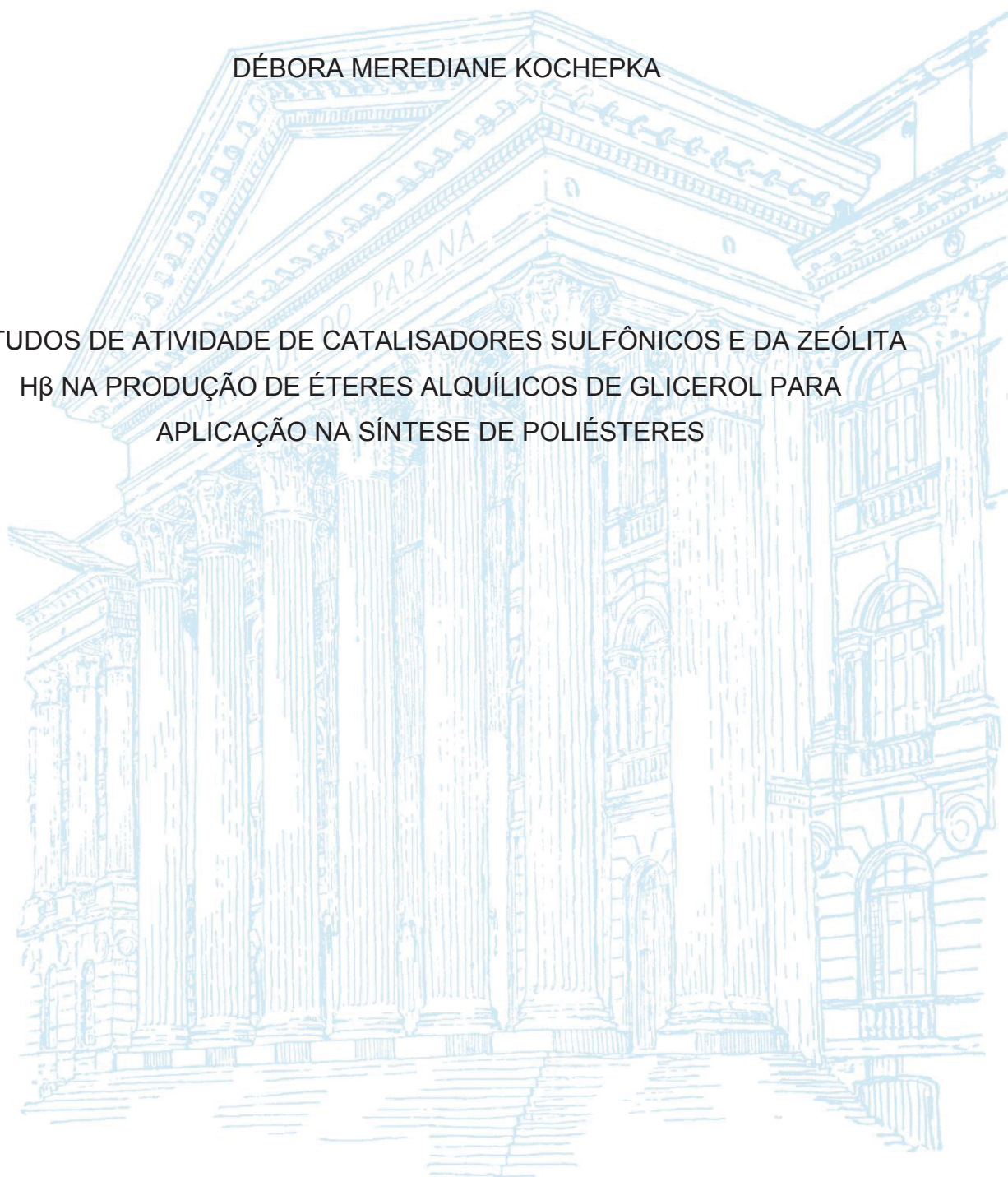


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DÉBORA MEREDIANE KOCHEPKA

ESTUDOS DE ATIVIDADE DE CATALISADORES SULFÔNICOS E DA ZEÓLITA
H β NA PRODUÇÃO DE ÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL PARA
APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE POLIÉSTERES



CURITIBA

2020

DÉBORA MEREDIANE KOCHEPKA

ESTUDOS DE ATIVIDADE DE CATALISADORES SULFÔNICOS E DA ZEÓLITA
H β NA PRODUÇÃO DE ÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL PARA
APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE POLIÉSTERES

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Química, no curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

K76e Kohepka, Débora Merediane
Estudos de atividade de catalisadores sulfônicos e da zeólita H β na produção de éteres
alquílicos de glicerol para aplicação na síntese de poliésteres [recurso eletrônico] / Débora
Merediane Kohepka. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação
em Química, 2020.

Orientador: Claudiney Soares Cordeiro.
Coorientadora: Maria Aparecida Ferreira César Oliveira.

1. Poliésteres. 2. Éteres. 3. Zeólitos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cordeiro, Claudiney
Soares. III. Oliveira, Maria Aparecida Ferreira César. IV. Título.

CDD: 547.035

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DÉBORA MEREDIANE KOCHEPKA** intitulada: **ESTUDOS DE ATIVIDADE DE CATALISADORES SULFÔNICOS E DA ZEÓLITA H NA PRODUÇÃO DE ÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL PARA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE POLIÉSTERES**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Abril de 2020.

