹)
USY-550	547
USY-550-L	739
USY-650	768
USY-650-L	983
USY-650-L-2	794
H-Beta	1155
HZSM-5	1327

Fonte: O autor, 2016.

Assim como a força, a densidade dos sítios ácidos também foi influenciada pela temperatura da desaluminização hidrotérmica e pela etapa de lixiviação ácida. Ambos os parâmetros experimentais aumentaram a densidade de sítios ácidos, ou seja, o aumento da temperatura da desaluminização hidrotérmica de 550 para 650 °C e a etapa de lixiviação ácida aumentaram a densidade de sítios ácidos para as amostras com razão molar Si/Al global de 2,8 – 3,9. A menor densidade de sítios das amostras desaluminizadas (USY-550 e USY-650) pode ser atribuída à neutralização ou ao bloqueio do acesso a parte dos sítios ácidos por espécies de ALER geradas. Consequentemente, o aumento deste parâmetro após a etapa de lixiviação ácida poderia estar associado à remoção dessas espécies de ALER que estariam bloqueando o acesso aos sítios ácidos das zeólitas. Todavia, a adsorção de mais de uma molécula de NH₃ por sítio não pode ser descartada. Para a amostra USY-650-L-2, o segundo ciclo do tratamento hidrotérmico seguido de lixiviação ácida diminuiu significativamente a quantidade de alumínio da rede da amostra e, portanto, reduziu a densidade total de sítios ácidos.

Muito embora as amostras USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 tenham apresentado composições globais (Si/Al global) similares e composições de rede próximas, os valores de densidade total de sítios ácidos foram bastante diferentes. Este fato pode ser relacionado aos diferentes teores de ALER nestas amostras. Isto por que, dependendo da natureza destas espécies, elas podem: (i) bloquear o acesso aos sítios ácidos, que ficam inacessíveis às moléculas de NH₃; (ii) neutralizar os sítios ácidos de Brønsted; (iii) interagir com sítios de Brønsted aumentando sua força (formação de sítios superácidos). Assim, a HZSM-5, que não

possui ALER, tem todos os sítios acessíveis e apresentou a maior densidade total de sítios, enquanto que os resultados observados para a USY-650-L-2 e H-Beta podem estar refletindo diferenças na natureza, quantidade e localização da ALER presente.

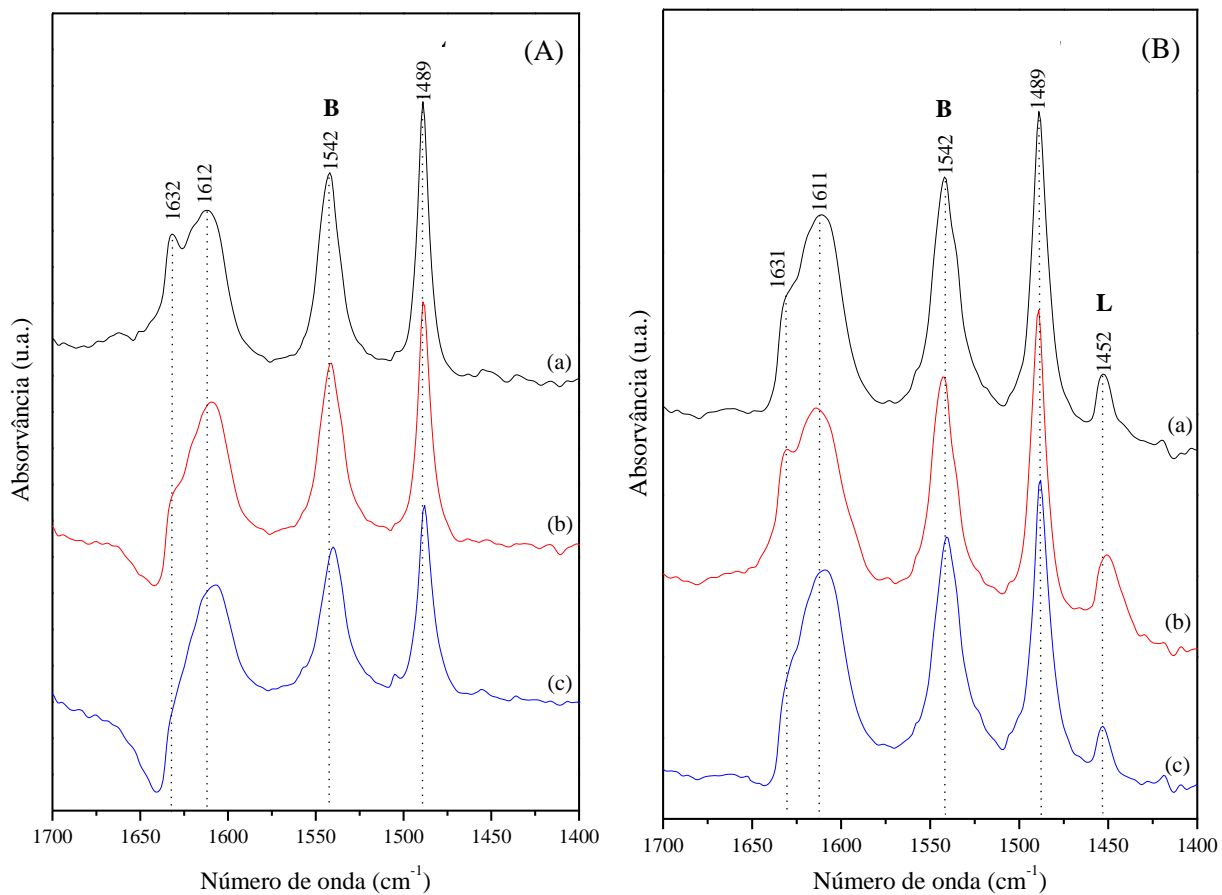
3.1.4.2 Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de *Fourier* (DRIFTS)

3.1.4.2.1 Região de 1400 – 1700 cm^{-1}

A técnica de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com transformada de *Fourier* (DRIFTS) com adsorção de moléculas sonda, como a piridina, permite distinguir entre os tipos de sítios ácidos na superfície de sólidos. Nas Figuras 42 a 44 são apresentados os espectros de infravermelho, na região de 1400–1700 cm^{-1} , relacionados à piridina que permanece adsorvida após tratamento térmico, sob vácuo, nas temperaturas de 150 °C (a), 250 °C (b) e 350 °C (c) para todas as zeólitas estudadas.

O aparecimento de banda na região de 1540 cm^{-1} se deve aos íons piridínio (PyH^+) quimicamente adsorvidos nos sítios ácidos de Brønsted, enquanto a banda em 1450 cm^{-1} é indicativa da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis (PyL). A banda na região de 1490 cm^{-1} deriva da superposição dos sinais das espécies adsorvidas sobre os sítios de Brønsted e de Lewis, enquanto que na região entre 1600 e 1640 cm^{-1} são observadas bandas associadas aos íons piridínio (1632–1636 cm^{-1} ; 1620 cm^{-1}), à piridina ligada aos sítios de Lewis (1610–1620 cm^{-1}) e à piridina em interação com hidrogênio de sítios muito fracos (1610 cm^{-1}). Devido à sobreposição das bandas nestas regiões, as bandas a 1450 cm^{-1} e a 1540 cm^{-1} são usualmente utilizadas para identificação qualitativa e quantitativa dos sítios de Lewis e de Brønsted (VÉDRINE, 1990).

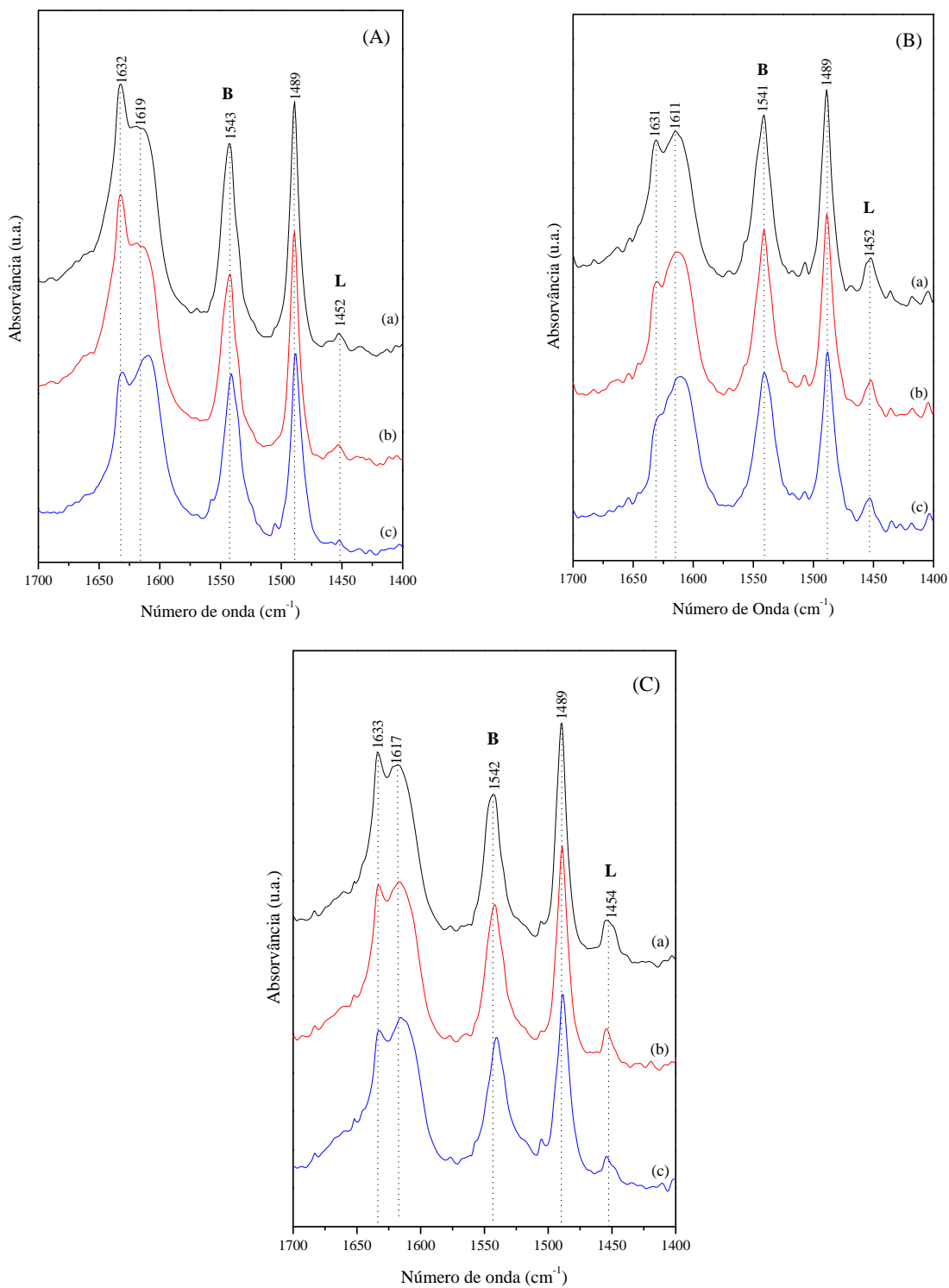
Figura 42 – Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras (A) USY-550 e (B) USY-550-L.



Legenda: (a) adsorção de piridina seguida de tratamento sob vácuo a 150 °C; (b) dessorção a 250 °C, sob vácuo; (c) dessorção a 350 °C, sob vácuo; B – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Brønsted; L – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Lewis; B+L – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Brønsted e Lewis.

Fonte: O autor, 2016.

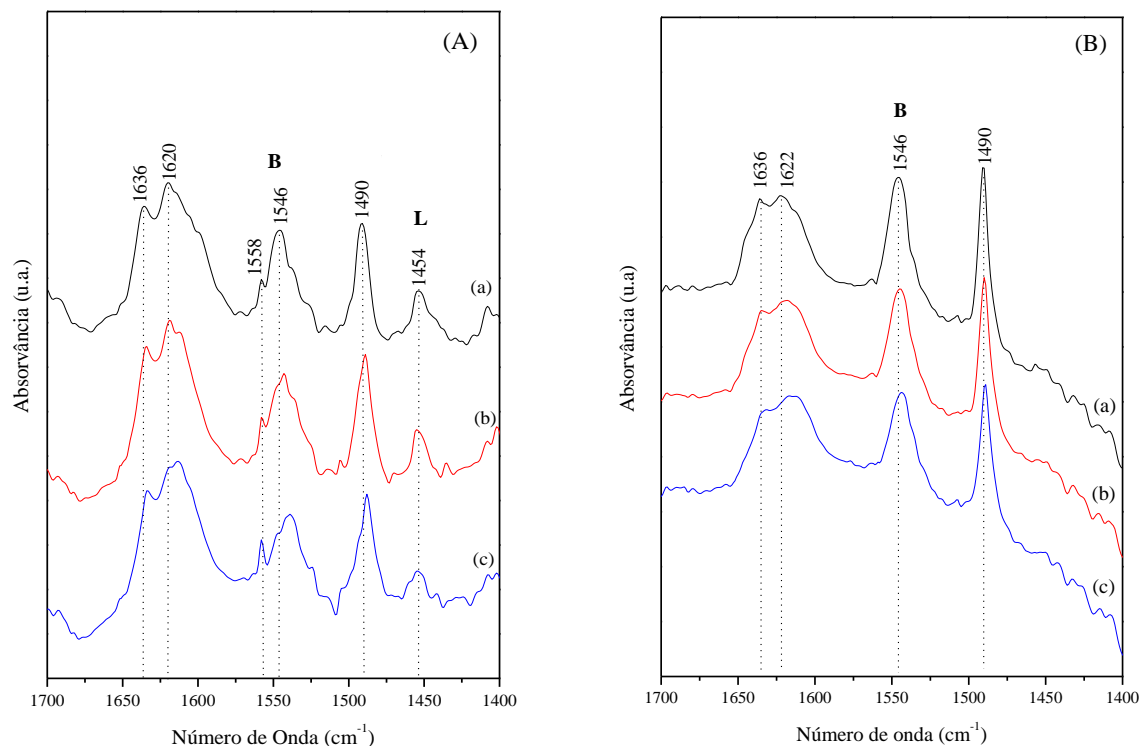
Figura 43 – Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras (A) USY-650, (B) USY-650-L e (C) USY-650-L-2.



Legenda: (a) adsorção de piridina seguida de tratamento sob vácuo a 150 °C; (b) dessorção a 250 °C, sob vácuo; (c) dessorção a 350 °C, sob vácuo; B – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Brønsted; L – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Lewis; B+L – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Brønsted e Lewis.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 44 – Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras (A) H-Beta e (B) HZSM-5.



Legenda: (a) adsorção de piridina seguida de tratamento sob vácuo a 150 °C; (b) dessorção a 250 °C, sob vácuo; (c) dessorção a 350 °C, sob vácuo; B – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Brønsted; L – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Lewis; B+L – bandas associadas aos sítios ácidos tipo Brønsted e Lewis.

Fonte: O autor, 2016.

Em todas as zeólitas da série USY (Figuras 42 e 43), observa-se a presença de bandas na região de 1541–1543 cm^{-1} e 1452–1454 cm^{-1} , associadas aos sítios de Brønsted e de Lewis, respectivamente. Nota-se, também, as bandas entre 1600 e 1650 cm^{-1} , com máximos em torno de 1620 e 1630 cm^{-1} , e em 1490 cm^{-1} , que resultam da sobreposição de bandas associadas aos dois tipos de sítios. Para todas as amostras verifica-se que as bandas relacionadas aos sítios de Brønsted são muito mais intensas, indicando um predomínio destes tipos de sítios, enquanto que os sítios ácidos de Lewis podem ser relacionados com a presença de espécies de ALER. Ao analisar os resultados obtidos para o par USY-550/USY-550-L, verificou-se uma tendência contrária à esperada, considerando-se os teores de ALER estabelecidos por ATR (Tabela 10). A amostra lixiviada apresentou a banda em torno de 1452 cm^{-1} (sítios ácidos de Lewis) mais intensa do que a banda correspondente na amostra não lixiviada, o que indicaria uma maior quantidade de sítios de Lewis, contrariando os resultados do ATR que indicaram a redução no teor de ALER com a lixiviação. Estes resultados poderiam ser justificados com

base no maior bloqueio de poros da amostra USY-550, o que impediria o acesso das moléculas de piridina às espécies de ALER retidas no interior da estrutura porosa. Tendências similares são observadas quando as amostras USY-650, USY-650-L e USY-650-L-2 são comparadas, embora qualquer comparação quantitativa dos sinais registados nos espectros obtidos deva ser vista com cautela, uma vez que, não foi feito nenhum tratamento quantitativo dos resultados.

Para todas as amostras da série USY, os resultados mostram a presença de sítios de Brønsted e de Lewis com força para reter a piridina adsorvida até 350 °C. No entanto, o aumento da temperatura de dessorção mostrou uma tendência de leve redução na quantidade destes sítios de Lewis.

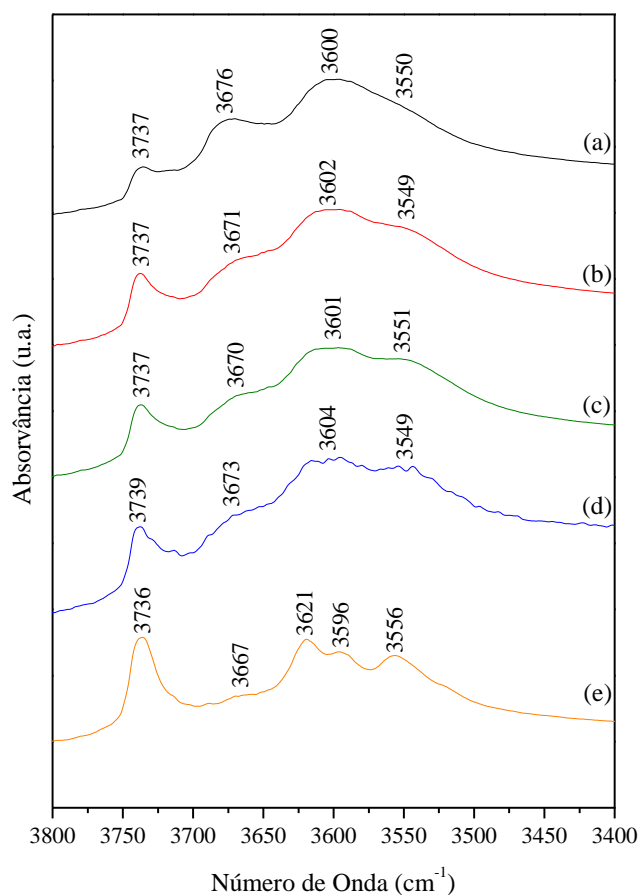
No caso da zeólita H-Beta (Figura 44 A), a piridina quimicamente adsorvida revelou bandas de adsorção em sítios ácidos de Brønsted (1546 cm^{-1}) e de Lewis (1454 cm^{-1}), além das bandas em 1636 , 1620 e 1490 cm^{-1} . O aumento da temperatura de dessorção leva a uma redução mais importante da quantidade de piridina adsorvida nos sítios de Lewis do que nos de Brønsted, sugerindo uma maior força ácida destes últimos.

Na Figura 44 (B) são apresentados os espectros de infravermelho para a amostra HZSM-5, nos quais se observa a presença das bandas em 1636 , 1622 , 1546 e 1490 cm^{-1} , indicando apenas a presença de sítios de Brønsted. Estes resultados concordam com os reportados na literatura para essa zeólita (BLASCO *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2007; VÉDRINE *et al.*, 1979; POLATO, 2000; SOUSA, 2013). A ausência de sítios ácidos de Lewis mostra-se consistente com os resultados de MAS-NMR ^{27}Al , que não detectaram a presença de espécies de ALER nesta amostra.

3.1.4.2.2 Região de 3400 – 3800 cm⁻¹

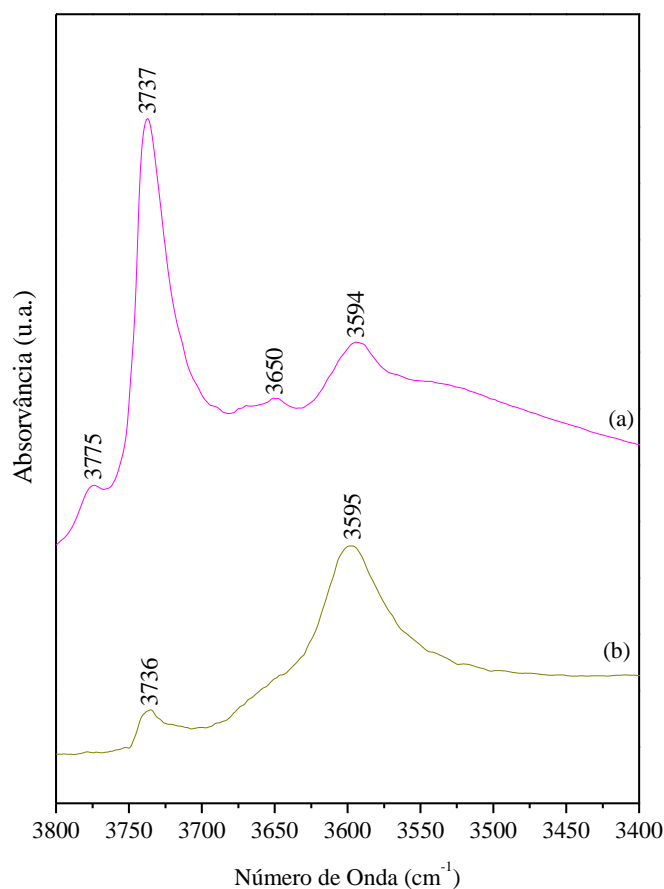
Os estiramentos vibracionais fundamentais dos grupos hidroxila nas zeólitas desidratadas ocorrem na região de 3200–3800 cm⁻¹. Nas Figuras 45 e 46 são mostrados os espectros de infravermelho da região das hidroxilas para as zeólitas estudadas. Os espectros foram obtidos após o tratamento térmico a 500 °C, sob vácuo.

Figura 45 – Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da série de zeólitas USY.



Legenda: (a) USY-550; (b) USY-550-L; (c) USY-650; (d) USY-650-L; (e) USY-650-L-2.
Fonte: O autor, 2016.

Figura 46 – Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas das zeólitas H-Beta e HZSM-5.



Legenda: (a) H-Beta; (b) HZSM-5.

Fonte: O autor, 2016.

De acordo com a literatura (MENEZES *et al.*, 2001, AGUDELO *et al.*, 2015), os espectros no infravermelho de zeólitas tipo faujasita na região de vibração das hidroxilas ($3400 - 3800 \text{ cm}^{-1}$) podem apresentar até cinco bandas que são observadas em torno de 3560 , 3600 , 3620 , 3670 e 3740 cm^{-1} . As bandas em 3560 e 3620 cm^{-1} , correspondem às hidroxilas associadas aos sítios ácidos de Brønsted ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$) localizados nas cavidades sodalita ou prismas D6R (hidroxilas de baixa frequência) e nas supercavidades (hidroxilas de alta frequência), respectivamente. As bandas em 3670 e 3690 cm^{-1} são relacionadas às hidroxilas ligadas a átomos de alumínio das espécies extrarrede (ALER). A banda em 3740 cm^{-1} corresponde à sobreposição de bandas de vibração de hidroxilas associadas a diferentes tipos de grupos silanol (terminais e defeitos no interior da estrutura). Finalmente, com relação à banda em 3600 cm^{-1} , há controvérsias na literatura, podendo a mesma ser atribuída a grupos ácidos ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$) em interação com espécies de ALER, a hidroxilas ligadas a átomos de alumínio de ALER localizada em posições de difícil acesso, a hidroxilas não ácidas ou a

sílica-aluminas amorfas. Alguns autores admitem que as bandas em $3690 - 3670 \text{ cm}^{-1}$ possam ser atribuídas às espécies de ALER altamente condensadas localizadas nas supercavidades, enquanto a banda observada em 3600 cm^{-1} corresponderia às espécies de ALER de baixa condensação localizada em posições de difícil acesso (prismas D6R e cavidades sodalita) (SOBRINHO *et al.*, 1995; SHANNON *et al.*, 1985).

Ao analisar os resultados obtidos para as zeólitas USY (Figura 45), para as amostras com maior teor de alumínio (razão molar Si/Al global entre 2,8 e 3,9) foram observadas nos espectros a presença de quatro bandas em torno de: 3737 cm^{-1} , relativa aos grupos silanol; 3670 cm^{-1} , relacionada aos grupos OH associados às espécies de ALER; 3550 cm^{-1} , associada aos grupos OH ligados em ponte (Si(OH)Al) e situados nas cavidades sodalita e prismas D6R (hidroxilas ácidas de baixa frequência); e 3600 cm^{-1} , mais intensa e larga, que se sobrepõe à banda em torno de 3620 cm^{-1} , associada aos grupos OH ligados em ponte (Si(OH)Al) e situados nas supercavidades (hidroxilas ácidas de alta frequência). Como citado anteriormente, há controvérsias na literatura quanto aos diferentes grupos OH que poderiam contribuir para esta banda em 3600 cm^{-1} .

Ao comparar os espectros das amostras USY-550 e USY-550-L, verificou-se que a etapa de lixiviação ácida levou a um aumento da banda relativa aos grupos silanol (3737 cm^{-1}) e uma diminuição da banda observada em 3671 cm^{-1} , confirmando que parte das espécies de ALER foi removida durante essa etapa do tratamento. Este fato também foi observado nas análises por ATR e por MAS-NMR ^{27}Al . A intensidade da banda em torno de 3600 cm^{-1} permaneceu praticamente inalterada, de modo que a banda associada às hidroxilas ácidas de alta frequência continuou encoberta. Por outro lado, a banda associada às hidroxilas ácidas de baixa frequência tornou-se mais nítida. O mesmo comportamento foi observado para as amostras USY-650 e USY-650-L.

Sobrinho *et al.* (1995) e Sousa-Aguiar *et al.* (1995) relataram que a etapa de lixiviação ácida sofrida por zeólitas Y desaluminizadas levou ao desaparecimento da banda em $3690-3670 \text{ cm}^{-1}$, enquanto a banda em 3600 cm^{-1} , permaneceu quase intacta.

No caso da amostra submetida a dois ciclos de tratamento hidrotérmico seguido de lixiviação ácida (USY-650-L-2), com menor teor de Al (razão molar Si/Al global igual a 12,5), o espectro na região entre $3800 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, torna-se melhor definido e passam a ser identificadas cinco bandas: 3736 cm^{-1} , relativa aos grupos silanol; 3667 cm^{-1} , relacionada aos grupos OH associados às espécies de ALER; 3620 cm^{-1} , relacionada aos grupos OH ligados em ponte (Si(OH)Al) e situados nas supercavidades (hidroxilas ácidas de alta frequência); 3550 cm^{-1} , associada aos grupos OH ligados em ponte (Si(OH)Al) e situados nas cavidades

sodalita e prismas D6R (hidroxilas ácidas de baixa frequência); e 3600 cm^{-1} , que pode receber contribuição de diferentes espécies de OH. Quando são comparadas as amostras USY-650-L e USY-650-L-2, observa-se que a banda referente aos grupos silanol torna-se mais estreita e intensa, enquanto aquelas observadas em 3670 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} diminuem de modo significativo. Estes resultados mostram-se consistentes com aqueles observados nas análises por ATR/FTIR e MAS-NMR ^{27}Al e de ^{29}Si , que apontaram uma desaluminização mais significativa da amostra USY-650-L-2, acompanhada de uma reinserção apenas parcial de silício na rede, além de uma redução importante na quantidade de ALER. Estes resultados permitem inferir que, no caso das amostras estudadas no presente trabalho, a banda observada em 3600 cm^{-1} relaciona-se principalmente às espécies de ALER localizadas nas pequenas cavidades, de difícil remoção quando realizada apenas uma lixiviação ácida.

No caso da zeólita H-Beta, a região das hidroxilas normalmente é bem característica, sendo observadas quatro bandas de vibração de hidroxilas. A banda em 3746 cm^{-1} (com um ombro em 3736 cm^{-1}) corresponde aos grupos silanol terminais ou formados devido a defeitos estruturais, as bandas em 3781 e 3670 cm^{-1} relacionam-se a hidroxilas presentes em espécies de ALER, enquanto as hidroxilas em ponte associadas aos sítios ácidos de Brønsted ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$) são responsáveis pela banda observada em 3605 cm^{-1} (GUISNET *et al.*, 1997).

Nos espectros obtidos (Figura 46), as bandas foram observadas em números de onda menores quando comparados com os da literatura (ARROYO, 1996; GUISNET *et al.*, 1997; TROMBETTA *et al.*, 2000). A banda referente ao grupo Si-OH foi verificada apenas em 3737 cm^{-1} , enquanto que as espécies de Al-OH foram identificadas em 3650 e 3775 cm^{-1} . Além destas, as OH ligadas em ponte foram observadas em 3594 cm^{-1} . Com exceção da banda em 3737 cm^{-1} , referente ao grupo Si-OH, a adsorção da piridina resultou no desaparecimento de todas as outras bandas, quer por transferência de prótons para a piridina (íon piridínio) ou por interações físicas. Na zeólita H-Beta, praticamente todos os sítios ácidos estão acessíveis às moléculas de piridina, uma vez que, seu sistema de poros grandes e tridimensional contribui para que os sítios ácidos estejam mais acessíveis à base.

No caso da amostra HZSM-5 (Figura 46), foram identificadas duas bandas. A primeira, a 3595 cm^{-1} , é associada aos sítios ácidos de Brønsted (grupos OH em ponte do tipo $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$) e, a segunda, a 3736 cm^{-1} , relacionada às hidroxilas dos grupos silanol. Esta banda é muito pouco intensa frente àquela observada a 3595 cm^{-1} , indicando tratar-se de uma amostra perfeitamente sintetizada, sem a presença de defeitos estruturais. As hidroxilas identificadas na banda de menor intensidade não apresentam características ácidas. Além disso, não se observou a presença de banda a 3665 cm^{-1} , representativa das hidroxilas

associadas às espécies de alumínio extrarrede (ALER) (SOUSA, 2013), confirmando os resultados das análises por MAS-NMR ^{27}Al que indicaram a ausência de ALER nesta amostra.

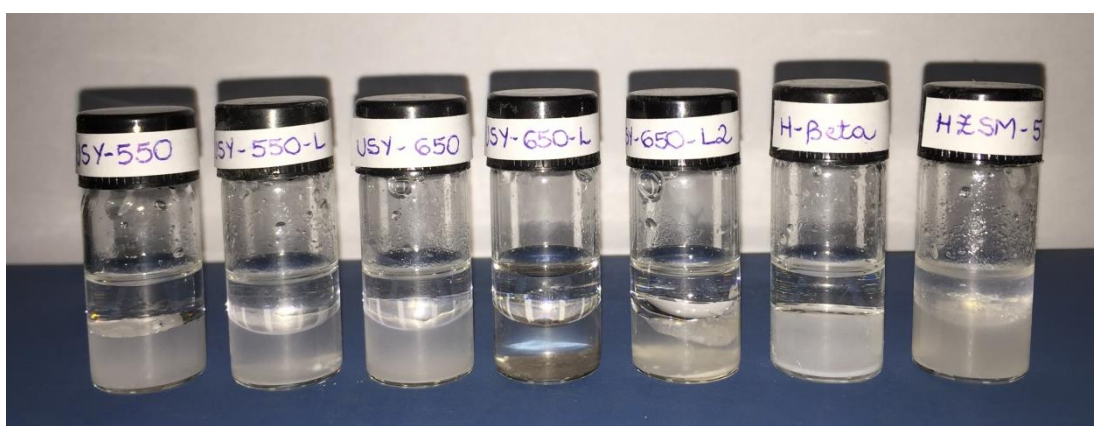
3.1.5 Caracterização da hidrofilicidade/hidrofobicidade

3.1.5.1 Suspensão do catalisador em solventes de diferentes polaridades

Inicialmente, preparou-se uma suspensão dos catalisadores estudados, em uma mistura dos solventes tolueno e água, ficando o tolueno na fase superior ($d = 0,87 \text{ g mL}^{-1}$) e a água na fase inferior ($d = 1,00 \text{ g mL}^{-1}$). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 47.

Como pode ser visto, os resultados mostraram-se inconclusivos, ou seja, nas condições experimentais empregadas, não foi possível determinar a polaridade das zeólitas estudadas, uma vez que, com exceção da zeólita HZSM-5, todos os catalisadores ficaram dispersos na fase aquosa, indicando apenas um caráter fortemente hidrofílico desses materiais. No caso da zeólita HZSM-5 parte da amostra também ficou suspensa na fase do tolueno.

Figura 47 – Suspensão dos catalisadores estudados na mistura dos solventes água e tolueno.



Fonte: O autor, 2016.

No intuito de diminuir a diferença de polaridade entre os solventes usados, substituíram-se os solventes tolueno e água por outros de diferentes polaridades, como etilenoglicol ($E_T^N = 0,790$), acetona ($E_T^N = 0,355$) ou acetato de etila ($E_T^N = 0,228$). No entanto,

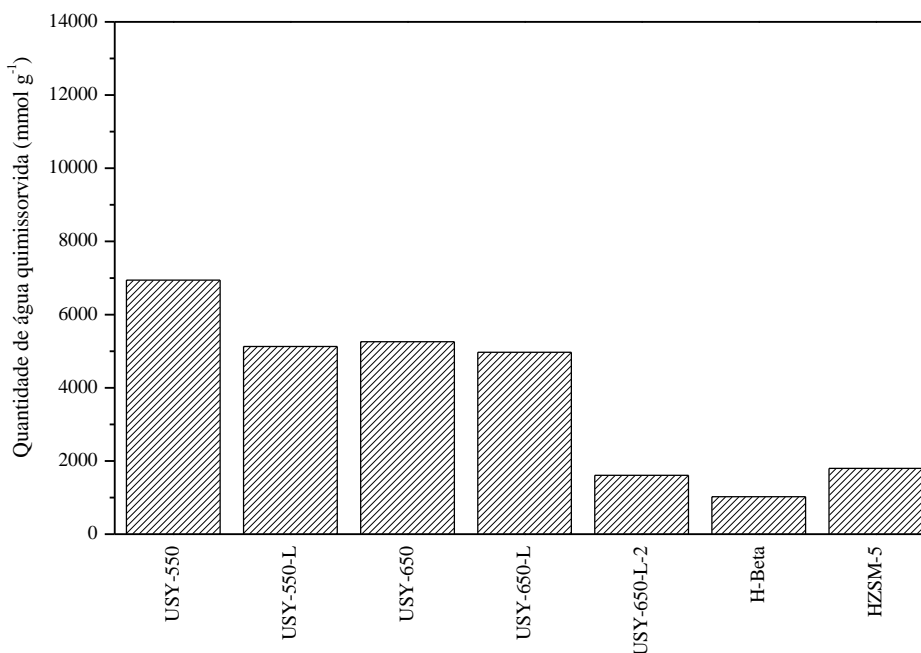
esta tentativa não se mostrou muito eficaz, uma vez que, ao seleccionar solventes com valores de E_T^N próximos, não era possível manter a presença das duas fases. Sendo assim, uma nova alternativa de caracterizar a polaridade dos catalisadores foi realizada através da técnica de adsorção não competitiva dos solventes água e tolueno.

3.1.5.2 Adsorção não competitiva de água e tolueno

Foram realizadas medidas de adsorção não competitiva dos solventes tolueno e água e sua quantificação, ou seja, a quantidade de água ou tolueno quimissorvidos foi obtida através da diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente.

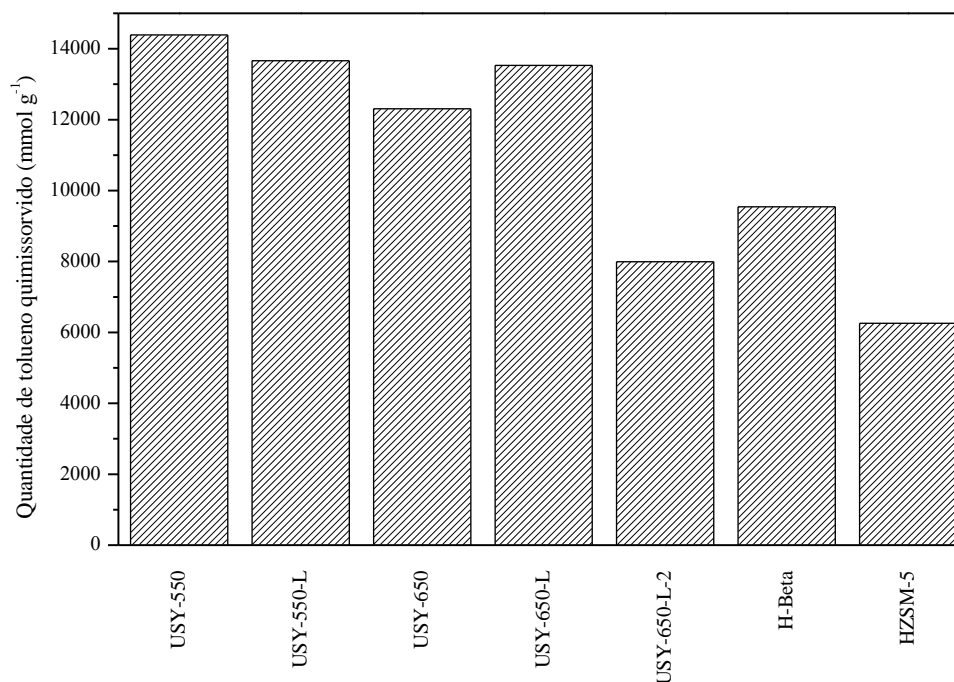
Os resultados da capacidade de adsorção de água e tolueno dos catalisadores estudados estão apresentados nas Figuras 48 e 49.

Figura 48 – Capacidade de adsorção de água (mmol g^{-1}) das zeólitas estudadas a $T = 30^\circ\text{C}$.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 49 – Capacidade de adsorção de tolueno (mmol g^{-1}) das zeólitas estudadas a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: O autor, 2016.

Nota-se que para todas as amostras, a quantidade de tolueno adsorvida foi maior que a quantidade de água, indicando o caráter organofílico das zeólitas (GOUNDER E DAVIS, 2013; YONLI *et al.*, 2010; KUWAHARA *et al.*, 2012).

Para maior clareza na análise dos resultados, os catalisadores foram separados em dois grupos. Ao primeiro grupo pertencem as zeólitas com razão molar Si/Al global entre 2,8 – 3,9 e ao segundo, as zeólitas com razão molar Si/Al global entre 11,2 – 12,3. A capacidade de adsorção de água foi maior, variando entre 4969 – 6942 mmol g^{-1} , para as zeólitas com menor razão molar Si/Al global. Já para as zeólitas do segundo grupo a capacidade de adsorção está entre 1023 – 1797 mmol g^{-1} . Este comportamento já era esperado, uma vez que, como citado anteriormente, a capacidade de adsorção de água é dependente do teor de alumínio nas zeólitas.

Para a série de zeólitas USY, percebe-se que a quantidade de água adsorvida diminuiu com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico e levemente com a etapa de lixiviação ácida. O mesmo comportamento foi observado na adsorção de tolueno, apesar da zeólita USY-650-L não ter seguido essa tendência, apresentando uma capacidade de adsorção de tolueno levemente superior à da amostra USY-650.

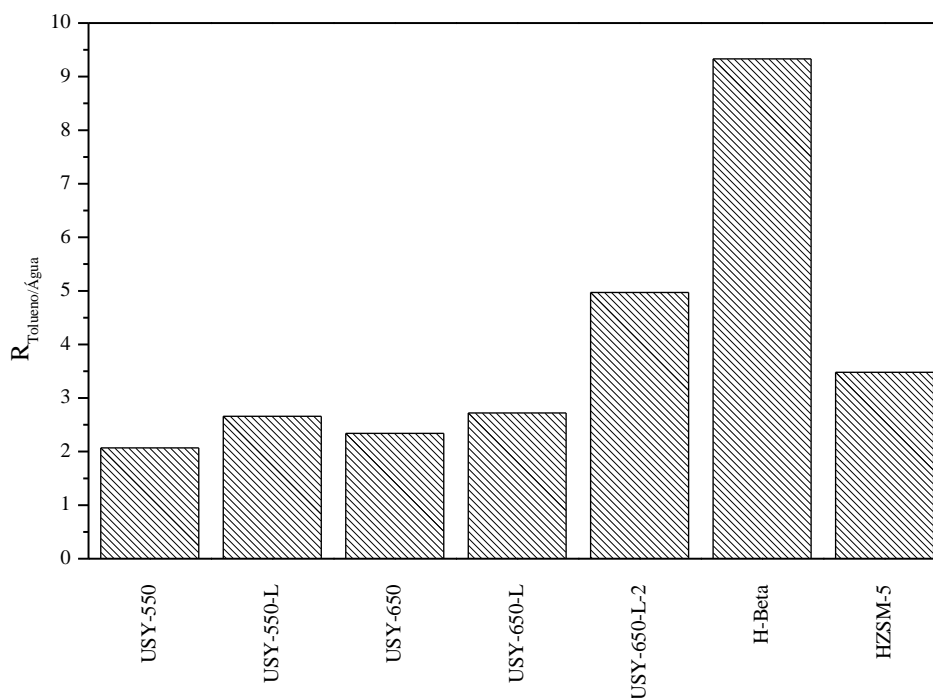
No caso da adsorção do tolueno (Figura 49), as zeólitas com menores razões molares Si/Al apresentaram capacidade de adsorção entre 12308 – 14392 mmol g⁻¹, superior à das amostras com razão molar Si/Al maiores, que variaram entre 6257 – 9544 mmol g⁻¹.

Cabe ressaltar que, os resultados obtidos na adsorção do tolueno para a zeólita HZSM-5 devem ser vistos com cautela, uma vez que, por esta ser uma zeólita de poros médios, os resultados poderiam refletir a existência de restrições difusivas às moléculas do tolueno, as quais não existiriam nas zeólitas de poros grandes (H-Beta e série USY).

A partir dos resultados encontrados, uma ordem crescente do grau de hidrofobicidade foi proposta: USY-550 < USY-650 < USY-550-L < USY-650-L < HZSM-5 < USY-650-L-2 < H-Beta.

Com base nos resultados da quantidade de água e de tolueno adsorvida, calculou-se uma relação similar ao índice de hidrofobicidade (HI) (Eq 8, item 1.2.1.1.7.3), porém as quantidades das espécies adsorvidas foram expressas em mmol g⁻¹. Os valores podem ser observados na Figura 50 e na Tabela 18.

Figura 50 – Razão teor de tolueno quimissorvido / teor de água quimissorvida.



Fonte: O autor, 2016.

Tabela 18 – Razão da quantidade de tolueno adsorvida / quantidade de água adsorvida.

Catalisador	Si/Al_{global}	Água (mmol g⁻¹)	Tolueno (mmol g⁻¹)	R_{Tolueno / Água}
USY-550	2,8	6942	14392	2,07
USY-550-L	3,4	5128	13663	2,66
USY-650	2,8	5258	12308	2,34
USY-650-L	3,9	4969	13533	2,72
USY-650-L-2	11,2	1609	7992	4,97
H-Beta	12,3	1023	9544	9,33
HZSM-5	12,3	1797	6257	3,48

Fonte: O autor, 2016.

As amostras com razão molar Si/Al global variando entre 2,8 – 3,9 apresentaram as menores razões tolueno/água, ou seja, quanto maior o teor de Al, menor a razão Si/Al e conseqüentemente menor a razão tolueno/água, indicando um caráter mais hidrofílico destas amostras. Já as amostras com razão molar Si/Al global entre 11,2 – 12,3, cujos teores de Al presentes são menores, indicaram maiores razões tolueno/água, sugerindo um caráter mais hidrofóbico destes materiais. Esses resultados concordam com a tendência observada na literatura (KUWAHARA *et al.*, 2012; THOMMES, *et al.*, 2012), que relata que o grau de hidrofobicidade das zeólitas é diretamente dependente do seu teor de Al, isto é, da razão molar Si/Al global, e dos sítios de adsorção relacionados, tais como os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, bem como da natureza dos cátions de compensação. Além destes fatores, os grupos silanóis na estrutura zeolítica também têm sido considerados como sítios de adsorção para as moléculas de água através de ligações de hidrogênio. O grau de hidrofobicidade relaciona-se ainda com a distribuição das espécies de alumínio e a presença de grupos polares na superfície dos poros (KUWAHARA *et al.*; 2012; THOMMES, *et al.*, 2012).