Assinatura Eletrônica
28/05/2020 13:42:02.0
CLAUDINEY SOARES CORDEIRO
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
04/05/2020 14:25:44.0
ARION ZANDONÁ FILHO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - PPGEQ)

Assinatura Eletrônica
05/05/2020 11:15:51.0
FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
04/05/2020 14:58:21.0
SÔNIA FARIA ZAWADZKI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
05/05/2020 12:12:28.0
MARCELO GONÇALVES MONTES D'OCA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por todo o seu amor por nós.

Aos meus pais Armindo e Odila, meus primeiros mestres, por todo o apoio, ensinamentos e amor que foram fundamentais para a conclusão não só desta tese, mas por todas as minhas vitórias.

Às minhas irmãs, Elisangela e Adriana, e as minhas afilhadas Luana e Sara, por me darem forças, apoio e alegrias que me incentivam nos momentos difíceis.

Ao meu namorado Caio Rodrigues da Silva, por todo amor, carinho, paciência, amizade, apoio e compreensão, fundamentais para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

Ao meu orientador, professor Dr. Claudiney Soares Cordeiro, pelos ensinamentos, paciência, amizade, compreensão e correções ao longo de toda minha jornada no doutorado.

À minha co-orientadora, professora Dr^a Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira, pelas contribuições e por todo conhecimento transmitido durante este período.

Aos membros da banca examinadora da defesa de tese, Fernando Augusto Pedersen Voll, Marcelo Gonçalves Montes D'Oca, Pedro Augusto Arroyo e Sônia Zawadzki, pelas inúmeras contribuições para a conclusão deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora do exame de qualificação, Daniel da Silveira Rampon, Marcelo Kaminski Lenzi e Sônia Zawadzki, pelas inúmeras contribuições para a conclusão deste trabalho.

Ao mestre Angelo Roberto dos Santos Oliveira, por toda a ajuda e conhecimento transmitido.

À Laís Pastre Dill, por todos os momentos, pela força e apoio incondicional, confiança, amizade e carinho.

À Amanda de Souza Machado, por ter me ajudado muito no desenvolvimento do trabalho, amizade e cafés.

Aos amigos do DQUI, Ana Paula Pitarelo, Ana Paula Klein Hendges, Larissa da Silva, Maria de Fátima Costa, Daiane Szczerbowski, Diogo Montes Vidal, Douglas Melo, Ravena Maia, Karen Mary Mantovani e Jonas Serres, pelos ensinamentos e amizade nestes anos.

Aos amigos do CEPESQ, Maria Juliane Suota, Mateus Barbian Urio, Douglas Henrique Fockinck, William Franco, Júlio, Marlon Moura, Thiago Alexandre da

Silva, Jacqueline Chimilovski, Bruno Vanelli, Júlio, Vinícius Kothe e Tailor Peruzzolo, pelas horas do café, amizade, apoio, ensinamentos e conversas que me ajudaram muito no desenvolvimento científico e intelectual.

Aos meus queridos alunos de iniciação científica, André Melinski e Emanuele C dos Santos Pohlod, pela amizade, bons momentos no laboratório, bem como, pela oportunidade de acompanhá-los no desenvolvimento de seus trabalhos.

Aos amigos do LAPOCA, Diego Seckler, Eduardo Quadros da Luz, Gabriel Bueno e Gabriel Silvério, muito obrigada.

Ao Prof. Luiz Pereira Ramos, meu ex-orientador e grande amigo, ao qual agradeço por tudo que me ensinou.

Aos colegas do LEQUIPE e do CEPESQ, por todos os auxílios no desenvolvimento desta tese.

Aos secretários do PPGQ, Marcelino e Fernanda, por todo suporte fornecido durante o curso,

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade concedida. Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de estudos e aos demais órgãos de fomento à pesquisa: CAPES, FINEP e Fundação Araucária. A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e do meu processo de aprendizagem.

“Não é a morte que me importa, porque ela é um fato. O que me importa é o que eu faço da minha vida enquanto minha morte não acontece, para que essa vida não seja banal, superficial, fútil, pequena.”

Mario Sérgio Cortella.

RESUMO

O glicerol é uma molécula triidroxilada que possui ampla versatilidade e isto possibilita seu emprego em diversos setores da indústria. Dentre os compostos produzidos, pode-se citar ésteres, monômeros, oligômeros, propanodiol, epóxidos, éteres de glicerol e seus éteres alquílicos. Particularmente, a eterificação do glicerol para produzir éteres alquílicos de cadeia longa pode fornecer produtos que possuem diversas aplicações, dentre estas, destaca-se a sua inserção para modificação de polímeros. Desta forma, esse trabalho buscou produzir éteres alquílicos de glicerol e após essa etapa, o produto foi utilizado como monômero na síntese de novos poliésteres. As reações de eterificação estudadas por planejamento, empregaram a zeólita H β como catalisador de fase heterogênea e mistura de isômeros de ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) como catalisador de fase homogênea. Ambos foram estudados utilizando matrizes de planejamentos fatoriais de três fatores em dois níveis (2³) com as variáveis independentes temperatura, razão molar dodecanol:glicerol e catalisador (% massa em relação ao reagente limitante) e como resposta avaliaram o teor de éter dodecílico e de monododecil-éter de glicerol ao término da reação. Os melhores pontos dos ensaios dos planejamentos originaram os produtos de interesse, e para o caso da zeólita H β , apontaram que a temperatura é a variável que afeta positivamente a produção de monoalquil-éteres de glicerol (MEAG) enquanto que a variável razão molar (RM) diminuiu os teores deste produto. No caso do planejamento catalisado por DBSA, a temperatura também foi a variável que impactou positivamente para maiores teores de MEAG, enquanto que para a resposta de éteres dodecílico (EDO), maiores teores são obtidos ao empregar-se uma maior carga de catalisador. A síntese de MEAG pela rota de Williamson e através do solquetal foram realizadas, sendo que se observou produtos com maior pureza e para os derivados do etanol (teor de 58,6%), butanol (teor de 36,6%) e hexanol (teor de 21,7%), sendo que estes compostos foram purificados por destilação à vácuo. Ainda, a rota do solquetal possibilitou obter 85% de produto, sendo este purificado mais facilmente por rotas de destilação e *winterização*. A reação de polimerização em etapas que envolveu cloreto de tereftaloíla, levou à síntese dos politereftalatos de interesse, sendo que a formação dos compostos foi confirmada através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C, devido principalmente à presença de ligações éster, enquanto que, a análise termogravimétrica apontou para uma elevada estabilidade destes compostos. Pode-se observar que a via de síntese térmica, não foi eficiente para os sistemas inéditos estudados, exigindo a investigação de outros sistemas de polimerização. Observou-se, ainda, que a síntese dos novos poliésteres ocorreu de forma controlada, uma vez que o grau de dispersividade de massa molar ponderal média (M_w) aparente destes compostos foi próximo a 1. Os novos poliésteres apresentaram propriedades e aspectos distintos e por serem solúveis em alguns solventes, podem ser facilmente processados e aplicados em variados setores da indústria.

Palavras-chave: Valorização do glicerol; Éteres alquílicos de cadeia longa; Poliésteres; Politereftalato.

ABSTRACT

Glycerol is a trihydroxylated molecule that has wide versatility and this allows its use in several sectors of the industry. Among the compounds produced, can be mentioned esters, monomers, oligomers, propanediol, epoxides, glycerol ethers and their alkyl ethers. Particularly, the etherification of glycerol to produce long-chain alkyl ethers can provide products that have several applications, including its insertion for polymer modification. In this way, this work aimed to produce alkyl glycerol ethers and after this step, the product was used as a monomer in the synthesis of new polyesters. The etherification reactions studied by planning used zeolite H β as a heterogeneous phase catalyst and a mixture of dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) isomers as a homogeneous phase catalyst. Both were studied using matrices of factorial designs of three factors at two levels (2^3) with the independent variables as temperature, molar ratio dodecanol:glycerol and catalyst (% mass in relation to the limiting reagent) and as a response evaluated the content of dodecyl ether and monododecyl-glycerol ether at the end of the reaction. The best points of the experiment tests originated the products of interest, and for the case of zeolite H β , they pointed out that temperature is the variable that positively affects the production of glycerol monoalkyl ethers (MEAG) while the molar ratio variable (MR) decreased the contents of this product. In the case of DBSA-catalyzed planning, temperature was also the variable that positively impacted higher MEAG contents, while for the dodecyl ethers (DOE) response, higher levels are obtained by using a higher catalyst load. The MEAG synthesis by Williamson's route and through the solketal were carried out, yielding products with greater purity and derivatives of ethanol (58.6% content), butanol (36.6% content) and hexanol (content of 21.7%), and these compounds were purified by vacuum distillation. Also, the solketal route made it possible to obtain 85% of the product, which was more easily purified by distillation and winterization routes. The step polymerization reaction that involved terephthaloyl chloride led to the synthesis of polyterephthalates of interest, and the formation of the compounds was confirmed through infrared spectroscopy with Fourier transform and by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, mainly due to presence of ester bonds, while the thermogravimetric analysis pointed to a high stability of these compounds. It can be observed that the thermal synthesis route was not efficient for the studied new systems, requiring the investigation of other polymerization systems. It was also observed that the synthesis of the new polyesters occurred in a controlled manner, since the degree of dispersion of the apparent average weight molar mass (M_w) of these compounds was close to 1. The new polyesters had different properties and aspects and being soluble in some solvents, they can be easily processed and applied in various industry sectors.