3.2 Avaliação Catalítica

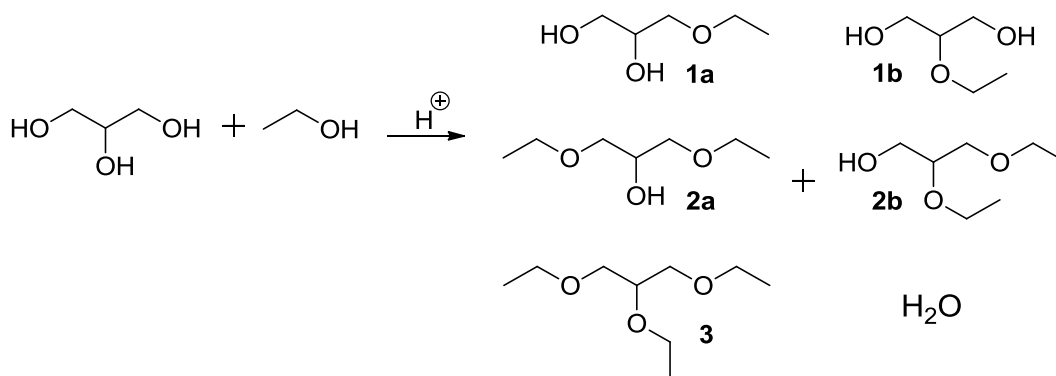
O desempenho catalítico das zeólitas estudadas frente à reação de eterificação de glicóis (glicerol, propilenoglicol e etilenoglicol) com diferentes álcoois (etanol, *tert*-butanol, 1-octanol, 1-decanol e 1-dodecanol) foi avaliado. Como já citado, a eterificação de álcoois é uma reação catalisada por ácidos, porém, além da acidez, a polaridade da superfície das zeólitas, a polaridade dos reagentes e produtos e as propriedades texturais do catalisador também influenciam a performance catalítica.

3.2.1 Glicerol

3.2.1.1 Eterificação do glicerol com etanol

Na reação de eterificação do glicerol com o etanol é possível obter até 5 produtos diferentes. Dentre eles, dois éteres monossustituídos (**1a**, **1b**), dois éteres dissustituídos (**2a**, **2b**) e ainda, um éter trissustituído (**3**), além da água, como pode ser visto na Figura 51.

Figura 51 – Produtos da reação de eterificação do glicerol com etanol em meio ácido.

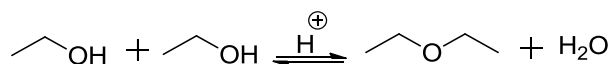


Legenda: **1a** – 3-etóxi-1,2-propanodiol; **1b** – 2-etóxi-1,3-propanodiol; **2a** – 1,3-dietóxi-2-propanol; **2b** – 2,3-dietóxi-1-propanol e **3** – 1,2,3-trietóxi-propano.

Fonte: O autor, 2016.

Nas condições experimentais empregadas, além da reação de eterificação do glicerol com o etanol, a formação de dietil-éter, devido à autoeterificação do etanol também foi observada (Figura 52).

Figura 52 – Reação de eterificação do etanol.



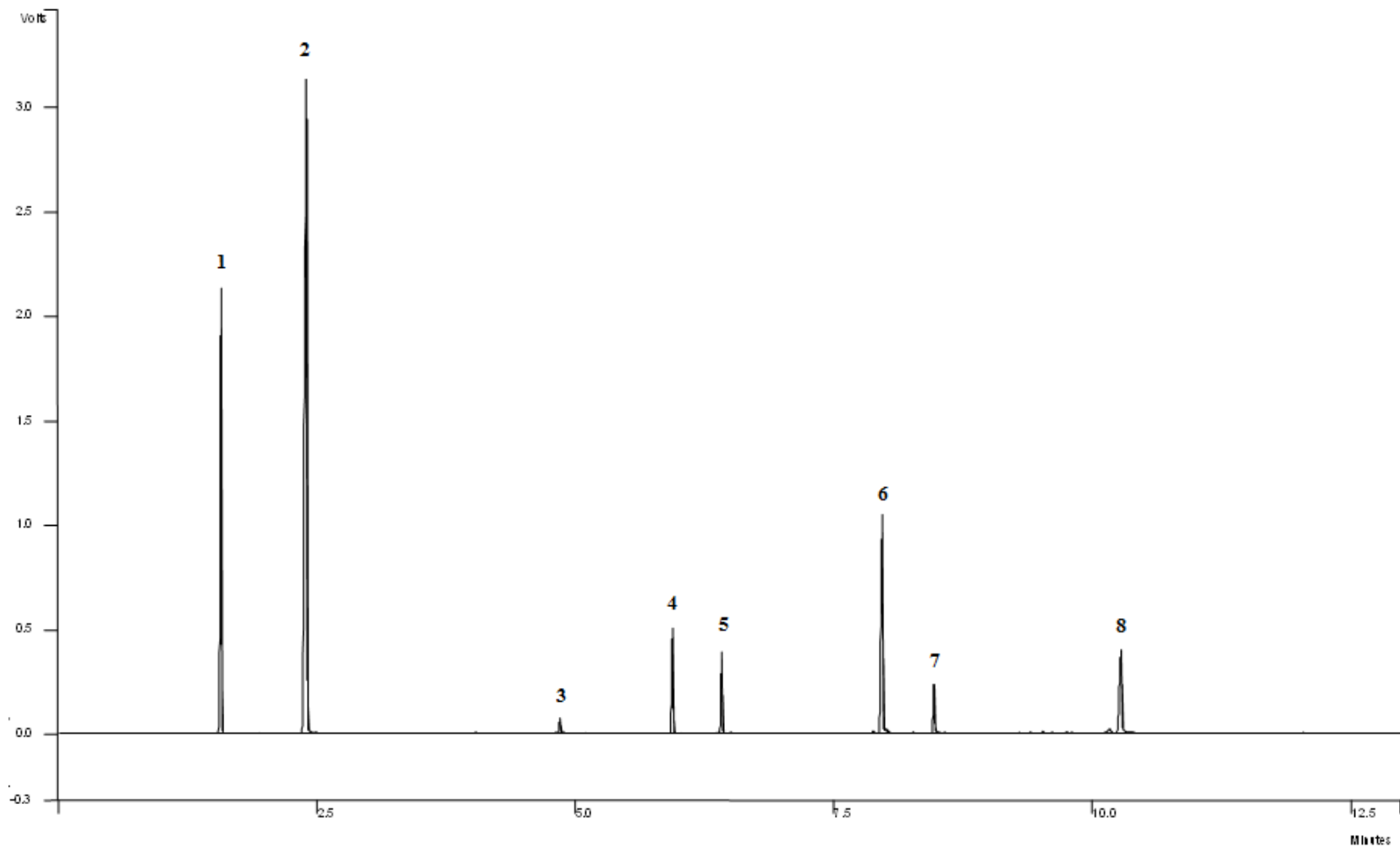
Fonte: O autor, 2016.

Os reagentes e o produto da autoeterificação do etanol (dietil-éter), foram caracterizados pela técnica de co-injeção em cromatografia gasosa (CG) de amostras puras dos reagentes adquiridos comercialmente. Os demais produtos foram identificados através da técnica de CG acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A espectrometria de massas é bastante utilizada como método de identificação estrutural em cromatografia, pois permite identificar os analitos de acordo com a razão massa/carga dos fragmentos (m/z) e sua comparação com uma biblioteca de padrões e dados de espectros de massas (CAVALCANTE *et al.*, 2014).

A Figura 53 ilustra um exemplo de um cromatograma típico das reações de eterificação do glicerol com etanol. O cromatograma apresentado é referente ao experimento realizado com a zeólita H-Beta. Os espectros de massas para cada um dos produtos obtidos estão no Apêndice F.

A separação cromatográfica é compreendida a partir da relação entre as características físico-químicas e a polaridade das espécies. Assim, a retenção seletiva dos componentes da amostra na fase estacionária resulta em migrações diferenciadas dos éteres, devido à diferença de polaridade acarretada pelo número de hidroxilas presentes em suas estruturas (CAVALCANTE *et al.*, 2014). Deste modo, é razoável pressupor que a presença de duas hidroxilas nos monoéteres (**1a**, **1b**) promove uma forte interação com a fase estacionária e, conseqüentemente, os monoéteres são eluídos após os demais éteres, ou seja, possuem tempos de retenção maiores ($t_{\text{retenção}} = 7,9$ e $8,4$ min, respectivamente). No caso dos éteres dissustituídos (**2a**, **2b**), a presença de apenas uma hidroxila em suas estruturas leva a uma interação menor com a fase estacionária resultando em tempos de retenção inferiores ($t_{\text{retenção}} = 5,9$ e $6,4$ min, respectivamente) aos observados para os monoéteres. O mesmo ocorre para o produto trissustituído (**3**) ($t_{\text{retenção}} = 4,8$ min) (Apêndice F).

Figura 53 – Cromatograma obtido para a reação de eterificação do glicerol com etanol empregando-se a zeólita H-Beta como catalisador.



Legenda: **1** – Dietil-éter; **2** – Etanol; **3** – 1,2,3-trietóxi-propano; **4** – 1,3-dietóxi-2-propanol; **5** – 2,3-dietóxi-1-propanol; **6** – 3-etóxi-1,2-propanodiol; **7** – 2-etóxi-1,3-propanodiol; **8** – Glicerol.

Fonte: O autor, 2016.

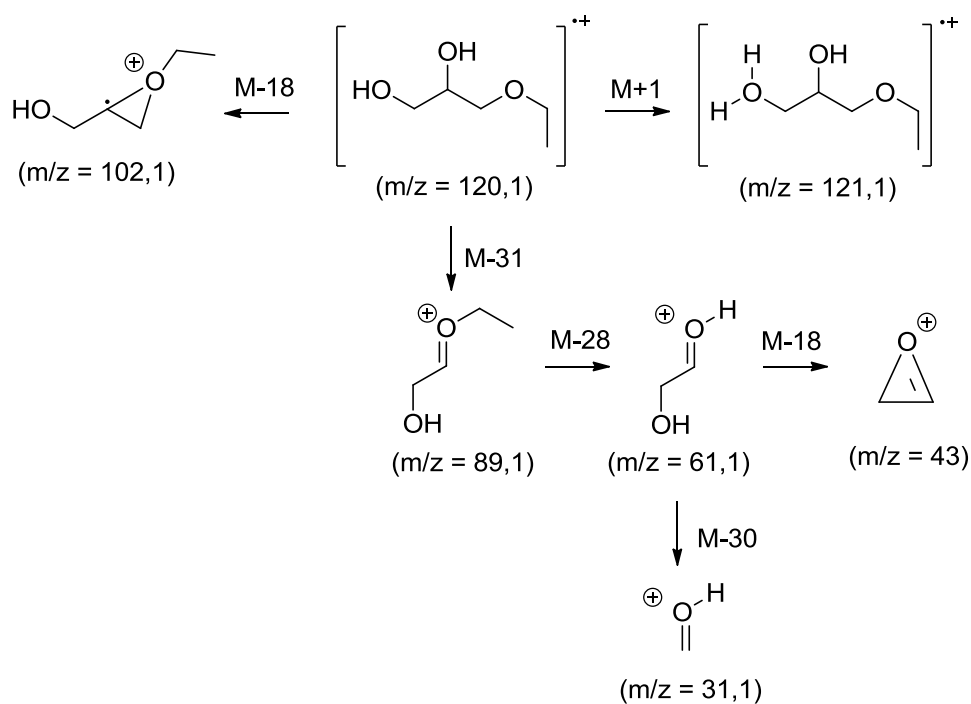
Após a obtenção dos espectros de massas dos produtos formados e a partir das relações m/z dos seus íons, foram realizadas pesquisas em bancos de dados de espectroscopia de massas do fabricante (*NIST MS Search 2.0*) e na literatura para confirmar as estruturas desses produtos. Nessa etapa, uma dificuldade a mais foi encontrada, uma vez que, nem todos os espectros de massas dos éteres produzidos constam nas bibliotecas. O problema se agrava devido a pouca discussão na literatura com relação à identificação dos produtos formados nas reações do glicerol (PARIENTE, *et al.*, 2008; YUAN, *et al.*, 2011; MELERO, *et al.*, 2012; PINTO *et al.*, 2016). Conforme já citado, embora a reação em estudo já tenha sido relatada na literatura, até o momento, os trabalhos disponíveis não apresentam com detalhes a forma pela qual a identificação dos produtos foi realizada. O trabalho de YUAN *et al.* (2011) foi o único que apresentou o perfil do cromatograma obtido. Segundo os autores, na região do cromatograma apresentada ($t_{\text{retenção}}$ entre 4 – 8 min), cinco picos foram observados, sendo apenas quatro deles identificados, são eles: 1,3-dietóxi-2-propanol, 1,2,3-trietóxi-propano, 3-etóxi-1,2-propanodiol, um produto não identificado e glicerol, nesta sequência.

A identificação realizada no presente trabalho difere da encontrada por aqueles autores. Conforme já ilustrado na Figura 53, foram observados 8 (oito) picos. Inicialmente, foram identificados o dietil-éter (1º pico), o etanol (2º pico) e o glicerol (8º pico). Os produtos 1,2,3-trietóxi-propano (3º pico), 3-etóxi-1,2-propanodiol (4º pico) e 1,3-dietóxi-2-propanol (6º pico) foram identificados utilizando bases de dados de espectros de massas (*NIST MS Search 2.0*). Os demais produtos foram determinados usando seus espectros de massas característicos e a polaridade de cada componente, isto é, os éteres monossustituídos que possuem dois grupos hidroxila apresentarão um maior tempo de retenção. De acordo com a polaridade dos produtos, foi possível identificar o 2-etóxi-1,3-propanodiol (7º pico) e o 2,3-dietóxi-1-propanol (5º pico), cujas identificações foram confirmadas pela análise dos espectros de massas destes compostos.

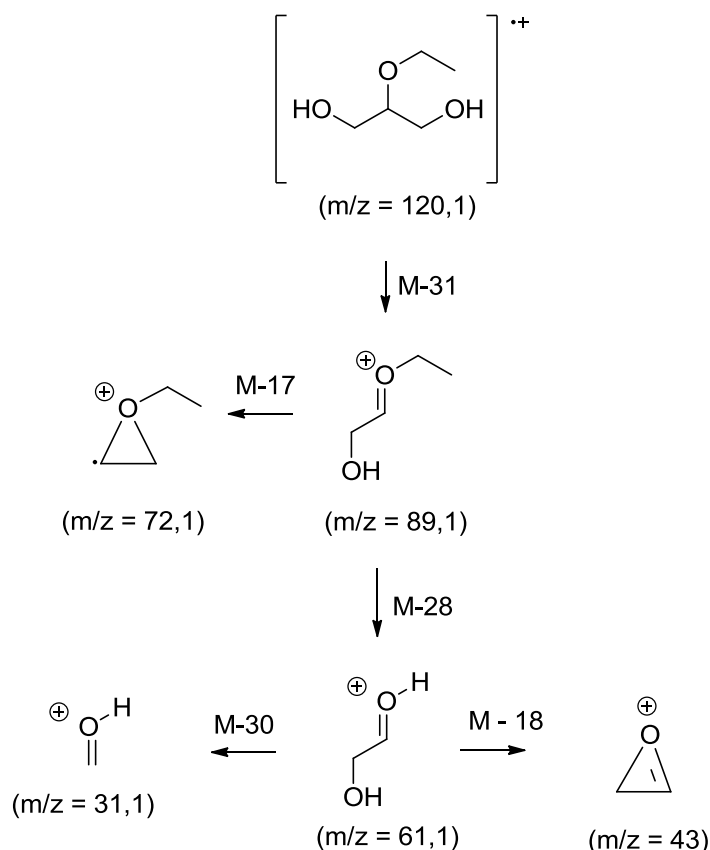
O produto não identificado por YUAN *et al.* (2011) foi aqui identificado como sendo o 2-etóxi-1,3-propanodiol (**1b**) e, o pico identificado por eles como 1,2,3-trietóxi-propano, acreditamos ser o 2,3-dietóxi-1-propanol (**2b**). Devido ao maior peso molecular e a diferença de polaridade entre as espécies, o produto trissustituído foi observado em um tempo de retenção menor. Esses resultados foram comprovados através dos espectros de massas, uma vez que, em ambos os casos, foi observada a presença do fragmento do íon molecular protonado $[M+1]$, $m/z = 177,2$ e $149,1$ (Figuras 134 e 133, Apêndice F), respectivamente, confirmando a identificação desses produtos.

Nas Figuras 54 e 55 estão ilustradas as propostas de fragmentação para os produtos **1a** e **1b**, respectivamente. Os espectros de massas desses produtos (Figuras 131 e 132, Apêndice F) apresentaram os íons $m/z = 89$, referente à perda de CH_3O^+ a partir do íon molecular $[\text{M}-31]$ e o íon $m/z = 61$ formado pela perda posterior de C_2H_4 $[\text{M}-28]$. Este último sofre duas perdas distintas, de H_2O $[\text{M}-18]$ e de CH_2O $[\text{M}-30]$, levando a formação dos íons $m/z = 43$ e $m/z = 31$, respectivamente. Além destes, no espectro do **1a** foi observada também uma perda de H_2O a partir do íon molecular $[\text{M}-18]$, levando ao aparecimento do fragmento $m/z = 102$. Já no espectro do **1b** foi observado o aparecimento do íon $m/z = 72$, devido à perda da hidroxila $[\text{M}-17]$ a partir do fragmento $m/z = 89$.

Figura 54 – Proposta de fragmentação para o 3-etóxi-1,2-propanodiol (**1a**).

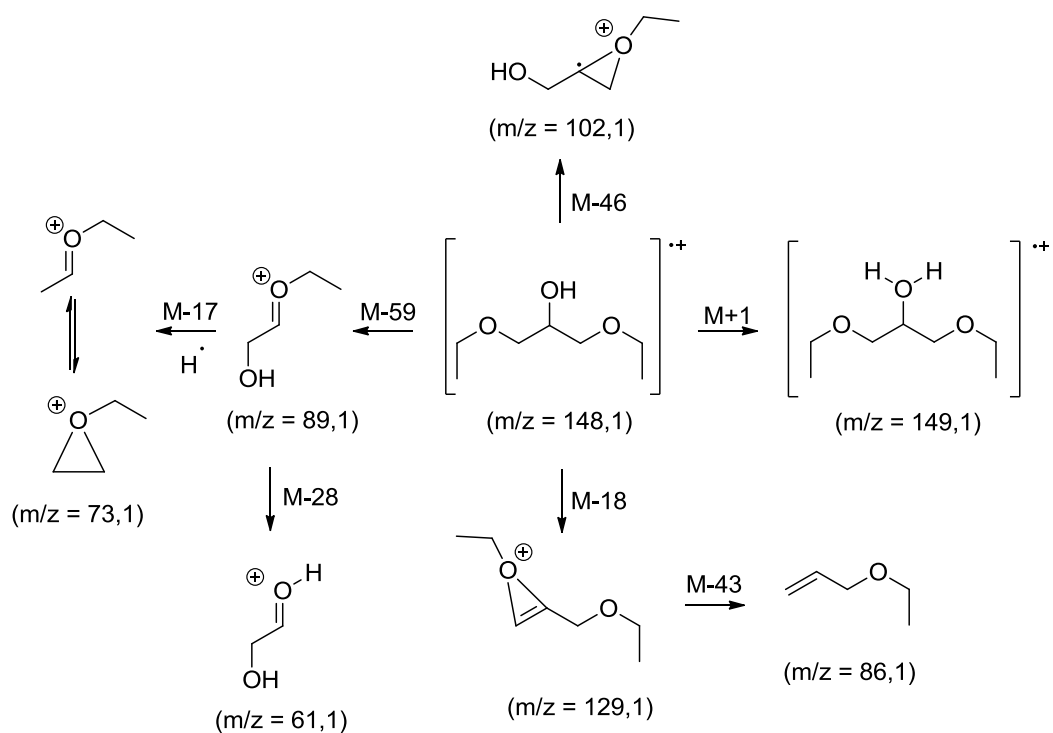


Fonte: O autor, 2016.

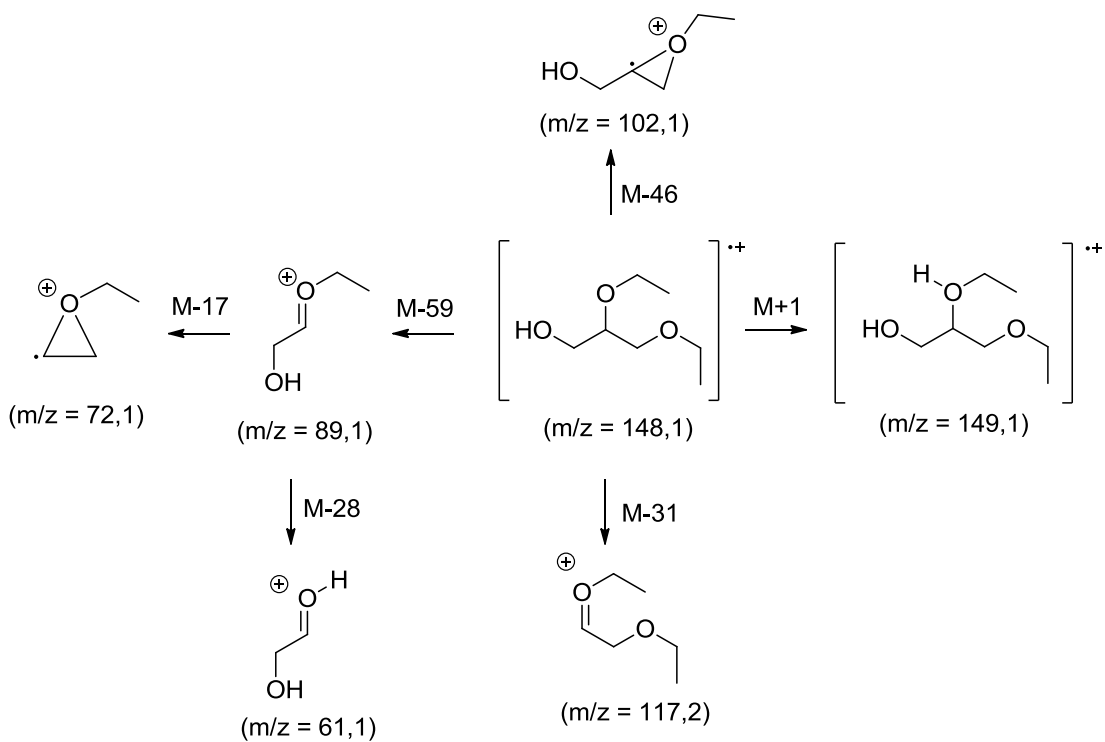
Figura 55 – Proposta de fragmentação para o 2-etóxi-1,3-propanodiol (**1b**).

Fonte: O autor, 2016.

No caso dos éteres dissustituídos (**2a**, **2b**), foram observados os íons $m/z = 149$, 102, 89, 61, 43, 31. O $m/z = 149$ é referente ao íon molecular em sua forma protonada e os demais fragmentos seguem o mesmo padrão observado para os produtos monossustituídos (**1a** e **1b**). Além destes, no espectro de massas do **2a** (Figura 133, Apêndice F) houve o aparecimento do íon $m/z = 129$, relativo à perda de H_2O [M-18], a partir do íon molecular, com a sucessiva perda de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ [M-43], levando a formação do íon $m/z = 86$. O íon $m/z = 73$ foi originado a partir da perda de hidroxila [M-17] do íon $m/z = 89$, que por sua vez, foi formado após a perda de $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ [M-59] do íon molecular. A proposta de fragmentação para os produtos **2a** e **2b** estão ilustradas nas Figuras 56 e 57.

Figura 56 – Proposta de fragmentação para o 1,3-dietóxi-2-propanol (**2a**).

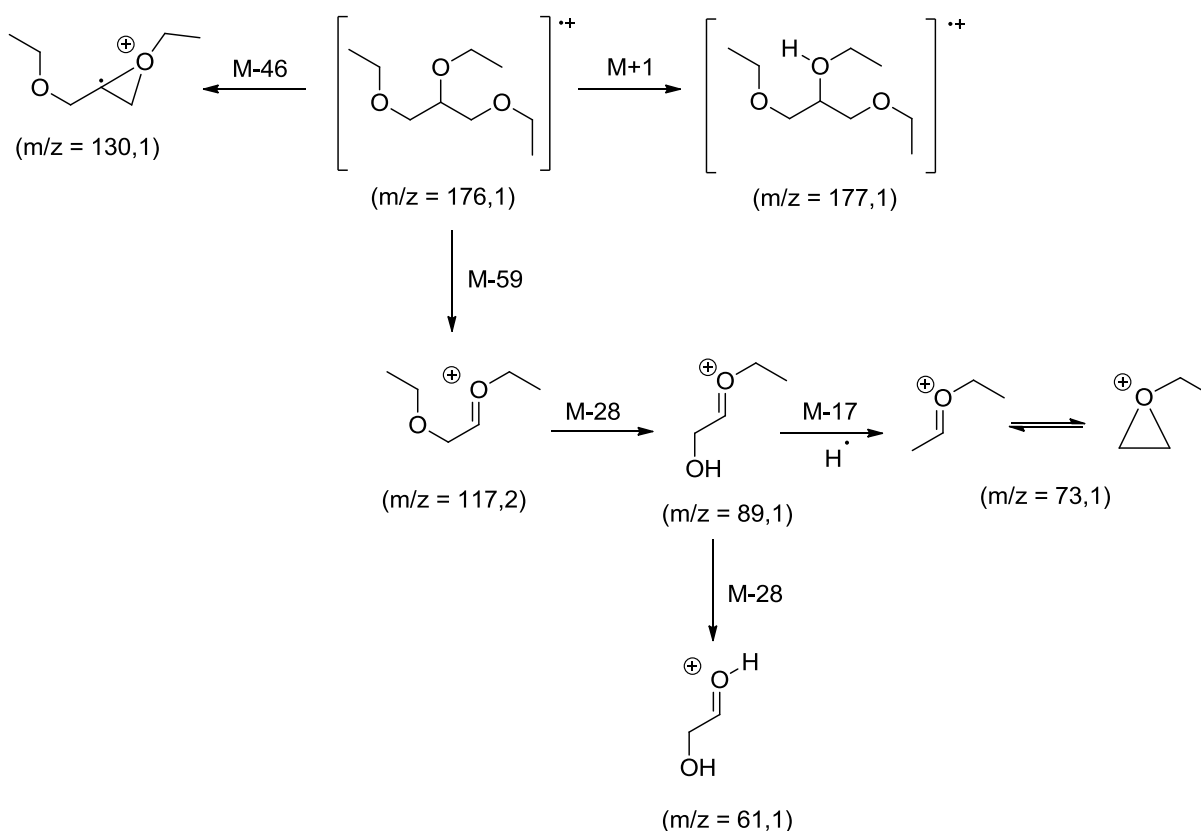
Fonte: O autor, 2016.

Figura 57 – Proposta de fragmentação para o 2,3-dietóxi-1-propanol (**2b**).

Fonte: O autor, 2016.

Já no espectro do produto **3** (Figura 135, Apêndice F), observou-se a presença do íon molecular protonado $[M+1]$ em $m/z = 177$. Duas perdas distintas, originando os íons $m/z = 130$, devido à perda de C_2H_6O $[M - 46]$ e o $m/z = 117$, relativo à perda de C_3H_7O $[M - 59]$, também foram observadas. O íon $m/z = 117$ sofreu perdas sucessivas de $[M - 28]$ originando os íons $m/z = 89$ e $m/z = 61$. Este mesmo padrão também foi observado nos produtos mono- e dissustituídos, conforme já citado. Também foi observada a formação do íon $m/z = 73$ a partir do $m/z = 89$ devido à perda da hidroxila $[M - 17]$. A proposta de fragmentação para este produto encontra-se na Figura 58.

Figura 58 – Proposta de fragmentação para o 1,2,3- trietóxi-propano (**3**).



Fonte: O autor, 2016.

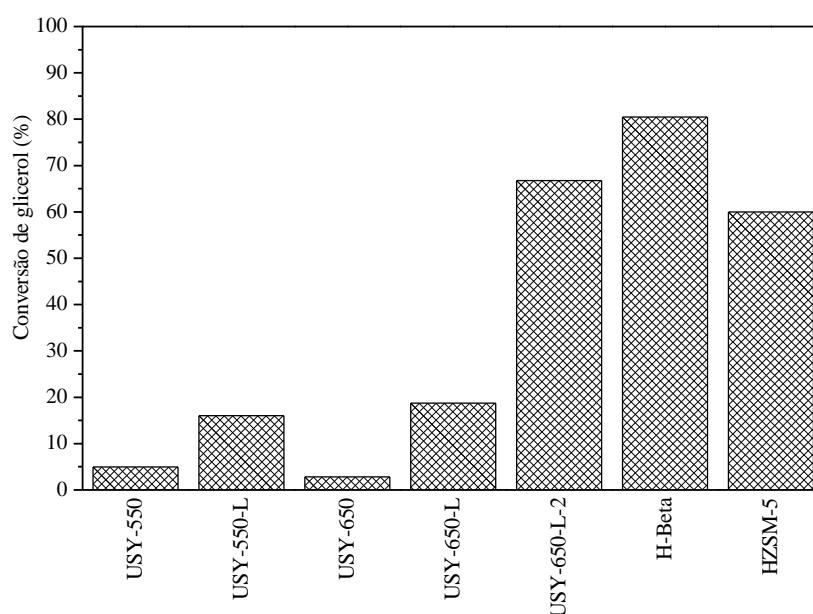
Como pode ser visto, em todos os espectros foi detectado um pico base $m/z = 61$, referente ao íon $[C_2H_5O_2]^+$. Exceto para o produto **1b**, em todos os demais espectros foi observada a presença do íon molecular em sua forma protonada $[M + 1]$. Ao observar as propostas de fragmentação para os produtos obtidos, foi possível identificar um padrão de perda de dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio ou, ainda, a perda de fragmentos, em maior quantidade, de espécies com três átomos de carbono, seguidos da perda de fragmentos neutros, típicos da etila $[M - 28]$. Este padrão de perda, dos dois átomos de

carbonos pertencentes à estrutura do glicerol se deve ao fato desse grupo de moléculas caracterizarem séries homólogas.

3.2.1.1.1 Testes catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos estão ilustrados na Figura 59 e foram expressos em função do consumo de glicerol, em base isenta de dietil-éter. Como pode ser observado, todas as zeólitas estudadas foram ativas.

Figura 59 – Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do glicerol com etanol para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/glicerol = 9; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 6 h.



Fonte: O autor, 2016.

Várias propriedades influenciam a atividade de catalisadores zeolíticos para a reação de eterificação, tais como composição química, acidez (densidade e força dos sítios ácidos), textura e a hidrofobicidade/hidrofilicidade dos catalisadores, reagentes e produtos. É importante salientar que a composição química das zeólitas, expressa pela razão molar Si/Al, afeta tanto a acidez quanto a hidrofobicidade/hidrofilicidade destes materiais. Na Figura 59,

observa-se que, em função das conversões de glicerol alcançadas, as zeólitas estudadas podem ser divididas em dois grupos. As amostras USY-550, USY-550-L, USY-650 e USY-650-L apresentam razão molar Si/Al global na faixa de 2,8 – 3,9 e baixa conversão de glicerol, enquanto as amostras USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 apresentam razão molar Si/Al global na faixa de 11,2 – 12,3 e alta conversão de glicerol.

No primeiro grupo (razão molar Si/Al global = 2,8 – 3,9), para as amostras geradas pelo tratamento hidrotérmico (USY-550 e USY-650), o aumento da temperatura do hidrotratamento promoveu um leve decréscimo na conversão de glicerol. A caracterização físico-química destas amostras mostrou que a razão Si/Al reticular, a densidade e a força dos sítios ácidos aumentaram com o aumento da temperatura do hidrotratamento, o qual, porém, não promoveu alterações significativas nas propriedades texturais. Já o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$) aumentou levemente com o aumento da temperatura do hidrotratamento. Apesar do aumento da acidez e da queda na hidrofiliabilidade, que deveriam promover uma melhor conversão de glicerol, isto não foi observado, indicando que tanto a quantidade significativa de ALER quanto o teor elevado de Al reticular presentes nestas amostras exerceram um efeito deletério sobre a atividade catalítica das mesmas, nivelando-as num valor baixo.

No caso das amostras USY-550-L e USY-650-L, observa-se que a lixiviação ácida reduziu o teor de ALER e aumentou o volume de mesoporos, a densidade e força dos sítios ácidos, proporcionando uma maior conversão de glicerol. Estes resultados permitem inferir que o decréscimo do teor de ALER juntamente com a acidez e a textura favoreceram a reação de eterificação. Com relação à hidrofiliabilidade, a lixiviação ácida levou a um aumento na razão Si/Al, o que implicou em um decréscimo nesta propriedade. Os valores dos índices de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$) refletiram esta tendência e o conseqüente aumento da conversão.

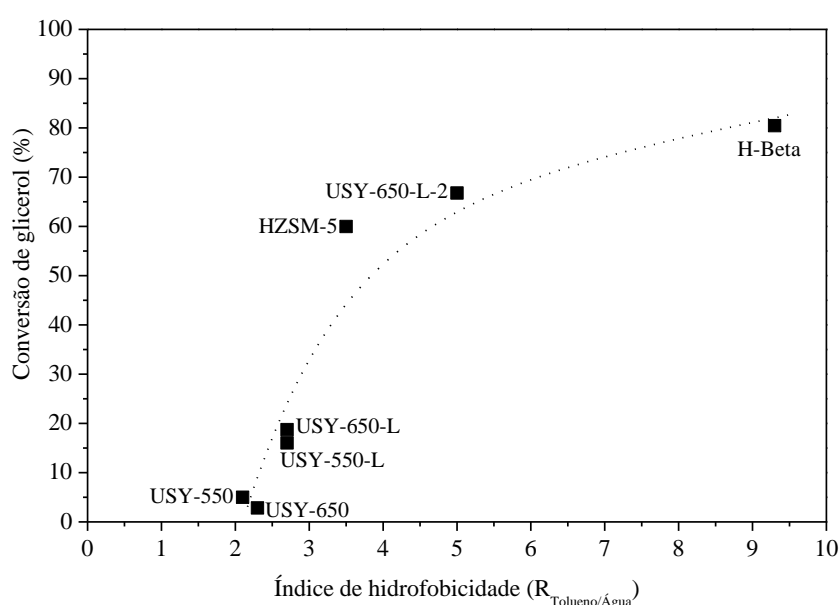
Quando as atividades catalíticas das amostras USY-550-L e USY-650-L são comparadas à luz de suas propriedades físico-químicas, observa-se que ambas apresentam índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$) e conversão de glicerol semelhantes, o que reforçaria o efeito deste parâmetro sobre a conversão. Por outro lado, a densidade e a força dos sítios ácidos são maiores para a zeólita USY-650-L, que apresenta maior teor de ALER e estrutura porosa um pouco mais bloqueada, sugerindo que os efeitos positivos das propriedades ácidas sobre a atividade estariam sendo compensados pelo maior bloqueio de poros.

A realização do segundo ciclo de tratamento hidrotérmico seguido de lixiviação ácida (amostra USY-650-L-2) gerou uma amostra muito mais ativa, sendo obtida uma conversão de glicerol igual a 67 %. Quando comparada com a amostra USY-650-L, a amostra USY-650-L-

2 apresentou, como esperado, maior razão Si/Al, que se refletiu em maior índice de hidrofobicidade (e menor densidade de sítios ácidos, embora a fração de sítios ácidos fortes tenha aumentado). O teor de ALER foi também significativamente reduzido, enquanto o espaço disponível no interior da estrutura porosa foi aumentado, tanto ao nível de micro quanto de mesoporos. Assim, neste caso, o aumento da hidrofobicidade e do espaço disponível no interior da estrutura porosa foram os fatores determinantes para o aumento da conversão do glicerol.

Quando as amostras do segundo grupo (razão molar Si/Al = 11,2 – 12,3) são comparadas observa-se que todas apresentam atividade catalítica superior à do grupo de amostras com razão Si/Al mais baixa, sendo observados valores de conversão de glicerol iguais a 67, 81 e 60 % para as amostras USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5, respectivamente. A tentativa de correlacionar os valores de conversão de glicerol com as propriedades físico-químicas das amostras deixa claro que a maior hidrofobicidade das amostras com razão Si/Al mais alta (11,2 – 12,3) justificaria a maior atividade (Figura 60), uma vez que, a forte adsorção do glicerol na superfície das amostras mais hidrofílicas dificultaria a sua participação na reação de eterificação. Cabe mencionar que os valores de razão Si/Al destas amostras situam-se na faixa apontada por Pariente *et al.* (2008) como ótima para adequar as características de hidrofobicidade/hidrofiliidade e, conseqüentemente, maximizar a conversão do glicerol em reações de eterificação.

Figura 60 – Conversão de glicerol versus índice de hidrofobicidade ($R_{\text{Tolueno/Água}}$).



Fonte: O autor, 2016.

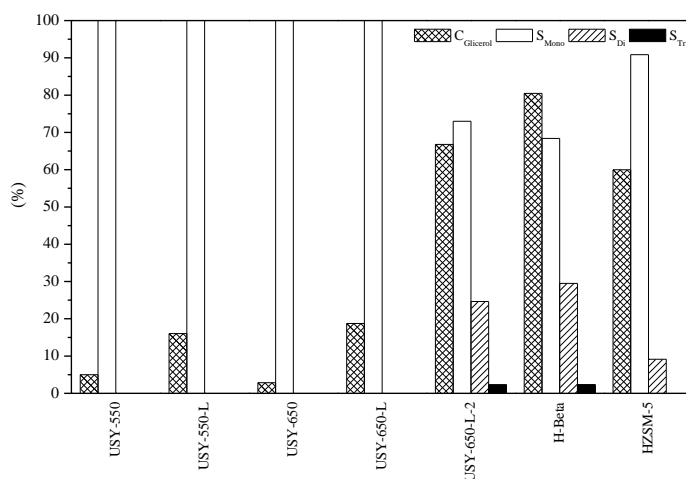
A comparação entre o desempenho das três amostras com maior razão Si/Al confirma a existência de uma relação direta entre o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$) e a conversão do glicerol, porém nenhuma correlação desta com a densidade e força dos sítios ácidos e as propriedades texturais pode ser estabelecida. A menor conversão notada para a zeólita HZSM-5 sugere que as características texturais, particularmente as relacionadas à presença de mesoporos, têm uma influência mais importante sobre a reação estudada do que as propriedades ácidas, já que esta amostra apresentou a maior densidade e força de sítios ácidos, porém o menor espaço disponível no interior da estrutura porosa (menor volume de microporos e presença pouco importante de mesoporos).

A influência da acidez e da hidrofobicidade da superfície do catalisador na atividade catalítica de diferentes zeólitas para a eterificação do glicerol com o etanol foi discutida por Pariente *et al.* (2008). Ao estudarem zeólitas com uma ampla faixa da razão molar Si/Al global eles verificaram que a atividade passava por um ponto ótimo. Para baixos teores de alumínio, a reação seria limitada tanto pela fraca acidez (baixa densidade de sítios) quanto pela alta hidrofobicidade. Porém, quando há um aumento do teor de alumínio, a superfície se torna mais hidrofílica, permitindo a adsorção do glicerol, e os sítios ácidos promovem sua ativação até um ponto ótimo. Elevados teores de alumínio gerariam uma alta densidade de sítios ácidos e uma alta polaridade da superfície, ou seja, maior hidrofílicidade do material, o que levaria a uma forte adsorção do glicerol, dificultando assim, a ocorrência da reação. Outra abordagem foi apresentada por Pinto *et al.* (PINTO *et al.*, 2016; PINTO, 2009 e PINTO *et al.*, 2011) ao estudarem esta mesma reação utilizando zeólitas como catalisadores sob diferentes condições reacionais e por Frusteri *et al.* (2009) e Gonzalez *et al.* (2013) ao empregarem o álcool *tert*-butílico na reação de eterificação do glicerol. Estes autores relacionaram a hidrofobicidade/hidrofílicidade dos catalisadores com a adsorção nos sítios ácidos da água formada na reação. Por exemplo, segundo Pinto *et al.* (2009) uma zeólita H-USY com razão molar Si/Al global igual a 3,4 apresentou baixa conversão de glicerol devido à sua hidrofílicidade, pois a água formada durante a reação interagiu fortemente com os sítios ácidos, diminuindo sua força, acarretando uma baixa conversão. Já uma zeólita H-Beta com razão molar Si/Al global = 16 apresentou maior conversão ($C_{\text{glicerol}} = 90\%$) devido ao maior caráter hidrofóbico no interior dos poros que preservaria os sítios ácidos. Assim, sendo o interior dos poros mais rico em silício, a água no meio reacional não se difundiria para dentro dos poros e aquela formada durante a reação tenderia a se difundir para fora dos canais, preservando a acidez.

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, assim como também observado por Pariente *et al.* (2008), foi possível mostrar a existência de uma correlação entre a atividade catalítica e o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$), embora a mesma tenha se mostrado influenciada pela faixa de valores de razão Si/Al das amostras (Figura 60). Por outro lado, não foi possível estabelecer uma relação única entre a atividade catalítica e as características estruturais, texturais ou de acidez do conjunto de materiais estudado, embora alguns efeitos em um grupo limitado de amostras tenham sido detectados. O efeito do tipo da estrutura, por exemplo, que determina o tamanho dos poros, não pode ser generalizado, já que a zeólita HZSM-5, cujos poros são de tamanho médio, apresentou atividade catalítica superior à da maioria das zeólitas tipo USY, cujos poros são maiores. Já com relação às propriedades ácidas, a USY-650-L que possui uma elevada densidade de sítios ácidos, apresentou uma conversão três vezes menor do que a da USY-650-L-2, cuja densidade de sítios ácidos é algo inferior.

Mesmo não sendo possível comparar a seletividade de todos os catalisadores estudados, uma vez que, as conversões atingidas foram diferentes, na Figura 61 estão apresentadas as conversões do glicerol juntamente com as seletividades aos produtos formados para cada uma das zeólitas estudadas.

Figura 61 – Conversão de glicerol e a seletividade aos produtos formados para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/glicerol = 9; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 6 h.



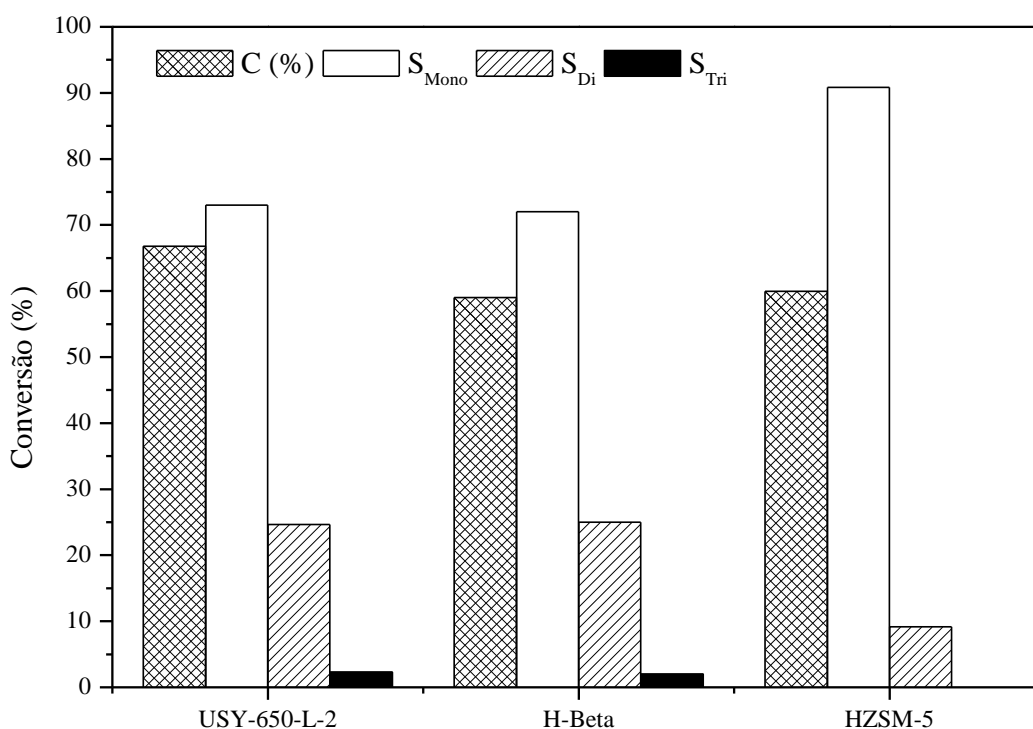
Fonte: O autor, 2016.

Como pode ser visto, para conversões de glicerol inferiores a 20 %, alcançadas pelas zeólitas USY-550, USY-550-L, USY-650 e USY-650-L, apenas os monoéteres de glicerol foram obtidos ($S_{\text{mono}} = 100 \%$). O mesmo foi verificado por Pariente *et al.* (2008). Já Yuan *et al.* (2011) obtiveram o 3-etóxi-1,2-propanodiol como produto principal, cuja seletividade alcançada foi superior a 80 % para conversões de glicerol inferiores a 10 %. Dentre as zeólitas investigadas por estes autores (H-Beta – Si/Al global = 25; HZSM-5 – Si/Al global = 20, 23, 30, 70, 100), a HZSM-5 (Si/Al = 20) exibiu a maior atividade, com seletividade de 80 % ao monoéter e uma conversão de glicerol de 7,3 % ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, razão molar etanol/glicerol = 6, $P_{\text{N}_2} = 3,0 \text{ MPa}$, tempo de reação = 20 h e concentração de catalisador = 20 % m/m em função da massa de glicerol empregada). Porém, dentre os catalisadores testados pelos autores, a maior conversão do glicerol (68,9 %) foi atingida com o ácido tungstofosfórico (HPW), que apresentou a maior densidade de sítios ácidos e uma seletividade ao monoéter de 79 %. Segundo os autores, quando as zeólitas HZSM-5 com diferentes razões molares Si/Al foram testadas, percebeu-se que a conversão do glicerol aumentou com a diminuição da razão Si/Al. Essa tendência, inversa a observada no presente trabalho, deriva do fato de que a faixa da razão Si/Al global das zeólitas estudadas encontra-se acima da faixa indicada por Pariente *et al.* (2008) como a mais adequada para uma elevada atividade. Neste estudo, os autores também empregaram ácidos de Lewis, como o AlCl_3 e o FeCl_3 , como catalisadores e verificaram que estes materiais também exibiram alguma atividade. Concluindo, portanto, que tanto os sítios ácidos de Brønsted quanto os de Lewis seriam capazes de catalisar essa reação, porém, os sítios ácidos de Lewis se mostraram menos ativos. Da Silva *et al.* (2009) também indicaram que a formação de éteres pode estar associada tanto aos sítios ácidos de Brønsted quanto aos de Lewis ao estudarem a eterificação do glicerol com o álcool benzílico, catalisada por diferentes sólidos ácidos (Amberlyst-35, zeólita Beta, K-10, ácido nióbbico, ácido *p*-toluenossulfônico).