Keywords: Valorization of glycerol; Long chain alkyl ethers; Polyesters; Polyterephthalate.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DO 1,2,3-PROPANOTRIOL OU GLICEROL.	25
FIGURA 2. ROTA CLÁSSICA DE PRODUÇÃO DO GLICEROL ATRAVÉS DO USO DE PROPENO.	26
FIGURA 3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO USADA PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES ALQUÍLICOS. ONDE R E R1 CORRESPONDEM À DIFERENTES CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.	27
FIGURA 4. DISPONIBILIDADE EM ÉSTERES ALQUÍLICOS (BIODIESEL) E PROJEÇÕES DO MERCADO ATÉ O ANO DE 2024.	29
FIGURA 5. EXEMPLO DE BIORREFINARIA QUE ENGLOBA A INDÚSTRIA DE BIODIESEL E SEU COPRODUTO GLICEROL.	30
FIGURA 6. PRODUÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO ATRAVÉS DA VIA DA DIIDROXIACETONA.	31
FIGURA 7. PRODUÇÃO DO CARBONATO DE GLICEROL PELO EMPREGO DE UREIA.	31
FIGURA 8. PRODUÇÃO DO ÁLCOOL ALÍLICO PELA VIA DA DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL PARA ACROLEÍNA	31
FIGURA 9. PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO VIA DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL SEGUIDA DE OXIDAÇÃO.	32
FIGURA 10. PRODUÇÃO DO 1,2-PROPANODIOL.	32
FIGURA 11. PRODUÇÃO DO 1,3-PROPANODIOL.	32
FIGURA 12. USOS DO GLICEROL NOS SETORES DA INDÚSTRIA.	33
FIGURA 13. VIAS DE MODIFICAÇÃO DO GLICEROL PARA A OBTENÇÃO DE DIVERSOS PRODUTOS. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.	36
FIGURA 14. DESIDRATAÇÃO INTERMOLECULAR PARA A SÍNTESE DE OLIGÔMEROS.	38
FIGURA 15. REAÇÃO ENTRE BUTADIENO E GLICEROL. ONDE L SIGNIFICA O LIGANTE TPPTS (SAL 3,3', 3'' -FOSFANETRIILTRIS TRISSÓDICO).	39
FIGURA 16. SÍNTESE DE ÉTERES ALQUÍLICOS A PARTIR DO ISOBUTENO OU DO TERC-BUTANOL.	41
FIGURA 17. PRINCIPAIS ÉTERES ALQUÍLICOS ENCONTRADOS NATURALMENTE EM MEMBRANAS LIPÍDICAS.	43
FIGURA 18. MECANISMO DE WILLIAMSON PARA A SÍNTESE DE ÉTERES. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.	46
FIGURA 19. MECANISMO DE REAÇÃO EMPREGANDO GLICEROL COMO AGENTE NUCLEOFÍLICO. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.	47

FIGURA 20. MECANISMO DE REAÇÃO EMPREGANDO O MONOÁLCOOL COMO AGENTE NUCLEOFÍLICO. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.	47
FIGURA 21. MECANISMO DE REAÇÃO DE AUTOCONDENSAÇÃO DO MONOÁLCOOL. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.	48
FIGURA 22. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DISTRIBUÍDAS POR ANO NA BASE DE DADOS SCOPUS USANDO COMO PALAVRAS-CHAVE ÉTERES DE GLICEROL E ÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL.	50
FIGURA 23. ESTRUTURA DA ZEÓLITA H β COM ÊNFASE NOS SEUS CANAIS TRIDIMENSIONAIS EM DIFERENTES PLANOS, A) (010), B) (001) E C) (100).	57
FIGURA 24. POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS E POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA.	58
FIGURA 25. REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE ALGUNS POLÍMEROS VINÍLICOS.	59
FIGURA 26. REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE ALGUNS POLÍMEROS OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS. Onde x representa diferentes números de grupos metilênicos.	60
FIGURA 27. ESQUEMA DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS PARA A OBTENÇÃO DE POLIÉSTERES. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.	62
FIGURA 28. REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).	63
FIGURA 29. REPRESENTAÇÃO DA SÍNTESE DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET).	64
FIGURA 30. CLASSIFICAÇÃO DE GRUPOS LATERAIS QUE PODEM SER USADOS PARA A ENGENHARIA DE POLÍMEROS.	69
FIGURA 31. DEMONSTRAÇÃO DO FENÔMENO DE EMPACOTAMENTO COM CADEIAS ALQUÍLICAS LINEARES, COMO CADEIAS LATERAIS (CL), QUE PODE OCORRER EM POLÍMEROS.	70
FIGURA 32. ESTRATÉGIA DE AÇÃO DO PROJETO PROPOSTO DE MODIFICAÇÃO DO GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DE NOVOS POLIÉSTERES.	73
FIGURA 33. CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NOS CÁLCULOS DE TEOR DE GLICEROL LIVRE.	75
FIGURA 34. A) REATOR DE AÇO INOX PARR 2500 DE 100 ML UTILIZADO PARA A ETERIFICAÇÃO ATÉ 270 °C; B) REATOR DE AÇO INOX BUCHI GLASS USTER® DO TIPO “MINICLAVE DRIVE” UTILIZADO PARA A ETERIFICAÇÃO ATÉ 180 °C.	81
FIGURA 35. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO PARA A ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM ÁLCOOIS UTILIZANDO H β COMO CATALISADOR. R CORRESPONDE A CADEIA HIDROCARBÔNICA.	81
FIGURA 36. DESENHO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS REAÇÕES COM A ZEÓLITA H β . T: TEMPERATURA, RM: RAZÃO MOLAR E C: PORCENTAGEM DE CATALISADOR.	82

FIGURA 37. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO PARA A ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM MONOÁLCOOIS UTILIZANDO CATALISADORES DE FASE HOMOGÊNEA. ONDE R CORRESPONDE À CADEIA HIDROCARBÔNICA. _____	85
FIGURA 38. ETAPAS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE COM 3-MONOCOROPROPANO-1,2-DIOL E OS RESPECTIVOS ALCÓXIDOS DE ETANOL, BUTANOL, HEXANOL E DODECANOL. ONDE R CORRESPONDE À CADEIA HIDROCARBÔNICA. _____	87
FIGURA 39. ETAPA EXPERIMENTAL PARA A SEPARAÇÃO DO NaCl DO MEIO DE REAÇÃO. R CORRESPONDE A CADEIA HIDROCARBÔNICA. _____	88
FIGURA 40. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE SOLUBILIDADE E DECERAMENTO (WINTERIZAÇÃO). _____	89
FIGURA 41. CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DOS ÉTERES DE GLICEROL MONOÉTER 3-OCTADECILOXI-1,2-PROPANODIOL (TR 12,32 min) E DIÉTER 1,2-DI-O-HEXADECIL-RAC-GLICEROL (TR 19,89 min) UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO. _____	93
FIGURA 42. MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DOS NOVOS POLIÉSTERES. ONDE R CORRESPONDE A CADEIA HIDROCARBÔNICA. ONDE X SIGNIFICA QUE NÃO FOI POSSÍVEL OBTER O PRODUTO POR ESTA ROTA. _____	94
FIGURA 43. METODOLOGIA EMPREGADA NA SÍNTESE DOS POLÍMEROS. ONDE R CORRESPONDE A CADEIA HIDROCARBÔNICA. _____	96
FIGURA 44. CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA PARA OS CÁLCULOS DE MASSA MOLAR MÉDIA APARENTE DOS POLÍMEROS OBTIDOS NESTE TRABALHO. OS PONTOS MARCADOS COM X FORAM EXCLUÍDOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA. _____	99
FIGURA 45. ESPECTRO DE TRANSMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA AMOSTRA DE ZEÓLITA. _____	102
FIGURA 46. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA AMOSTRA DE ZEÓLITA. _____	103
FIGURA 47. INTERAÇÃO ENTRE A MOLÉCULA SONDA PIRIDINA E OS SÍTIOS CATALÍTICOS ÁCIDOS. ONDE L É UM SÍTIO ÁCIDO DE LEWIS E B É UM ÁTOMO MAIS ELETRONEGATIVO E LIGADO AO HIDROGÊNIO ÁCIDO. _____	104
FIGURA 48. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA ZEÓLITA H β APÓS SUA CALCINAÇÃO. _____	105
FIGURA 49. ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂ PELO MÉTODO DE B.E.T. _____	106
FIGURA 50. TERMOGRAMA E DERIVADA DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ZEÓLITA H β . _____	107
FIGURA 51. MICROGRAFIAS DE VARREDURA DA ZEÓLITA H β COM AMPLIAÇÃO DE 10000X (A) E DE 3000X (B). _____	107
FIGURA 52. CROMATOGRAMA OBTIDO DA AMOSTRA DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO REALIZADA COM ETANOL. CONDIÇÕES UTILIZADAS: 270 °C,	

8 H, RAZÃO MOLAR MONOÁLCOOL:GLICEROL 5:1 E 7,5% DE H β . EM QUE t _R SIGNIFICA TEMPO DE RETENÇÃO EM MINUTOS. _____	109
FIGURA 53. CROMATOGRAMA OBTIDO DA AMOSTRA DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO REALIZADA COM BUTANOL. CONDIÇÕES UTILIZADAS: 270 °C, 8 H, RAZÃO MOLAR MONOÁLCOOL:GLICEROL 5:1 E 7,5% DE H β ONDE t _R SIGNIFICA TEMPO DE RETENÇÃO EM MINUTOS. _____	110
FIGURA 54. CROMATOGRAMA OBTIDO DA AMOSTRA DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO REALIZADA COM HEXANOL. CONDIÇÕES UTILIZADAS: 270 °C, 8 H, RAZÃO MOLAR MONOÁLCOOL:GLICEROL 5:1 E 7,5% DE H β . ONDE t _R SIGNIFICA TEMPO DE RETENÇÃO EM MINUTOS. _____	111
FIGURA 55. CROMATOGRAMA OBTIDO DA AMOSTRA DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO REALIZADA COM DODECANOL. CONDIÇÕES UTILIZADAS: 270 °C, 8 H, RAZÃO MOLAR MONOÁLCOOL:GLICEROL 5:1 E 7,5% DE H β . ONDE t _R SIGNIFICA TEMPO DE RETENÇÃO EM MINUTOS. _____	112
FIGURA 56. REAÇÕES PARALELAS NO MEIO DE REAÇÃO DA ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM BUTANOL QUE RESULTAM EM ALCENOS, ÉTERES SIMÉTRICOS E ALDEÍDOS QUE PODEM REAGIR FORMANDO OUTRAS MOLÉCULAS. _____	117
FIGURA 57. DIFRATOGAMAS DA ZEÓLITA H β PÓS USO QUE FOI EMPREGADA NAS REAÇÕES COM O ETANOL, BUTANOL, HEXANOL, OCTANOL E DODECANOL NAS CONDIÇÕES DE 270 °C, 8 H, 7,5% DE H β E RAZÃO MOLAR DE MONOÁLCOOL:GLICEROL DE 5:1. _____	118
FIGURA 58. CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL APÓS 8 H DE REAÇÃO EMPREGANDO A ZEÓLITA H β COMO CATALISADOR. _____	120
FIGURA 59. VALORES PREDITOS X VALORES OBSERVADOS (A) E DIAGRAMA DE PARETO (B) PARA A MODELAGEM ESCOLHIDA. ONDE RM (Q) – EFEITO DA RAZÃO MOLAR QUADRÁTICO, RM (L) – EFEITO DA RAZÃO MOLAR LINEAR, CAT. (%) – EFEITO DA PORCENTAGEM DE CATALISADOR QUADRÁTICO E CAT. (%). _____	124
FIGURA 60. ESTUDO DE SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO COM H β NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR DE 4:1 GLICEROL:DODECANOL. _____	126
Figura 61. ESTUDO DE SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO COM H β NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR DE 1:10 DODECANOL:GLICEROL. _____	126
FIGURA 62. COMPARAÇÃO ENTRE CATALISADORES ÁCIDOS P-TOLUENOSSULFÔNICO (PTSA) E 4-DODECILBENZENOSSULFÔNICO (DBSA), EM MEIO HOMOGÊNEO, EM RELAÇÃO AOS TEORES DE MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL (MDEG) E ÉTER DODECÍLICO (EDO) PRODUZIDOS EM 3 H DE REAÇÃO. \pm Desvio padrão _____	129
FIGURA 63. ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO NAS RESPOSTAS EM MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL (MDEG) E ÉTER DODECÍLICO (EDO). As barras correspondem ao desvio padrão amostral. _____	130
FIGURA 64. CROMATOGRAMAS DE 1 H (1), 2 H (2), 3 H (3) E 6 H (6) DAS RESPOSTAS DAS REAÇÕES DEMONSTRADAS NA FIGURA 63. _____	132