Com exceção da HZSM-5, as zeólitas USY-650-L-2 e H-Beta, além dos éteres dissustituídos, também produziram o éter trissustituído (USY-650-L-2 – $S_{\text{mono}} = 73 \%$, $S_{\text{di}} = 25 \%$ e $S_{\text{tri}} = 2 \%$; H-Beta – $S_{\text{mono}} = 61 \%$, $S_{\text{di}} = 39 \%$ e $S_{\text{tri}} = 2 \%$; HZSM-5 – $S_{\text{mono}} = 90 \%$ e $S_{\text{di}} = 10 \%$). Claramente, os dietil-éteres do glicerol foram produzidos somente em altas conversões, indicando que esses produtos são formados por uma reação consecutiva. As zeólitas USY-650-L-2 e H-Beta possibilitaram a formação de 1,2,3-trietóxi-propano, pois apresentam mesoporos que permitem a formação desta espécie mais volumosa. No caso da zeólita HZSM-5, a formação deste produto não foi observada, devido à presença exclusiva de microporos em sua estrutura, o que impede sua formação.

No intuito de poder comparar a seletividade das zeólitas que apresentaram os melhores desempenhos catalíticos (USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5), fez-se um novo experimento utilizando a zeólita H-Beta, nas mesmas condições empregadas anteriormente, porém com uma menor quantidade de catalisador (3 %), visando diminuir a conversão de glicerol para a faixa de 60 %. O resultado está ilustrado na Figura 62.

Figura 62 – Conversão de glicerol e seletividade aos produtos da eterificação do glicerol com o etanol para as zeólitas USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 com razão Si/Al global = 11,2 – 12,3. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/glicerol = 9; velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 6 h; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (USY-650-L-2 e HZSM-5) e 3 % m/m (H-Beta) em relação à massa de glicerol empregada.



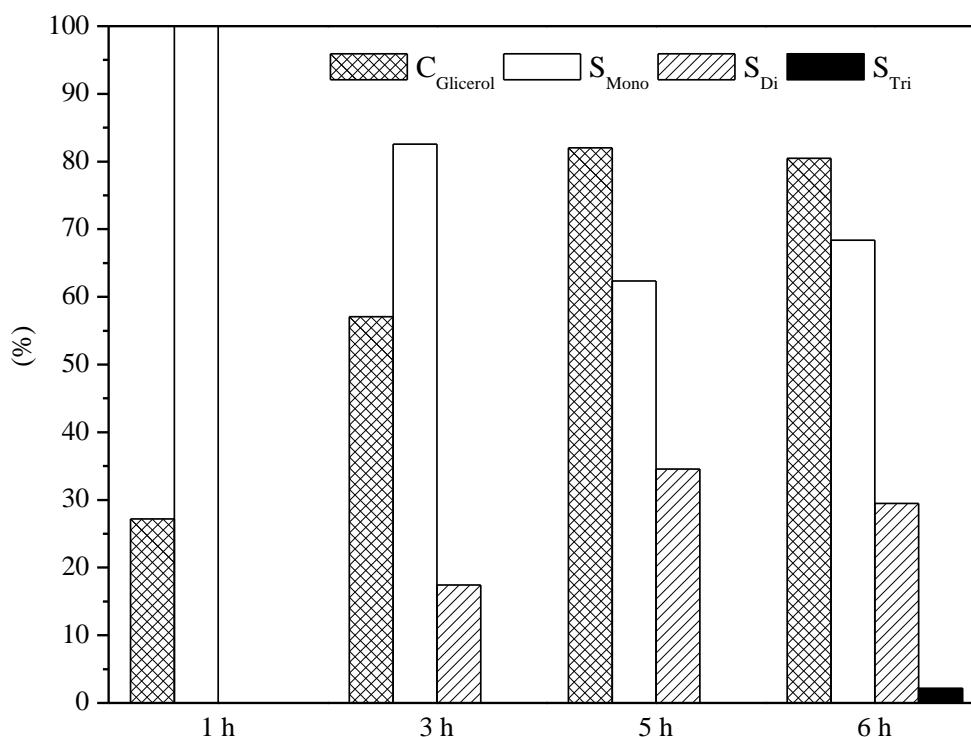
Fonte: O autor, 2016.

Nessa nova condição, os resultados obtidos foram: H-Beta – $C_{\text{glicerol}} = 59\%$; $S_{\text{mono}} = 72\%$, $S_{\text{di}} = 25\%$ e $S_{\text{tri}} = 2\%$. Como pode ser observado, tanto a USY-650-L-2 quanto a zeólita H-Beta apresentaram a mesma seletividade aos éteres formados. Já no caso da HZSM-5, era esperado que a maior seletividade fosse realmente ao éter monossustituído, devido ao seu sistema poroso, que dificulta a formação de espécies mais volumosas.

3.2.1.1.2 Efeito do tempo de reação

Visando avaliar a influência do tempo de reação frente à conversão do glicerol e à seletividade aos éteres formados, foram realizados experimentos utilizando-se a zeólita H-Beta como catalisador. Os resultados estão apresentados na Figura 63.

Figura 63 – Efeito do tempo na reação de eterificação do glicerol com o etanol utilizando a zeólita H-Beta. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/glicerol = 9; velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 1 – 6 h; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada).



Fonte: O autor, 2016.

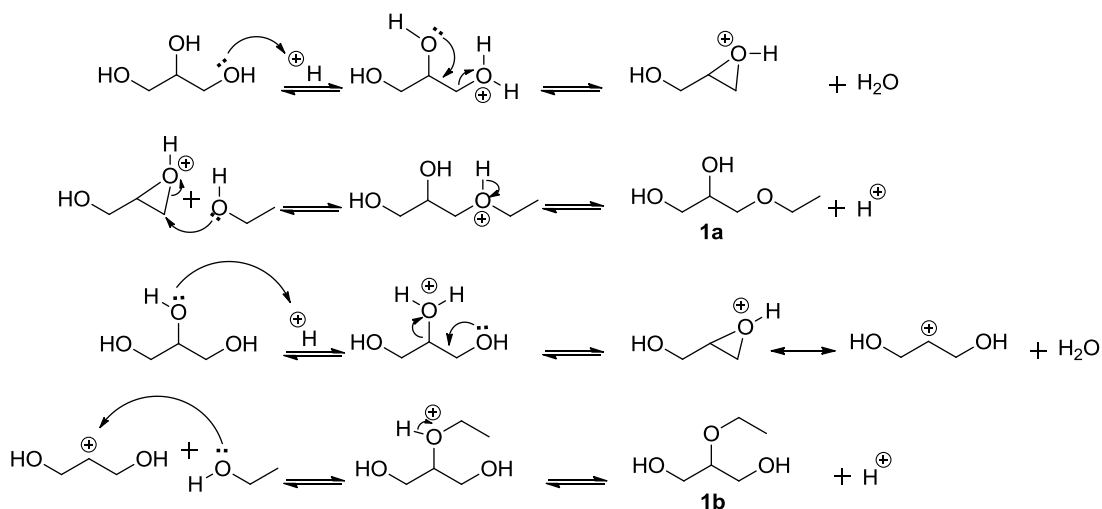
Conforme esperado, o aumento do tempo de reação levou a um aumento da conversão do glicerol. Após 5 h de reação a conversão já havia atingido seu máximo, na faixa de 82 %. Conforme mostrado nas propostas dos mecanismos (Figuras 64 a 69), a eterificação do glicerol ocorre mediante etapas reversíveis e consecutivas. Assim, com o aumento do tempo de reação, a seletividade ao monoéster diminuiu enquanto a formação dos éteres dissubstituídos aumentou. Em 6 h de reação, foi possível observar, inclusive, a formação do

éter trissubstituído (1,2,3-trietóxi-propano), razão pela qual este foi o tempo empregado nos experimentos realizados.

Em trabalhos da literatura para a mesma reação não foi possível encontrar estudos sobre a influência do tempo sobre os produtos formados ao se utilizar zeólitas como catalisadores. No entanto, Pariente *et al.* (2008) reportaram a evolução da composição do meio reacional como uma função do tempo em um experimento utilizando a resina Amberlyst A-15 como catalisador, a 160 °C. Assim, como observado nos resultados obtidos no presente trabalho, os autores também verificaram a ocorrência de duas reações de eterificação paralelas. A primeira levando a produção dos monoéteres do glicerol e, em conversões elevadas, dos diéteres do glicerol, e a segunda, a formação do dietil éter devido à autoeterificação do etanol. Os autores verificaram que os éteres mono- e dissustituídos foram os únicos produtos formados durante a reação de eterificação do glicerol com o etanol, mesmo após 10 h de teste.

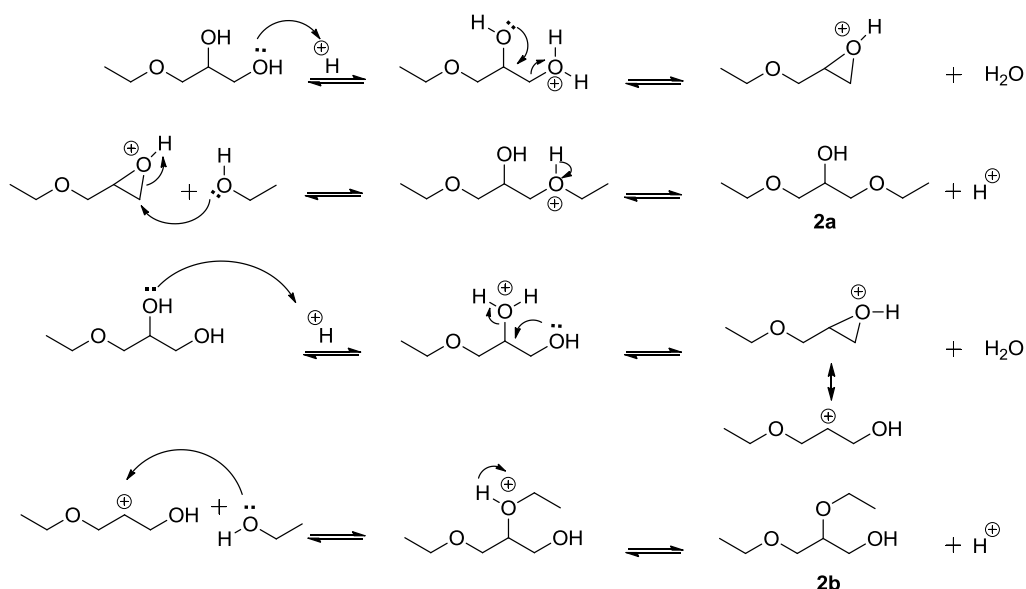
De acordo com YUAN *et al.*, 2001, o mecanismo da reação entre o glicerol e o etanol para a produção de éteres seria catalisado por ácidos de Brønsted conforme o esquema proposto nas Figuras 64 a 66. Inicialmente, o glicerol seria protonado em um sítio ácido de Brønsted, formando o íon oxônio adsorvido na superfície do catalisador. Este íon reagiria com o etanol formando os monoéteres (**1a**, **1b**). Uma vez formados, os monoéteres poderiam reagir com outro próton e outras moléculas de etanol, por um mecanismo similar, para produzir os dietil e trietil-éteres do glicerol (**2a**, **2b** e **3**).

Figura 64 – Proposta mecanística de formação do 3-etóxi-1,2-propanodiol (**1a**) e do 2-etóxi-1,3-propanodiol (**1b**), de acordo com YUAN *et al.* (2001).



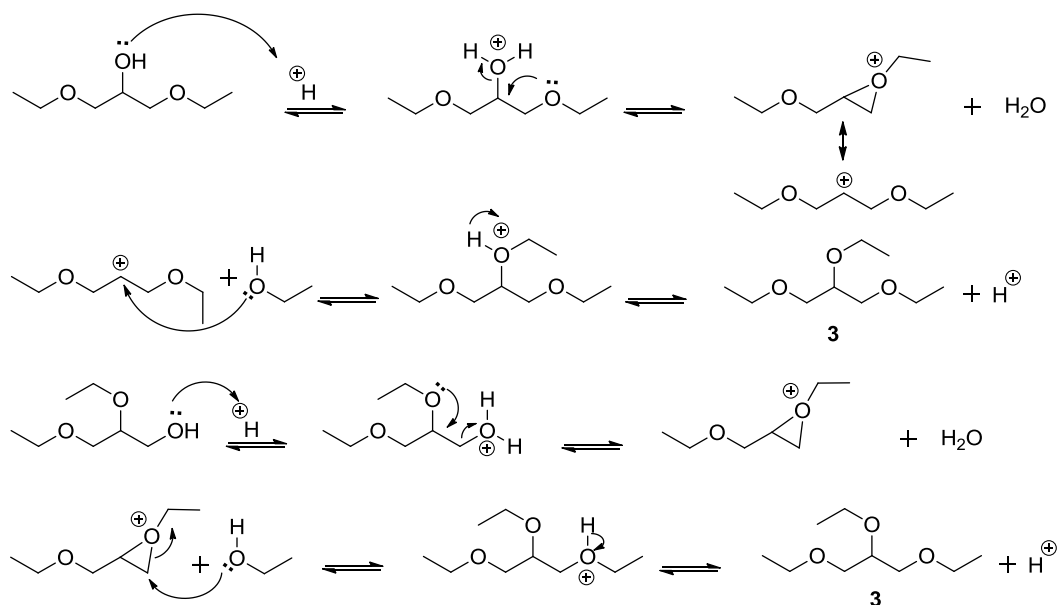
Fonte: O autor, 2016.

Figura 65 – Proposta mecanística de formação do 1,3-dietóxi-2-propanol (**2a**) e do 2,3-dietóxi-1-propanol (**2b**), de acordo com YUAN *et al.* (2001).



Fonte: O autor, 2016.

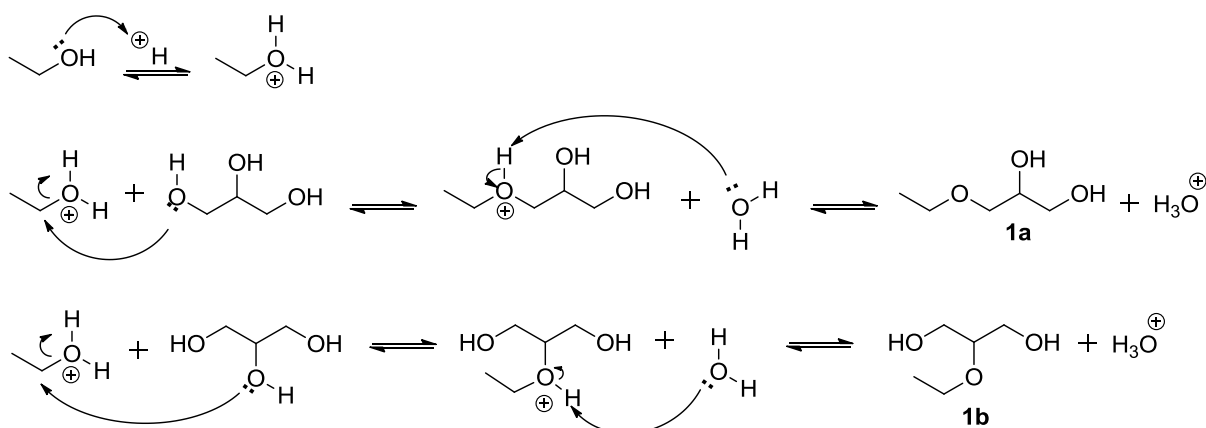
Figura 66 – Proposta mecanística de formação do 1,2,3-trietóxi-propano (**3**), de acordo com YUAN *et al.* (2001).



Fonte: O autor, 2016.

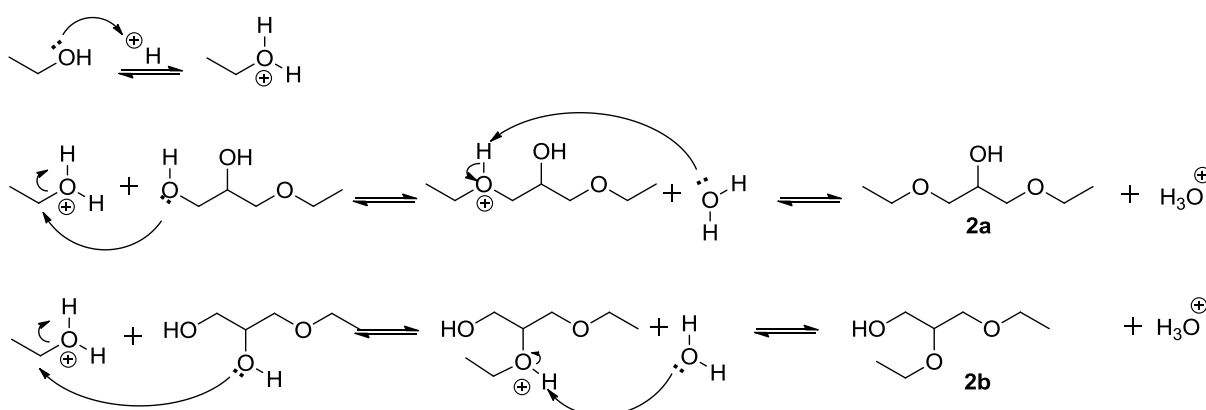
Segundo Pinto *et al.* (2016) a reação de eterificação do glicerol com o etanol segue um mecanismo tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, envolvendo o ataque nucleofílico do glicerol ao etanol protonado, com a perda concomitante de água, conforme ilustrado nas Figuras 67 a 69.

Figura 67 – Proposta mecânica de formação do 3-etóxi-1,2-propanodiol (**1a**) e do 2-etóxi-1,3-propanodiol (**1b**), segundo PINTO *et al.* (2016).



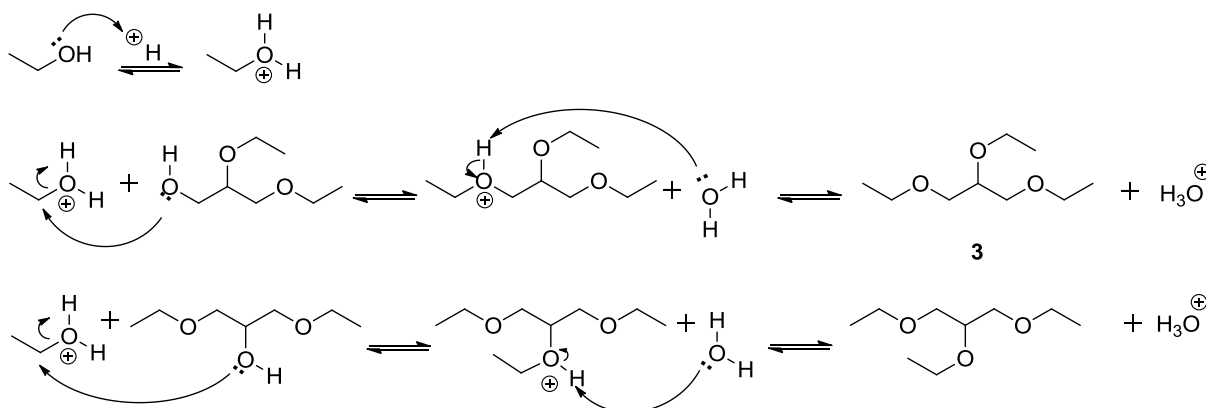
Fonte: O autor, 2016.

Figura 68 – Proposta mecânica de formação do 1,3-dietóxi-2-propanol (**2a**) e do 2,3-dietóxi-1-propanol (**2b**), segundo PINTO *et al.* (2016).



Fonte: O autor, 2016.

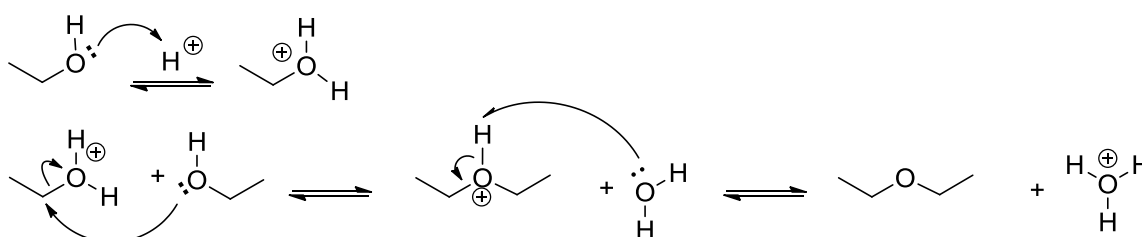
Figura 69 – Proposta mecânica de formação do 1,2,3-trietóxi-propano (**3**), segundo PINTO *et al.* (2016).



Fonte: O autor, 2016.

Cabe mencionar que o mecanismo proposto por Pinto *et al.* (2016) explicaria a formação do éter etílico a partir da eterificação do etanol. Neste caso, a reação ocorreria via mecanismo S_N2 , no qual uma molécula de etanol age como nucleófilo enquanto outra molécula de etanol, protonada, age como substrato. O mecanismo da formação do dietil-éter está ilustrado na Figura 70.

Figura 70 – Proposta mecanística de formação do dietil-éter



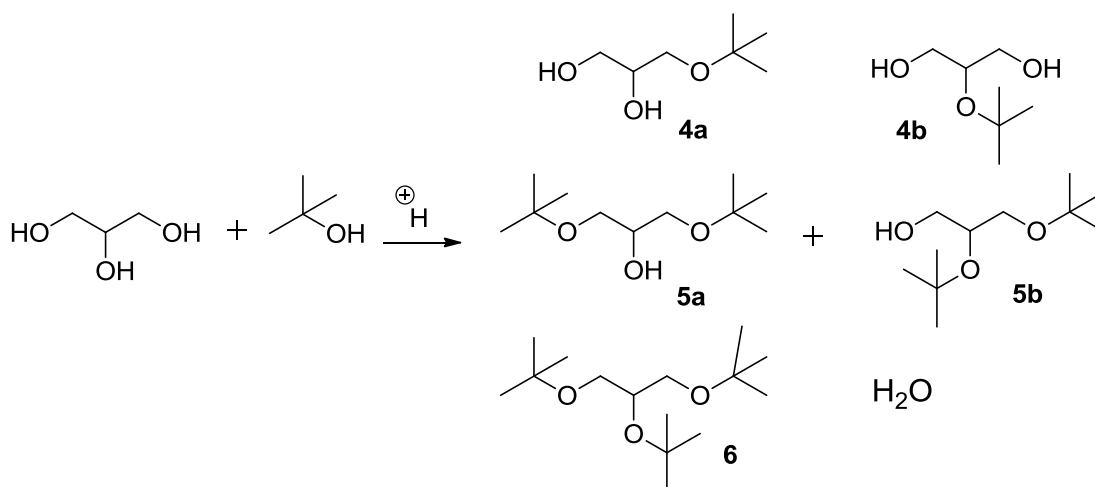
Fonte: O autor, 2016.

3.2.1.2 Eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico

Como a reação de eterificação do glicerol com o etanol ainda não é muito discutida na literatura (PARIENTE, *et al.*, 2008; YUAN, *et al.*, 2011; MELERO, *et al.*, 2012; PINTO *et al.*, 2016), buscou-se avaliar o desempenho catalítico dessas mesmas zeólitas em outra reação, mais amplamente estudada, como a produção de *tert*-butil éteres de glicerol. Os *tert*-butil éteres do glicerol são utilizados como aditivos para combustíveis, em função de sua baixa viscosidade. Os di-*tert*-butil e tri-*tert*-butil éteres do glicerol podem misturar-se diretamente ao diesel ou ao biodiesel. Além disso, podem substituir o metil-*tert*-butil éter, antes empregado como aditivo para a gasolina, mas que por razões ambientais e econômicas, seu emprego foi reduzido. Já os mono-*tert*-butil éteres do glicerol devem participar de um processo subsequente para a produção de oxanos e oxolanos de alta octanagem, sendo então, úteis para misturas com a gasolina (VISHWANADHAM *et al.*, 2013; GONZALEZ *et al.*, 2013).

De maneira similar ao etanol, dependendo da extensão da eterificação é possível formar até cinco produtos: dois éteres monossubstituídos (**4a**, **4b**), dois éteres dissusstituídos (**5a**, **5b**) e um éter trissusstituído (**6**), além da água, como pode ser visto na Figura 71.

Figura 71 – Produtos da reação de eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico em meio ácido.



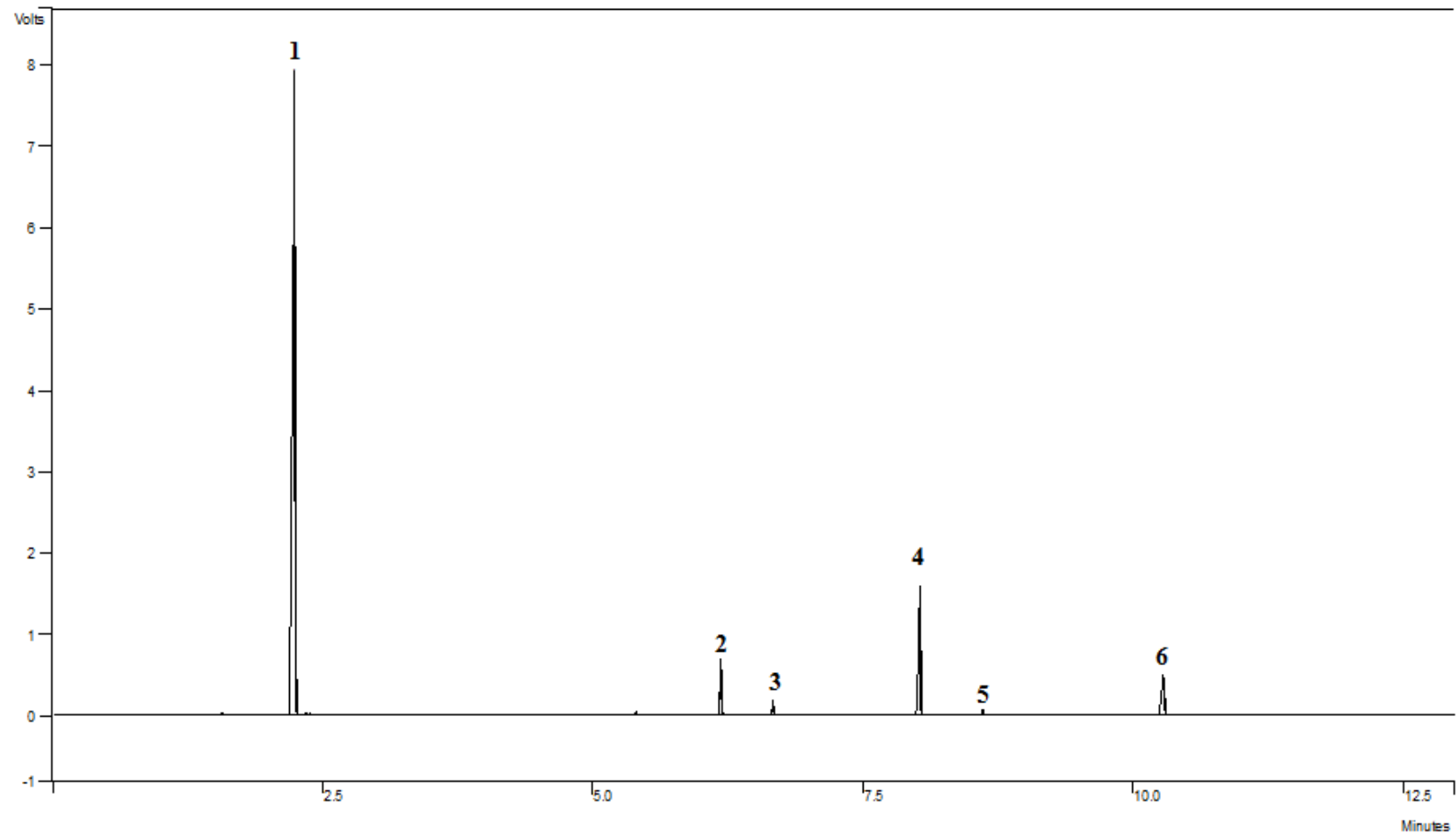
Fonte: O autor, 2016.

A acidez e a porosidade são propriedades catalíticas que desempenham um importante papel na reação de eterificação do glicerol com o álcool *tert*-butílico, uma vez que, são espécies volumosas. As etapas da reação envolvem a adsorção do grupo OH do álcool *tert*-butílico nos sítios ácidos de Brønsted e a reação do álcool protonado com o glicerol, para formar os éteres do glicerol. A seletividade aos éteres volumosos é facilitada pela força ácida, bem como pela porosidade do sólido (LEE *et al.*, 2010; VISHWANADHAN *et al.*, 2013; SAXENA *et al.*, 2015).

As condições experimentais empregadas na reação de eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico foram selecionadas com base na literatura referente a materiais similares (VISWANADHAM *et al.*, 2013; GONZÁLEZ, *et al.*, 2013; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2005; SAXENA *et al.*, 2015).

A Figura 72 ilustra um exemplo de um cromatograma típico das reações de eterificação do glicerol com o álcool *tert*-butílico. O cromatograma apresentado é referente ao experimento utilizando-se a zeólita USY-650-L-2 como catalisador.

Figura 72 – Cromatograma obtido para a reação de eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico empregando-se a zeólita USY-650-L-2 como catalisador.



Legenda: **1** – *Tert*-butanol; **2** – 1,3-di-*tert*-butóxi-2-propanol; **3** – 2,3-di-*tert*-butóxi-1-propanol; **4** – 3-*tert*-butóxi-1,2-propanodiol; **5** – 2-*tert*-butóxi-1,3-propanodiol; **6** – Glicerol.

Fonte: O autor, 2016.

Seis picos foram observados no cromatograma. Tanto o glicerol (pico 6) quanto o álcool *tert*-butilíco (pico 1) tiveram seus tempos de retenção determinados através da injeção dos reagentes adquiridos comercialmente. Sendo assim, quatro produtos foram formados.

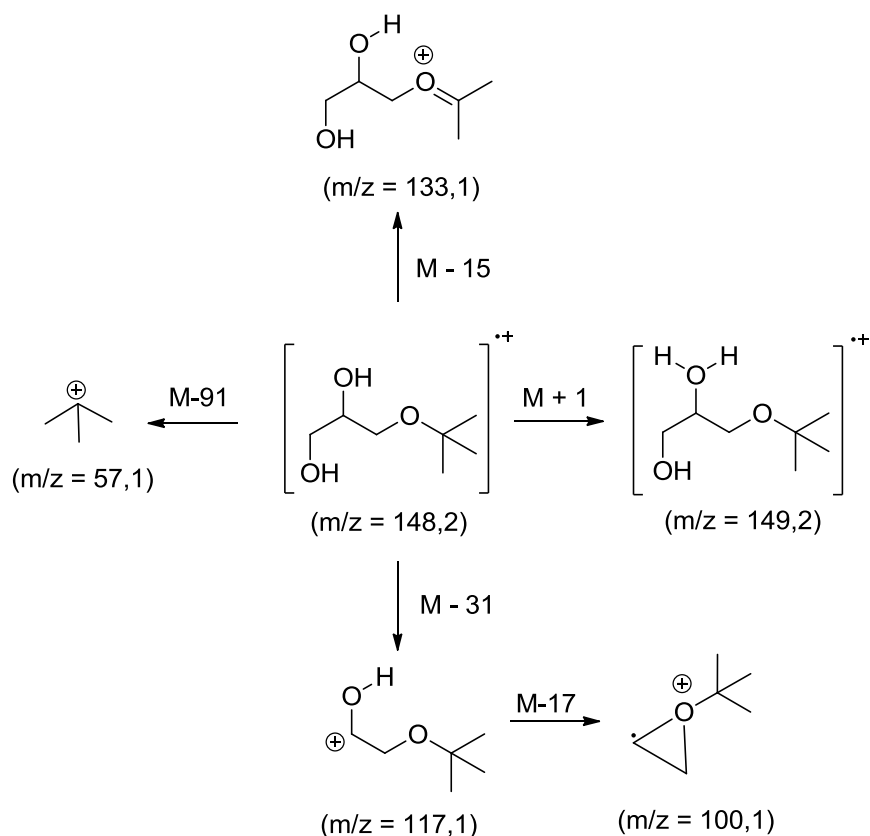
A identificação dos produtos obtidos foi realizada através da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e da polaridade apresentada por estes compostos como já mencionado (Apêndice F). Os espectros de massas referentes aos produtos obtidos estão no Apêndice F (Figuras 136 a 139).

Os padrões observados nos espectros de massa não permitem a distinção de cada um dos *tert*-butil éteres do glicerol. Os espectros dos componentes da mistura foram muito semelhantes entre si e o pico base em $m/z = 57$, correspondente ao fragmento do íon $[C_4H_9]^+$, foi detectado em todos os espectros. Como os padrões desses éteres não estão disponíveis na biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* – NIST (*NIST MS Search 2.0*), a identificação dos produtos foi feita com base nos trabalhos de Jamróz *et al.* (2007) e Cavalcante *et al.* (2014). Os espectros de massas obtidos para os produtos **4a** (pico 4) e **5a** (pico 2) (produtos majoritários) são idênticos aos observados pelos autores, podendo ser identificados inequivocamente. A partir desses resultados, com base nos tempos de retenção e na diferença de polaridade das hidroxilas, fez-se a identificação dos isômeros **4b** (pico 5) e **5b** (pico 3). Estas identificações foram confirmadas pelos espectros de massa obtidos.

Assim como observado por Cavalcante *et al.* (2014), os espectros de massas dos monoéteres (**4a** e **4b**) (Figuras 136 e 137) apresentam íons em $m/z = 133$ e $m/z = 117$ originados da eliminação dos grupos metil $[M - 15]$ e hidroximetil $[M - 31]$, respectivamente, a partir do íon molecular e, com a sucessiva perda do grupo hidroxila no íon $m/z = 117$, originando o íon $m/z = 100$. A presença do íon molecular foi observada em sua forma protonada $m/z = 149$. Uma proposta de fragmentação para os éteres monossubstituídos está ilustrada na Figura 73.

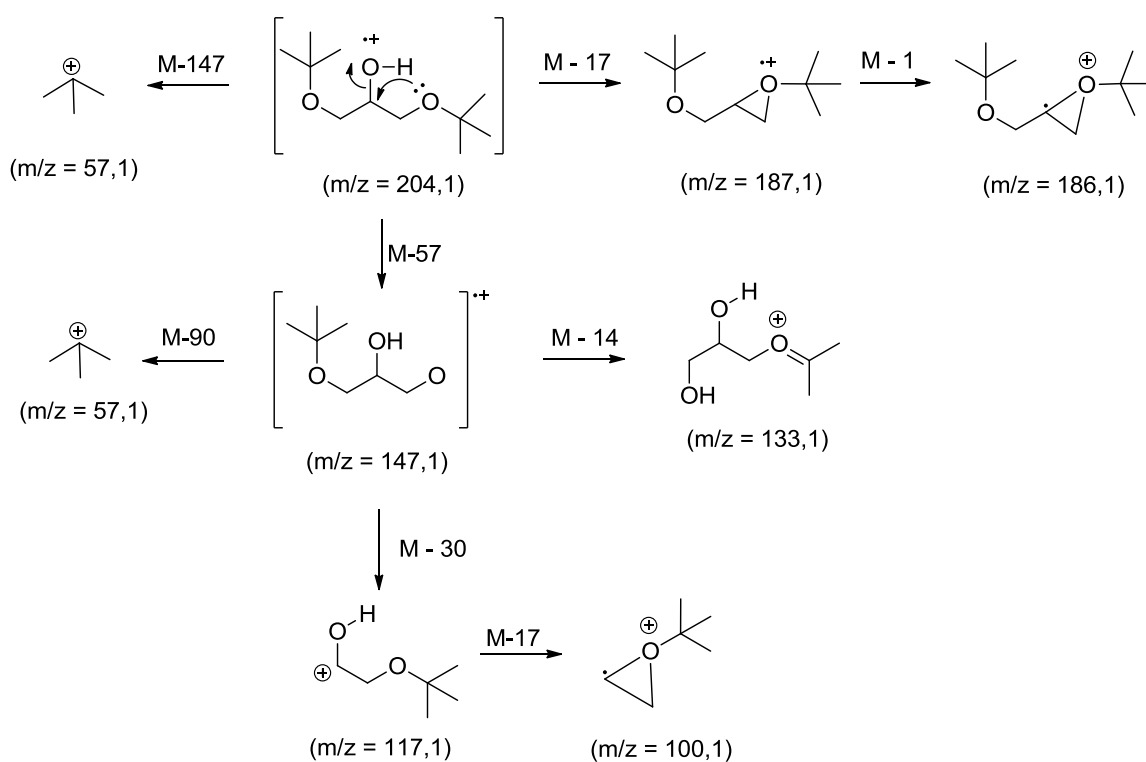
Já nos espectros dos éteres dissustituídos (Figuras 138 e 139), não foi observada a presença do íon molecular. As perdas distintas de $[M-18]$ e $[M-57]$, relativas à OH e H e ao grupo *tert*-butil levou ao aparecimento dos íons $m/z = 186$ e $m/z = 147$, respectivamente. A partir do íon $m/z = 147$ o padrão de fragmentação segue o mesmo observado para os éteres monossustituídos, indicando que estes picos são filiados.

Figura 73 – Proposta de fragmentação para os éteres monossustituídos



Fonte: O autor, 2016.

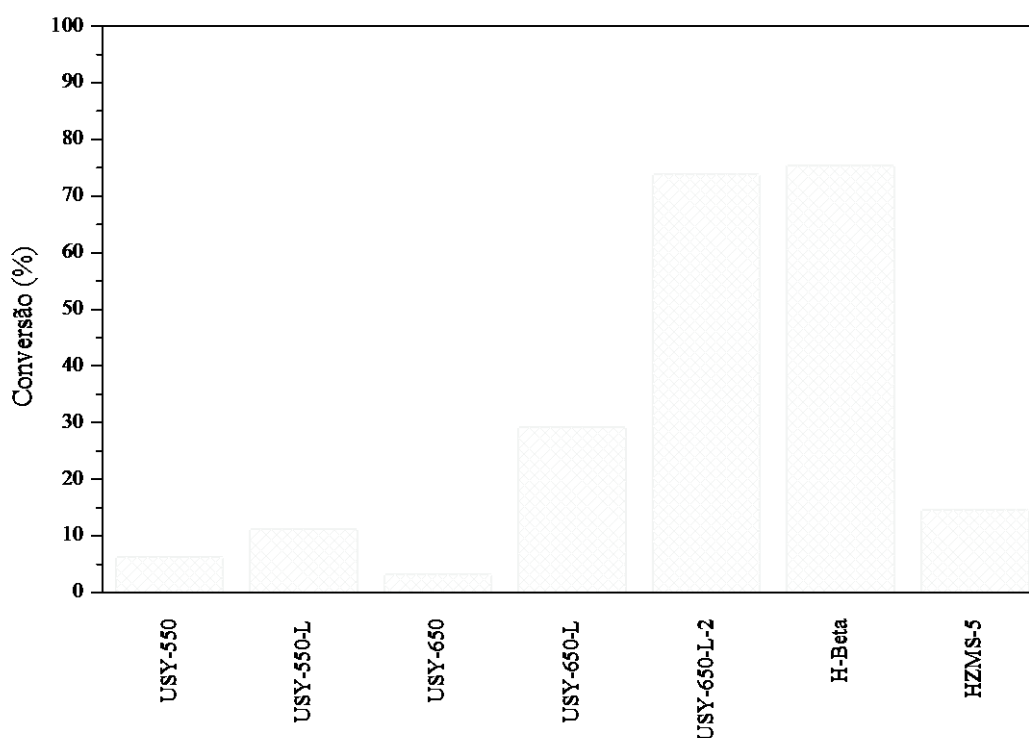
Figura 74 – Proposta de fragmentação para os éteres dissustituídos.



Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 75 estão apresentados os resultados dos testes catalíticos, expressos em função do consumo de glicerol. Novamente, nas condições experimentais empregadas todas as zeólitas estudadas foram ativas.

Figura 75 – Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = 90 °C; relação molar *tert*-butanol/glicerol = 4; velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 4 h e concentração de catalisador = 7,6 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada).



Fonte: O autor, 2016.

Excetuando-se a HZSM-5, a performance catalítica foi similar a verificada na reação de eterificação do glicerol com o etanol. Nestes experimentos, os melhores resultados foram encontrados ao empregar as zeólitas USY-650-L-2 e H-Beta – razão molar Si/Al global variando entre 11,2 – 12,3 – com conversões atingindo 74 e 75 %, respectivamente. A zeólita HZSM-5, mesmo possuindo a maior densidade de sítios ácidos dentre os materiais estudados e índice de hidrofobicidade superior ao da USY-650-L, por exemplo, apresentou uma baixa conversão de glicerol (15 %), quatro vezes menor do que a observada na reação com o etanol. Esse fato, provavelmente, ocorreu devido à presença exclusiva de microporos em sua estrutura, o que dificulta a formação do intermediário reacional do álcool *tert*-butílico.

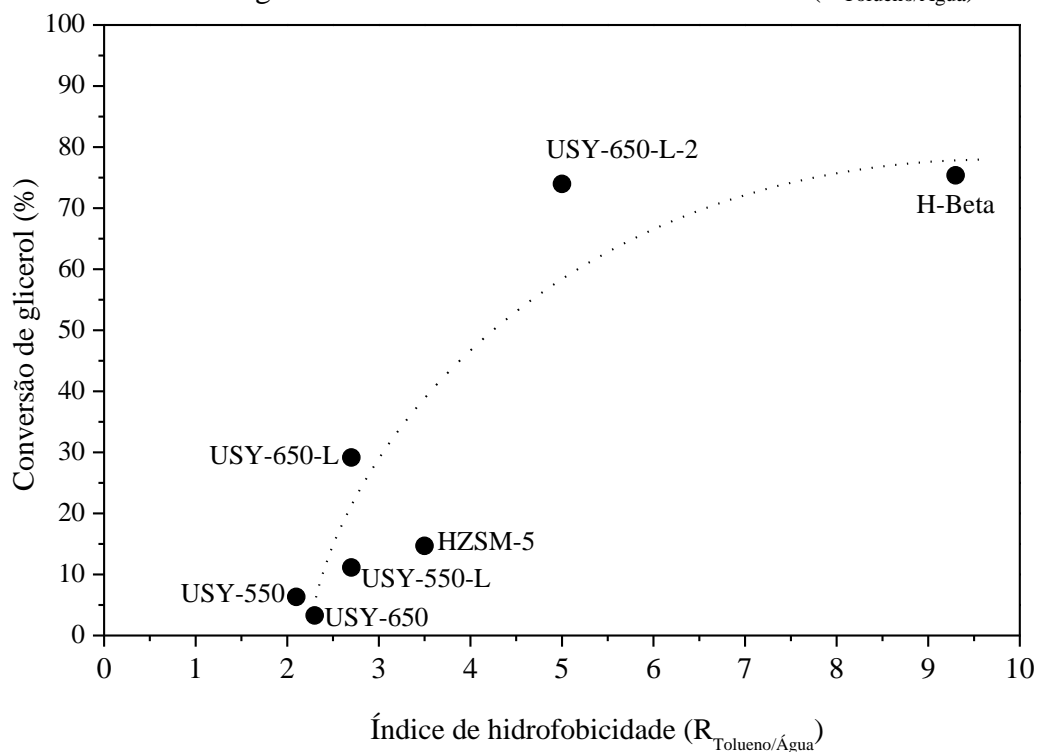
Vishwanadham *et al.* (2013) observaram esse mesmo comportamento ao utilizar uma zeólita mordenita (MOR). Sua menor conversão (66 %) frente às demais zeólitas testadas, apesar da elevada acidez, foi atribuída aos canais estreitos, que dificultaria a acessibilidade dos reagentes volumosos da eterificação.

Já Gonzalez *et al.* (2013) observaram que independentemente das modificações realizadas nas zeólitas estudadas, as BEA foram mais ativas que as ZSM-5 e as MOR, nesta ordem. Os autores atribuíram as diferenças de atividade entre os materiais preparados ao número de sítios ácidos de Brønsted, à sua força relativa e, ainda, à acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. As zeólitas BEA e ZSM-5 apresentaram áreas superficiais externas maiores e uma maior acessibilidade aos sítios ativos, quando comparadas com a MOR, uma vez que, possuem uma estrutura de poros tridimensional enquanto a da MOR é unidimensional. Além disso, os autores ressaltaram que a MOR é a estrutura mais hidrofílica das três zeólitas estudadas, por apresentar a menor razão molar Si/Al. Levando-se em conta que há a formação de água durante a reação, pode ocorrer uma competição entre a água e os reagentes pelos sítios ativos. Todos esses fatores explicariam as menores conversões atingidas pela MOR.

Para as amostras com razão molar Si/Al global variando entre 2,8 – 3,9, a performance catalítica foi similar à observada nos testes realizados com o etanol, ou seja, o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico levou a uma leve redução da conversão, enquanto que a etapa de lixiviação ácida aumentou, sendo esse efeito mais significativo no conjunto de zeólitas tratadas a 650 °C.

Para a eterificação do glicerol com o álcool *tert*-butílico, o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$) dos catalisadores também apresentou uma correlação clara com a atividade catalítica das zeólitas estudadas (Figura 76).

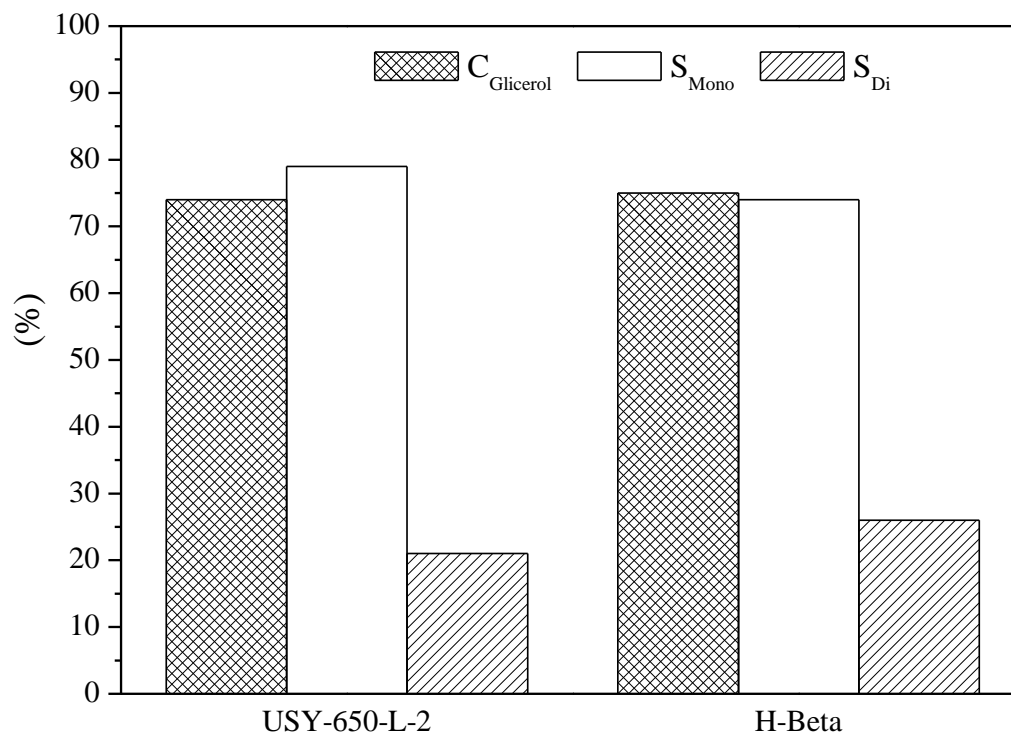
Figura 76 – Conversão de glicerol versus o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{Tolueno}/\text{Água}}$).



Fonte: O autor, 2016.

Por apresentarem conversões similares, comparou-se a seletividade das zeólitas USY-650-L-2 e H-Beta (Figura 77) tendo sido verificada a formação dos éteres mono- e dissustituídos (USY-650-L-2 – $S_{\text{mono}} = 79\%$ e $S_{\text{di}} = 21\%$; H-Beta – $S_{\text{mono}} = 74\%$ e $S_{\text{di}} = 26\%$). Para nenhuma das zeólitas estudadas foi observada a formação do produto 1,2,3-tri-*tert*-butóxi-propano. A ausência do triéter após 4 h de reação foi relatada por Vishwanadham *et al.* (2013) para a reação se processando em condições similares às do presente trabalho. Os autores verificaram que com 1 h de reação houve a formação dos éteres di- e trissustituídos, porém, a concentração desses produtos diminuiu continuamente, atingindo zero em 3 h para o éter trissustituído. Foi observado ainda, que na temperatura de 90 °C houve uma menor formação do produto dissustituído, provavelmente, devido à reversibilidade da reação na presença de água.

Figura 77 – Conversão do glicerol e seletividade aos produtos formados para as zeólitas USY-650-L-2 e H-Beta. Condições experimentais: temperatura da reação = 90 °C; relação molar *tert*-butanol/glicerol = 4; concentração de catalisador = 7,6 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm e tempo de reação = 4 h.



Fonte: O autor, 2016.

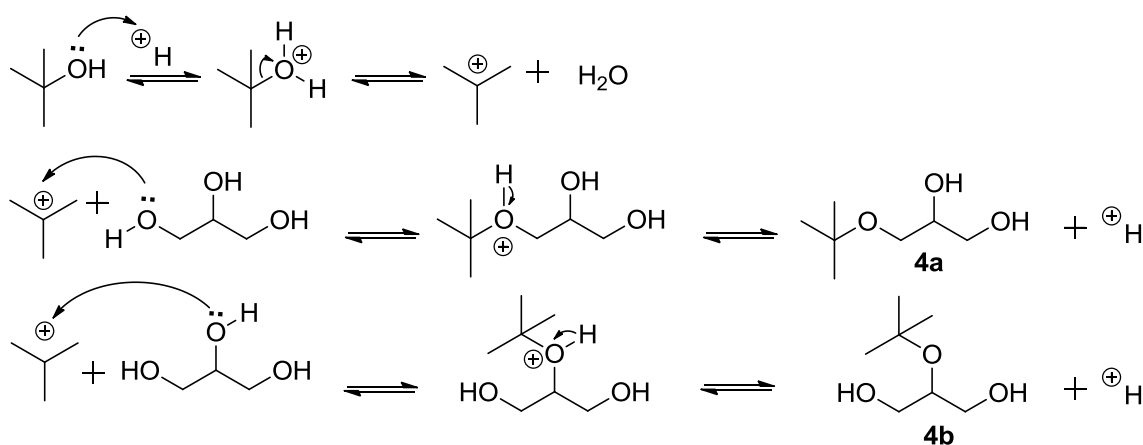
Já Pinto (2009) alcançou uma conversão de glicerol em torno de 80 % e seletividade de 100 % aos monoéteres do glicerol ao utilizar uma zeólita H-Beta, com relação molar Si/Al = 16 ($R_{tert\text{-butanol/glicerol}} = 6$, $T = 180$ °C, tempo de reação = 5 h). Segundo o autor é possível que não haja espaço suficiente no interior dos poros desta zeólita para que ocorra uma segunda *tert*-butilação, explicando o resultado de seletividade. Entretanto, diferentemente do observado pelo autor, no presente trabalho foi possível verificar a formação de éteres dissustituídos para material similar (H-Beta, razão molar Si/Al = 12,3). A diferença entre os dois trabalhos com relação à formação dos éteres dissustituídos poderia, provavelmente, estar associada às diferenças nas condições experimentais empregadas no teste catalítico, às características de acidez e polaridade diferenciadas (menor teor de Al presente) ou, ainda, ser devida à reversibilidade dessas reações na presença de água.

Saxena *et al.* (2015) modificaram uma zeólita comercial BEA (Si/Al global = 12,5) em termos de acidez e porosidade, produzindo uma zeólita mesoporosa (DSBEA – Si/Al =

6,1) e sintetizaram uma zeólita Beta nanocristalina (NBEA – Si/Al global = 12,8) e testaram esses três sólidos na reação de eterificação do glicerol com o álcool *tert*-butílico. Nas condições experimentais empregadas ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $R_{\text{tert-butanol/glicerol}} = 4$; tempo de reação = 8 h) todos os catalisadores exibiram conversões de glicerol superiores a 96 % e a seletividade aos éteres di- e trissubstituído aumentou na ordem BEA ($S_{\text{di}} = 44,2\%$ e $S_{\text{tri}} = 16,4\%$) < NBEA ($S_{\text{di}} = 48,9\%$ e $S_{\text{tri}} = 20,8\%$) < DSBEA ($S_{\text{di}} = 56\%$ e $S_{\text{tri}} = 29,8\%$). A maior seletividade aos éteres desejados pela DSBEA foi atribuída pelos autores ao maior volume dos mesoporos e ao espaço interno disponível nos poros, necessário à formação do produto volumoso.

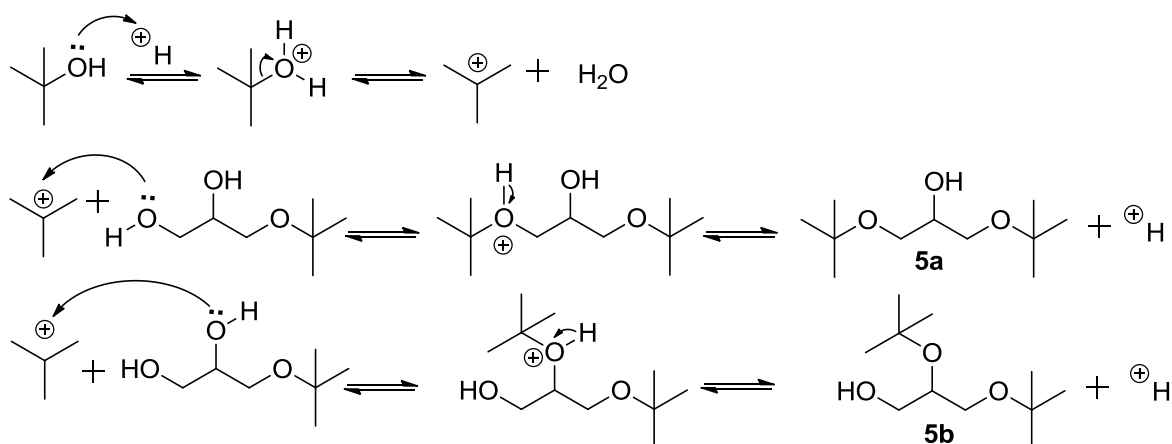
Nas Figuras 78 a 80 está ilustrado o mecanismo de formação dos *tert*-butil éteres de glicerol. Diferentemente do observado na reação com o etanol, neste caso, a reação se inicia com o ataque nucleofílico do *tert*-butanol ao sítio ácido do catalisador (próton – H^+), seguido da eliminação de H_2O para formar o carbocátion. Posteriormente, este carbocátion reage com o glicerol (FRUSTERI *et al.*, 2009; PINTO *et al.*, 2016). Observa-se que a primeira etapa da reação é a formação do carbocátion do álcool *tert*-butílico, fato que pode ser confirmado pela presença do pico base $m/z = 57$ (100 %), relativo ao grupo *tert*-butílico, nos espectros de massas.

Figura 78 – Proposta mecanística de formação do 3-*tert*-butóxi-1,2-propanodiol (**4a**) e 2-*tert*-butóxi-1,3-propanodiol (**4b**).



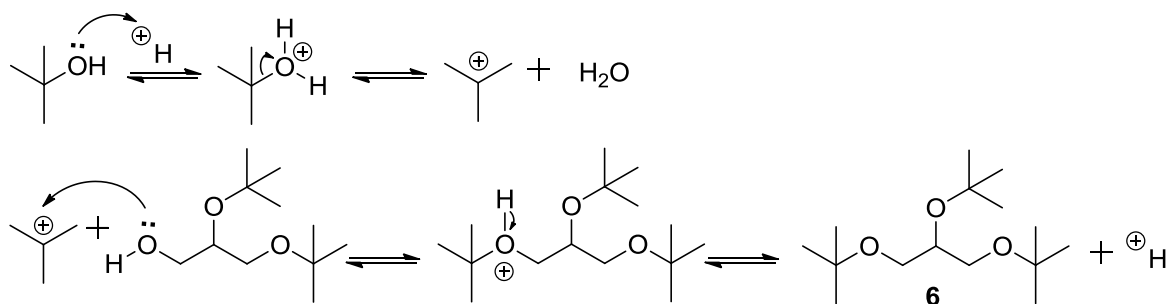
Fonte: O autor, 2016.

Figura 79 – Proposta mecanística de formação do 1,3-di-*tert*-butóxi-2-propanol (**5a**) e 2,3-di-*tert*-butóxi-1-propanol (**5b**).



Fonte: O autor, 2016.

Figura 80 – Proposta mecanística de formação do 1,2,3-tri-*tert*-butóxi-propano (**6**).



Fonte: O autor, 2016.

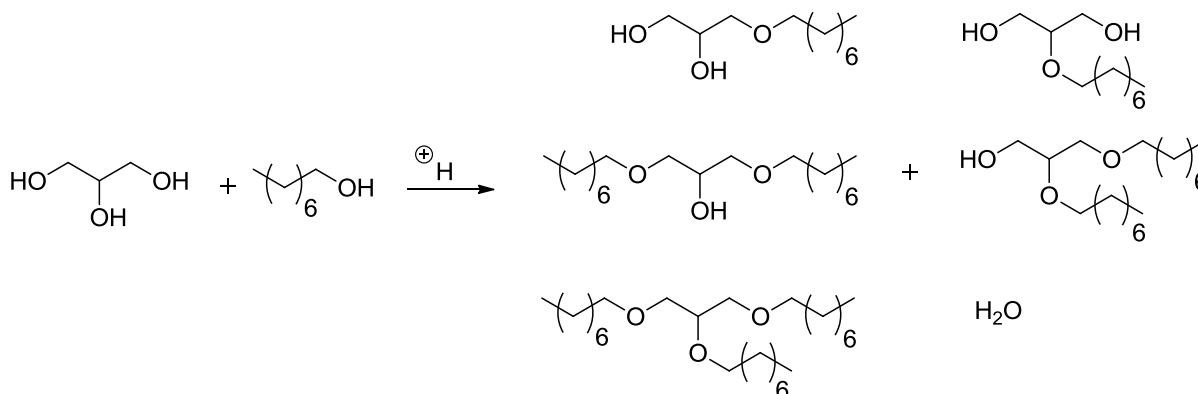
3.2.1.3 Eterificação do glicerol com 1-octanol

Os éteres alquílicos de cadeia longa do glicerol são classicamente obtidos indiretamente a partir de sínteses com várias etapas ou através do uso de ácidos minerais fortes ou bases alcalinas como catalisadores e cloretos alquílicos como agentes de eterificação (RUPPERT *et al.*, 2009).

Até o momento, não há na literatura uma investigação detalhada a cerca da eterificação direta do glicerol com álcoois de cadeia longa. Assim, devido ao grande potencial de valorização dos álcoois derivados da biomassa, buscou-se investigar a eterificação direta do glicerol com o 1-octanol visando à produção dos éteres monossustituídos.

Teoricamente, na reação de esterificação do glicerol com o 1-octanol, poderiam ser obtidos até cinco produtos, além da água, conforme ilustrado na Figura 81. Todavia, devido aos problemas de seletividade de forma ao reagente e ao impedimento estérico à formação do intermediário reacional, não se espera que haja a formação dos produtos di- e trissubstituídos.

Figura 81 – Possíveis produtos da reação de esterificação do glicerol com o 1-octanol.



Fonte: O autor, 2016.

A esterificação de álcoois primários é uma reação catalisada por ácidos, muito utilizada na indústria de química fina. Os éteres produzidos são estáveis e podem facilmente solubilizar substâncias orgânicas. Além disso, podem ser utilizados como emulsificantes na produção de cosméticos. Outra aplicação dos éteres simétricos de cadeia longa (C₅ – C₁₀) seria o uso como aditivo para combustíveis (OLAH *et al.*, 1997). Ao adicionar entre 0,5 – 5,0 % (m/m) do éter pode-se aumentar o número de cetano do diesel em até 15 %, resultando em uma queima de diesel mais limpa (HOEK, *et al.*, 2004).

Com base nos resultados dos experimentos anteriores, realizados com os álcoois de cadeia curta, as zeólitas USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 foram selecionadas para dar prosseguimento às reações de esterificação, agora empregando os álcoois de cadeias superiores. Para o primeiro experimento, selecionou-se a zeólita H-Beta, devido à sua estrutura porosa e ao seu melhor desempenho catalítico. Ruppert *et al.* (2009), ao realizarem um *screening* de materiais, verificaram que a zeólita H-Beta apresentou uma alta seletividade para a formação de octil-éteres na reação de esterificação do glicerol com o 1-octeno.

No presente trabalho, nas condições experimentais empregadas, não foi observada conversão de glicerol, porém verificou-se a formação do 1,1-oxibis-octano (Figura 82), produzido devido à autoesterificação do 1-octanol.

Figura 82 – Reação de eterificação do 1-octanol.

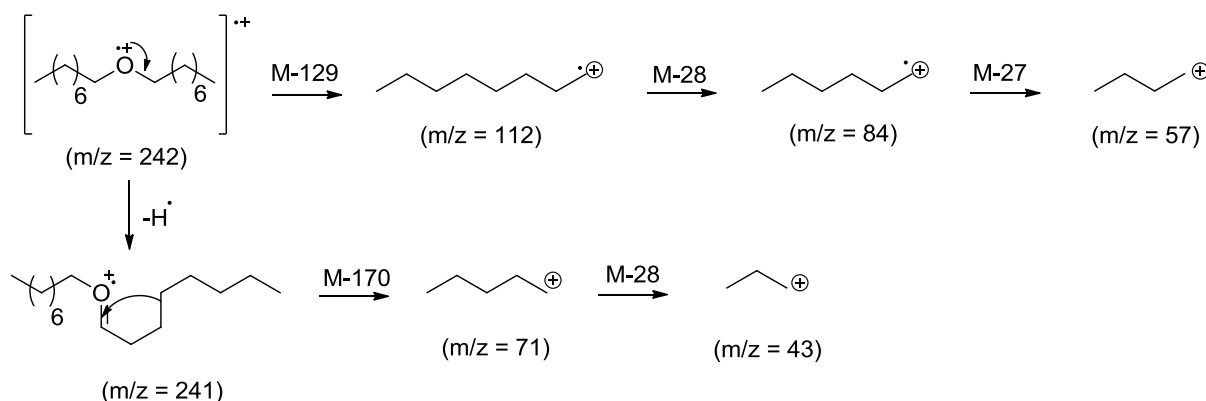


Fonte: O autor, 2016.

A identificação do produto obtido foi realizada através da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e o espectro de massa obtido está apresentado no Apêndice F (Figura 140).

Na Figura 83 está ilustrada uma proposta de fragmentação para o produto 1,1-oxibis-octano. Foram observadas duas perdas distintas a partir do íon molecular ($m/z = 242$). A primeira delas foi de $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}^{\cdot}$ [M-129], originando o íon $m/z = 112$ seguida de perdas sucessivas de grupamentos etílicos C_2H_4 [M-28] e C_2H_3 [M-27] levando a formação dos íons $m/z = 84$ e $m/z = 57$, respectivamente. A segunda perda, a partir do íon molecular, iniciou-se com a eliminação de um H^{\cdot} formando o íon $m/z = 241$, a partir deste, mais duas perdas foram observadas, de $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ [M-170] formando o íon $m/z = 71$ e de C_2H_4 [M-28] formando o íon $m/z = 43$.

Figura 83 – Proposta de fragmentação para o 1,1-oxibis-octano.



Fonte: O autor, 2016.

De acordo com Ruppert *et al.* (2009), as zeólitas H-Beta são os catalisadores mais seletivos na eterificação de álcoois derivados da biomassa com o 1-octeno visando a produção dos monoéteres correspondentes. Ao empregar a H-Beta, os autores alcançaram conversões de glicerol entre 15 – 20 % que, aumentaram para 54 – 89 % ao substituí-lo por outros glicóis, tais como o etilenoglicol e o propilenoglicol, com elevadas seletividades (85 – 97 %) à formação do monoéter e do dioctil-éter.

Tendo em vista que não foi observada conversão de glicerol com a zeólita H-Beta empregada, que segundo a literatura (RUPPERT *et al.*, 2009) apresentaria bons resultados,

não foram realizados os testes com as demais zeólitas selecionadas (USY-650-L-2 e HZSM-5). Assim, visando à produção dos monoéteres desejados, optou-se por alterar o glicol derivado de biomassa.

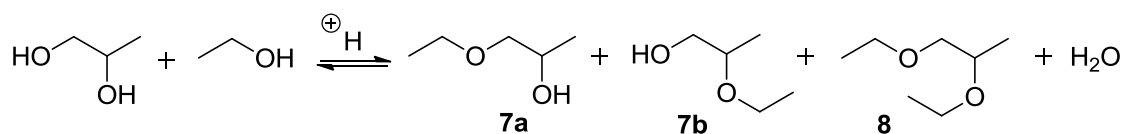
Alguns fatores devem ser considerados para estabelecer a reatividade de uma série de glicóis, como por exemplo, o número de hidroxilas presentes e suas reatividades, seu caráter hidrofílico/hidrofóbico e o tamanho dessas moléculas. Do ponto de vista do caráter hidrofóbico, a seguinte sequência pode ser estabelecida: glicerol ($E_T^N = 0,812$) < etilenoglicol ($E_T^N = 0,790$) < propilenoglicol ($E_T^N = 0,722$) < 1,2-butilenoglicol ($E_T^N = 0,676$) (RUPPERT *et al.*, 2009). Ao substituir o glicerol, glicol mais hidrofílico, por outro com características diferentes, é possível conseguir uma melhor interação entre os reagentes e a superfície do catalisador e, conseqüentemente, alcançar um melhor desempenho catalítico frente à reação em estudo. No entanto, é necessário que o caráter hidrofílico/hidrofóbico do catalisador a ser utilizado também seja levado em consideração. Deve-se observar, ainda, que quanto menor for a molécula e quanto mais hidroxilas primárias ela possuir, mais reativo será o glicol. Deste modo, foram estudados também o propilenoglicol e o etilenoglicol.

3.2.2 Propilenoglicol

Além do glicerol, outros glicóis, tais como o propilenoglicol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol, são considerados matérias-primas importantes para diversas sínteses químicas e podem ser obtidos a partir de fontes de biomassa através da fermentação e de processos termoquímicos ou catalíticos. A eterificação desses glicóis derivados da biomassa representa uma aplicação importante, uma vez que, pode produzir diretamente compostos utilizados como aditivos oxigenados para combustíveis, intermediários nas indústrias farmacêuticas e agroquímicas, surfactantes não iônicos, agentes antimicrobianos e antissépticos, precursores de polímeros e solventes (RUPPERT *et al.*, 2009; YADAV *et al.*, 2014).

Visando investigar o comportamento das zeólitas estudadas e a influência do glicol empregado na atividade catalítica, além do glicerol, utilizou-se também o propilenoglicol. Na reação de eterificação do propilenoglicol com o etanol é possível obter até três produtos diferentes, dentre eles, dois éteres monossustituídos (**7a**, **7b**) e um éter dissustituído (**8**), além da água, como pode ser visto na Figura 84.

Figura 84 – Produtos da reação de eterificação do propilenoglicol com etanol em meio ácido.

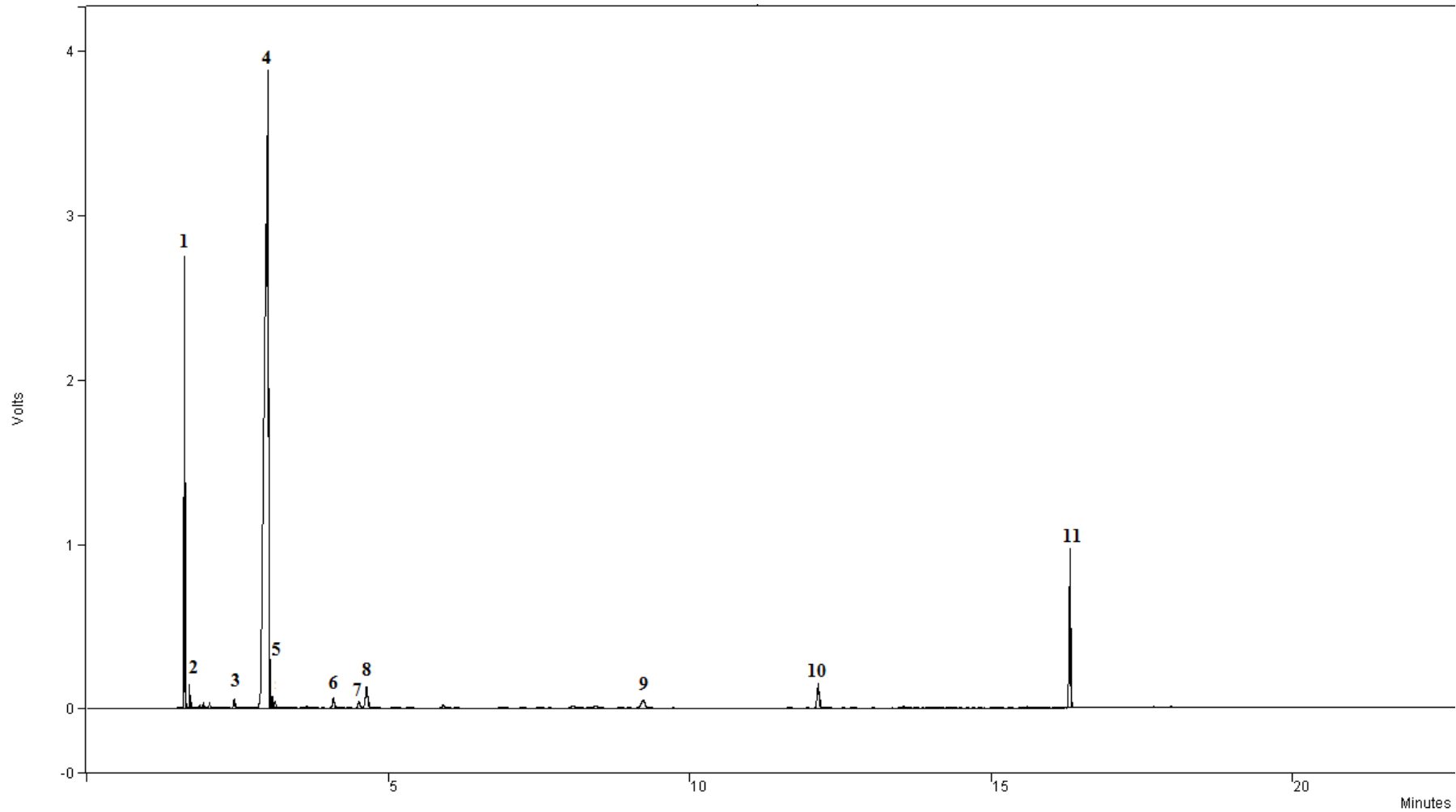


Fonte: O autor, 2016.

A Figura 85 ilustra um exemplo de um cromatograma típico das reações de eterificação do propilenoglicol com o etanol. O cromatograma apresentado é referente ao experimento utilizando-se a zeólita USY-650-L como catalisador. Como pode ser observado, outros produtos, além dos esperados, também foram formados, incluindo o dietil-éter, oriundo da autoeterificação do etanol (Figura 52).

A identificação dos produtos foi realizada através da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A identificação do tempo de retenção do propilenoglicol foi feita mediante a injeção de uma amostra pura do reagente adquirido comercialmente. Já a identificação dos demais produtos foi feita com base na biblioteca disponível no software (*NIST MS Search 2.0*).

Figura 85 – Cromatograma do propilenoglicol com etanol para a zeólita USY-650-L.



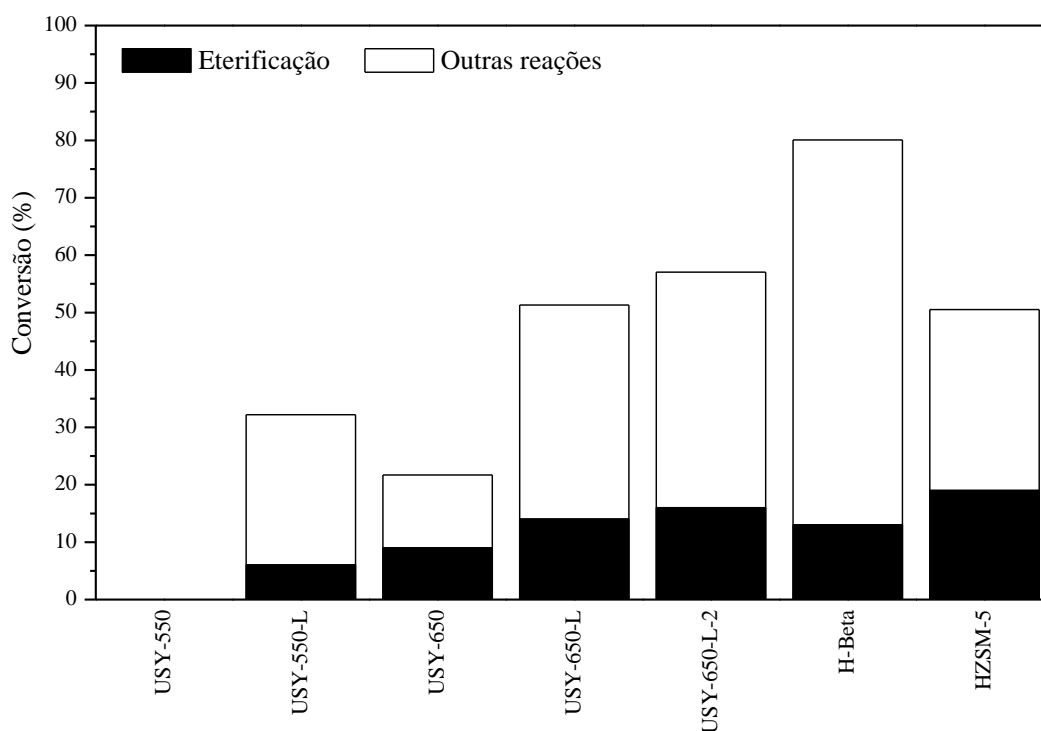
Legenda: **1** – Dietil-éter; **2** – 1-etóxi-propano; **3** – 1,1-dietóxi-etano; **4** – Etanol; **5** – 1,1-dietóxi-propano; **6** – 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano; **7** – 1-propanol; **8** – 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano; **9** – 1-etóxi-2-propanol; **10** – 2-etóxi-propano; **11** – propilenoglicol.

Fonte: O autor, 2016.

A Figura 86 ilustra os resultados dos testes catalíticos. Os resultados foram separados em: conversão do propilenoglicol aos produtos da reação de eterificação com o etanol (■ – reação desejada) e conversão do propilenoglicol para outros produtos, inclusive outros éteres (□). Todas as conversões foram calculadas em relação ao consumo do propilenoglicol e em base isenta de dietil-éter.

Figura 86 – Resultados dos testes catalíticos empregando o propilenoglicol e etanol.

Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/propilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de propilenoglicol empregada).



Fonte: O autor, 2016.

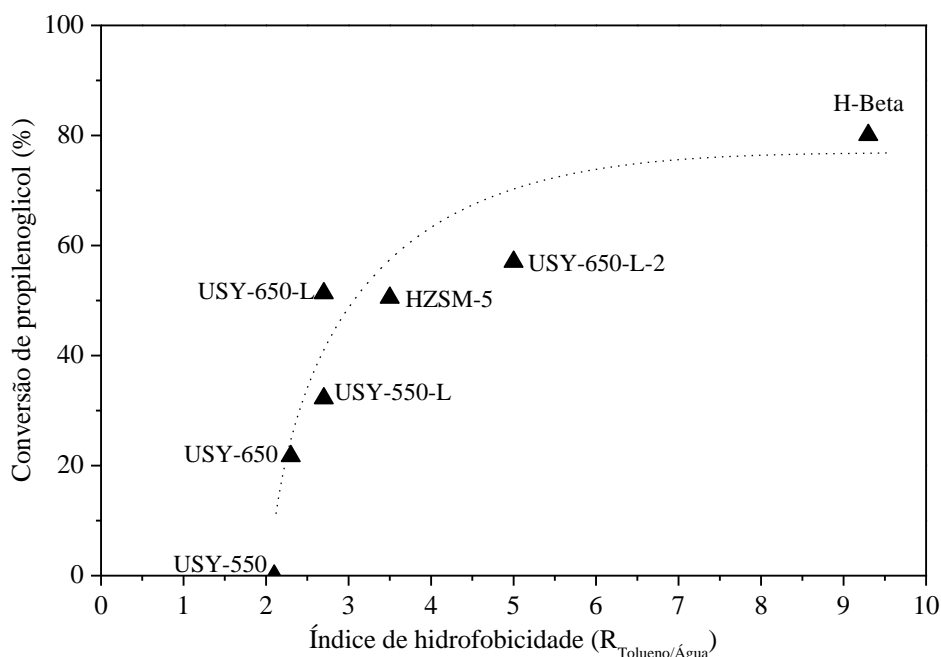
Nesta reação, foram alcançadas conversões do reagente superiores às observadas na reação com o glicerol, porém a seletividade aos produtos desejados foi inferior a 20 %, uma vez que a formação de diversos subprodutos foi observada. Em um experimento típico, dependendo do catalisador empregado, é possível formar os seguintes produtos: dietil-éter, 1-etóxi-propano, propanal, 1,1-dietóxi-etano, 1,1-dietóxi-propano, 2-etóxi-butano, 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano, 1-propanol, 2-metil-2-butanal, 2-metil-2-pentenal, 1-etóxi-2-propanol e 2-etóxi-propano. Um olhar mais detalhado indica que a maioria deles é formada devido às

reações de desidratação, condensação ou de eterificação. Essa maior reatividade do reagente pode estar associada não só ao seu maior caráter hidrofóbico ($E_T^N = 0,722$), quando comparado ao glicerol, mas também à formação de um carbocátion (intermediário) mais reativo, que poderia reagir mais, não só com o etanol como era esperado, mas também com todas as espécies formadas no meio reacional.

Com exceção da amostra USY-550, as demais zeólitas estudadas foram ativas na reação de eterificação do propilenoglicol com o etanol. Para as amostras com razão molar Si/Al global variando entre 2,8 – 3,9, o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico de 550 para 650 °C gerou um material que exibiu atividade para a reação desejada e a realização da etapa de lixiviação ácida levou a um aumento da conversão, numa tendência idêntica à observada na eterificação do glicerol. No caso da zeólita USY-550 apenas a formação de dietil-éter, devido à autoeterificação do etanol foi observada (S = 100 %).

Quando considerada a conversão total do propilenoglicol, é possível constatar-se uma tendência de aumento da conversão com o aumento do índice de hidrofobicidade das zeólitas estudadas, como ilustrado na Figura 87.

Figura 87 – Conversão de propilenoglicol versus índice de hidrofobicidade ($R_{\text{Tolueno}/\text{Água}}$).



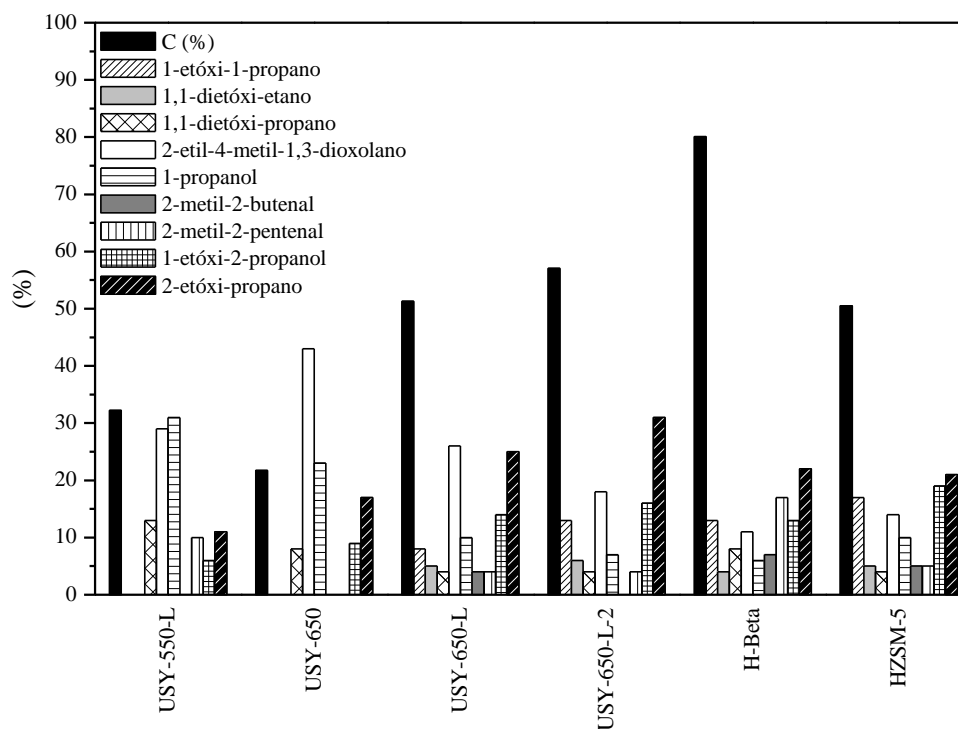
Fonte: O autor, 2016.

De outro modo, ao analisar a conversão do propilenoglicol na reação de eterificação desejada, o melhor resultado foi alcançado ao empregar a zeólita HZSM-5 (índice de hidrofobicidade = 3,5), cuja conversão atingiu 19 %, porém, as zeólitas USY-650 (14 %),

USY-650-L (16 %) e H-Beta (13 %), que apresentam características de porosidade, acidez, textura e hidrofobicidade distintas entre si, levaram a conversões similares. O fato de outras reações ocorrerem simultaneamente dificulta uma análise mais detalhada com relação à influência das características físico-químicas das zeólitas sobre o seu desempenho catalítico, uma vez que, não é possível avaliar qual a influência dos produtos formados sobre a reação desejada.

Na Figura 88 podem ser vistas as seletividades aos produtos formados em cada uma das reações. Cabe ressaltar que esses dados são apenas ilustrativos, não sendo possível fazer uma comparação entre eles, uma vez que, as conversões alcançadas diferem entre si.

Figura 88 – Conversão total de propilenoglicol e seletividade aos produtos formados na reação entre o propilenoglicol e o etanol. Condições experimentais: temperatura de reação = 200 °C; relação molar etanol/propilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de propilenoglicol empregada).



Fonte: O autor, 2016.

Nas condições experimentais empregadas, o 1-etóxi-2-propanol foi o único produto da reação de eterificação do propilenoglicol com o etanol (reação desejada) formado (S = 100 %).

Diante da formação de um grande número de subprodutos, foi feito um teste apenas empregando o propilenoglicol e a zeólita HZSM-5 como catalisador, no intuito de se identificar quais os produtos são oriundos apenas das reações que ocorrem com o propilenoglicol. As condições experimentais empregadas foram as mesmas dos testes catalíticos anteriores.

Neste experimento foi observada uma conversão de propilenoglicol = 35 % com a formação de propanal (16 %), acetona (17 %), 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano (21 %), 1-propanol (22 %) e 2-metil-2-pentenal (24 %).

Mori *et al.* (2009) ao estudarem a reação de desidratação catalítica do propanodiol em propanal, com diferentes catalisadores (SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Amberlyst-15, HPW 30%/SiO₂) alcançaram elevadas conversões, porém, com baixas seletividades ao produto desejado, uma vez que, a formação dos subprodutos 2-propenol e acetona foi verificada. Além destes, propanal, 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano e 2-metil-2-pentenal também foram formados. Segundo os autores, o propanal e a acetona seriam formados via tautomerização do 1-propen-1-ol e 1-propen-2-ol, respectivamente. Já o 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano seria formado a partir da reação do propilenoglicol com o propanal enquanto que o 2-metil-2-pentenal seria obtido a partir da condensação aldólica do propanal.

De acordo com Zhang *et al.* (2011), ao estudarem a reação de desidratação do propilenoglicol sobre diferentes zeólitas (FER, ZSM-5, MOR, Y e ZSM-23) verificaram que o mecanismo da reação se daria via eliminação E₁. A protonação de qualquer um dos grupos hidroxila seguida de rearranjo poderia produzir até três íons carbênios reativos como intermediários, levando à formação de acetona, propanal e de álcool alílico. Em temperaturas muito elevadas, o rearranjo do íon carbênio, que levaria à formação do propanal, teria sua seletividade diminuída favorecendo a formação de mais subprodutos. Segundo os autores, os principais produtos secundários formados são acetona, álcool alílico, propanol, hidrocarbonetos e 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano.

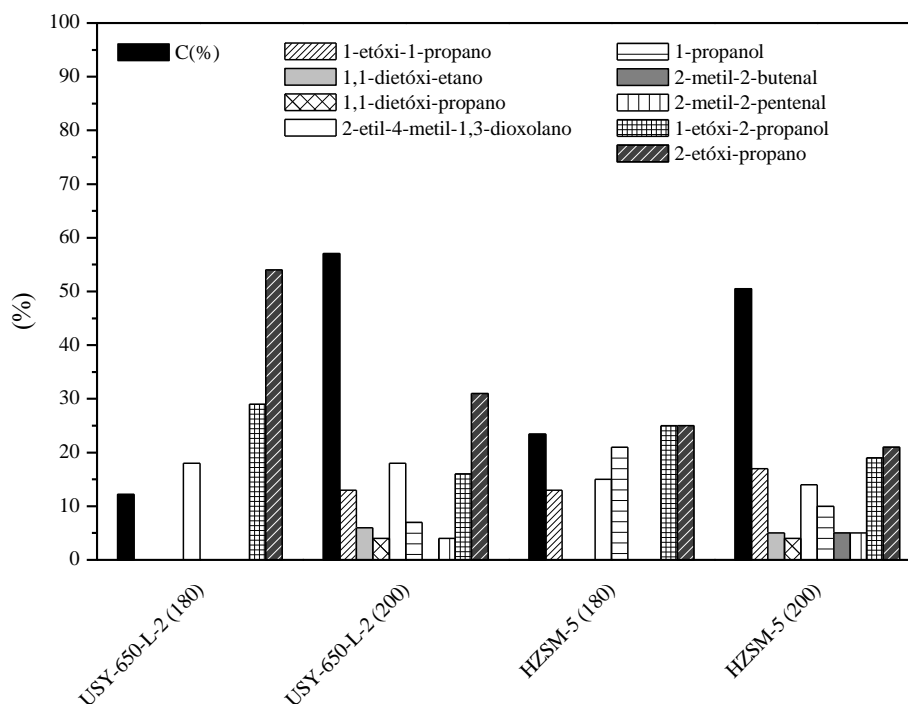
Apesar de não se ter conseguido alcançar uma seletividade satisfatória ao éter desejado, os resultados apontam algumas tendências que poderão ser exploradas em trabalhos futuros. Como pode ser visto, os produtos derivados de reações secundárias do propilenoglicol e seus intermediários foram mais significativos. Ao empregar a série de zeólitas USY, com razão molar Si/Al global variando entre 2,8 – 3,9, uma maior seletividade ao 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano foi observada, com destaque para a USY-650, na qual a seletividade alcançou 43 %.

Cabe aqui destacar que a escolha das condições experimentais empregadas se deu no intuito de poder se comparar os resultados obtidos com os alcançados anteriormente com o glicerol.

Visando compreender a influência das condições experimentais na formação dos produtos, avaliou-se o efeito da temperatura de reação e da razão molar etanol/propilenoglicol frente à reação em estudo. Inicialmente, fez-se uma reação empregando-se a zeólita HZSM-5, nas mesmas condições que as empregadas anteriormente, porém, diminuiu-se a temperatura de reação de 200 para 150 °C. Nessas condições não foi observada a formação de produtos. Em seguida, testou-se a temperatura de 180 °C para as zeólitas HZSM-5 e USY-650-L-2, sendo alcançadas conversões de 23,5 e 12,2 %, respectivamente. Como pode ser visto, pequenas variações na temperatura (20 °C) levaram a grandes variações na conversão.

Quanto à seletividade aos produtos formados, conforme ilustrado na Figura 89, quando a temperatura de reação diminuiu (180 °C), menos produtos foram formados para ambas as zeólitas. Uma maior diversidade de produtos com seletividades similares é formada com a HZSM-5, enquanto que a zeólita USY-650-L-2 mostrou uma maior seletividade ao 2-etóxi-propano (54 %). Já a 200 °C, praticamente os mesmos produtos são formados em ambos os materiais, porém com seletividades distintas. Novamente, o 2-etóxi-propano apresentou a maior seletividade (31 %) para a zeólita USY-650-L-2.