FIGURA 65. VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS DAS RESPOSTAS (A) MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL (MEAG) E (B) ÉTER DODECÍLICO (EDO). _____	134
FIGURA 66. DIAGRAMA DE PARETO DAS RESPOSTAS A) MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL E B) ÉTER DODECÍLICO. ONDE (1) TEMPERATURA (TEMP.); (2) RAZÃO MOLAR (MR) E (3) QUANTIDADE DE CATALISADOR (CAT.). _____	135
FIGURA 67. CROMATOGRAMAS DAS REAÇÕES 8 (160 °C) E 10 (130 °C) DO PLANEJAMENTO FATORIAL 23 NAS CONDIÇÕES DESCRITAS NA TABELA 15. _____	137
FIGURA 68. COMPARAÇÃO ENTRE A RAZÃO MOLAR DE DODECANOL:GLICEROL EM FASE HOMOGÊNEA NA PRODUÇÃO DE MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL E ÉTER DODECÍLICO. \pm Desvio padrão amostral. _____	138
FIGURA 69. MECANISMO DO TIPO SN1 PARA A OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL EM MEIO ÁCIDO. _____	139
FIGURA 70. CROMATOGRAMA DE UMA DAS FRAÇÕES QUE CONTINHA MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL NOS TR DE 15,9 E 16,1 MIN. ____	140
FIGURA 71. ANÁLISE DOS PRODUTOS ANTES DA DESTILAÇÃO À ALTO VÁCUO DA REAÇÃO REALIZADA COM ÁCIDO DODECILBENZENOSSULFÔNICO. _____	142
FIGURA 72. ANÁLISE DOS PRODUTOS APÓS A DESTILAÇÃO A ALTO VÁCUO DA REAÇÃO REALIZADA COM ÁCIDO DODECILBENZOSSULFÔNICO (DBSA). _____	143
FIGURA 73. CROMATOGRAMAS DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO DO CLORETO DE GLICERILA COM A) ETANOL, B) BUTANOL, C) HEXANOL E D) DODECANOL. _____	145
FIGURA 74. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA A) DO PRODUTO OBTIDO PELA REAÇÃO REALIZADA SEGUNDO A ROTA DE WILLIAMSON, B) DO PRECIPITADO EM ACETATO DE ETILA APÓS O PROCESSO DE WINTERIZAÇÃO (REALIZADO 1 VEZ), C) DO FILTRADO EM ACETONA APÓS O PROCESSO DE WINTERIZAÇÃO (REALIZADO 3 VEZES). _____	147
FIGURA 75. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL OBTIDO PELA ROTA DO SOLQUETAL COM BROMETO DE DODECILA. _____	148
FIGURA 76. ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DERIVATIZADOS PARA ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS. _____	149
FIGURA 77. PERFIL DE FRAGMENTAÇÃO CARACTERÍSTICO DE ÉTERES ALQUÍLICOS SIMÉTRICOS. _____	149
FIGURA 78. PERFIS DE FRAGMENTAÇÃO DO ÉTER DODECÍLICO (A) DOS MONODODECIL-ÉTERES DE GLICEROL NAS POSIÇÕES DO CARBONO 2-C2 (B) E DO CARBONO 1-C1 (C). _____	150
FIGURA 79. FOTOS QUE DEMONSTRAM O ASPECTO DOS POLÍMEROS PRODUZIDOS PELA ROTA TÉRMICA (A) E DOS POLÍMEROS PRODUZIDOS	