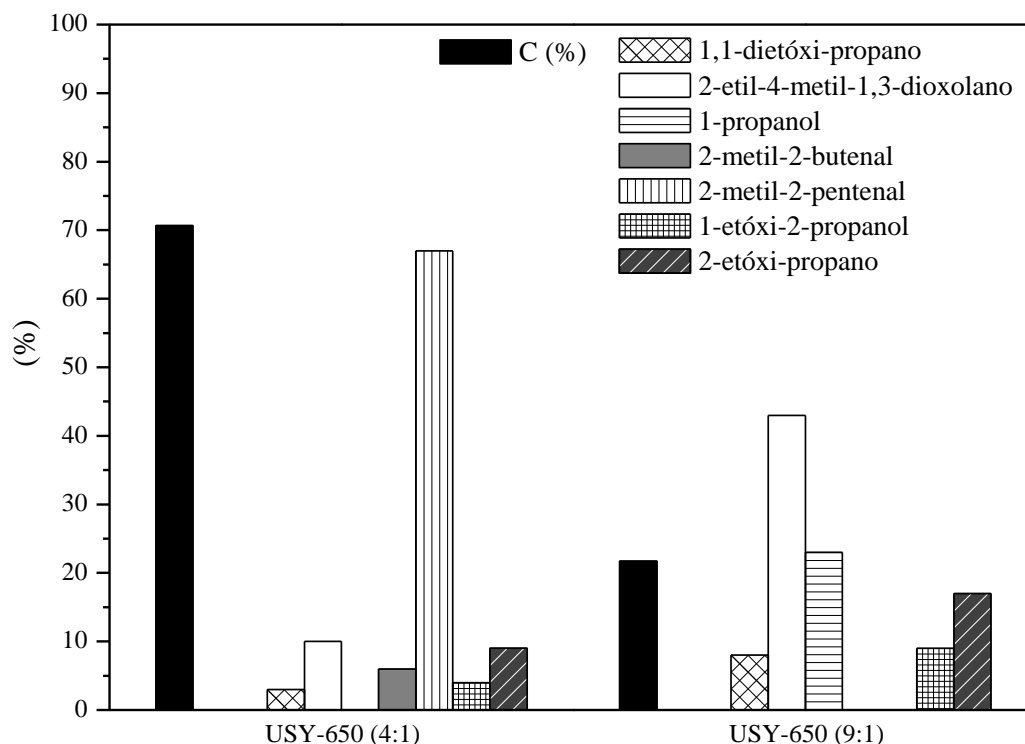
Figura 89 – Efeito da temperatura na conversão e na seletividade aos produtos formados na reação entre o propilenoglicol e o etanol. Condições experimentais: temperatura de reação = 180 ou 200 °C, relação molar etanol/propilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de propilenoglicol empregada).



Fonte: O autor, 2016.

Além do efeito da temperatura frente à reação em estudo, buscou-se também avaliar o efeito da razão molar etanol/propilenoglicol (Figura 90). Neste estudo, a razão molar foi reduzida de 9:1 para 4:1 e o catalisador selecionado para o experimento foi a zeólita USY-650. Esta zeólita foi escolhida, pois apresentou a maior seletividade (43 %) a um produto de reação (2-etil-4-metil-1,3-dioxolano) quando comparada as demais zeólitas. Este produto é formado a partir da reação entre o propilenoglicol e o propanal, e tem considerável valor comercial por ser utilizado como agente flavorizante na indústria alimentícia (SCHWEITZER *et al.*, 1999).

Figura 90 – Efeito da razão molar etanol/propilenoglicol na conversão e na seletividade aos produtos formados na reação entre o propilenoglicol e o etanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/propilenoglicol = 4 ou 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de propilenoglicol empregada).



Fonte: O autor, 2016.

Ao diminuir a razão molar de 9:1 para 4:1, a conversão aumentou significativamente, alcançando 71 %. No que se refere à seletividade, a diminuição da razão molar favoreceu a formação de 2-metil-2-pentenal que alcançou 67 %. Enquanto que com a razão de 9:1, a formação de 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano se destacou (43 %).

Tendo em vista a baixa seletividade aos éteres formados pela eterificação do propilenoglicol com o etanol e a variedade de reações que ocorreram nas condições experimentais estudadas, optou-se por descartar este glicol em posteriores testes com álcoois de cadeias superiores. No entanto, cabe ressaltar que um estudo específico para este glicol seria relevante devido à importância dos produtos obtidos.

Dentre estes, os dioxolanos apresentam importância nas indústrias de polímeros, como intermediários nas indústrias farmacêuticas e também são utilizados como grupos protetores em sínteses orgânicas. O 1,3-dioxolano é um solvente muito utilizado em formulações e em

alguns processos de produção. Conforme já citado o 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano pode ser utilizado como agente flavorizante na indústria alimentícia (SCHWEITZER *et al.*, 1999). Além deste, o 2-metil-2-pental também pode ser empregado como agente flavorizante/aromatizante de gêneros alimentícios, medicamentos, cremes dentais e de goma de mascar (YOSHIDA e VOCK, 1979).

3.2.3 Etilenoglicol

O etilenoglicol é um importante poliálcool derivado de biomassa a partir do qual produtos químicos com valor agregado podem ser produzidos (RUPPERT *et al.*, 2009; PARVULESCU *et al.*, 2010^a). Desta forma, a reação de esterificação do etilenoglicol com diferentes álcoois foi estudada. Vale ressaltar que a influência da diferença de polaridade entre o glicerol e o etilenoglicol na reação de esterificação catalisada pelas zeólitas USY, H-Beta e HZSM-5 também foi avaliada.

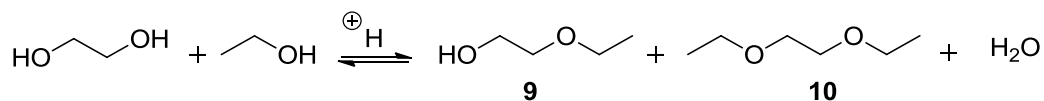
3.2.3.1 Esterificação do etilenoglicol com etanol

O desempenho catalítico das zeólitas estudadas foi inicialmente avaliado na reação de esterificação do etilenoglicol com o etanol, no intuito de se verificar a influência do glicol empregado.

Os éteres glicólicos são um grupo de solventes à base de éteres alquílicos derivados do etilenoglicol ou do propilenoglicol, comumente utilizados em tintas e produtos de limpeza. São empregados como solventes de éteres e de álcoois de baixo peso molecular e apresentam pontos de ebulição mais elevados. Alguns desses éteres glicólicos podem ainda ser encontrados em produtos farmacêuticos, protetores solares, cosméticos, corantes e tintas à base de água. Podem também ser usados como desengraxantes, agentes de limpeza, aerossóis e adesivos.

Na reação de esterificação do etilenoglicol com o etanol, é possível observar a formação de apenas dois produtos, o 2-etóxi-etanol (**9**) e o 1,2-dietóxi-etano (**10**), além da água, como pode ser visto na Figura 91.

Figura 91 – Produtos da reação de eterificação do etilenoglicol com o etanol.



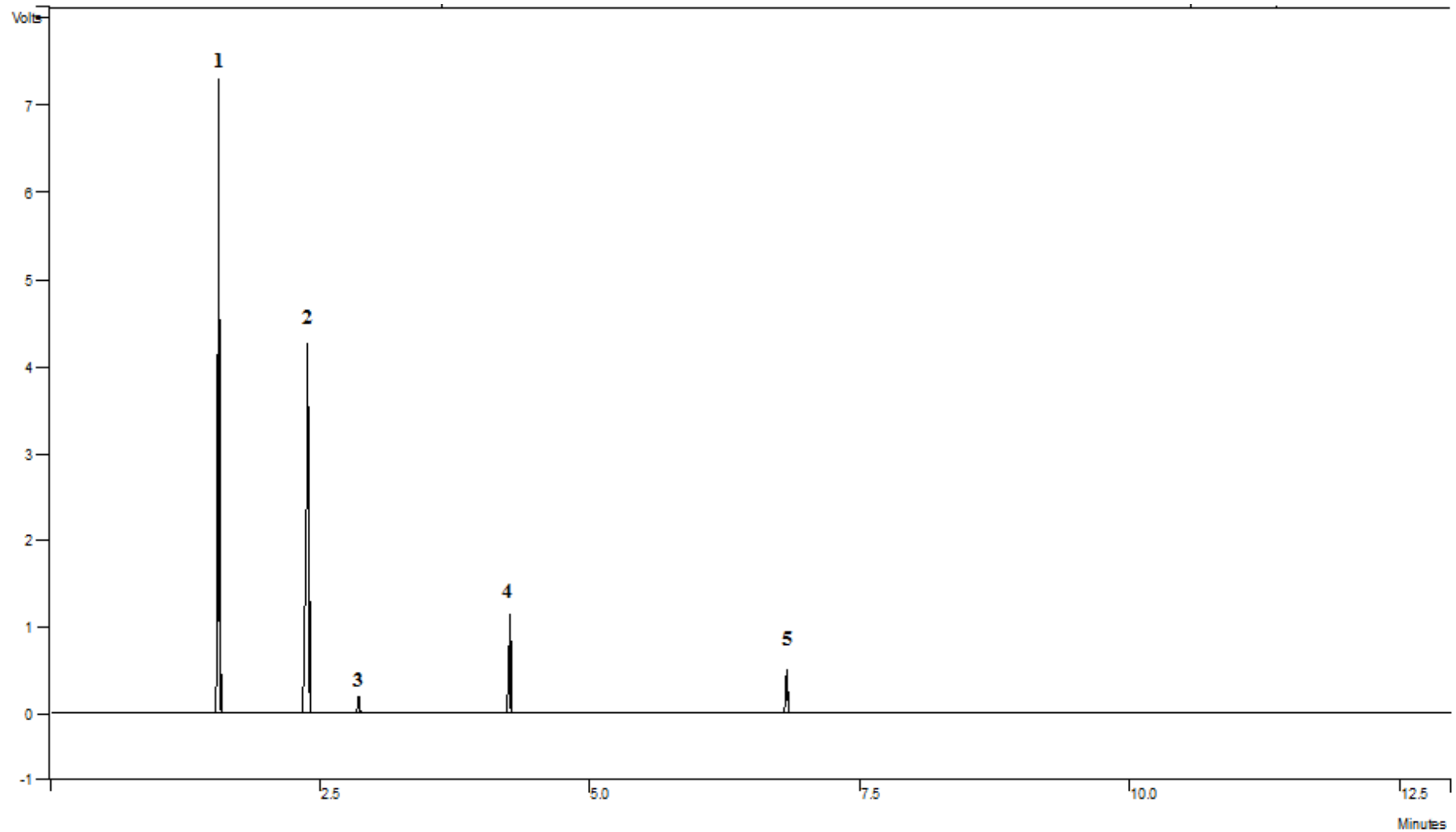
Fonte: O autor, 2016.

O 2-etóxi-1-etanol é um solvente amplamente utilizado em aplicações comerciais e industriais. Suas propriedades permitem a dissolução de óleos, resinas, gorduras, ceras, etc. Sendo muito utilizado em produtos de limpeza multi-uso, removedores de vernizes e soluções desengordurantes.

A Figura 92 ilustra um exemplo de um cromatograma típico das reações de eterificação do etilenoglicol com etanol. O cromatograma apresentado é referente ao experimento realizado com a zeólita HZSM-5. Assim como nos experimentos com o glicerol, além dos produtos desejados, observou-se a formação de dietil-éter, oriundo da autoeterificação do etanol.

A identificação do tempo de retenção dos reagentes foi realizada através da injeção de substâncias puras adquiridas comercialmente enquanto que os produtos formados foram identificados através da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e com base na biblioteca disponível no software (*NIST MS Search 2.0*). Os espectros de massas para os produtos obtidos estão ilustrados no Apêndice F (Figura 141 e Figura 142).

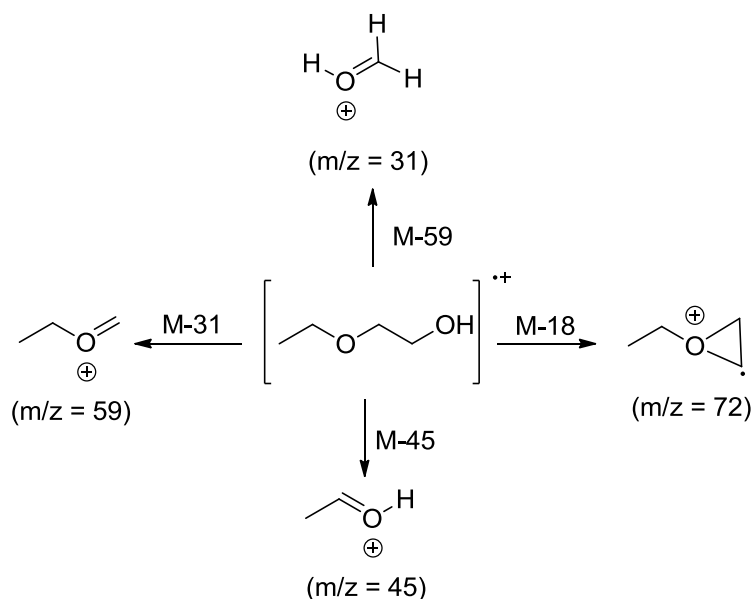
Figura 92 – Cromatograma obtido para a reação de eterificação do etilenoglicol com o etanol empregando-se a zeólita HZSM-5.



Legenda: **1** – Dietil-éter; **2** – Etanol; **3** – 1,2-dietóxi-etano; **4** – 2-etóxi-etanol; **5** – Etilenoglicol.
Fonte: O autor, 2016.

As propostas de fragmentação para os produtos obtidos 2-etóxi-etanol e 1,2-dietóxi-etano estão ilustradas nas Figuras 93 e 94, respectivamente. Para o 2-etóxi-etanol é possível observar quatro perdas distintas a partir do íon molecular $m/z = 90$. São elas: a perda de H_2O [M-18] formando o íon $m/z = 72$, de CH_3O^+ [M-31] formando o íon $m/z = 59$, de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ [M-45] formando o íon $m/z = 45$ e de $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ [M-59] formando o íon $m/z = 31$.

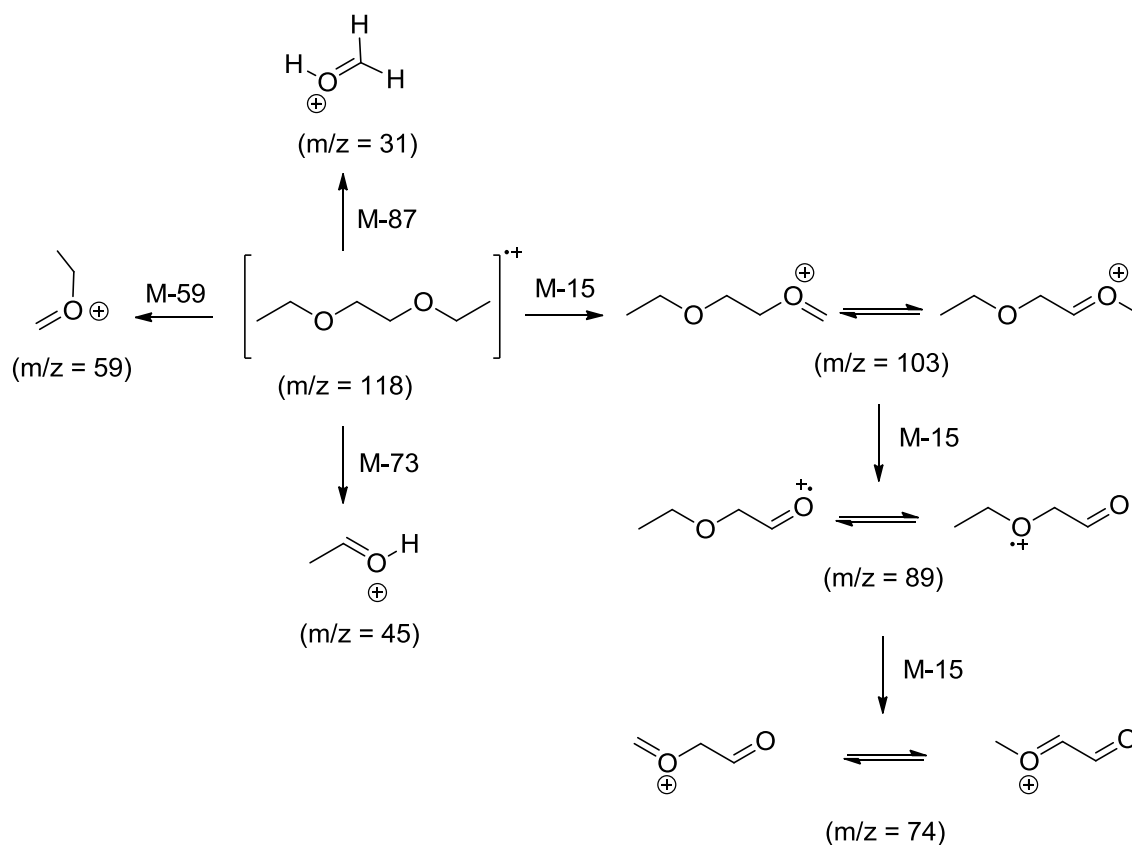
Figura 93 – Proposta de fragmentação para o 2-etóxi-etanol.



Fonte: O autor, 2016.

No caso do 1,2-dietóxi-etano, o íon molecular ($m/z = 118$) também sofreu quatro perdas distintas. São elas: CH_3 [M-15], originando o íon $m/z = 103$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ [M-73] formando o íon $m/z = 45$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ [M-59], dando origem ao íon $m/z = 59$ e o $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ [M-87] formando o íon $m/z = 31$. A partir do íon $m/z = 103$ foram observadas perdas sucessivas de grupamentos metílicos [M-15], dando origem aos íons $m/z = 89$ e $m/z = 74$, respectivamente.

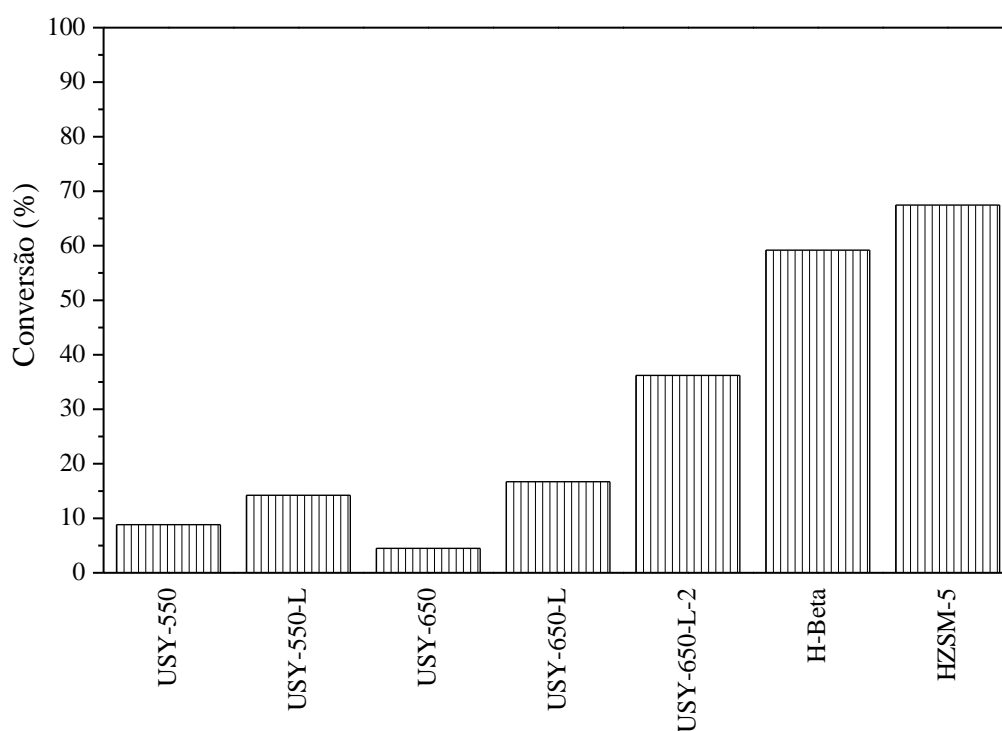
Figura 94 – Proposta de fragmentação para o 1,2-dietóxi-etano



Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 95 estão apresentados os resultados dos testes catalíticos, expressos em função do consumo de etilenoglicol e em base isenta de dietil-éter. Os parâmetros experimentais empregados na execução desses testes foram os mesmos utilizados quando o glicerol foi empregado. Novamente, nas condições experimentais empregadas, todas as zeólitas estudadas foram ativas.

Figura 95 – Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do etilenoglicol com etanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C, relação molar etanol/etilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de etilenoglicol empregada).

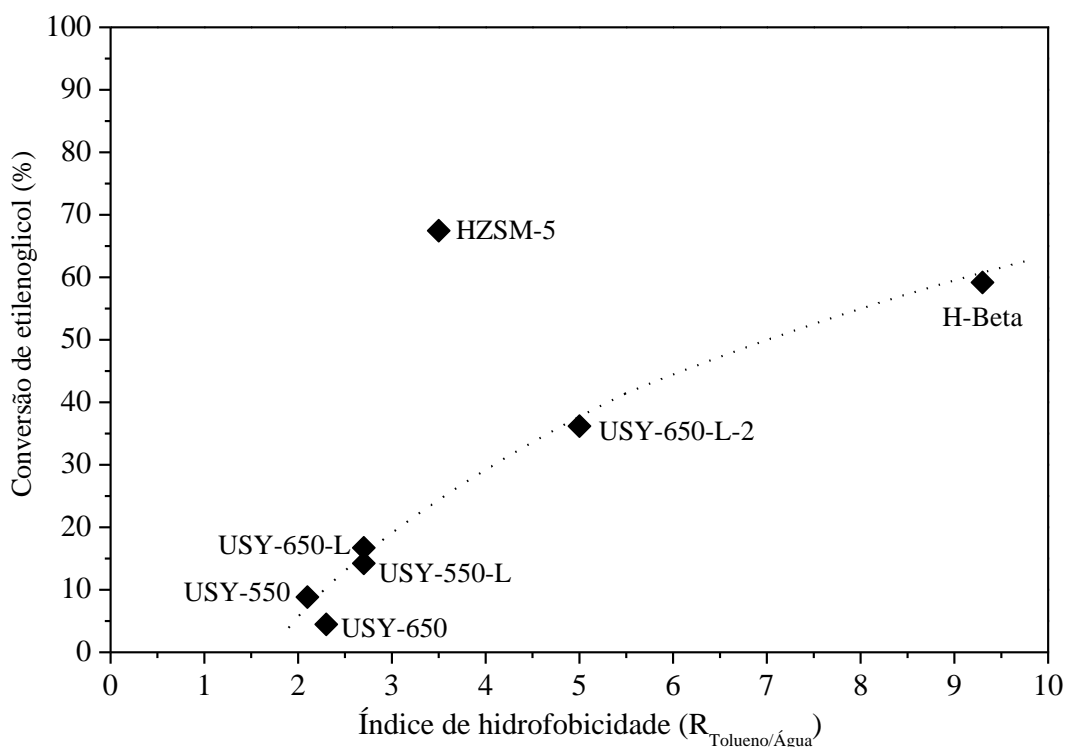


Fonte: O autor, 2016.

Para as zeólitas USY-550, USY-550-L, USY-650, e USY 650-L, cujas razões molares Si/Al globais variam entre 2,8 – 3,9, a influência da temperatura do tratamento hidrotérmico e da etapa de lixiviação ácida foi a mesma observada para os experimentos anteriores utilizando o glicerol. No caso das amostras submetidas apenas ao tratamento hidrotérmico (USY-550 e USY-650), as elevadas quantidades de ALER tiveram um efeito negativo sobre a atividade catalítica que foi nivelada em valores baixos de conversão. Já a etapa de lixiviação ácida, removeu parte da ALER e aumentou a hidrofobicidade, a qual, juntamente com o aumento da densidade e força dos sítios ácidos e do maior volume de mesoporos, levou a conversões mais elevadas. Este grupo de zeólitas mostrou conversões mais baixas (5 – 17 %). Embora o etilenoglicol seja menos hidrofílico, seu comportamento na reação de eterificação com o etanol foi semelhante ao observado para o glicerol, o que sugere que a hidrofobicidade da superfície destas zeólitas USY ainda promoveria uma forte adsorção do etilenoglicol em suas superfícies, dificultando a reação.

Já no caso das zeólitas USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 (razão molar Si/Al global = 11,2 – 12,3), as conversões do etilenoglicol obtidas foram de 36, 59 e 67 %, respectivamente, bem superiores às obtidas com as zeólitas com razão molar Si/Al global = 2,8 – 3,9, assim como observado anteriormente para o glicerol. A maior hidrofobicidade destas zeólitas, uma vez que possuem um menor teor de alumínio estrutural, promoveu uma interação mais fraca entre o etilenoglicol e suas superfícies, favorecendo a ocorrência da reação e, conseqüentemente, levando a maiores níveis de conversão de etilenoglicol. Excetuando-se a HZSM-5, o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$) dos catalisadores também apresentou uma correlação clara com a atividade catalítica das zeólitas estudadas, como observado para o glicerol e o propilenoglicol (Figura 96).

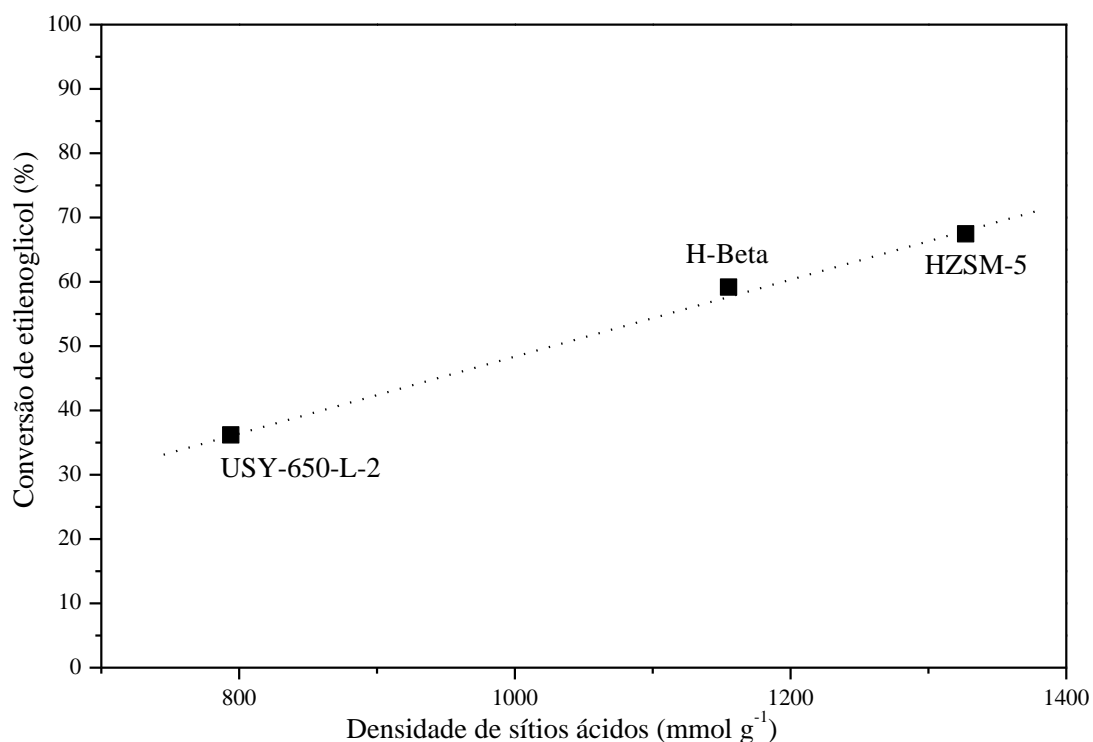
Figura 96 – Conversão de etilenoglicol versus índice de hidrofobicidade ($R_{\text{Tolueno/Água}}$).



Fonte: O autor, 2016.

Por outro lado, não foi possível estabelecer uma relação única entre a atividade catalítica e as características estruturais, texturais ou de acidez do conjunto de materiais estudado, embora alguns efeitos em um grupo limitado de amostras tenham sido detectados. Particularmente para as amostras de razão molar Si/Al = 11,2 – 12,3 os resultados de atividade podem ser correlacionados com a densidade de sítios ácidos desses materiais (Figura 97).

Figura 97 – Densidade de sítios ácidos versus conversão de etilenoglicol para as zeólitas com razão molar Si/Al global = 11,2 – 12,3.



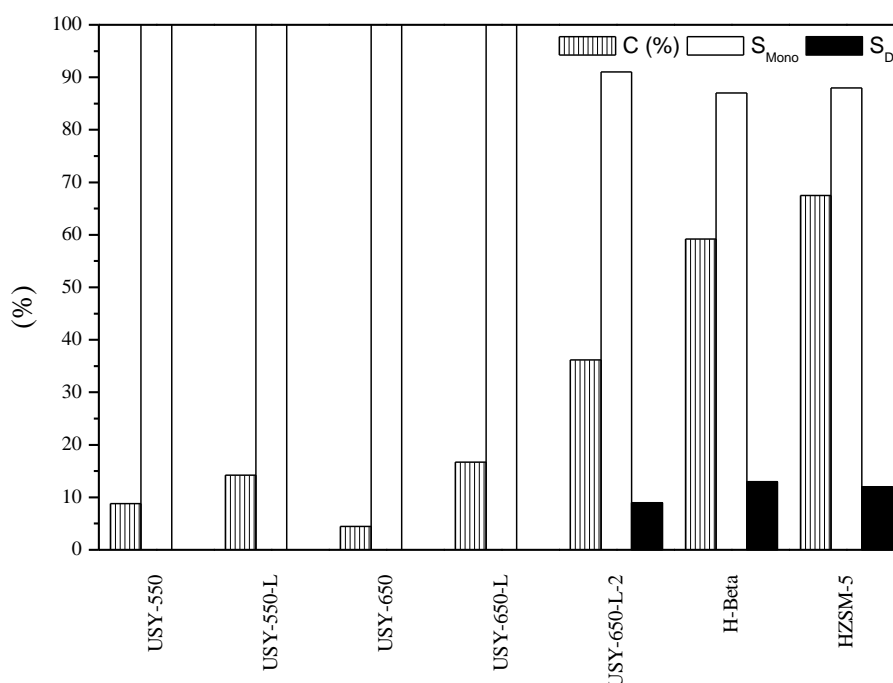
Fonte: O autor, 2016.

Outro fato a ser destacado é que as conversões alcançadas para o etilenoglicol nas amostras USY-650-L-2 e H-Beta foram inferiores às obtidas quando o glicerol foi utilizado. Por ser mais hidrofóbico do que o glicerol ($E_T^N = 0,812$), o etilenoglicol ($E_T^N = 0,790$) se adsorveria mais fortemente na superfície dessas zeólitas, justificando os resultados encontrados. Destaca-se também a presença da terceira hidroxila que pode favorecer a interação do glicerol com a superfície das zeólitas, por estabilizar o intermediário da reação (íon oxônio).

Como mencionado anteriormente, apenas para a reação catalisada pela HZSM-5 a conversão do etilenoglicol foi superior à do glicerol sob condições reacionais idênticas. A HZSM-5 foi a única zeólita dentre as estudadas que não apresentou a presença significativa de mesoporos em sua estrutura. Além disso, por ser uma zeólita de poros médios oferece maior restrição à difusão de reagentes ou à formação de intermediários mais volumosos no interior da estrutura porosa. Deste modo, a maior conversão do etilenoglicol pode ser relacionada às menores restrições à difusão do reagente ou à acomodação dos intermediários reacionais de menor diâmetro cinético, associados ao etilenoglicol.

Assim como nos experimentos com o glicerol, não foi possível estabelecer uma comparação em termos de seletividade dos produtos formados, uma vez que, foram alcançados diferentes valores de conversões. Logo, apenas uma simples apresentação dos resultados está ilustrada na Figura 98.

Figura 98 – Conversão do etilenoglicol e seletividade aos produtos formados para as zeólitas estudadas na reação de eterificação do etilenoglicol com etanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar etanol/etilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de etilenoglicol empregada).

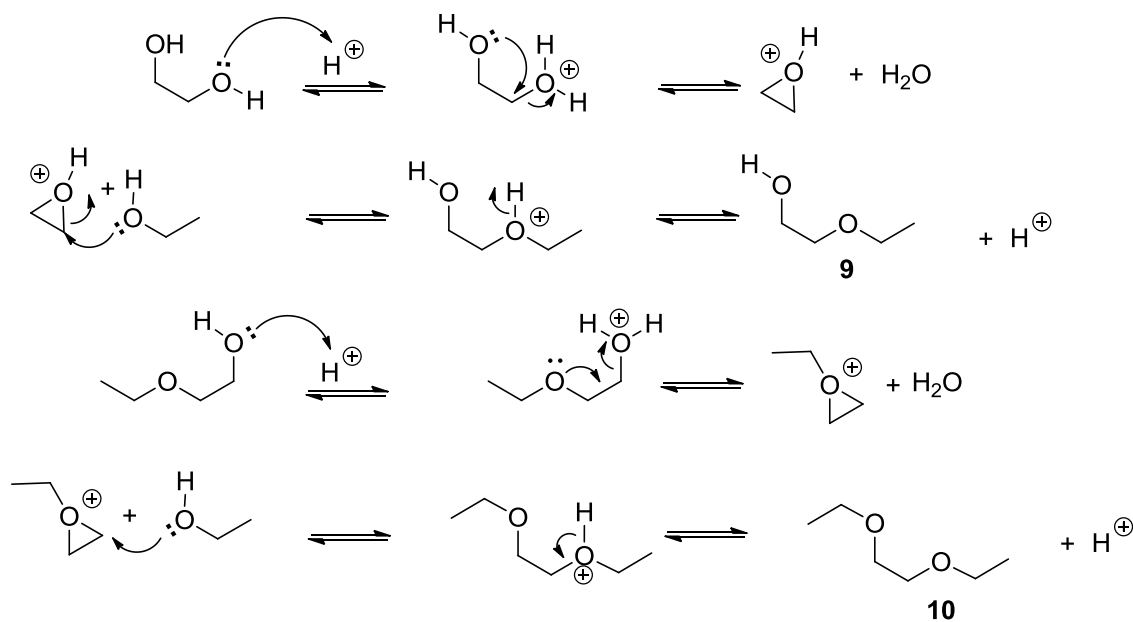


Fonte: O autor, 2016.

Para as zeólitas com razão molar Si/Al global variando entre 2,8 e 3,9, cujas conversões de etilenoglicol variaram entre 5 – 17 %, o 2-etóxi-etanol, produto monossustituído, foi o único observado ($S_{\text{mono}} = 100\%$). Por outro lado, as zeólitas USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5, além deste éter, também formaram o 1,2-dietóxi-etano. As seletividades para essas zeólitas foram: USY- 650-L-2 – $S_{\text{mono}} = 91\%$ e $S_{\text{di}} = 9\%$; H-Beta – $S_{\text{mono}} = 87\%$ e $S_{\text{di}} = 13\%$; HZSM-5 – $S_{\text{mono}} = 88\%$ e $S_{\text{di}} = 12\%$. Claramente, os éteres dissustituídos só foram produzidos quando conversões elevadas foram alcançadas, indicando que esse produto deve ser formado por uma reação consecutiva.

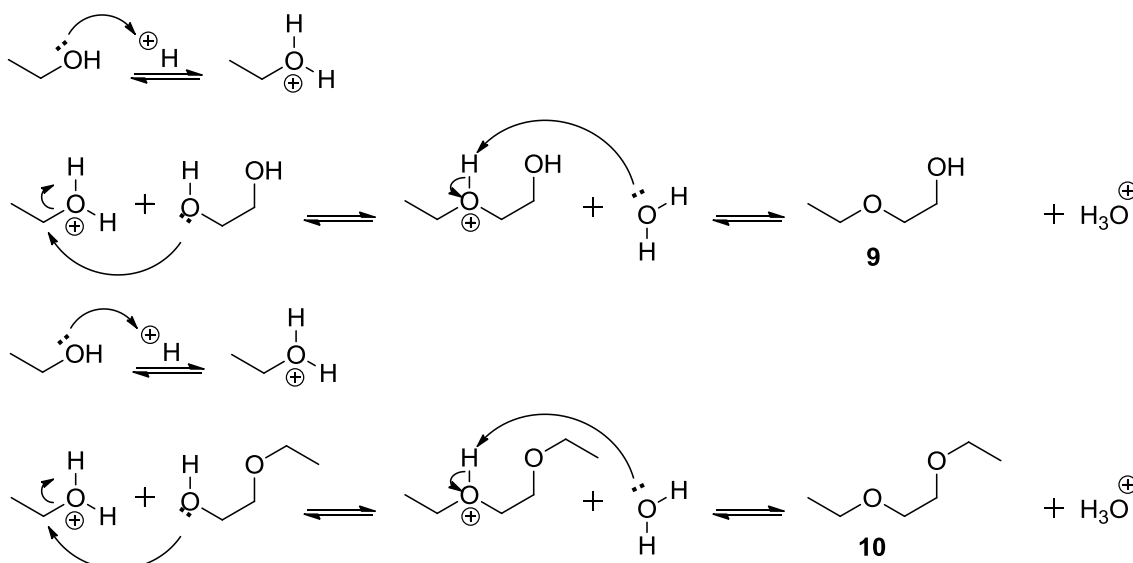
A partir do mecanismo da reação de eterificação do glicerol com o etanol citado na literatura (YUAN *et al.*, 2001; PINTO *et al.*, 2016), foi proposto o mecanismo da reação entre o etilenoglicol e o etanol, visando a formação do 2-etóxi-etanol e do 1,2-dietóxi-etano, conforme ilustrado nas Figuras 99 e 100.

Figura 99 – Proposta mecanística de formação do 2-etóxi-etanol (**9**) e 1,2-dietóxi-etano (**10**), de acordo com YUAN *et al.* (2001).



Fonte: O autor, 2016.

Figura 100 – Proposta mecanística de formação do 2-etóxi-etanol (**9**) e 1,2-dietóxi-etano (**10**), de acordo com PINTO *et al.* (2016).



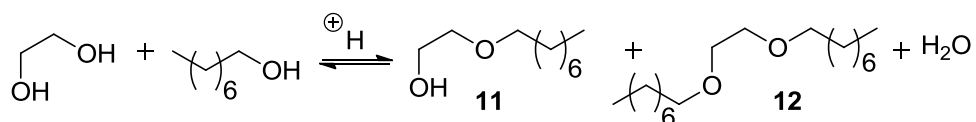
Fonte: O autor, 2016.

3.2.3.2 Eterificação do etilenoglicol com 1-octanol

Dando continuidade ao estudo com os álcoois de cadeias superiores, visando à produção de éteres monoalquílicos, a reação de eterificação foi realizada também com o etilenoglicol e o 1-octanol. As zeólitas, cujos desempenhos se destacaram nos experimentos anteriores, foram aquelas utilizadas como catalisadores. São elas: USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5.

Na reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-octanol, é esperada a formação de apenas dois produtos, um éter monossustituído (**11**) e um dissustituído (**12**), além da água, como pode ser visto na Figura 101.

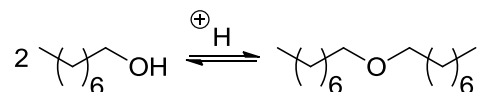
Figura 101 – Possíveis produtos da reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-octanol.



Fonte: O autor, 2016.

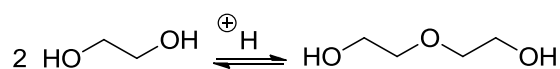
Os parâmetros experimentais empregados foram os mesmos utilizados anteriormente, na reação do glicerol com o 1-octanol. E, assim como em outros experimentos, dependendo do catalisador empregado, além do monoéter desejado, também foi possível observar os produtos derivados da autoeterificação dos reagentes, ou seja, o 1,1-oxibis-octano e o 2,2-oxibis-etanol, formados a partir do 1-octanol e do etilenoglicol, respectivamente, conforme ilustrado nas Figuras 102 e 103.

Figura 102 – Reação de eterificação do 1-octanol.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 103 – Reação de eterificação do etilenoglicol.



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 104 ilustra um exemplo de um cromatograma típico das reações de eterificação do etilenoglicol com o 1-octanol. O perfil apresentado é referente ao experimento com a zeólita H-Beta.

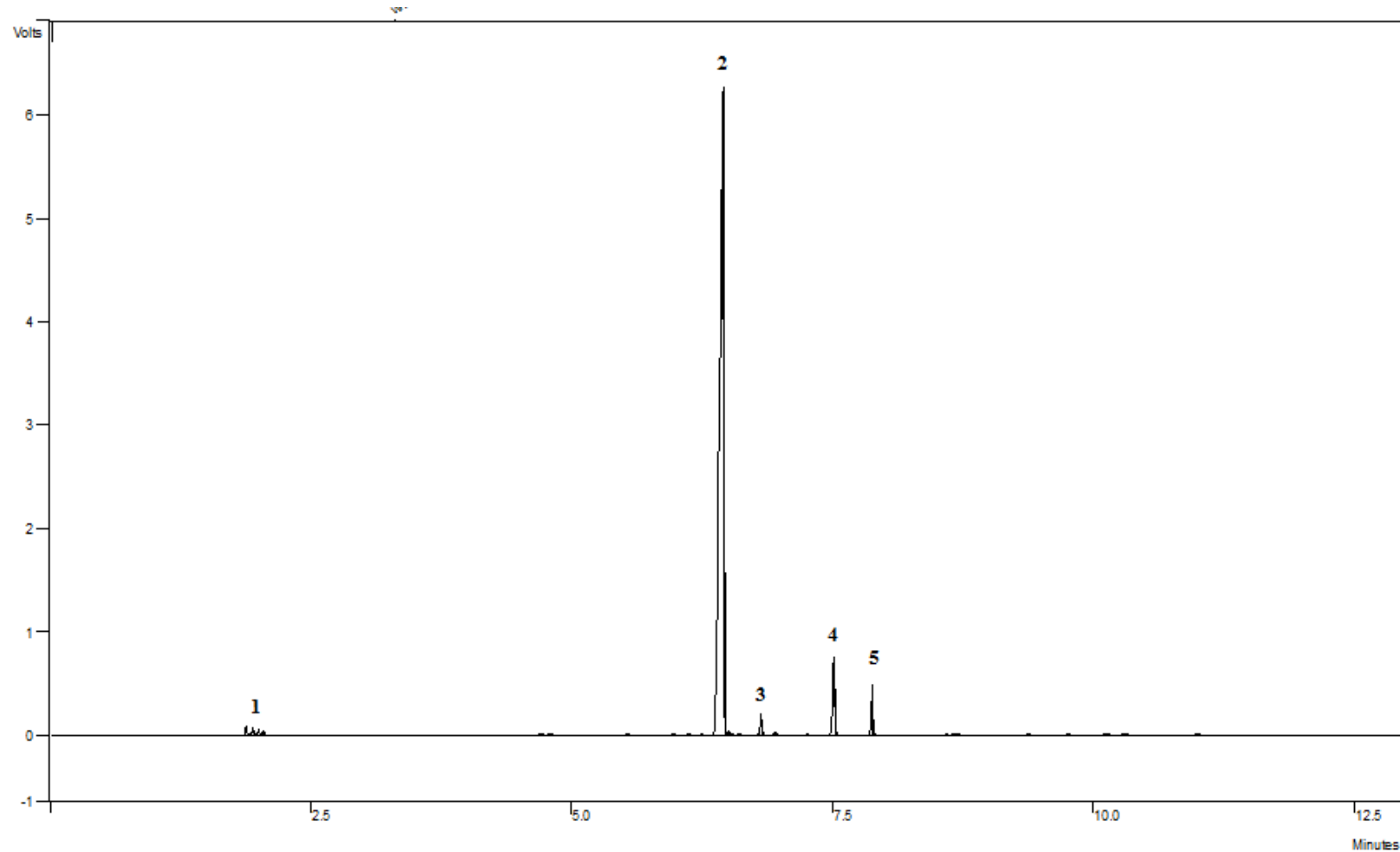
A identificação dos reagentes foi realizada através da injeção de substâncias puras comercialmente disponíveis enquanto que os produtos formados foram identificados através da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e com base na biblioteca disponível no *software* (*NIST MS Search 2.0*). Os espectros de massas estão ilustrados no Apêndice F (Figuras 143 e 144).

Tendo em vista que os espectros de massa obtidos para os produtos 1,1-oxibis-octano e 2-octilóxi-etanol são muito similares e buscando uma identificação inequívoca dos mesmos, foi feita uma reação em branco, ou seja, um teste utilizando apenas o 1-octanol como reagente e a zeólita como catalisador, em condições que garantissem a formação de produto.

A reação foi feita empregando-se a zeólita HZSM-5 e as condições experimentais empregadas foram as mesmas utilizadas nos testes anteriores. Porém, no que se refere à quantidade de catalisador, a massa é calculada de acordo com a massa do glicol utilizado (3,5 % m/m). Neste caso, calculou-se a quantidade de catalisador em função da massa do 1-octanol utilizada.

A partir desse resultado, foi possível identificar, inequivocamente, o produto 1,1-oxibis-octano ($t_{\text{retenção}} = 7,5$ min). Uma proposta de fragmentação para este produto já foi mostrada anteriormente na Figura 83.

Figura 104 – Cromatograma da reação de eterificação do etilenoglicol com 1-octanol e a zeólita H-Beta.

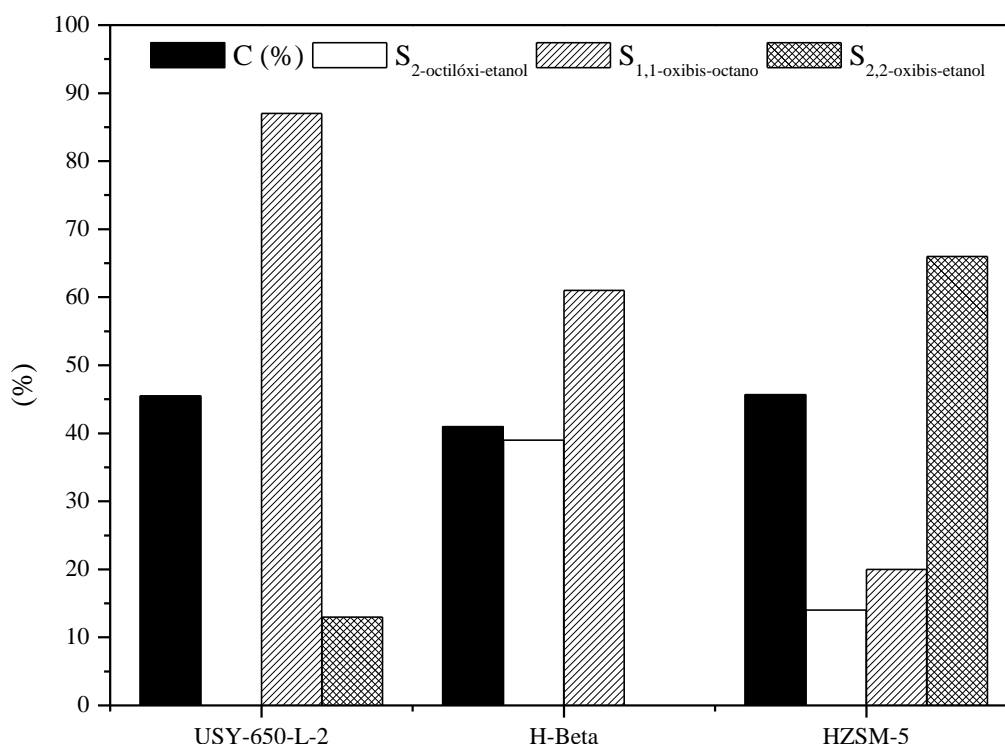


Legenda: **1**– Composto pelos isômeros do octeno: (Z)-2-octeno, (E)-2-octeno, (Z)-4-octeno e (E)-4-octeno; **2** – 1-Octanol; **3** – Etilenoglicol; **4** – 1,1-oxibis-octano; **5** – 2-(octilóxi)-etanol.

Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 107 estão apresentados os resultados dos testes catalíticos, expressos em função da conversão de etilenoglicol para seus éteres derivados (2-octilóxi-etanol e 2,2-oxibis-etanol). Novamente, nas condições experimentais empregadas todas as zeólitas estudadas foram ativas. Apesar do 2-octilóxi-etanol ser o produto de interesse, a formação do 1,1-oxibis-octano, derivado da autoeterificação do 1-octanol, foi também considerada no cálculo das seletividades, dada sua importância em química fina.

Figura 107 – Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-octanol. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; relação molar 1-octanol/etilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de etilenoglicol empregada).



Fonte: O autor, 2016.

Em presença do 1-octanol que é mais hidrofóbico ($E_T^N = 0,537$) os catalisadores ficaram nivelados com relação a conversão do etilenoglicol. Para todos os materiais estudados foi observada a formação de 1,1-oxibis-octano na seguinte proporção: USY-650-L-2 > H-Beta > HZSM-5. No caso da H-Beta observou-se ainda a formação dos isômeros (Z)-2-octeno e (E)-2-octeno, oriundos da reação de desidratação do 1-octanol.

Ao contrário do observado para a conversão, a seletividade foi nitidamente diferente para as três zeólitas estudadas. No caso da H-Beta, o único produto formado a partir do glicol foi o 2-octilóxi-etanol, que é o monoéter desejado, cuja formação atingiu 41 %. Para a USY-650-L-2 só foi observada a formação do 2,2-oxibis-etanol, enquanto que para a HZSM-5 ambos os produtos foram observados.

Com a zeólita H-Beta, tanto a maior seletividade para formação do 1,1-oxibis-octano quanto a ausência do 2,2-oxibis-etanol, estão relacionadas ao caráter hidrofílico/hidrofóbico dos reagentes. O etilenoglicol é mais hidrofílico que o 1-octanol, apresentando uma menor interação com a superfície da zeólita H-Beta, por isso, devido ao grande excesso de 1-octanol observou-se o favorecimento da autoeterificação do 1-octanol e a ausência do 2,2-oxibis-etanol.

Para a HZSM-5, apesar do menor caráter hidrofóbico em comparação com o da H-Beta, a restrição à difusão do 1-octanol no interior da estrutura porosa dificulta o acesso aos sítios ativos de modo que a autoeterificação do etilenoglicol é favorecida, sendo observada a formação do 2,2-oxibis-etanol.

Já quando a zeólita USY-650-L-2 foi utilizada, apenas os produtos relativos à autoeterificação dos reagentes foram observados, são eles: 1,1-oxibis-octano (87 %) e 2,2-oxibis-etanol (13 %). O caráter hidrofóbico apresentado pela zeólita USY-650-L-2 (menor que o da H-Beta) garante a formação preferencial do éter obtido a partir da autoeterificação do etilenoglicol ($E_T^N = 0,790$), sem impedir a formação do 1,1-oxibis-octano, derivado do 1-octanol ($E_T^N = 0,537$).

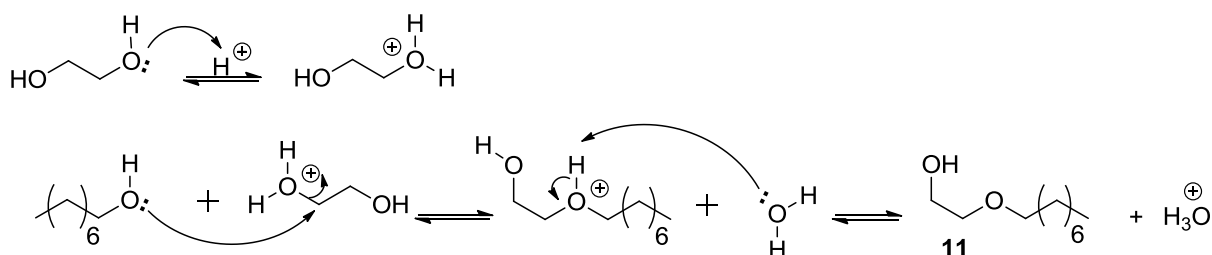
Ao comparar o desempenho catalítico das zeólitas USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 nas reações de eterificação do etilenoglicol com o etanol e com o 1-octanol, percebeu-se que a diferença de tamanho da cadeia e da hidrofiliicidade/hidrofobicidade dos alcoóis influenciaram a interação destes com a superfície dos materiais e, conseqüentemente a seletividade aos produtos formados.

Ruppert *et al.* (2009) também estudaram a reação de eterificação de vários glicóis, dentre eles o glicerol, propilenoglicol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol visando a produção de éteres mono- e dissustituídos de cadeia C₈, porém empregando o 1-octeno e, usaram vários catalisadores ácidos, tais como as resinas Amberlyst e zeólitas. Os autores observaram uma conversão de etilenoglicol superior à de glicerol e atribuíram este fato às características dos glicóis e dos catalisadores empregados, dentre elas o tamanho e as propriedades hidrofílicas. Sendo o etilenoglicol mais hidrofóbico quando comparado ao glicerol e, em um meio reacional isento de solvente, verificou-se uma melhor miscibilidade deste com o 1-octeno.

Parvulescu *et al.* (2010)^a também sintetizaram octil-éteres a partir de diferentes glicóis derivados da biomassa, utilizando o 1-octeno. Ao empregarem uma zeólita H-Beta (Si/Al = 12,5) alcançaram conversões dos glicóis entre 51 – 76 % e rendimentos aos mono octil-éteres superiores a 80 %. Os autores apontaram a formação de subprodutos, cujos rendimentos alcançaram cerca de 10 %, como um grande desafio. Foi indicado ainda que além da estrutura do glicol utilizado, outros fatores como impedimentos estéricos e reatividade dos grupos hidroxilas também exercem uma forte influência na atividade catalítica.

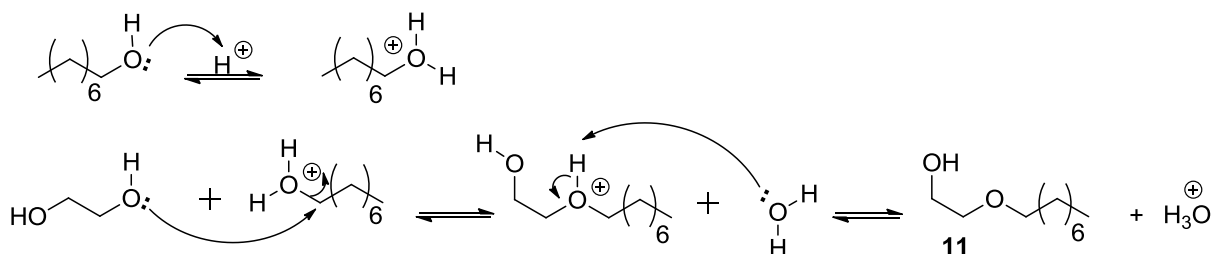
Assim como na reação com o etanol, acredita-se que a reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-octanol siga os mecanismos propostos nas Figuras 108 e 109, não havendo evidências que permitam a seleção de um deles como principal. Além do mecanismo de formação do produto de interesse, nas Figuras 110 e 111 estão ilustrados os mecanismos de formação dos produtos 2,2-oxibis-etanol e 1,1-oxibis-octano, oriundos da autoeterificação dos reagentes.

Figura 108 – Proposta mecanística de formação do 2-octilóxi-etanol (**11**), de acordo com YUAN *et al.* (2001).



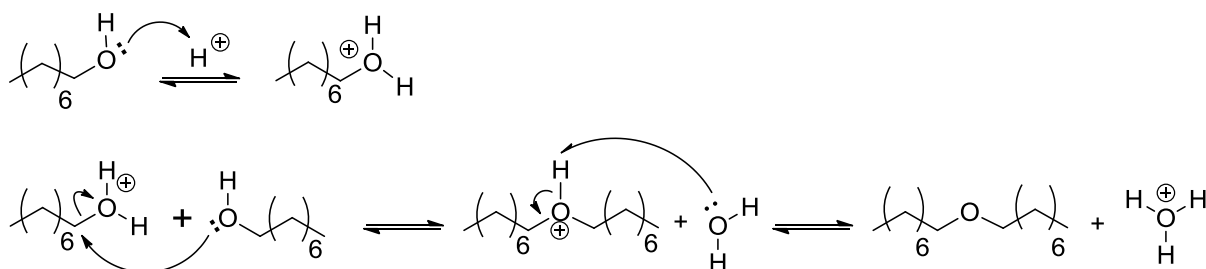
Fonte: O autor, 2016.

Figura 109 – Proposta mecanística de formação do 2-octilóxi-etanol (**11**), de acordo com PINTO *et al.* (2016).



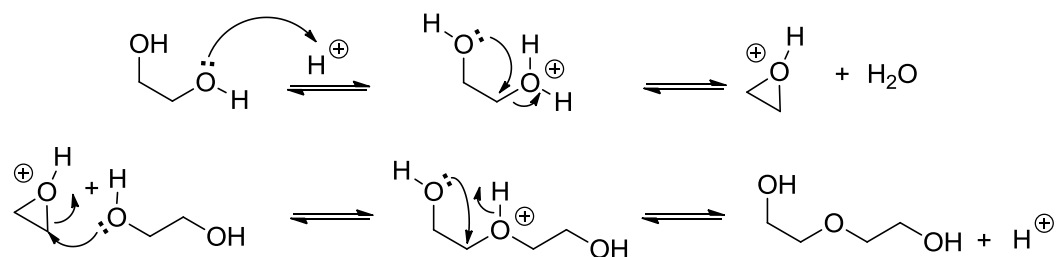
Fonte: O autor, 2016.

Figura 110 – Proposta mecanística de formação do 1,1-oxibis-octano.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 111 – Proposta mecanística de formação do 2,2-oxibis-etanol.



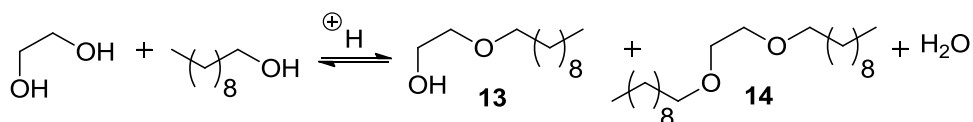
Fonte: O autor, 2016.

Como visto, o tamanho da cadeia dos glicóis e suas propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas claramente influenciaram na atividade catalítica da reação de eterificação. Assim, diante dos resultados alcançados com o 1-octanol, estendeu-se esse sistema catalítico para álcoois com cadeias superiores como o 1-decanol e o 1-dodecanol.

3.2.3.3 Eterificação do etilenoglicol com 1-decanol

A partir dos resultados obtidos com o 1-octanol, o desempenho catalítico das mesmas zeólitas USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 também foi avaliado frente a reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-decanol, visando a produção de éteres monossustituídos. Nesta reação, é esperada a formação de até dois produtos, um éter monossustituído (**13**) e um dissustituído (**14**), além da água, como pode ser visto na Figura 112. Todavia, devido ao tamanho e a possibilidade de ocorrência de impedimento estérico, espera-se a formação apenas do produto monossustituído, além da possibilidade de formação dos produtos derivados da autoeterificação dos reagentes, como já observado em reações anteriores.

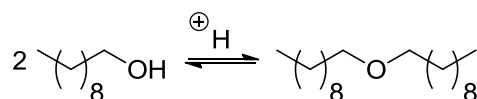
Figura 112 – Possíveis produtos da reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-decanol.



Fonte: O autor, 2016.

Os parâmetros experimentais empregados foram os mesmos utilizados anteriormente, na reação do etilenoglicol com o 1-octanol. E, assim como em outros experimentos, dependendo do catalisador empregado, além do monoéter desejado, também foi possível observar o produto derivado da autoeterificação do 1-decanol, ou seja, o 1,1-oxibis-decano, conforme ilustrado na Figura 113.

Figura 113 – Reação de autoeterificação do 1-decanol.

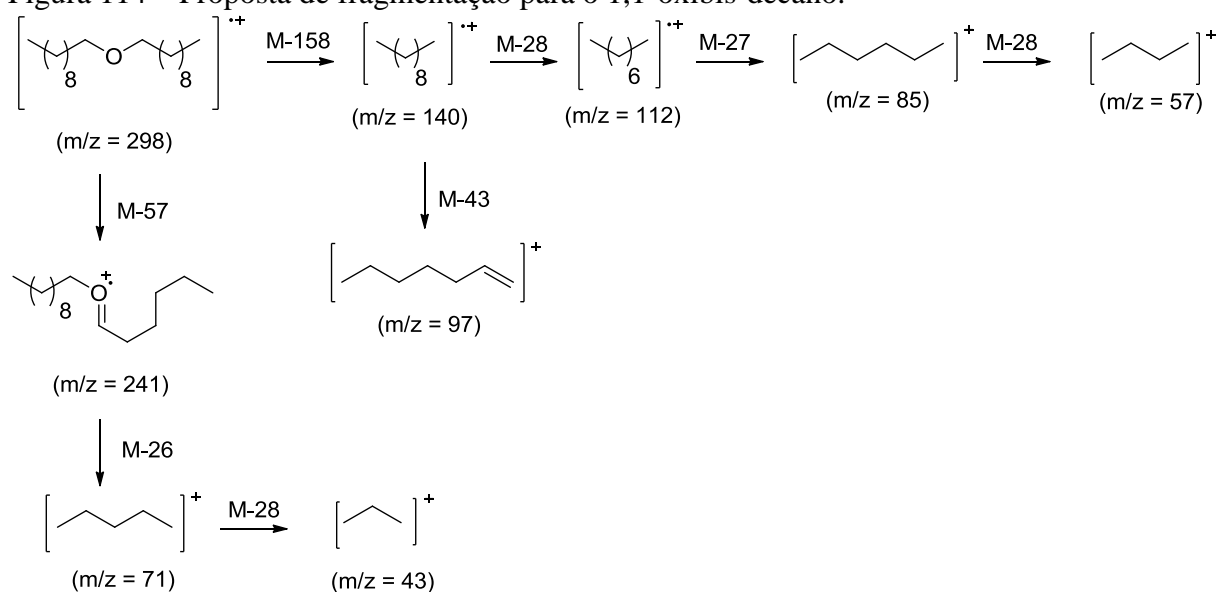


Fonte: O autor, 2016.

A identificação dos reagentes foi realizada através da injeção de substâncias puras comercialmente disponíveis enquanto que os produtos formados foram identificados através da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e com base na biblioteca disponível no *software* (*NIST MS Search 2.0*). Os espectros de massas estão ilustrados no Apêndice F (Figura 145 e 146).

Na Figura 114 está ilustrada a proposta de fragmentação para o produto 1,1-oxibis-decano. A presença do íon molecular ($m/z = 298$) foi observada. Este sofreu duas perdas distintas de C_4H_9 [M-57] e de $C_{11}H_{10}O$ [M-158] formando os íons $m/z = 241$ e $m/z = 140$, respectivamente. A partir do $m/z = 241$ são observadas duas perdas sucessivas de grupamentos etílicos [M-26] e [M-28], formando os íons $m/z = 71$ e $m/z = 43$. Já o íon $m/z = 140$ sofre duas perdas distintas, uma de C_3H_7 [M-43] formando o íon $m/z = 97$ e outra C_2H_4 [M-28] dando origem ao $m/z = 112$, este, por sua vez, sofre perdas sucessivas de grupamentos etílicos, formando os íons $m/z = 85$ e $m/z = 57$, respectivamente.

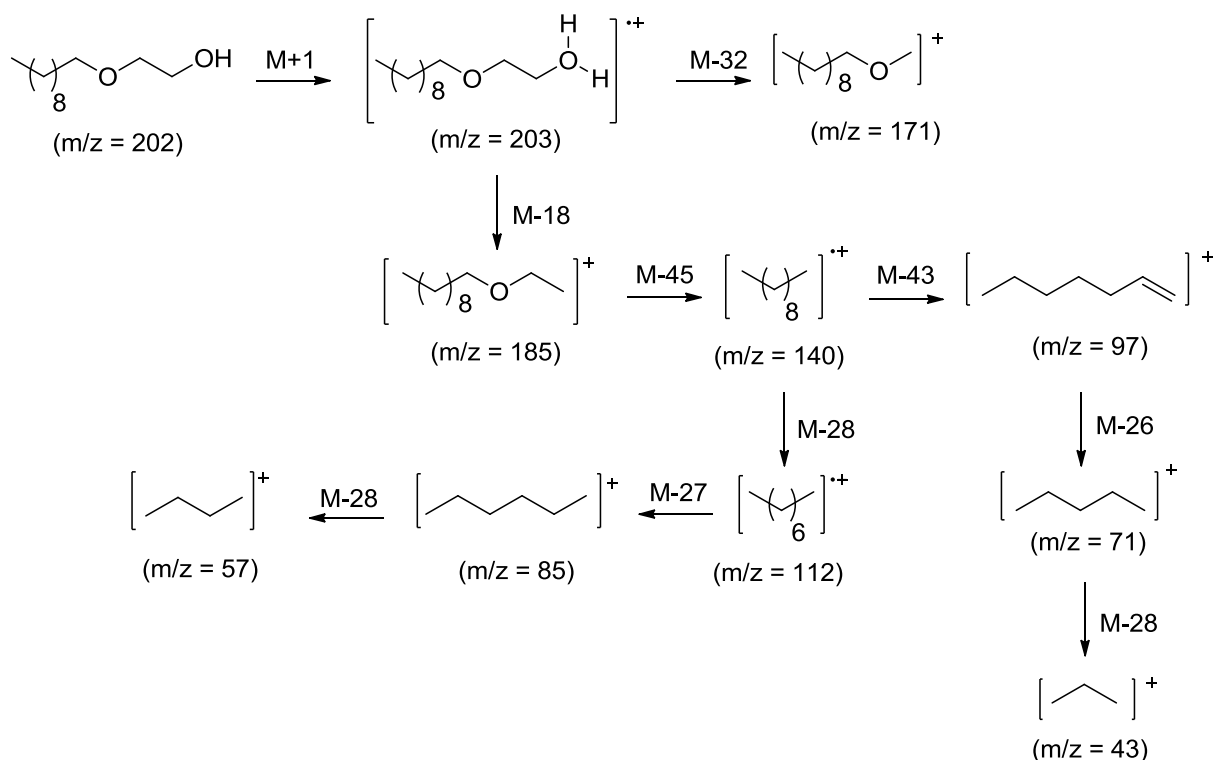
Figura 114 – Proposta de fragmentação para o 1,1-oxibis-decano.



Fonte: O autor, 2016.

Já na Figura 115, é apresentada uma proposta de fragmentação para o 2-deciloxi-
 etanol. A presença do íon molecular protonado $[M+1]$ foi observada em $m/z = 203$. Este sofre
 duas perdas, de H_2O $[M-18]$ e de CH_4O $[M-32]$, formando os íons $m/z = 185$ e $m/z = 171$,
 respectivamente. O íon $m/z = 185$ sofre duas perdas sucessivas de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $[M-45]$ e de C_3H_7
 $[M-43]$, dando origem aos íons $m/z = 140$ e $m/z = 97$, respectivamente. O íon $m/z = 140$, por
 sua vez, sofre perdas sucessivas de grupamentos etílicos $[M-28]$, formando os íons $m/z = 112$,
 $m/z = 85$ e $m/z = 57$. O íon $m/z = 97$ também sofre perdas sucessivas de grupos etílicos
 $[M-26]$ e $[M-28]$ originando os íons $m/z = 71$ e $m/z = 43$.

Figura 115 – Proposta de fragmentação para o 2-decilóxi-etanol.



Fonte: O autor, 2016.

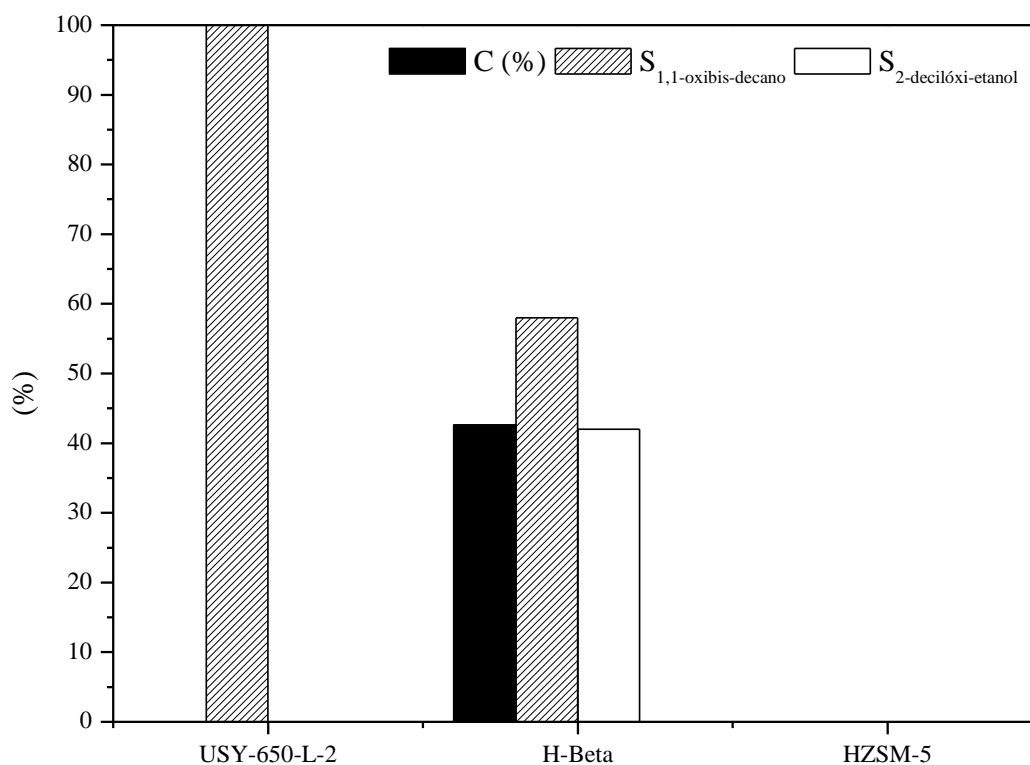
Na Figura 116 estão apresentados os resultados catalíticos alcançados com as zeólitas estudadas.

Ao empregar a zeólita USY-650-L-2, não foi observada conversão de etilenoglicol ao produto desejado. Entretanto, foi observada a formação do 1,1-oxibis-decano, que é um importante produto com um amplo espectro de aplicações na indústria de química fina.

No caso da zeólita H-Beta, a conversão de etilenoglicol atingiu 46 %, com a formação dos éteres 1,1-oxibis-decano (58 %) e 2-decilóxi-etanol (42 %). Além da formação desses éteres, foi também observada a formação de subprodutos oriundos de reações laterais, como os isômeros (E)-5-deceno, 1-deceno, trans-3-deceno, cis-3-deceno, oriundos da desidratação do álcool, e de vários álcoois com cadeias menores, como 1-butanol, 1-hexanol e 1-octanol.

Já com a HZSM-5, não foi verificada a formação de éteres. Este comportamento já era esperado, tendo em vista a sua estrutura predominantemente microporosa.

Figura 116 – Resultados dos testes catalíticos da reação de esterificação do etilenoglicol com o 1-decanol. Condições experimentais: temperatura de reação = 200 °C; relação molar 1-decanol/etilenoglicol = 9; tempo de reação = 6 h; velocidade de agitação = 600 rpm; concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em relação à massa de etilenoglicol empregada).



Fonte: O autor, 2016.

Apesar da pequena diferença em termos de cadeia carbônica (um grupo C_2H_4) e de polaridade entre os dois alcoóis (1-octanol – $E_T^N = 0,537$ e 1-decanol – $E_T^N = 0,525$), a substituição do 1-octanol pelo 1-decanol acarretou uma grande diferença no comportamento catalítico das zeólitas USY-650-L-2 e HZSM-5, mas não no da zeólita H-Beta, que apresenta o maior caráter hidrofóbico. Esses resultados sugerem a existência de uma hidrofobicidade mínima para promover a reação.

CONCLUSÕES

No que se referem às caracterizações físico-químicas, texturais e de hidrofiliicidade/hidrofobicidade realizadas nas zeólitas estudadas, verificou-se que:

- A difratometria de raios X não identificou a presença de outra fase cristalina, além da esperada para todas as amostras e os tratamentos realizados (desaluminização + lixiviação ácida) não afetaram significativamente a estrutura cristalina das zeólitas USY.
- A fluorescência de raios X permitiu determinar a composição química global das zeólitas que se mostrou similar à do precursor, independentemente da temperatura do tratamento hidrotérmico empregada. Já a realização da lixiviação ácida levou a um aumento da razão molar Si/Al global, refletindo a remoção das espécies de ALER.
- A razão molar Si/Al de rede estabelecida por ATR somente para a série de zeólitas USY, indicou através do deslocamento das bandas na faixa de $800 - 830 \text{ cm}^{-1}$ para número de ondas superiores, que o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico, aumentou o grau de desaluminização da rede, levando a uma maior formação de espécies de ALER. Entretanto, estas puderam ser removidas, ainda que parcialmente, pela etapa de lixiviação ácida.
- A razão molar Si/Al de rede determinada através da MAS-NMR ^{29}Si e MAS-NMR ^{27}Al para todas as zeólitas estudadas, indicaram que com exceção da HZSM-5, todas as zeólitas estudadas apresentaram espécies de ALER. Pode ser observado que, independentemente da técnica utilizada, a desaluminização da rede foi favorecida pelo aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico e, principalmente pela realização de um ciclo adicional de tratamento (tratamento hidrotérmico + lixiviação ácida). Com relação aos tipos de coordenação dos átomos de Al presentes, as amostras da série USY e a H-Beta apresentaram picos referentes às espécies Al^{IV} , Al^{V} ou $\text{Al}^{\text{IV}*}$ e Al^{VI} , enquanto que na HZSM-5, apenas espécie Al^{IV} foi observada. No que se refere o emprego da técnica CP/MAS, foi

identificada a presença de grupamentos silanóis, provenientes de defeitos na rede cristalina das amostras, sugerindo uma reinserção parcial do silício nos ninhos de hidroxila formados pela saída do alumínio.

- Os valores da razão molar Si/Al da superfície (XPS) das zeólitas USY lixiviadas (USY-550-L e USY-650-L) indicaram que a desaluminização ocorreu, preferencialmente, na superfície das amostras. Para a H-Beta, a razão molar Si/Al superficial é mais alta que as razões molares Si/Al global e de rede, indicando uma distribuição preferencial da ALER no interior das partículas da zeólita, enquanto que para a HZSM-5, a razão Si/Al de superfície também foi maior do que as de rede e global (que são idênticas). Todas as espécies Si (2p) e Al (2p) apresentaram um pico único e simétrico indicando a presença de apenas um ambiente químico para estes elementos. Este perfil foi observado para todas as zeólitas estudadas.
- No que se referem às propriedades texturais, as zeólitas USY não foram afetadas significativamente pelo aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico. Já a etapa de lixiviação ácida levou a um aumento do volume de mesoporos e da área externa, indicando que apenas parte das espécies de ALER foi removida. Também foi observada uma diminuição do volume de microporos e da área superficial, associados à desaluminização da rede cristalina promovida pelo tratamento ácido. Para as zeólitas H-Beta e HZSM-5, as características texturais apresentaram-se consistentes com as de materiais cristalinos e perfeitamente sintetizados. Com relação à porosidade destes materiais, as zeólitas USY e a H-Beta apresentaram mesoporos em suas estruturas (isotermas tipo IV), enquanto que a HZSM-5 apresentou fundamentalmente microporos (isoterma tipo I).
- Através da DTP NH_3 , foi observado que tanto a força quanto a densidade de sítios ácidos foram influenciadas pela temperatura da desaluminização hidrotérmica e pela etapa de lixiviação ácida. Ambos os parâmetros experimentais aumentaram a densidade de sítios ácidos. Com relação à distribuição da força, as zeólitas USY-650-L, USY-650-L-2, HZSM-5 e H-Beta apresentaram perfis com uma distribuição bimodal de força ácida e a ordem crescente de acidez foi estabelecida: $\text{USY-550} < \text{USY-550-L} < \text{USY-650} < \text{USY-650-L-2} < \text{USY-650-L} < \text{H-Beta} < \text{HZSM-5}$.

- Quanto aos tipos de sítios ácidos presentes, o DRIFTS com adsorção de piridina indicou que, todas as zeólitas USY e a zeólita H-Beta apresentaram sítios de Brønsted e de Lewis, com força suficiente para reter a piridina adsorvida até 350 °C, havendo um predomínio dos sítios de Brønsted. Já para a zeólita HZSM-5, apenas os sítios ácidos de Brønsted foram observados.
- Com relação à determinação do caráter hidrofílico/hidrofóbico, os resultados mostraram-se inconclusivos ao se preparar suspensões com as zeólitas estudadas e misturas de solventes com diferentes polaridades. Todavia, foi possível quantificar o grau de hidrofiliicidade/hidrofobicidade através dos experimentos de adsorção não competitiva de água e tolueno. Foi verificado, para todos os materiais, que a quantidade de tolueno adsorvida foi maior do que a de água, indicando o caráter organofílico destes materiais. Observou-se também que a capacidade de adsorção de água foi maior para as zeólitas com menor razão molar Si/Al global. Já a quantidade de água ou tolueno adsorvida diminuiu com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico e, levemente com a etapa de lixiviação ácida (exceto USY-650-L com tolueno). Diante dos resultados, uma ordem crescente do grau de hidrofobicidade foi proposta: USY-550 < USY-650 < USY-550-L < USY-650-L < HZSM-5 < USY-650-L-2 < H-Beta.

Com relação à avaliação catalítica, foi possível observar que:

- Em alguns casos, além da reação de eterificação dos glicóis (glicerol, propilenoglicol, etilenoglicol) com os álcoois (etanol, *tert*-butanol, 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol), outras reações, incluindo a autoeterificação dos reagentes, também puderam ser observadas.
- Em todos os casos, verificou-se que a atividade catalítica foi influenciada pela razão molar Si/Al global das amostras, sendo os melhores resultados alcançados com as zeólitas cuja razão molar Si/Al global variou entre 11,2 – 12,3.
- Foi possível mostrar a existência de uma correlação entre a atividade catalítica e o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$).

- Nos experimentos com o glicerol e o etanol, todas as zeólitas estudadas foram ativas e a formação de dietil-éter foi observada. Os melhores resultados foram alcançados com as zeólitas USY-650-L-2 ($C = 67\%$, $S_{\text{mono}} = 73\%$, $S_{\text{di}} = 25\%$ e $S_{\text{tri}} = 2\%$), H-Beta ($C = 81\%$, $S_{\text{mono}} = 61\%$, $S_{\text{di}} = 39\%$ e $S_{\text{tri}} = 2\%$) e HZSM-5 ($C = 60\%$, $S_{\text{mono}} = 90\%$ e $S_{\text{di}} = 10\%$).
- Na eterificação do glicerol com o álcool *tert*-butílico, todos os catalisadores estudados foram ativos e os melhores resultados foram encontrados ao empregar as zeólitas USY-650-L-2 ($C = 74\%$, $S_{\text{mono}} = 79\%$ e $S_{\text{di}} = 21\%$;) e H-Beta ($C = 75\%$, $S_{\text{mono}} = 74\%$ e $S_{\text{di}} = 26\%$). Para nenhuma das zeólitas estudadas foi observada a formação do produto 1,2,3-tri-*tert*-butóxi-propano.
- Quando a zeólita H-Beta foi empregada como catalisador na reação de eterificação do glicerol com o 1-octanol, não foi verificada conversão de glicerol, sendo apenas observada a formação do 1,1-oxibis-octano, devido à autoeterificação do 1-octanol.
- Na eterificação do propilenoglicol com etanol, foram alcançadas conversões do reagente superiores às observadas na reação com o glicerol, porém a formação de diversos subprodutos foi observada. Ao considerar apenas a reação desejada (eterificação do propilenoglicol com o etanol), com exceção da amostra USY-550, todas as zeólitas estudadas foram ativas e o melhor resultado foi alcançado com a zeólita HZSM-5 ($C = 19\%$ e $S_{\text{mono}} = 100\%$). Ao considerar a conversão total do propilenoglicol, foi possível apontar uma tendência de aumento da conversão com o aumento do índice de hidrofobicidade das zeólitas estudadas.
- Na eterificação do etilenoglicol com o etanol, nas condições experimentais empregadas, todas as zeólitas estudadas foram ativas e as zeólitas USY-650-L-2 ($C = 36\%$, $S_{\text{mono}} = 91\%$ e $S_{\text{di}} = 9\%$), H-Beta ($C = 59\%$, $S_{\text{mono}} = 87\%$ e $S_{\text{di}} = 13\%$) e HZSM-5 ($C = 67\%$, $S_{\text{mono}} = 88\%$ e $S_{\text{di}} = 12\%$) apresentaram os melhores resultados. Exceto para a HZSM-5, o índice de hidrofobicidade ($R_{\text{tolueno/água}}$) dos catalisadores apresentou uma correlação clara com a atividade catalítica das zeólitas estudadas.

- Todas as zeólitas estudadas foram ativas na eterificação do etilenoglicol com o 1-octanol. Apesar de terem apresentado conversões muito similares (USY-650-L-2 – C = 46%, H-Beta – C = 41 %; HZSM-5 – C = 46 %), a seletividade aos produtos formados foi bem distinta. Com todas as zeólitas foi observada a formação de 1,1-oxibis-octano e para a USY-650-L-2 e HZSM-5, o 2,2-oxibis-etanol também foi formado.
- Quando o 1-decanol foi empregado na eterificação do etilenoglicol, apenas a zeólita H-Beta foi ativa (C = 46 % e $S_{\text{mono}} = 100$ %), porém, a formação do 1,1-oxibis-decano também foi observada para as zeólitas USY-650-L-2 e H-Beta.
- Nenhuma das zeólitas estudadas foi ativa para a reação de eterificação do etilenoglicol com o 1-dodecanol, tendo sido apenas observada neste caso a presença do 1,1-oxibis-dodecano (< 5%), quando a zeólita H-Beta foi empregada.
- Muito embora a USY-650-L-2 não tenha apresentado um bom desempenho visando à produção do monoéter desejado, ela se mostrou promissora para a formação dos éteres derivados da autoeterificação dos álcoois (1-octanol e 1-decanol), através de uma rota reacional ambientalmente amigável.
- Foi observado que a diferença do tamanho da cadeia e da hidrofobicidade/hidrofobicidade dos álcoois (etanol, 1-octanol, 1-decanol) influenciaram a interação destes com a superfície dos materiais e, conseqüentemente, a seletividade aos produtos formados.
- Apesar de ter sido realizada uma ampla caracterização das zeólitas estudadas, não foi possível estabelecer uma relação única entre a atividade catalítica e as características estruturais, texturais ou de acidez do conjunto de materiais estudado, embora alguns efeitos em um grupo limitado de amostras tenham sido detectados.
- Dentre as caracterizações, a medida do índice de hidrofobicidade é a única propriedade que aponta uma relação frente à atividade catalítica, permitindo a discussão dos resultados obtidos.

- Rotas reacionais para a formação dos éteres desejados foram propostas, não havendo evidências que permitam a seleção de uma delas como a principal, sendo necessários estudos mais detalhados para a elucidação das mesmas.
- As análises por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas associadas às bibliotecas de padrões e dados de espectros de massas permitiram identificações inequívocas dos produtos formados.

SUGESTÕES

Visando dar continuidade ao trabalho, sugere-se:

- O uso de diferentes metodologias para criação de mesoporosidade nos materiais estudados;
- A realização de um estudo sobre a influência de parâmetros experimentais, como temperatura, tempo reacional, quantidade de catalisador e razão molar álcool / glicol visando otimizar o desempenho catalítico;
- O uso do etilenoglicol como molécula sonda no DRIFTS para tentar elucidar o mecanismo da reação em estudo;
- Estudo detalhado da reação do propilenoglicol com o etanol de modo a estabelecer as condições experimentais que forneçam melhores seletividades.

REFERÊNCIAS

AGUDELO, J. L.; MEZARI, B.; HENSEN, E. J. M.; GIRALDO, S. A.; HOYOS, L. J. On the effect of EDTA treatment on the acidic properties of USY zeolite and its performance in vacuum gas oil hydrocracking. *Applied Catalysis A: General*, v.488, p. 219–230, 2014.

AGUDELO, J. L.; HENSEN, E. J. M.; GIRALDO, S. A.; HOYOS, L. J. Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite. *Fuel Processing Technology*, v.133, p.89–96, 2015.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Naturas e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=76798&m=glicerina&t1=&t2=glicerina&t3=&t4=&ar=0&ps=1&1454671513787>> Acesso em: 05 fev. 2016.

ARROYO, P. A. Alquilação de Isobutano com 2-Buteno sobre Zeólitas Modificadas de Diferentes Estruturas. 192p. Tese de Doutorado. UFRJ / COPPE, 1996.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite framework types, Elsevier, 398p, 2007.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p. 17–60, 2001.

BAUER, F.; HULTEBERG, C. Is there a future in glycerol as a feedstock in the production of biofuels and biochemicals? *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, v. 7, p. 43–51, 2013.

BERKE, C. H.; KLEINSCHMIT, P.; WEITKAMP, J. Der Hydrophobizitäts-Index: Eine neue Methode zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften zeolithischer Adsorbentien. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 63, p. 623–625, 1991.

BIENHOLZ, A.; HOFMANN, H.; CLAUS, P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: Correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. *Applied Catalysis A: General*, v. 391, p. 153–157, 2011.

BIODIESELBR. Demanda de Energia. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/energia/alternativa/demanda-energia.htm>>. Acesso em: 18 fev. 2016.

BIODIESELBR. Glicerina – Subproduto do biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>>. Acesso em: 06 dez. 2013.

BLASCO, T.; CORMA, A.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. *Journal of Catalysis*, v. 237, p. 267–277, 2006.

BOERYD, B.; HALLGREN, B.; STALLBERG, G. Studies on the Effect of Methoxy-substituted Glycerol Ethers on Tumour Growth and Metastasis Formation. *The British Journal of Experimental Pathology*, v.52, n. 3, p. 220–230, 1971.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. *Plano Nacional de Energia 2030*. Rio de Janeiro: EPE, 2007. 408p.

BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. Editor: R. E. Krieger Reimpressão. 771p. 1984.

BROHULT, A.; BROHULT, J.; BROHULT, S.; JOELSSON, I. Reduced Mortality in Cancer Patients after administration of alkoxyglycerols. *Acta Obstetrica et Gynecologica Scandinavica*, v. 65, p. 779–785, 1986.

BURTON, A. W. Powder Diffraction in Zeolite Science - An Introductory Guide. In: Zeolite Characterization and Catalysis, A tutorial. Editores: Chester, A. W. e Derouane, E. G. Springer Science and Business Media B.V, 2009.

CABRAL, R. P. B.; JUNIOR, A. F. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, A. C. B.; SILVA, M. A. Síntese dos suportes zeólita Beta e SAPO-5 destinados a reação de HCC. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador/BA; Outubro/2005.

CARDOSO B. M. *Uso da Biomassa como Alternativa Energética*. 94f. Projeto de Graduação. UFRJ / Escola Politécnica, 2007.

CARSTEN K.W.; MEININGHAUS, R. P. Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35–36, p. 349–365, 2000.

CAVALCANTE, K. S. B.; DE SOUZA, A. G.; FILHO, N. R. A.; SOARES, A. T.; MENDONÇA, S. DE J. R.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C. Métodos Cromatográficos Qualitativos e Quantitativos para Análise dos Produtos da *terc*-Butilação da Glicerina. *Revista Virtual de Química*, v.6, n.2, p.244-257, 2014.

CHANDWADKAR, A. J.; KULKARNI, S. B. Thermal Behaviour of Modified Faujasites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 19, p. 313-320, 1980.

CHATTERJEE, K.; HALL, K.; TELL, S.; Glycerol to Propylene Glycol. Senior Design Reports (CBE), 2011. Disponível em <http://repository.upenn.edu/cbe_sdr/26/> Acesso em 24/03/2016.

CHEN, N. Y. Hydrophobic Properties of Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 80, n.1, 1978.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AIPO: Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas. *Química Nova*, v. 19, p. 43-50, 1996.

COSTA, J. B. Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel. 84p. Dissertação de Mestrado. UFRGS / Instituto de Química, 2010.

DA SILVA, C. R. B.; GONÇALVES, V. L. C.; LACHTER, E. R.; MOTA, C. J. A. Etherification of Glycerol with Benzil Alcohol Catalyzed by Solid Acids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 2, p. 201–204, 2009.

DAMJANOVIĆ, L. E AUROUX, A. Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry. In: *Zeolite Characterization and Catalysis*, A tutorial. Editores: Chester, A. W. e Derouane, E. G. Springer Science and Business Media B.V, 2009.

DIECKELMANN, G.; HEINZ, H. J. The Basics of Industrial oleochemistry. A comprehensive survey of selected technologies based on natural oils and fats. 1^a Ed. Mulheim/Ruhr, Germany: Peter Pomp GmbH. 1988.

EINICKE, W. D.; UHLIG, H.; ENKE, D.; GLÄSER, R.; REICHENBACH, Ch., EBBINGHAUS, S. G. Synthesis of hierarchical micro/mesoporous Y-zeolites by pseudomorphic transformation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.437, p.108– 112, 2013.

FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA RIBEIRO, F. *Catálise Heterogénea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FRUSTERI, F.; ARENA, F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; DI BLASI, O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General*. v. 367, p. 77-83, 2009.

GAUDIN, P.; JACQUOT, R.; MARION, P.; POUILLOUX, Y.; JÉRÔME, F. Homogeneously-catalyzed etherification of glycerol with 1-dodecanol. *Catalysis, Science & Technology*, v. 1, p. 616 – 620, 2011.

GIANNETTO, P. G., *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, p.171,1990.

GIJZEMAN, O. L. J.; MENS, A. J. M.; VAN LENTHE, J. H.; MORTIER, W. J.; WECKHUYSSEN, B. M. The effect of chemical composition and structure on XPS binding energies in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 154, p.1385-1392, 2004.

GIUDICI, R. *Synthesis, Dealumination and Adsorption Behavior of Mordenite Extrudates*. Dissertação de Mestrado. 143p. Zurich, Swiss Federal Institute of Technology, 1999.

GOLA, A.; REBOURS, B.; MILAZZO, E.; LYNCH, J.; BENAZZI, E.; LACOMBE, S.; DELEVOYE, L.; FERNANDEZ, C. Effect of Leaching Agent in the Dealumination of Stabilized Y Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 40, p. 73-83, 2000.

GOMES, A. C. L. Efeito do tratamento ácido nas zeolitas Y ultra-estáveis (USY) sobre o desproporcionamento do etilbenzeno. Dissertação de Mestrado. 138p. São Carlos, UFSCar, 1992.

GOMES, A. C. L.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; MENEZES, S. C., CARDOSO. D. Influence of Combined Acid Treatment on PhysicoChemical Characteristics of Ultrastable Zeolite Y and on Its Catalytic Properties in the Disproportionation of Ethylbenzene. *Applied Catalysis A: General*, v. 148, p. 373-385, 1997.

GONZALES, A. M.; ARROYO, P.A. Influência da acidez na síntese do MTBE sobre zeólitas Beta modificadas. *Acta Scientiarum*, v. 23, n. 6, p. 1407-1414, 2001.

GONZALEZ, M. D; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with *tert*-butanol by modifying zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 450, p. 178– 188, 2013.

GOPINATH, D.; RAVI, D.; RAO, B. R.; APTE, S. S.; RAMBHAU, D. 1-O-Alkylglycerol vesicles (Algosomes): their formation and Characterization. *International Journal of Pharmaceutics*, v.246, p. 187–197, 2002.