PELA ROTA DO CLORETO DE TEREFTALOÍLA COM: MEEG (B), MBEG (C), MHEG (D) E MDEG (E).	152
FIGURA 80. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL.	154
FIGURA 81. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS POLÍMEROS DERIVADOS DOS MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL. ONDE AS LETRAS MINÚSCULAS SE REFEREM AOS POLÍMEROS PMEEG (A); DE PMBEG (B); PMHEG (C) E; PMDEG (D).	155
FIGURA 82. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS POLÍMEROS DERIVADOS DE MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL.	157
FIGURA 83. ESPECTROS DE RMN DE ¹³ C DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS. AS LETRAS MAIÚSCULAS CORRESPONDEM AOS POLIÉSTERES PMEEG (A), PMBEG (B), PMHEG (C) E PMDEG (D).	158
FIGURA 84. ESPECTRO DE DEPT 135 DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS. ONDE AS LETRAS MAIÚSCULAS CORRESPONDEM AOS POLIÉSTERES PMEEG (A), PMBEG (B), PMHEG (C) E PMDEG (D).	159
FIGURA 85. PROPOSTA DA UNIDADE REPETITIVA PRESENTE NA COMPOSIÇÃO DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS. ONDE M CORRESPONDE AO NÚMERO DE CARBONOS DA CADEIA HIDROCARBÔNICA DA PORÇÃO MONOÉTER DO POLÍMERO.E N CORRESPONDE AO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO.	159
FIGURA 86. CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DO POLÍMERO OBTIDO A PARTIR DO MONÔMERO ÉTER MONOBUTÍLICO DE GLICEROL COM CLORETO DE TEREFTALOÍLA.	161
FIGURA 87. CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DO POLÍMERO OBTIDO A PARTIR DO MONÔMERO ÉTER MONOHEXÍLICO DE GLICEROL COM CLORETO DE TEREFTALOÍLA.	161

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DESCRITAS NA LITERATURA DO 1,2,3-PROPANOTRIOL. _____	26
TABELA 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE TRABALHOS DE SÍNTESE DE ÉTERES DE GLICEROL COM DIFERENTES ÁLCOOIS. _____	51
TABELA 3. PROPRIEDADES DA ZEÓLITA CP814E COMERCIAL. _____	80
TABELA 4. NÍVEIS CODIFICADOS DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS DE REAÇÕES QUE EMPREGARAM GLICEROL E DODECANOL. _____	82
TABELA 5. MATRIZ EXPERIMENTAL 2 ³ COMPOSTO CENTRAL UTILIZADA PARA AS REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO CATALISADAS PELA ZEÓLITA B. _____	83
TABELA 6. MATRIZ EXPERIMENTAL DO PLANEJAMENTO COM GLICEROL E DODECANOL CATALISADO POR ÁCIDO DODECILBEZENOSSULFÔNICO. _____	85
TABELA 7. ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA RESINA AMBERLYST 26. _____	86
TABELA 8. PADRÕES UTILIZADOS COM DIFERENTES MASSAS MOLARES E SEUS VOLUMES DE ELUIÇÃO PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA FIGURA 45. _____	98
TABELA 9. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO GLICEROL DE GRAU ANALÍTICO. _____	100
TABELA 10. TEOR DE UMIDADE DOS REAGENTES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO. _____	101
TABELA 11. RESULTADOS OBTIDOS DAS REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM DIFERENTES ÁLCOOIS. _____	112
TABELA 12. DADOS DE VOLUME DAS MOLÉCULAS DE TRIALQUIL-ÉTER DE GLICEROL OBTIDAS A PARTIR DO SOFTWARE HYPERCHEM. _____	116
TABELA 13. TEORES EM MONODODECIL-ÉTER DE GLICEROL E ÉTER DODECÍLICO OBTIDOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO COM A ZEÓLITA HB. _____	121
TABELA 14. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA SIMPLES PARA O AJUSTE DO MODELO AOS RESULTADOS DA TABELA 13. _____	124
TABELA 15. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA A OTIMIZAÇÃO DA ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM DODECANOL. _____	133
TABELA 16. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DO DESIGN EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO PARA A RESPOSTA EM ÉTERES MONODODECÍLICOS DE GLICEROL. _____	136
TABELA 17. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DO DESIGN EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO PARA A RESPOSTA EM ÉTER DODECÍLICO. _____	136
TABELA 18. RENDIMENTOS DAS REAÇÕES REALIZADAS COM SÓDIO METÁLICO _____	145

TABELA 19. CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DE POLIÉSTERES EMPREGANDO MONOALQUIL-ÉTERES DE GLICEROL COMO MONÔMEROS.

151

TABELA 20. SOLUBILIDADE DOS POLÍMEROS OBTIDOS PELO MÉTODO DE ROSE.

156

TABELA 21. DESLOCAMENTOS QUÍMICOS E ATRIBUIÇÕES DOS PRINCIPAIS SINAIS OBTIDOS NOS ESPECTROS DE RMN ^{13}C DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS.

159

TABELA 22. VALORES DE MASSA MOLAR DETERMINADOS ATRAVÉS DO ÍNDICE DE HIDROXILA.

162

TABELA 23. PROPRIEDADES RELACIONADAS COM A MASSA MOLAR MÉDIA DOS POLÍMEROS.