GOUNDER, R.; DAVIS, M. E. Beyond shape selective catalysis with zeolites: Hydrophobic void spaces in zeolites enable catalysis in liquid water. *AIChE Journal*, v.59, n.9, p.3349-3358, 2013.

GRÜNERT, W.; SCHLÖGL, R. Photoelectron Spectroscopy of Zeolites. *Molecular Sieves*, v. 4, p.467-515, 2004.

GU, Y.; AZZOUZI, A.; POUILLOUX, Y.; JEROME, F.; BARRAULT, J. Heterogeneously catalyzed etherification of Glycerol: New Pathways for Transformation of Glycerol to More Valuable Chemicals. *Green Chemistry*, v.10, p. 164–167, 2008.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; ROSAS, J. M.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Recent inventions in glycerol transformations and processing. *Recent Patents on Chemical Engineering*, v. 2, p. 11–21, 2009.

GUISNET, M., RAMÔA RIBEIRO, F. Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.222, 2004.

GUISNET, M.; AYRAULT, P.; COUTANCEAU, C.; ALVAREZ, M. F.; DATKA, J.; Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 93, n.8, p.1661-1665, 1997.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p. 4551–4556, 2012.

HAYNES, M. P.; BUCKLEY, H. R.; HIGGINS, M. L.; PIERINGER, R. A. Synergism between the Antifungal Agents Amphotericin B and Alkyl Glycerol Ethers. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.38, n. 7, p. 1523–1529, 1994.

HBI OLEOLINE. *Glycerine Market Report*: dezembro 2012. Disponível em: <www.hbint.com>; Acesso em 15 dez.2013.

HENRIQUES, C. A. Isomerização de Xilenos sobre Mordenitas: Estudo Cinético da Reação e Caracterização do Coque Formado. 331p. Tese de Doutorado. UFRJ / COPPE, 1994.

HIGGINS, J. B.; LAPIERRE, R. B.; SCHLENKER, J. L.; ROHRMAN, A. C.; WOOD, J. D.; KERR, G. D.; ROHRBAUGH, W. J. The framework topology of zeolite beta. *Zeolites*, v.18, 1998.

HOEK, I.; NIJHUIS, T. A.; STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A. Kinetics of solid acid catalysed etherification of symmetrical primary alcohols: zeolite BEA catalysed etherification of 1-octanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 266; p. 109–116, 2004.

HOLLIS, J. M.; LOVAS, F. J.; JEWELL, P. R.; COUDERT, L. H. Interstellar Antifreeze: Ethylene Glycol. *The Astrophysical Journal*, v. 571, n.1, 2002.

HUNGER, M. Solid-State NMR Spectroscopy in: Zeolite Characterization and Catalysis, A tutorial. Editores: Chester, A. W. e Derouane, E. G. Springer Science and Business Media B.V, 2009.

IEA – *International Energy Agency*. Biofuels can provide up to 27% of world transportation fuel by 2050. Disponível em <<https://www.iea.org/newsroomandevents/pressreleases/2011/april/biofuels-can-provide-up-to-27-of-world-transportation-fuel-by-2050-iea-report-.html>>. Acesso em 17 fev. 2016.

IZA – *International Zeolite Association*. Disponível em: <www.iza-online.org>. Acesso em: 6 jan. 2014.

JAMRÓZ, M. E.; JAROSZ, M.; WITOWSKA-JAROSZ, J.; BEDNAREK, E.; TEĆZA, W.; JAMRÓZ, M. H.; DOBROWOLSKI, J. C.; KIJEŃSKI, J. Mono-, di-, and tri-*tert*-butyl ethers of glycerol - A molecular spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A*, v.67, p.980–988, 2007.

KARGE, H. G. Characterization by IR spectroscopy. Disponível em: <http://www.iza-online.org/synthesis/Vs_2ndEd/IR_Spectroscopy.htm>: Acesso em 16 março 2016.

KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. *Molecular Sieves: Science and Technology* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*, v.306, p. 128–133, 2006.

KATADA, N.; KAGEYAMA, Y.; TAKAHARA, K.; KANAI, T.; BEGUM, H. A.; NIWA, M. Acidic property of modified ultra stable Y zeolite: increase in catalytic activity for alkane cracking by treatment with ethylenediaminetetraacetic acid salt. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.211, p. 119-130, 2004.

KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYŃSKA, E.; GIRARDON, J-S; FONGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chem.*, v.13, p.1960, 2011.

KIM, J. W.; KIM, D. J.; HAN, J. U.; KANG, M.; KIM, J. M.; YIE, Preparation and characterization of zeolite catalysts for etherification reaction J. E. *Catalysis Today*, v.87, p.195-203, 2003.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. *Tert*-butylation of glycerol catalyzed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, v.294, p. 141–147, 2005.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. Etherification of Glycerol with *Tert*-Butyl alcohol catalysed by ion exchange resins. *Chemical Papers*, v.60, n.3, p. 224–230, 2006.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; KASZONYI, A.; BAJUS, M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General*, v.328, n.1, p.1–13, 2007.

KOKOTAILO, G. T.; FYFE, C. A. Zeolite structure analysis with powder x-ray diffraction and solid-state NMR techniques. *The Rigaku Journal*, v. 12, n. 1, 1995.

KUANG, J.; LI, C. A study on the hydrophobicity of organosilane-modified zeolites. Projeto de Graduação, 26p. Massachusetts, Worcester Polytechnic Institute, 2015.

KUWAHARA, Y.; AOYAMA, J.; MIYAKUBO, K.; EGUCHI, T.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, H. TiO₂ photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: structural, sorptive and photocatalytic studies. *Journal of catalysis*, v.285, p. 223-234, 2012.

LEE, H. J.; SEUNG, D.; JUNG, K. S.; KIM, H.; FILIMONOV, I. N. Etherification of glycerol by isobutylene: tuning the product composition. *Applied Catalysis A*, v. 390, p. 235 – 244, 2010.

LEONETI, A. B.; LEONETI, V. A.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, v. 45, p. 138–145, 2012.

LI, X.; QIAO, K.; HE, L.; LIU, X.; YAN, X.; XING, W.; QIN, W.; DAI, B.; ZHANG, Z. Combined modification of ultra-stable Y zeolites via citric acid and phosphoric acid. *Appl Petrochem Res*, v. 4, p. 343–349, 2014.

LIU, X.; *Infrared and Raman Spectroscopy in: Zeolite Characterization and Catalysis*, A tutorial. Editores: Chester, A. W. e Derouane, E. G. Springer Science and Business Media B.V, 2009.

LUTZ, W. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties: a case revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, p.1-20, 2014.

MA, D.; HAN, X.; XIE, S.; BAO, X.; HU, H.; AU-YEUNG, S. C. F. An Investigation of the Roles of Surface Aluminum and Acid Sites in the Zeolite MCM-22. *Chemistry: a European Journal*, v. 8, n.1, 2002.

MA, J.; KANG, Y.; MA, N.; HAO, W.; WANG, Y.; LI, R. A high acid mesoporous USY zeolite prepared by alumination. *Materials Science: Poland*, v.31, n.1, p. 19-24, 2013.

MAGLINAO, R. L.; HE, B. B. Catalytic thermochemical conversion of glycerol to simple and polyhydric alcohols using raney nickel catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 6028–6033, 2011.

MARKETS & MARKETS. Propylene Glycol Market by Source (Petroleum, Bio-based), Application (Unsaturated Polyester Resin, Pharmaceuticals & Cosmetics, Antifreeze & Functional Fluid, Liquid Detergent, Plasticizer) - Global Trends & Forecasts to 2019. Disponível em: <<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/propylene-glycol.asp>> Acesso em: 24 março 2016.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno. *Química Nova*, v.28, n.2, 2005.

MELERO, J. A.; VICENTE, G.; PANIAGUA, M.; MORALES, G.; MUÑOZ, P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresource Technology*, v.103, p. 142–151, 2012.

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. *Revista Liberato*, v. 13, n. 20, p. 01-134, 2012.

MENEZES, S. M. C.; CAMORIM, V. L.; LAM, Y. L.; SAN GIL, R. A. S., BAILLY, A.; AMOUREUX, J. P. Characterization of extra-framework species of steamed and acid washed faujasite by MQMAS NMR and IR measurements. *Applied Catalysis A: General*, v.207, p. 367–377, 2001.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. *Química Nova*, v.30, n.1, 2007.

MIHÁLYI, R. M.; KOLLÁR, M.; KIRÁLY, P.; KAROLY, Z.; MAVRODINOVA, V. Effect of extra-framework Al formed by successive steaming and acid leaching of zeolite MCM-22 on its structure and catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, v. 417–418, p. 76–86, 2012.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity – a new dimension for zeolites. *Chemical Society Reviews*, v.42, p.3689-3707, 2013.

MORI, K.; YAMADA, Y.; SATO, S. Catalytic dehydration of 1,2-propanediol into propanal. *Applied catalysis A: General*, v. 366, p. 304 – 308, 2009.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, 1st ed., DecaGen: Hungary, 1998.

NASCIMENTO, M.G.; COSTA NETO, P.R.; MAZZUCO, L.M. Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustível. *Revista Biotecnologia de Ciência & Desenvolvimento*, v. 19, p. 28-31, 2001.

NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps/default.aspx>>. Acesso em 16 março 2016.

OLAH, G. A.; SHAMMA, T.; SURYA PRAKASH, G. K. Dehydration of alcohols to ethers over Nafion-H, a solid perfluoroalkanesulfonic acid resin catalyst. *Catalysis Letters*, v. 46, p. 1-4, 1997.

ONO, D.; YAMAMURA, S.; MAGAMURA, M.; TAKEDA, T.; Synthesis and properties of bis(sodium sulfonated ester) types of cleavable surfactants derived from 1-O-Alkylglycerols. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 1, n. 2, p. 201–206, 1998.

PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chemistry*, v. 11, p. 1256–1261, 2008.

PARK, K.-C.; IHM, S.-K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization. *Applied Catalysis A: General*, v. 203, p. 201–209, 2000.

PARVULESCU, A. N.; HAUSOUL, P. J. C.; BRUIJNINCX, P. C. A.; KLEIN GEBBINK, R. J. M.; WECKHUYSSEN, B. M. Synthesis of octyl-ethers of biomass-based glycols through two competitive catalytic routes: telomerization and etherification. *Catalysis Today*, v. 158, p.130-138, 2010^a.

PARVULESCU, A. N.; MORES, D.; STAVITSKI, E.; TEODORESCU, C. M.; BRUIJNINCX, P. C. A.; KLEIN GEBBINK, R. J. M.; WECKHUYSSEN, B. M. Chemical imaging of catalyst deactivation during the conversion of renewables at the single particle level: etherification of biomass-based polyols with alkenes over h-beta zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, p.10429–10439, 2010^b.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A primer. in auerbach, s. m.; carrado, k. a.; dutta, p. k. handbook of zeolite scienci and technology. Marcel Dekker Inc. 2003

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. *Química Nova*, v. 28, n. 5: p. 751 – 755, 2005.

PINTO, B. P. Reações de eterificação do glicerol com alcoóis catalisadas por sólidos ácidos. 178p. Dissertação de Mestrado. UFRJ / IQ, 2009.

PINTO, B. P.; LYRA, J. T.; NASCIMENTO, J. A. C.; MOTA, C, J, A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel*, v.168, p. 76–80, 2016.

PINTO, B. P.; MOTA, C. J. A.; LYRA, J. T. Eterificação do glicerol com diferentes álcoois catalisada por zeólitas. In: 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Florianópolis-SC, 2011.

PIRES, J.; PINTO, M. L.; CARVALHO, A.; CARVALHO, M. B. Assessment of hydrophobic-hydrophilic properties of microporous materials from water adsorption isotherms. *Adsorption*, v.9, p. 303–309, 2003.

POLATO, C. M. S. Isomerização de n-butenos sobre zeólitas de poros médios, Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, COPPE/UFRJ, 2000.

QIN, Z.; SHEN, B.; GAO, X.; LIN, F.; WANG, B.; XU, C. Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication–dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene. *Journal of Catalysis*, v.278, p.266–275, 2011.

RAC, V.; RAKIC, V.; STOSIC, D.; OTMAN, O.; AUROUX, A. Hierarchical ZSM-5, Beta and USY zeolites: Acidity assessment by gas and aqueous phase calorimetry and catalytic activity in fructose dehydration reaction. *Microporous Mesoporous Materials*, v.194, p. 126-134, 2014.

REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, v. 94, n.1, p. 2319-2358, 1994.

RODRIGUES, F. V.; RONDINA, D. Alternativas de uso de subprodutos da cadeia do biodiesel na alimentação de ruminantes: glicerina bruta. *Acta Veterinaria Brasilica*, v.7, n.2, p. 91-99, 2013.

RUPPERT, A. M.; PARVULESCU, A. N.; ARIAS, M.; HAUSOUL, P. J. C.; BRUIJNINCX, P. C. A.; KLEIN GEBBINK, R. J. M.; WECKHUUSEN, B. M. Synthesis of long alkyl chain ethers through direct etherification of biomass-based alcohols with 1-octene over heterogeneous acid catalysts. *Journal of Catalysis*, v.268, p.251-259, 2009.

SALMAN, N.; RÜSCHER, C. H.; BUHL, J. -CHR., LUTZ, W.; TOUFAR, H., STÖCKER, M. Effect of temperature and time in the hydrothermal treatment of HY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.90, p. 339–346, 2006.

SAXENA, S. K.; AL-MUHTASEB, A. H., VISWANADHAM, N. Enhanced production of high octane oxygenates from glycerol etherification using the desilicated BEA zeolite. *Fuel*, v.159, p.837–844, 2015.

SCHWEITZER, L.; NOBLET, J.; RUTH, E.; SUFFET, I. H. The formation, stability and odor characterization of 2-Ethyl-4-Methyl-L,3-Dioxolane (2-EMD). *Water Science Technology*, v. 40, n. 6, p. 293-298, 1999.

SHANNON, R. D.; GARDNER, K. H.; STALEY, R. H.; BERGERET, G.; GALLEZOT, P.; AUROUX, A. The nature of the nonframework aluminum species formed during the dehydroxylation of H-Y. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 89, n. 22, p.4778-4788, 1985.

SIVAIAH, M. V.; ROBLES-MANUEL, S.; VALANGE, S.; BARRAULT, J. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*, v. 198, p. 305-313, 2012.

SMART, L.; MOORE, E.; *Solid State Chemistry, An Introduction*. Londres: Chapman & Hall, 1992.

SOBRINHO, E. E.; CARDOSO, D.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SILVA, J. G. Disproportionation of ethylbenzene over deeply dealuminated Y zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 127, p.157-164, 1995.

SOHN, J. R.; DECANIO, S. J.; LUNSFORD, J. H.; O'DONNELL, D. J. Determination of Framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of i.r. bands. *Zeolites*, v.6, p. 225-227, 1986.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; MURTA-VALLE, M. L.; SOBRINHO, E. V.; CARDOSO, D. Cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene over deeply dealuminated Y zeolite. In: *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*. Editors: L. Bonneviot and S. Kaliaguine, p.417-422, 1995.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; DUARTE, M. A. I.; MASCARENHAS, Y. P.; MARTINS, R. L. Evidências de reinserção de alumínio na rede cristalina de zeólitas ultraestáveis por meio de tratamento com soluções alcalinas. In: *Anais 5º Seminário Brasileiro de Catálise*, Guarujá. p.43, 1989.

SOUSA, Z. S. B.; Conversão de etanol em produtos de interesse para a indústria petroquímica. Tese de doutorado. 217p. Rio de Janeiro, UFRJ / COPPE, 2013.

STELZER, J.; PAULUS, M.; HUNGER, M.; WEITKAMP, J. Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.22, p. 1–8, 1998.

Thermo Scientific Advantage Data System for XPS. Disponível em: <<http://xpssimplified.com/periodictable.php>>. Acesso em: 13 jun. 2016.

THOMMES, M.; MITCHELL, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Surface and Pore Structure Assessment of Hierarchical MFI Zeolites by Advanced Water and Argon Sorption Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 18816–18823, 2012.

TRIANAFILLIDIS, C. S.; VLESSIDIS, A. G.; EVMIRIDIS, N. P. Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H-Y. Zeolites *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.39, p.307-319, 2000.

TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; STORARO, L.; LENARDA, M.; CASAGRANDE, M.; ZAMBONC, A. Surface acidity modifications induced by thermal treatments and acid leaching on microcrystalline H-BEA zeolite. A FTIR, XRD and MAS-NMR study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 2, p.3529-3537, 2000.

TUMULURU, J. S.; SOKHANSANJ, S.; WRIGHT, C. T.; BOARDMAN, R. D.; YANCEY, N. A. ASABE ANNUAL INTERNATIONAL MEETING. *A review on biomass classification and composition, co-firing issues and pretreatment methods*. In: 2011 ASABE Annual International Meeting, Louisville, Kentucky – USA, Agosto 2011.

VAN LAAK, A. N. C.; ZHANG, L.; PARVULESCU, A. N.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M.; JONG, K. P.; JONGH, P. E. Alkaline treatment of template containing zeolites: Introducing mesoporosity while preserving acidity. *Catalysis Today*, v.168, p.48–56, 2011.

VANOYE, L.; FAVRE-RÉGUILLON, A.; MUNNO, P.; RODRÍGUEZ, J. F.; DUPUY, S.; PALLIER, S.; PITAULT, I., DE BELLEFON, C. Methanol dehydration over commercially available zeolites: Effect of hydrophobicity. *Catalysis Today*, v.215, p. 239–242, 2013.

VASILIADOU, E. S.; LEMONIDOU, A. A. Glycerol transformation to value added C₃ diols: reaction mechanism, kinetic, and engineering aspects *WIREs Energy Environ*, v.4, p. 486–520, 2015.

VÉDRINE, J. C.; AUROUX, A.; BOLIS, V.; DEJAIFVE, P.; NACCACHE, C.; WIERZCHOWSKI, P.; DEROUANE, E. G.; NAGY, J. B.; GILSON, J.-P.; VAN HOOFF, J. H. C. Infrared, microcalorimetric, and electron spin resonance investigations of the acidic properties of the H-ZSM-5 zeolite, *Journal of Catalysis*, v.59, p.248-26, 1979.

VÉDRINE, J. C. Recent progresses in the understanding of chemical properties of zeolites introduction. In: *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*. Edited by Barthomeuf, D. *et al.* Plenum Press, New York, 1990.

VISWANADHAM, N.; SAXENA, S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel*, v.103, p. 980–986, 2013.

WADLINGER, R. L.; KERR, G. T.; ROSINSKI. Catalytic Composition of a crystalline zeolite. US Pat. 3308069, 1967; US Pat. Re 28 341, 1975.

WANG, Y.; ZHOU, J.; GUO, X. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review. *RSC Adv.* v. 5, p.74611, 2015.

WANG, Z.; DORNATH, P.; CHANG, C-C; CHEN, H.; FAN, W. Confined synthesis of three-dimensionally ordered mesoporous imprinted zeolites with tunable morphology and Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.181, p. 8–16, 2013.

WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionic*, v.131, p.175 – 188, 2000.

WEITKAMP, J.; HUNGER, M. Acid and base catalysis on zeolites. chapter 22: introduction to zeolite science and practice, 3. ed., 2007.

XIN-MEI, L.; ZI-FENG, Y. Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification. *Catalysis Today*, v.68, p. 145–154, 2001.

YADAV, G. D.; KATOLE, S. O.; DALAI, A. K. Synthesis of long alkyl chain ethers through etherification of ethylene glycol with 1-octene using heteropolyacid supported on K-10 clay. *Applied Catalysis A: General*, v.477, p. 18-25, 2014.

YAN, Z.; MA, D.; ZHUANG, J.; LIU, X.; LIU, X. HAN, X.; BAO, X.; CHANG, F.; XU, L.; ZHONGMIN, L. On the acid-dealumination of USY zeolite: A solid state NMR investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 194, p. 153–167, 2003.

YONLI, A. H.; GENER, I.; MIGNARD, S. Comparative study of the hydrophobicity of BEA, HZSM-5 and HY zeolites determined by competitive adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, p. 37–42, 2010.

YOSHIDA, T.; VOCK, M. H. Flavoring with cyclic acetals of 2-methyl-2-pentenal. Patent US4159347 A, 1979.

YUAN, Z.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, Z. Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers. *Energy Fuels*, v. 25, p. 3186–3191, 2011.

ZAPATA, P. A.; HUANG, Y.; GONZALEZ-BORJA, M. A.; RESASCO, D. E. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid Water. *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 82–97, 2013.

ZEČEVIĆ, J.; GOMMES, C. J.; FRIEDRICH, H.; JONGH, P. E.; JONG, K. P. Mesoporosity of Zeolite Y: Quantitative three-dimensional study by image analysis of electron tomograms. *Angewandte. Chemie International Edition*, v. 51, p.4213 –4217, 2012.

ZHANG, D.; BARRI, S. A. I.; CHADWICK, D. Dehydration of 1,2-propanediol to propionaldehyde over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.400, p. 148–155, 2011.

ZHAO, G.; TENG, J.; XIE, Z.; JIN, W.; YANG, W.; CHEN, Q. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene, *Journal of Catalysis*, v. 248, p.29-37, 2007.

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

ZHOU, L.; SHI, M.; CAI, Q.; WU, L.; HU, X.; YANG, X.; CHEN C.; XU, J. Hydrolysis of hemicellulose catalyzed by hierarchical H-USY zeolites : the role of acidity and pore structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.169, p. 54–59, 2013.

APÊNDICE A – REPRODUTIBILIDADE DOS TESTES CATALÍTICOS

Visando avaliar a reprodutibilidade dos testes catalíticos, utilizou-se a zeólita HZSM-5 como catalisador na reação de eterificação do glicerol com o álcool *tert*-butílico. As condições experimentais empregadas foram: temperatura de reação = 90 °C, tempo de reação = 4 h, razão molar *tert*-butanol/glicerol = 4, velocidade de agitação = 600 rpm e concentração de catalisador = 7,6 % m/m (em função da massa de glicerol utilizada). Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados dos experimentos de reprodutibilidade dos testes catalíticos

Experimento	Conversão de glicerol (%)	Seletividade aos monoéteres (%)
1	20,0	100
2	18,9	100
3	21,5	100
4	23,4	100

Fonte: O autor, 2016.

$$\bar{x} = \left(\frac{20,0+18,9+21,5+23,4}{4} \right) = 21,0 \text{ \%} \quad (16)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(20,0-21,0)^2+(18,9-21,0)^2+(21,5-21,0)^2+(23,4-21,0)^2}{4-1}} = 1,95\% \quad (17)$$

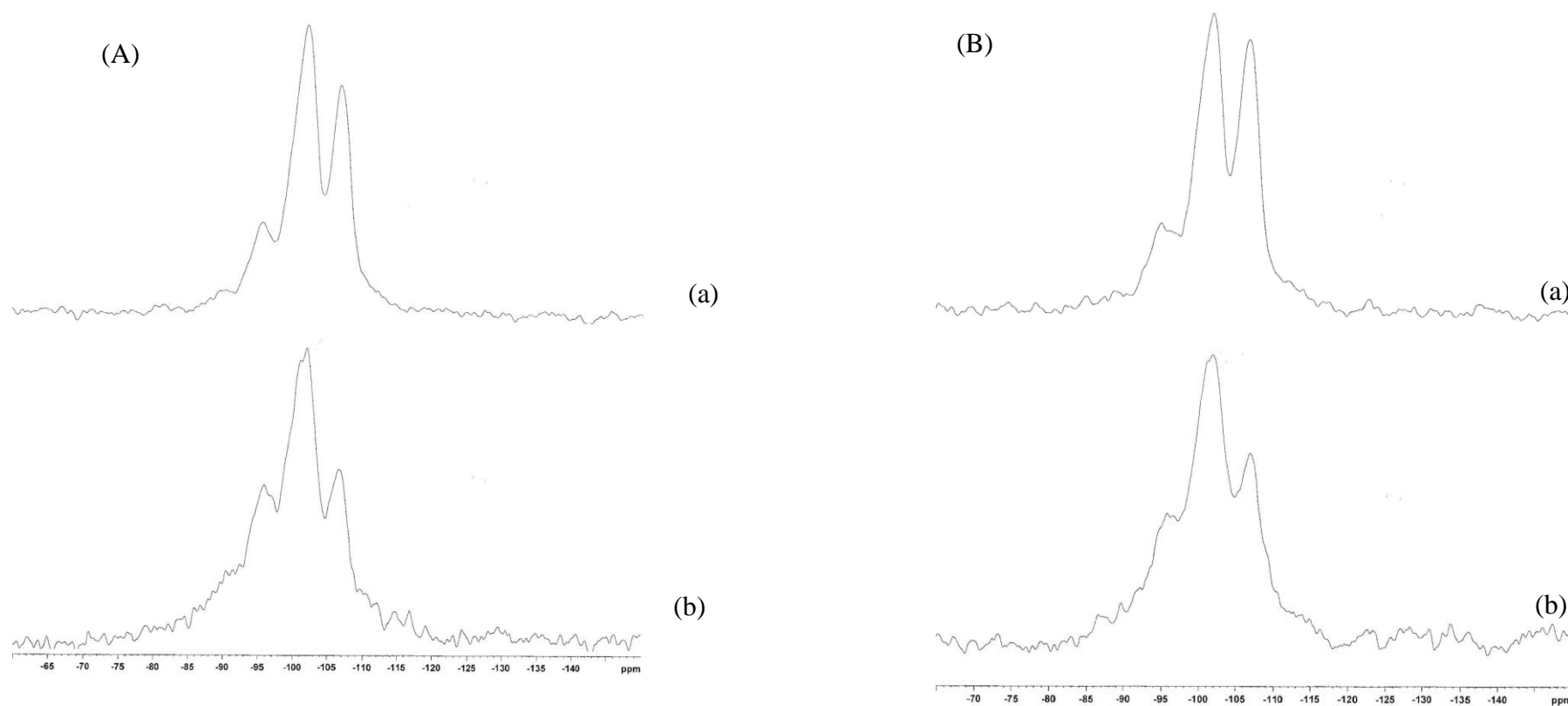
onde:

\bar{x} = média aritmética das conversões de glicerol;

σ = desvio padrão para as medidas de conversão de glicerol.

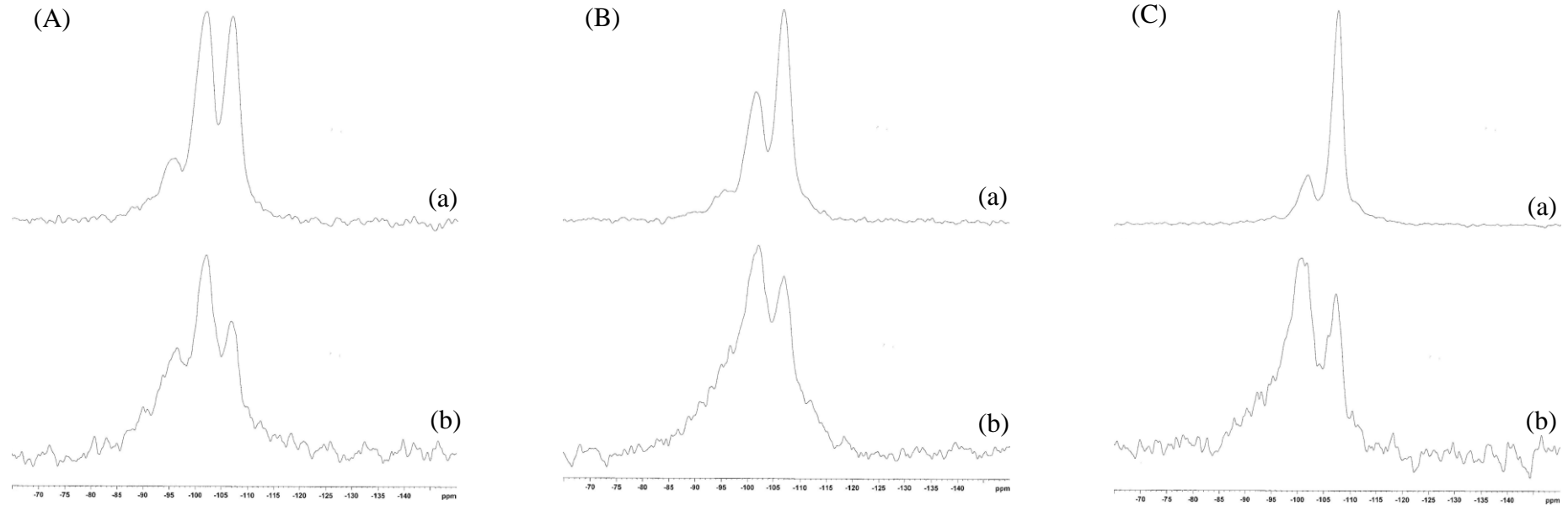
APÊNDICE B – Espectros de MAS-NMR ^{29}Si E CP/MAS-NMR ^{29}Si

Figura 118 – Espectros de RMN ^{29}Si das zeólitas (A) USY-550 e (B) USY-550-L.



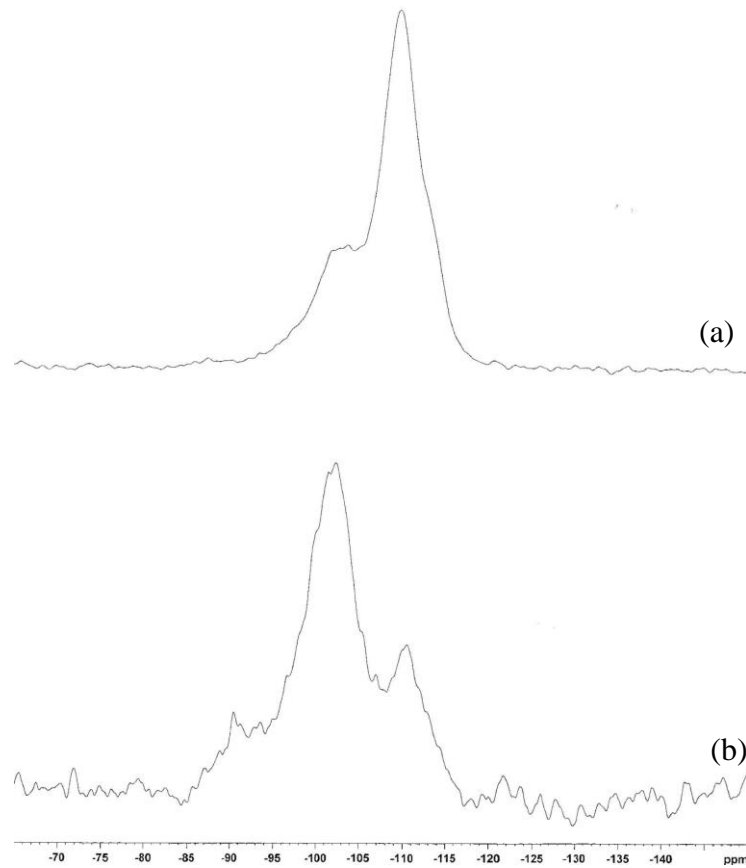
Legenda: (a) MAS-NMR ^{29}Si e (b) CP/MAS-NMR ^{29}Si .
Fonte: O autor, 2016.

Figura 119 – Espectros de RMN ^{29}Si das zeólitas (A) USY-650, (B) USY-650-L e (C) USY-650-L-2.



Legenda: (a) MAS-NMR ^{29}Si e (b) CP/MAS-NMR ^{29}Si .
Fonte: O autor, 2016.

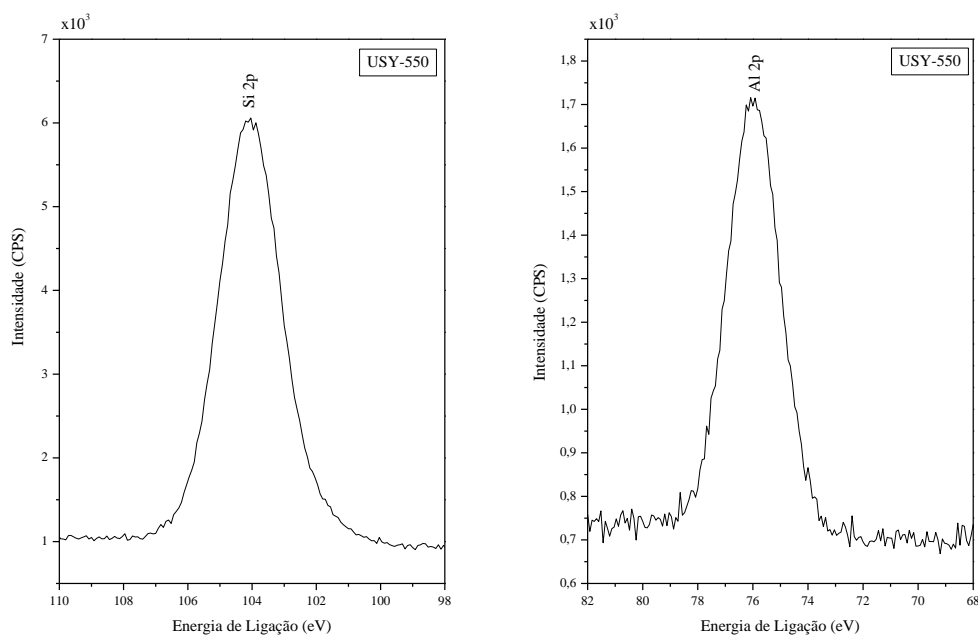
Figura 120 – Espectros de RMN ^{29}Si da H-Beta.



Legenda: (a) MAS-NMR ^{29}Si e (b) CP/MAS-NMR ^{29}Si .
Fonte: O autor, 2016.

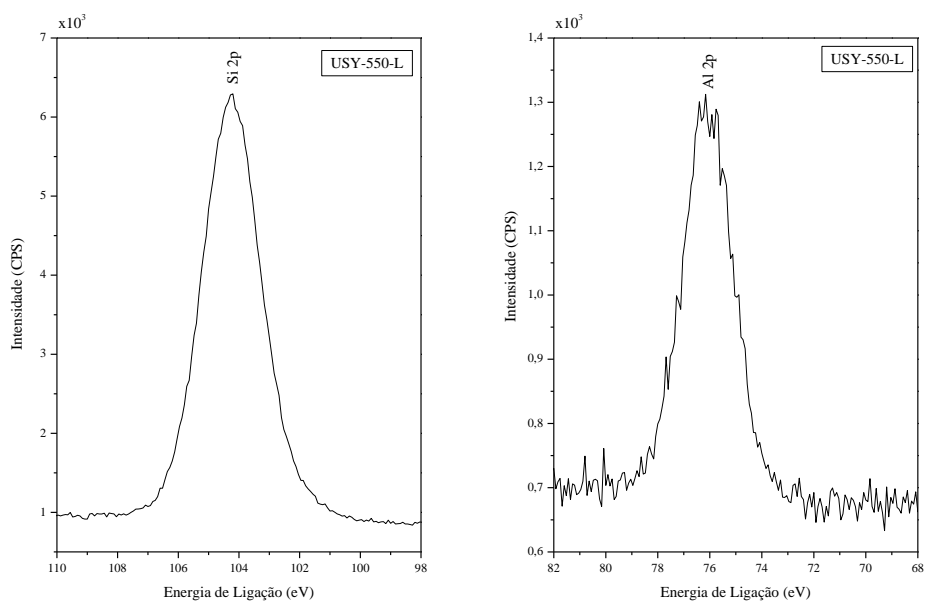
APÊNDICE C – Espectros das regiões do Si (2p) e do Al (2p) (XPS)

Figura 121 – Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-550.



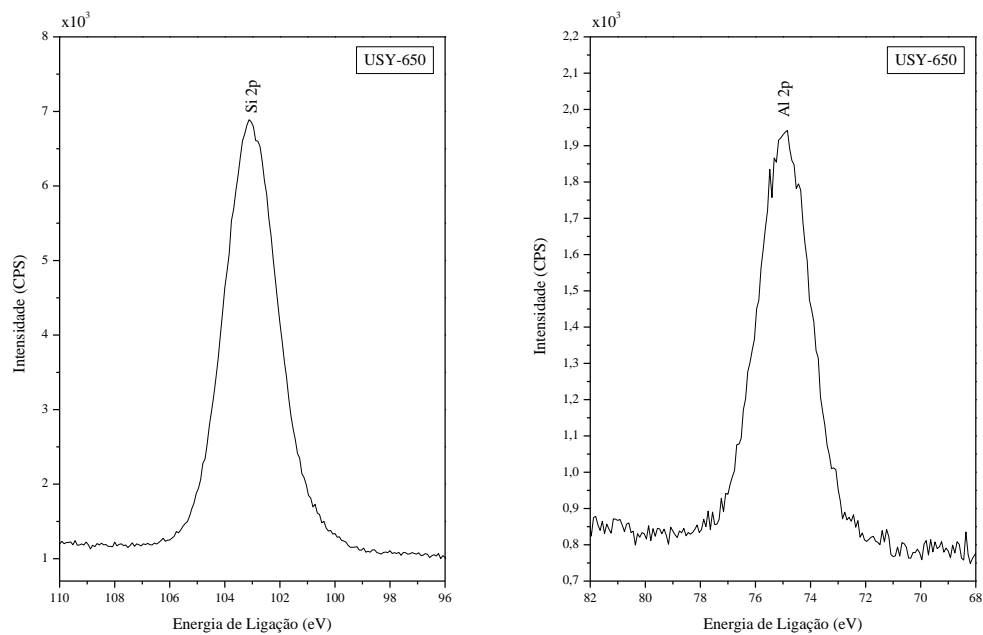
Fonte: O autor, 2016.

Figura 122 – Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-550-L.



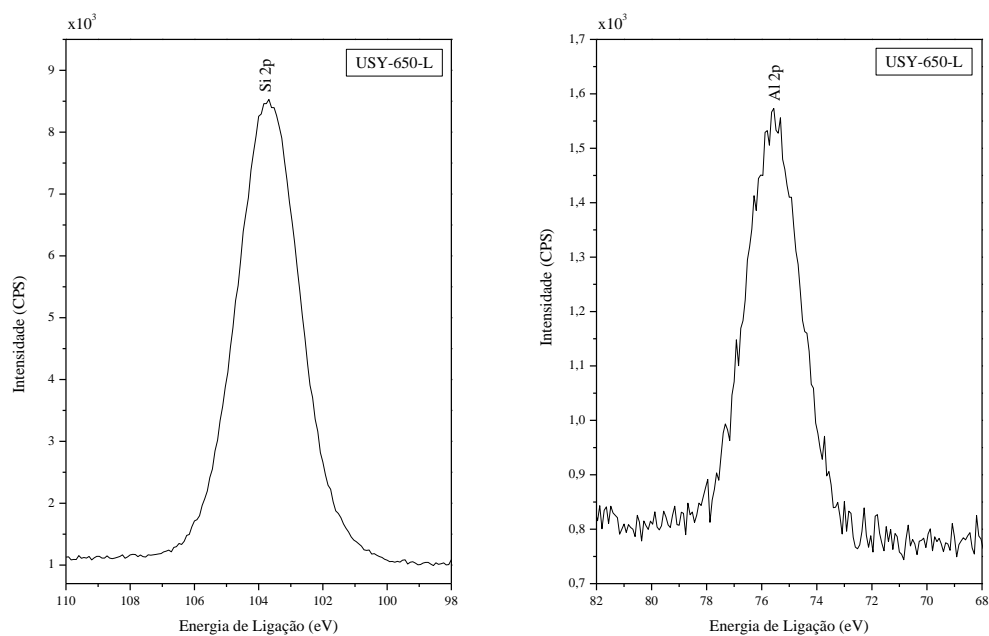
Fonte: O autor, 2016.

Figura 123 – Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-650.



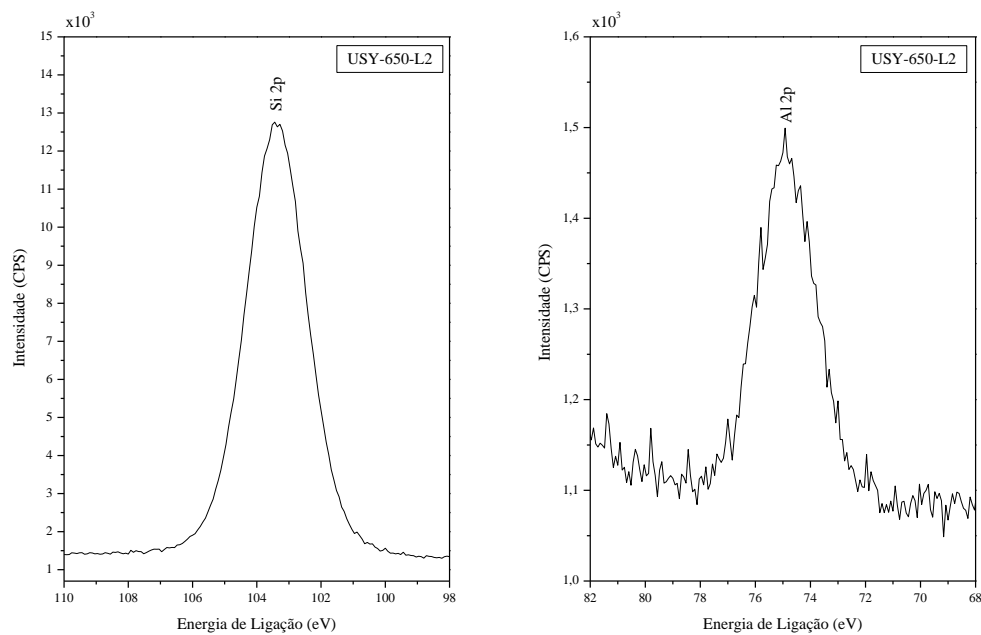
Fonte: O autor, 2016.

Figura 124 – Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-650-L.



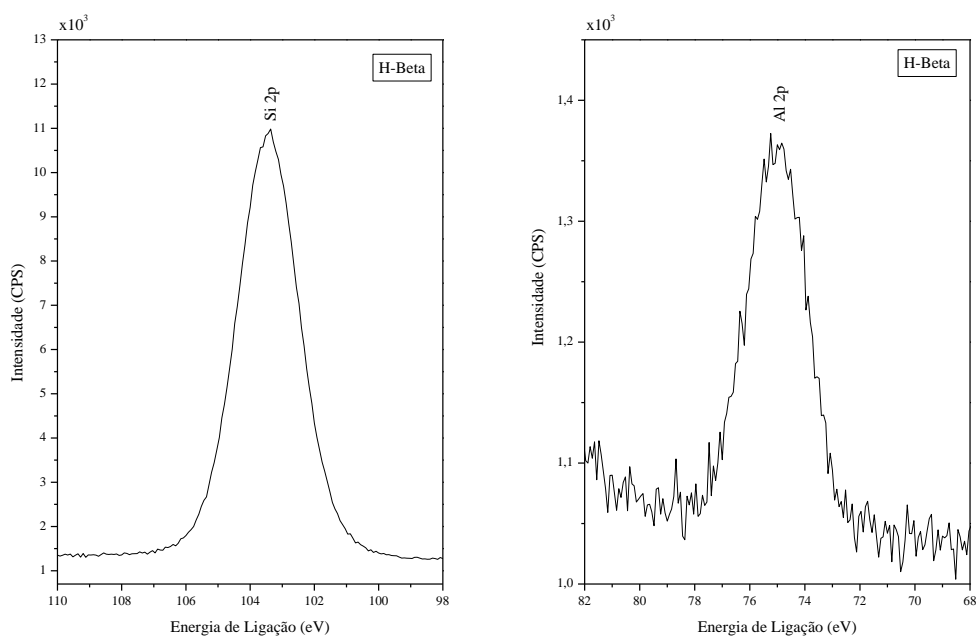
Fonte: O autor, 2016.

Figura 125 – Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita USY-650-L-2.



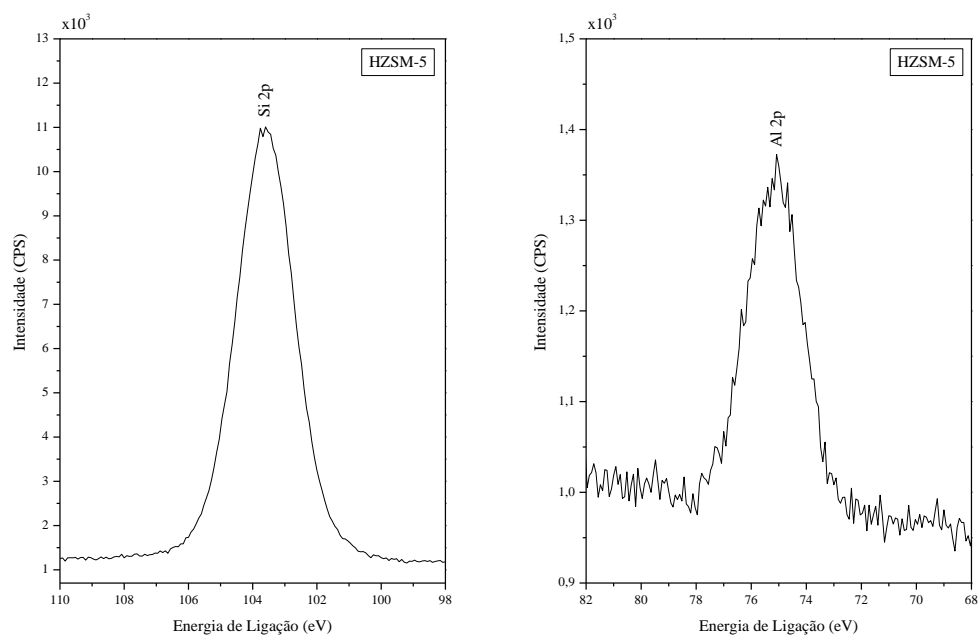
Fonte: O autor, 2016.

Figura 126 – Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita H-Beta.



Fonte: O autor, 2016.

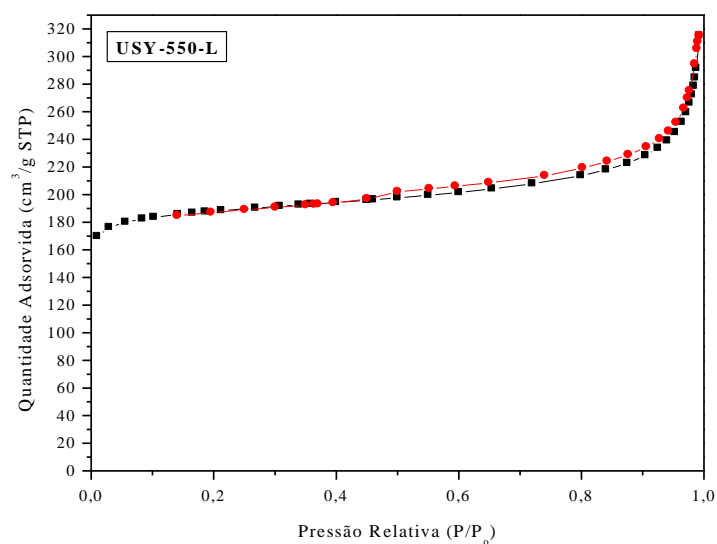
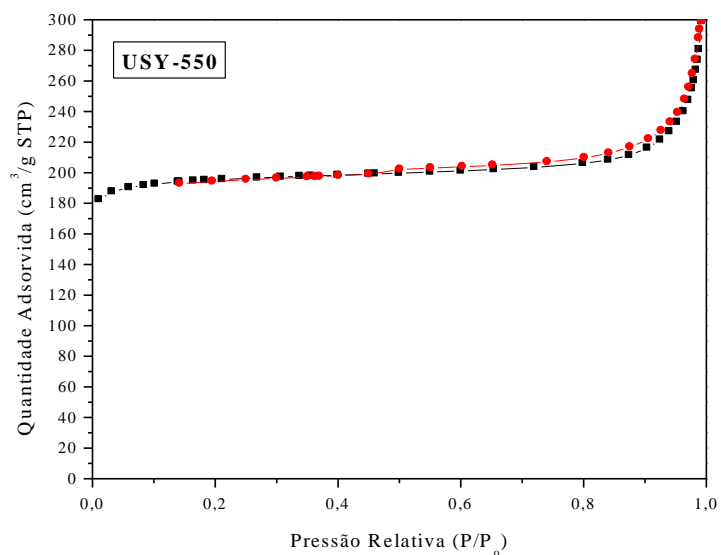
Figura 127 – Espectros do Si (2p) e do Al (2p) para a zeólita HZSM-5.



Fonte: O autor, 2016.

APÊNDICE D – Isotermas de adsorção

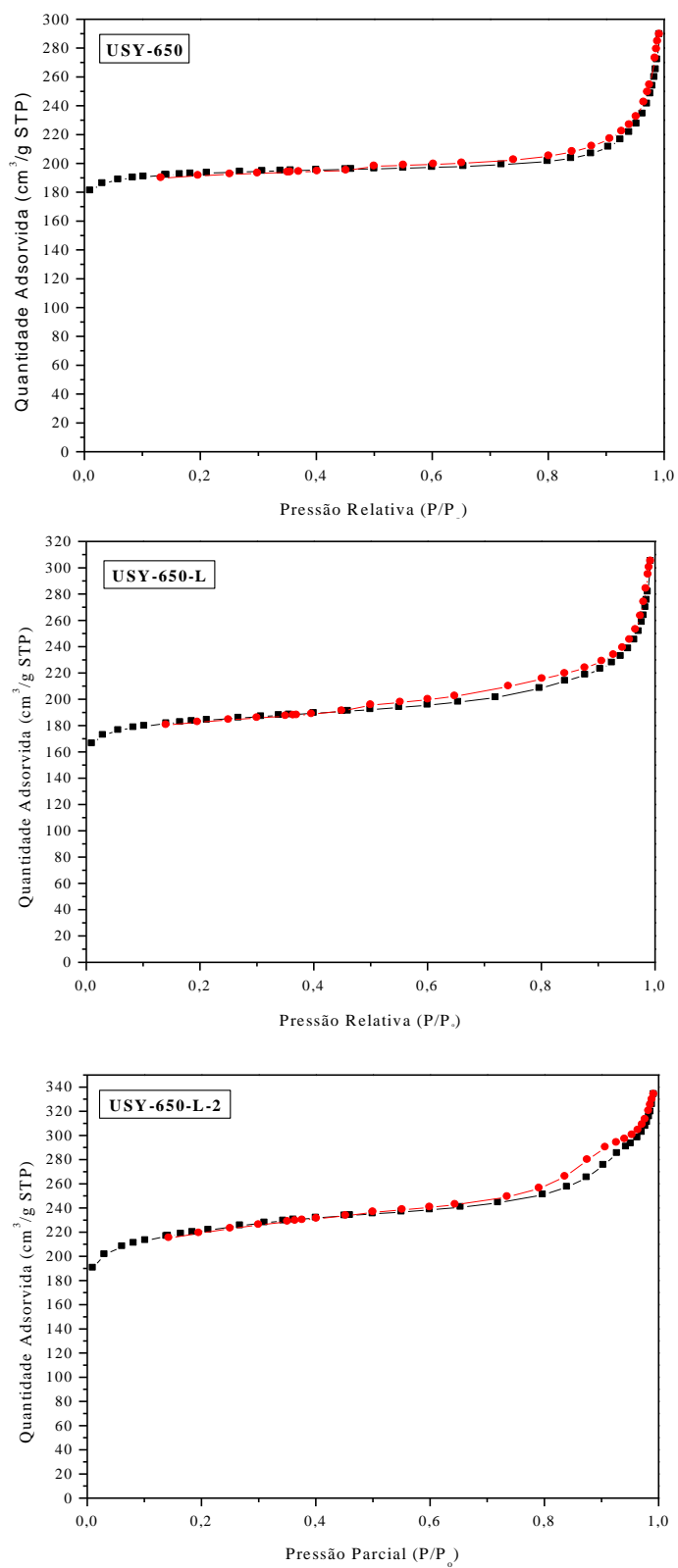
Figura 128 – Isotermas de adsorção para as zeólitas USY-550 e USY-550-L.



Legenda: ■ Adsorção; ● Dessorção.

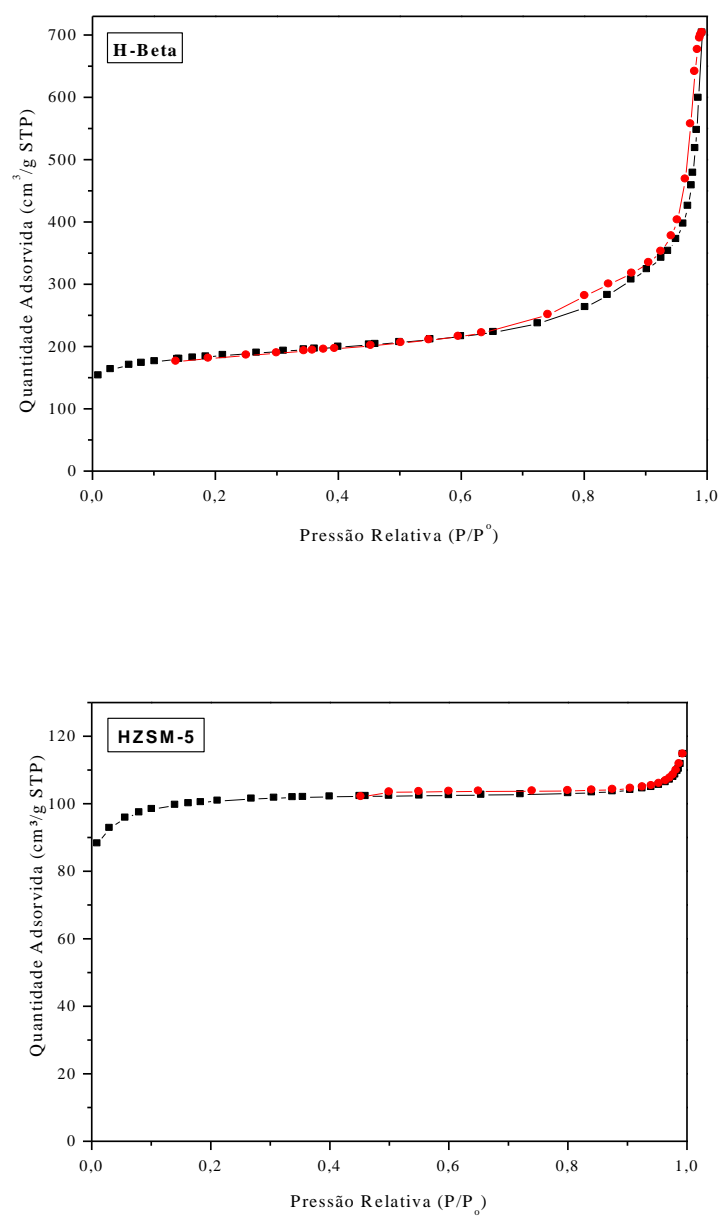
Fonte: O autor, 2016.

Figura 129 – Isotermas de adsorção para as zeólitas USY-650, USY-650-L e USY-650-L-2.



Legenda: ■ Adsorção; ● Dessorção.
Fonte: O autor, 2016.

Figura 130 – Isotermas de adsorção para as zeólitas H-Beta e HZSM-5.

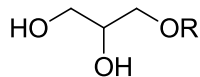


Legenda: ■ Adsorção; ● Dessorção.
Fonte: O autor, 2016.

APÊNDICE E – Identificação dos tempos de retenção dos éteres do glicerol

▪ Éteres monoalquílicos

Monoéter primário

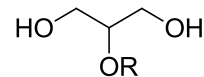


I_A

Etanol – $t_{\text{retenção}} = 7,9$ min

Tert-butanol – $t_{\text{retenção}} = 8,0$ min

Monoéter secundário



I_B

Etanol – $t_{\text{retenção}} = 8,4$ min

Tert-butanol – $t_{\text{retenção}} = 8,4$ min

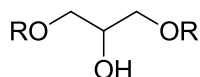
onde:

R – radical etílico ou *tert*-butílico

$t_{\text{retenção}} - \text{I}_B > \text{I}_A$ Quantidade de produto formada – $\text{I}_B \ll \text{I}_A$
--

▪ Éteres dialquílicos

Diéter isolado

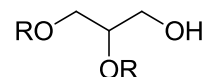


II_A

Etanol – $t_{\text{retenção}} = 5,9$ min

Tert-butanol – $t_{\text{retenção}} = 6,1$ min

Diéter vicinal



II_B

Etanol – $t_{\text{retenção}} = 6,4$ min

Tert-butanol – $t_{\text{retenção}} = 6,6$ min

onde:

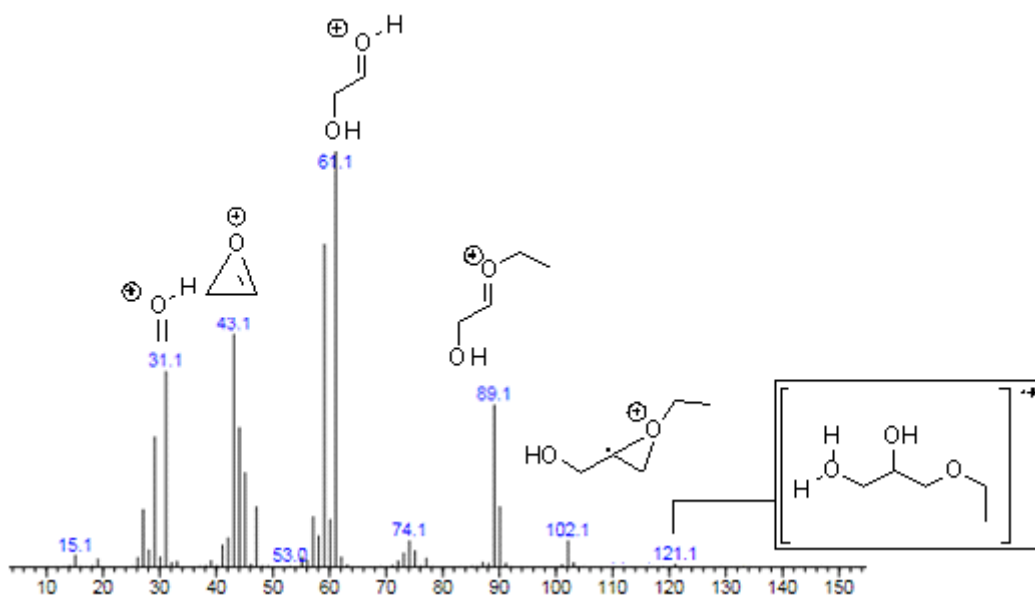
R – radical etílico ou *tert*-butílico

$t_{\text{retenção}} - \text{II}_B > \text{II}_A$ Quantidade de produto formada – $\text{II}_B \ll \text{II}_A$
--

APÊNDICE F – Espectros de massas dos produtos obtidos

(a) Eterificação do glicerol com etanol

Figura 131 – Espectro de massas do 3-etóxi-1,2-propanodiol (**1a**).



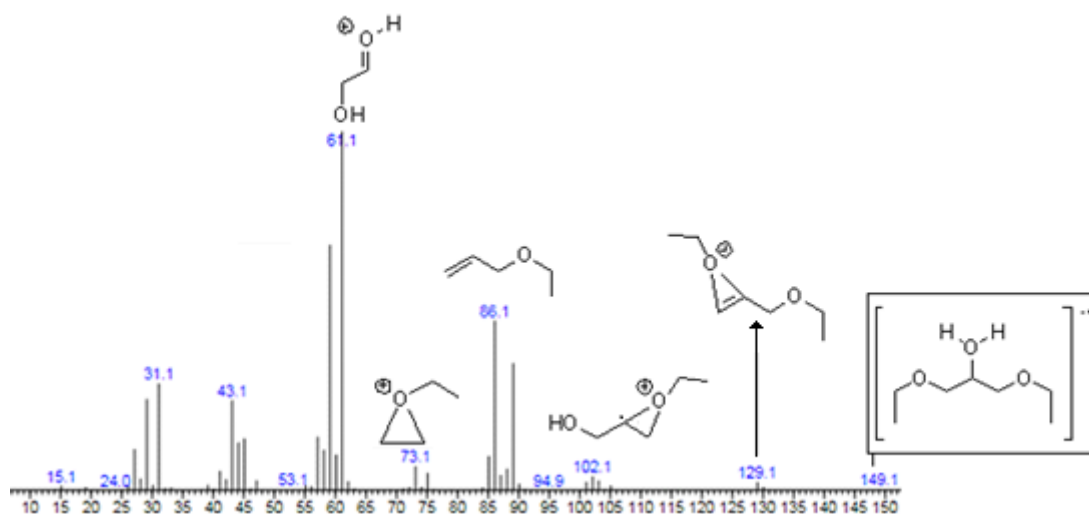
Fonte: O autor, 2016.

Figura 132 – Espectro de massas do 2-etóxi-1,3-propanodiol (**1b**).



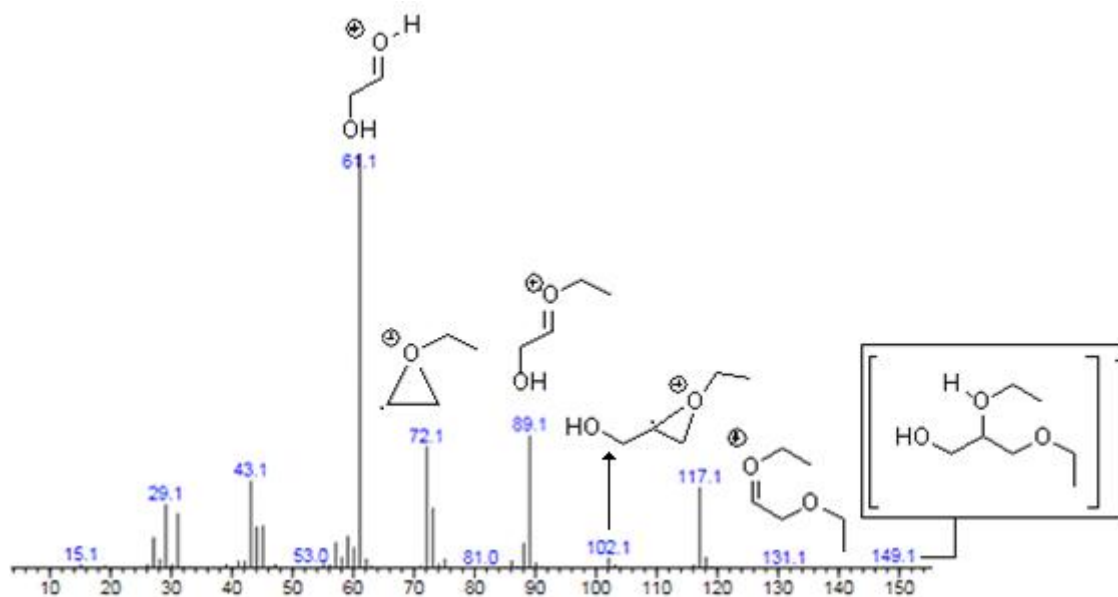
Fonte: O autor, 2016.

Figura 133 – Espectro de massas do 1,3-dietóxi-2-propanol (**2a**).



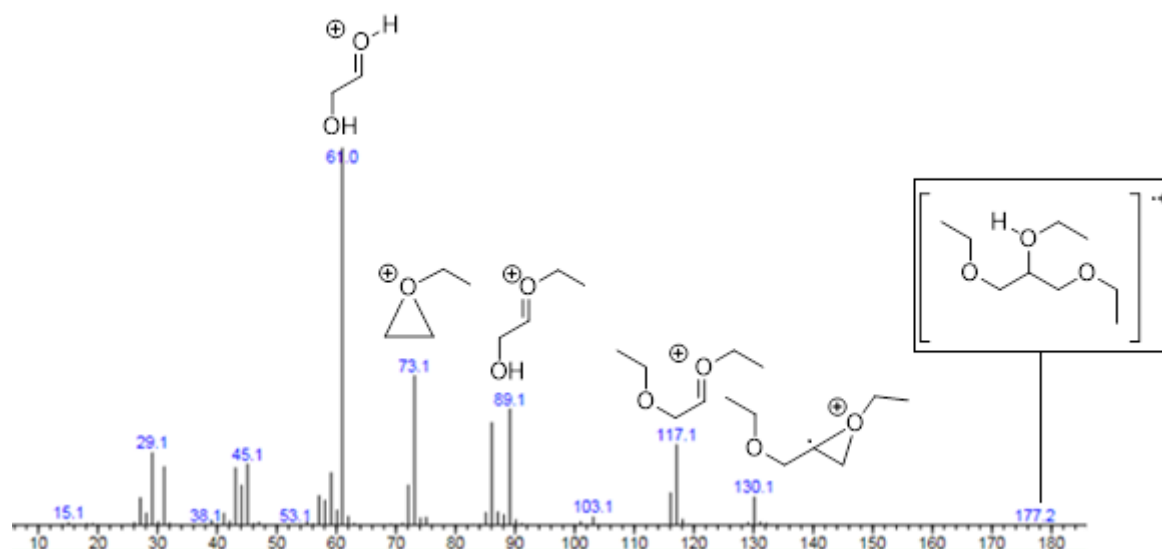
Fonte: O autor, 2016.

Figura 134 – Espectro de massas do 2,3-dietóxi-1-propanol (**2b**).

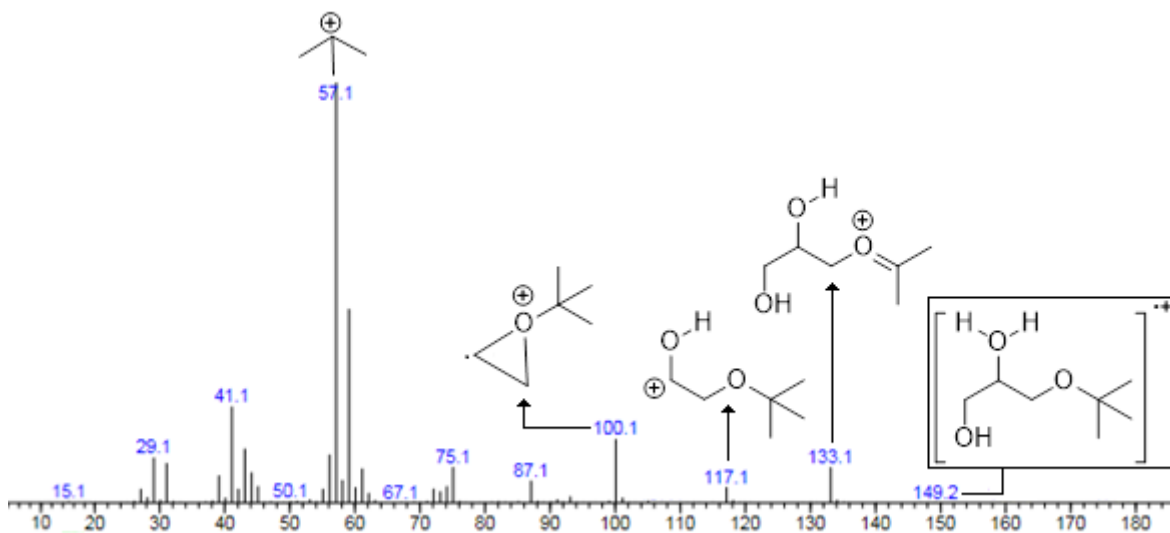


Fonte: O autor, 2016.

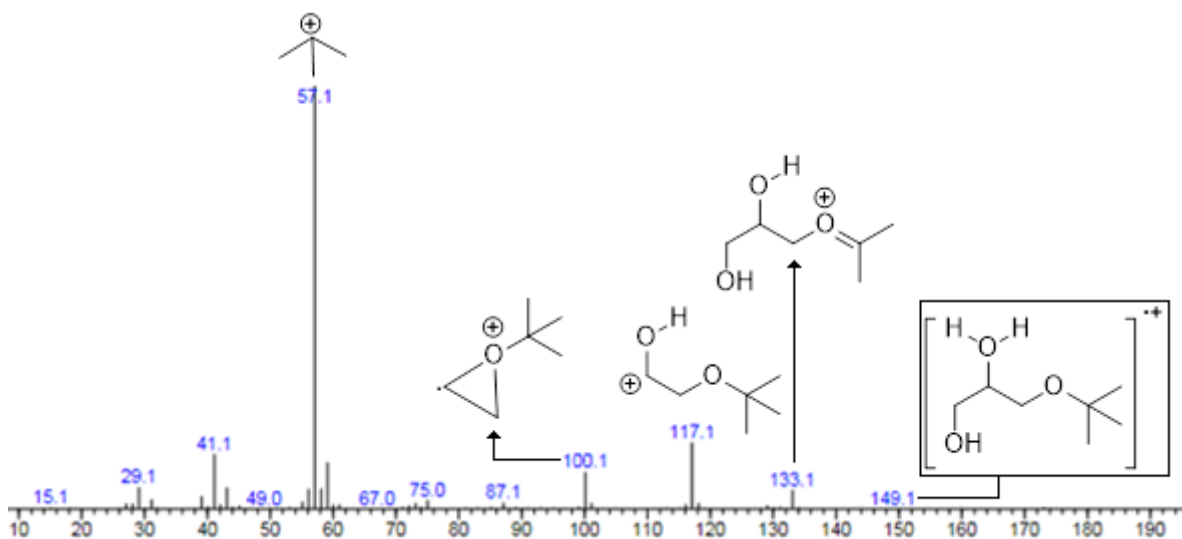
Figura 135 – Espectro de massas do 1,2,3-trietóxi-propano (**3**).



Fonte: O autor, 2016.

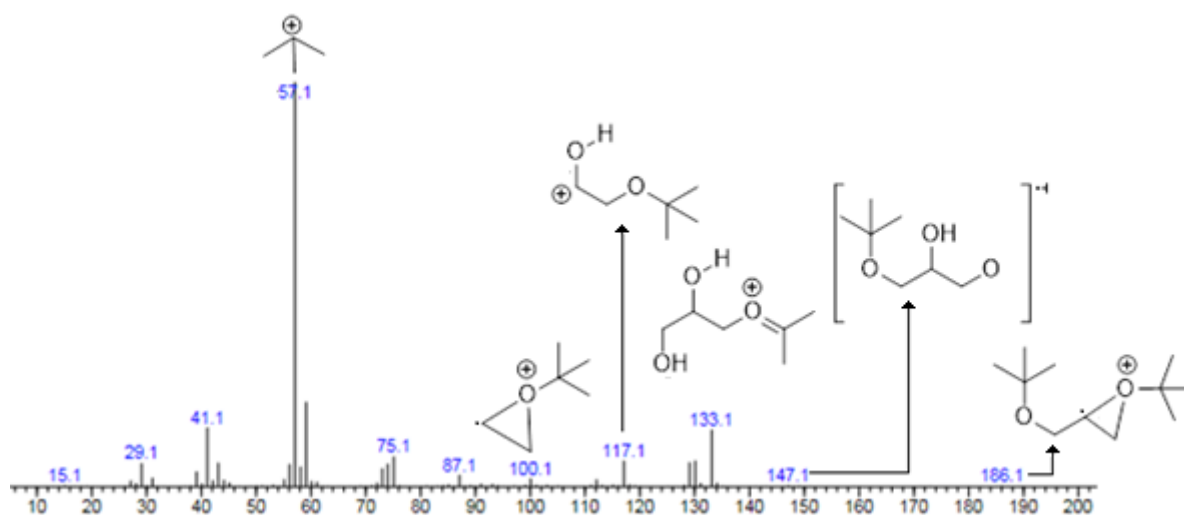
(c) Eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílicoFigura 136 – Espectro de massas do 3-*tert*-butóxi-1,2-propanodiol (**4a**).

Fonte: O autor, 2016.

Figura 137 – Espectro de massas do 2-*tert*-butóxi-1,3-propanodiol (**4b**).

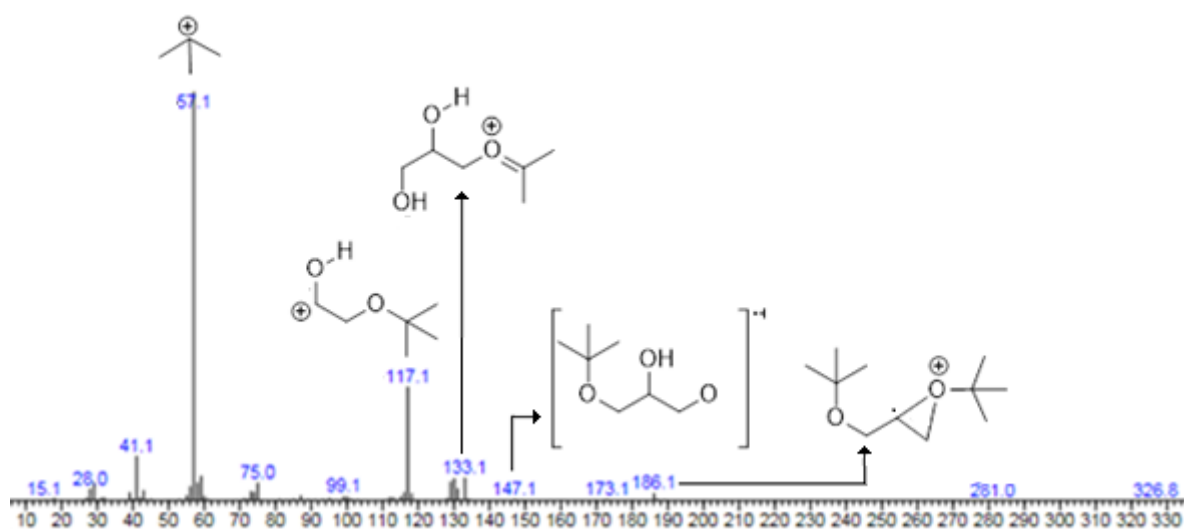
Fonte: O autor, 2016.

Figura 138 – Espectro de massas do 1,3-di-*tert*-butóxi-2-propanol (**5a**).



Fonte: O autor, 2016.

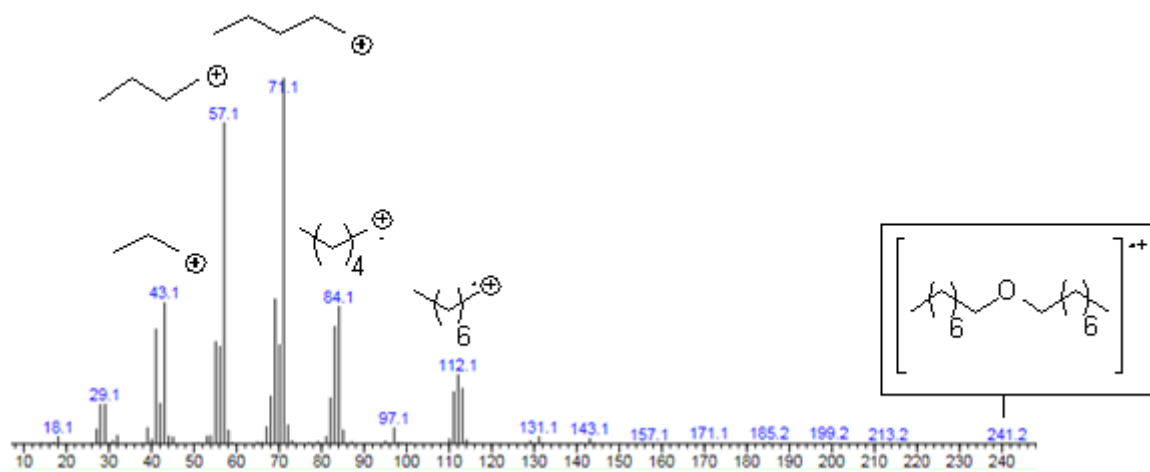
Figura 139 – Espectro de massas do 2,3-di-*tert*-butóxi-1-propanol (**5b**).



Fonte: O autor, 2016.

(c) Eterificação do glicerol com 1-octanol

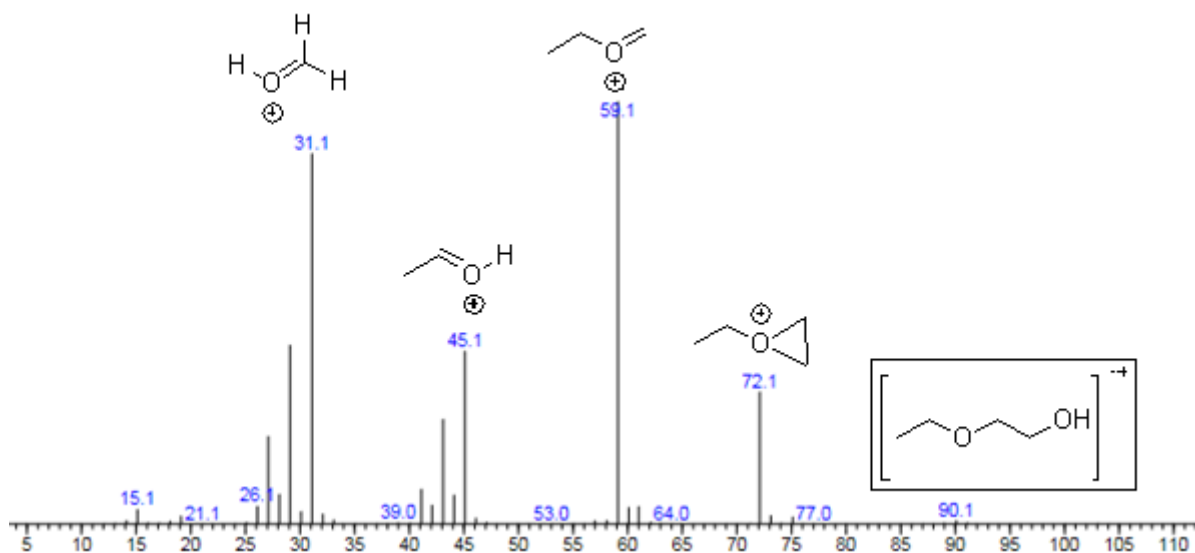
Figura 140 – Espectro de massas do 1,1-oxibis-octano.



Fonte: O autor, 2016.

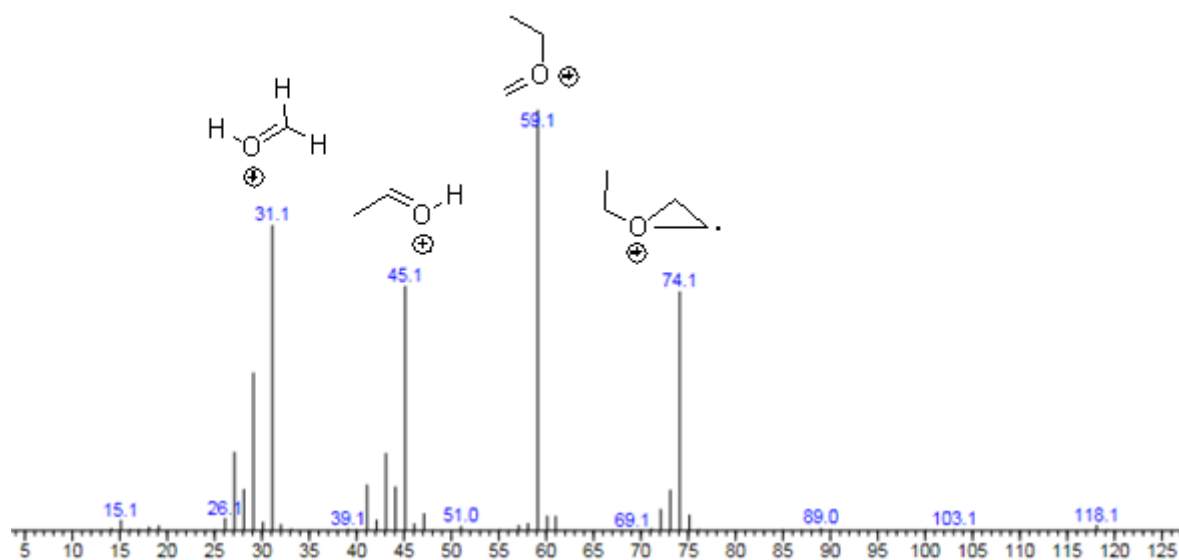
(d) Eterificação do etilenoglicol com etanol

Figura 141 – Espectro de massas do 2-etóxi-etanol (9).



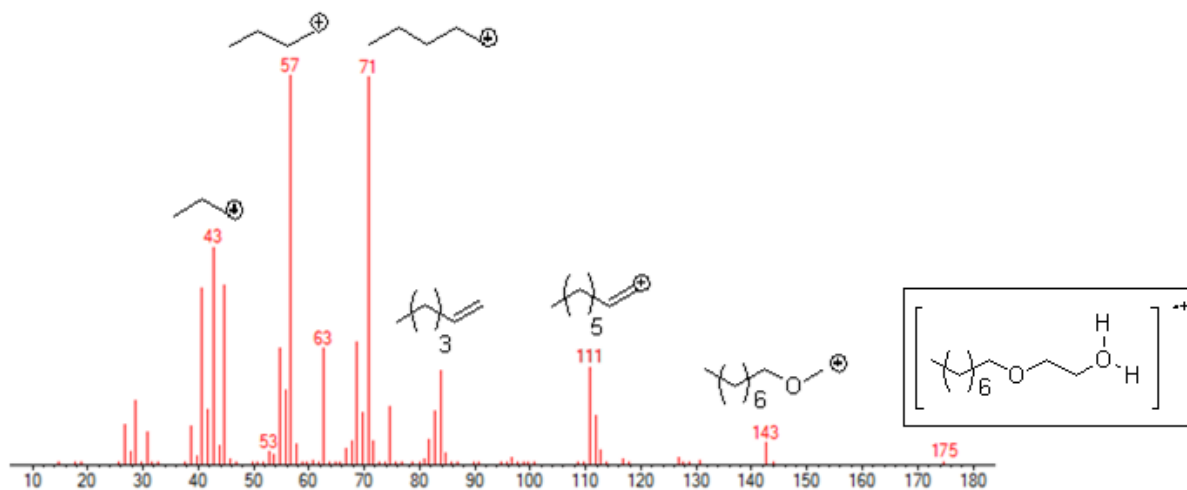
Fonte: O autor, 2016.

Figura 142 – Espectro de massas do 1,2-dietóxi-etano (10).



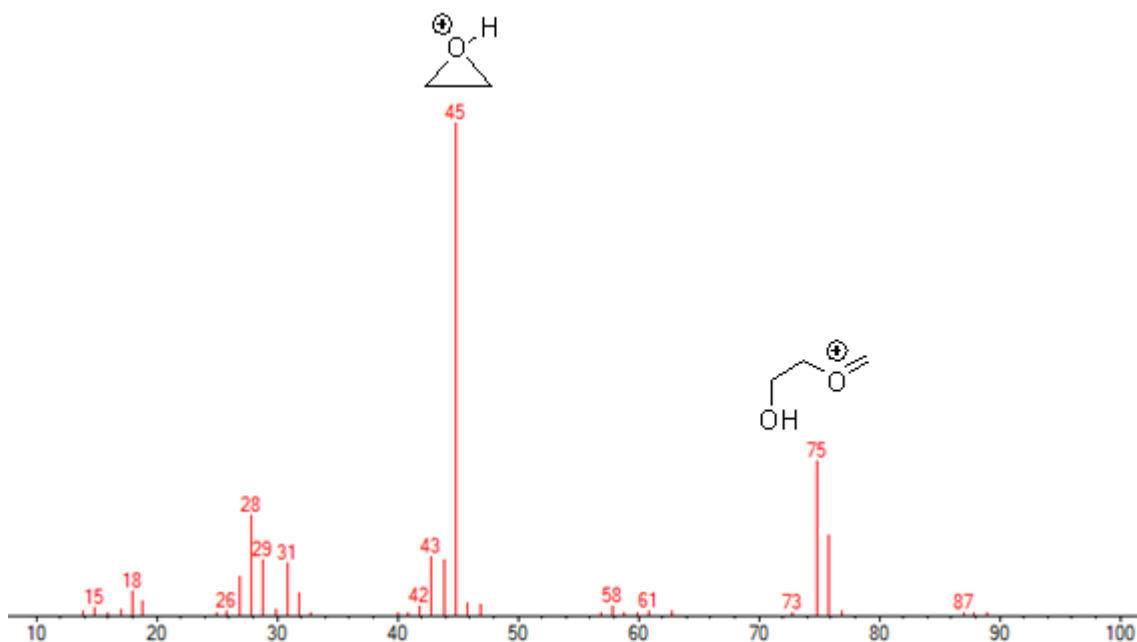
Fonte: O autor, 2016.

(f) Eterificação do etilenoglicol com 1-octanol

Figura 143 – Espectro de massas do 2-octilóxi-etanol (**11**).

Fonte: O autor, 2016.

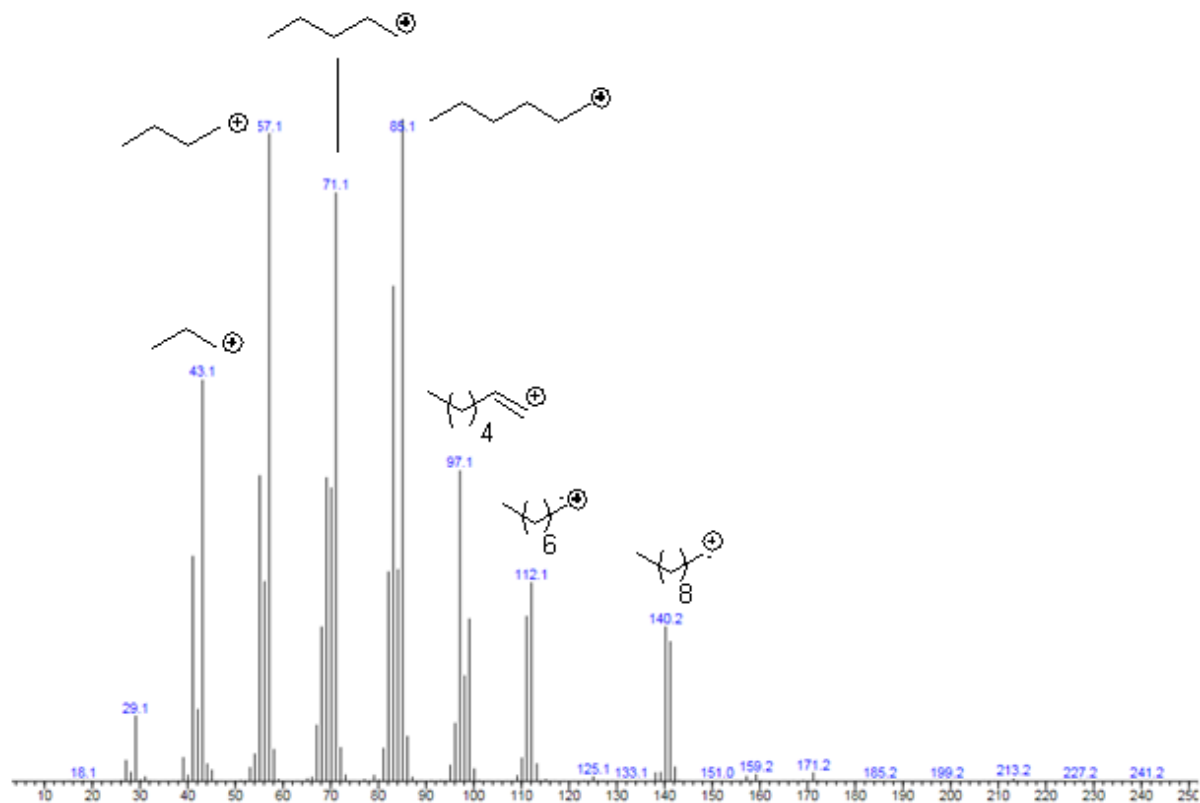
Figura 144 – Espectro de massas do 2,2-oxibis-etanol.



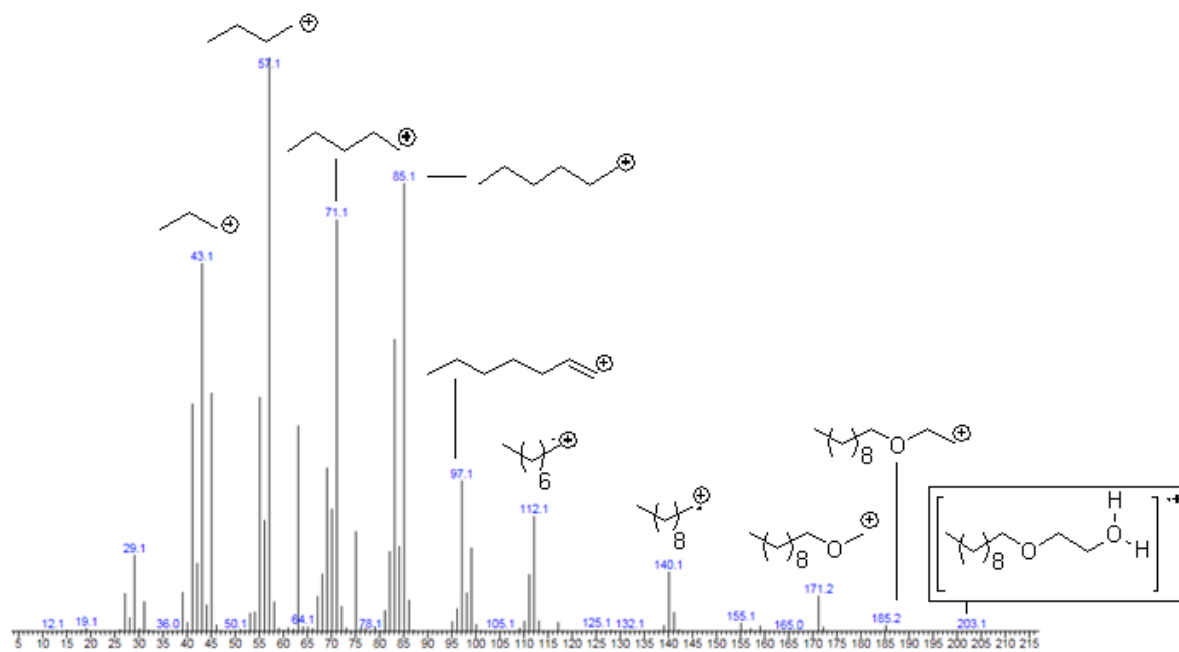
Fonte: O autor, 2016.

(g) Eterificação do etilenoglicol com 1-decanol

Figura 145 – Espectro de massas do 1,1-oxibis-decano.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 146 – Espectro de massas do 2-decilóxi-etanol (**13**).

Fonte: O autor, 2016.