163

LISTA DE SIGLAS

3-HPA – 3-hidroxi-propionaldeído

AEG – alquil-éteres de glicerol

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATG – análise termogravimétrica

B.E.T. – Brunauer, Emmett, Teller

B.J.H. – Barrett-Joyner-Halenda

Cat (%) – porcentagem de catalisador

CEPESQ – centro de Pesquisa em Química Aplicada

CGDIC – cromatografia gasosa acoplada à detecção de ionização por chama

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

CGMS – cromatografia gasosa acoplada à detecção por espectrometria de massas

CPÁG – cromatografia de permeação em gel

CT – cloreto de tereftaloíla

DBSA – ácido dodecilbenzenossulfônico

DEAG – diéteralquílico de glicerol

DHA – dihidroxiacetona

DMSO – dimetilsulfóxido

DMF – dimetilformamida

DNA – ácido desoxirribonucleico

DRX – difração de raios X

DRIFT – reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

EAG – éteres alquílicos de glicerol

EDO – éter dodecílico

EEAG – ésteres etílicos de ácidos graxos

EM – *european norm*

EMAG – ésteres metílicos de ácidos graxos

GCMS – cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas

GL – grau de liberdade

GLYD – gliceraldeído

CME – centro de microscopia eletrônica
GPA – glicerol de grau analítico
H β – zeólita do tipo Beta
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
IVTF– Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
(L) - Linear
MEAG – monoéteralquílico de glicerol
MEBG – monoéter butílico de glicerol
MEEG – monoéter etílico de glicerol
MDEG – monoéter dodecílico de glicerol
MHEG – monoéter hexílico de glicerol
M_{wa} – massa molar média aparente
M_w - massa molar média
M_{na} – massa molar média numérica aparente
MQ – media dos quadrados
MSTFA – *N*-Trimetilsilil-*N*-metil trifluoroacetamida
p – P-valor.
PET – poli(tereftalato de etileno)
PMEBG – poliéster do monoéter butílico de glicerol
PMEEG – poliéster do monoéter etílico de glicerol TEAG – triéteralquílico de glicerol
PMDEG – poliéster do monoéter dodecílico de glicerol
PMHEG – poliéster do monoéter hexílico de glicerol
PTSA – ácido *p*-toluenossulfônico
(Q) – quadrática
QSAR – *quantitative structure-activity relationships*
RM – razão molar
RMN
de ¹H – ressonância magnética nuclear de ¹H
RMN de ¹³C – ressonância magnética nuclear de ¹³C
S_N1 – substituição nucleofílica unimolecular
S_N2 – substituição nucleofílica bimolecular
SQ – soma dos quadrados
TEAG – triéteralquílico de glicerol
T_g – temperatura de transição vítrea

TRM – tereftalato de metila

t_R – tempo de retenção em minutos

UNFCCC – Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima

V – variância

SUMÁRIO

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
1.1 GLICEROL	25
1.2 GLICEROL PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE BIODIESEL	27
1.3 USO DO GLICEROL	34
1.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO GLICEROL.....	35
1.5 ÉTERES DE GLICEROL	37
1.5.1 Éteres alquílicos de glicerol	42
1.6 SÓLIDOS CATALÍTICOS ÁCIDOS	53
1.6.1 Catalisadores em meio heterogêneo e seu emprego na eterificação	53
1.6.1.1 Emprego de zeólita na eterificação do glicerol	54
1.7 POLÍMEROS	57
1.7.1 Poliésteres.....	62
1.7.2 Polímeros de cadeias laterais.....	67
2 OBJETIVOS	72
2.1 OBJETIVO GERAL.....	72
2.2 Objetivos específicos.....	72
3 ESTRATÉGIA DE AÇÃO	73
4 MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1 MATERIAIS	74
4.2 MÉTODOS	74
4.2.1 Análise de qualidade dos reagentes.....	74
4.2.1.1 Teor de glicerol livre	74
4.2.1.2 Teor de água	75
4.2.1.3 Teor de acidez via titulação	75
4.2.1.4 Teor de cinzas	76
4.2.1.5 Secagem dos álcoois.....	76
4.2.2 Caracterização das propriedades dos materiais.....	76
4.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	76
4.2.2.2 Difração de raios X (DRX)	77

4.2.2.3	Análise termogravimétrica (ATG)	77
4.2.2.4	Análise textural por Adsorção/Dessorção de N ₂ (BET).....	77
4.2.2.5	Determinação da acidez	78
4.2.2.6	Hidrofobicidade e hidrofiliçidade do catalisador.....	79
4.2.2.7	Microscopia eletrônica de varredura.....	79
4.2.3	Tratamento da zeólita H β pré- e pós-reação	79
4.2.4	Estudo dos parâmetros para as reações de eterificação.....	80
4.2.4.1	Planejamento experimental para as reações de eterificação catalisadas por zeólita H β	80
4.2.4.2	Estudo da influência da peneira molecular no sistema.....	83
4.2.4.3	Estudo da razão molar do glicerol em relação ao álcool	84
4.2.5	Reações empregando catálise homogênea	84
4.2.5.1	Remoção do catalisador e purificação do produto.....	85
4.2.6	Purificação do produto para obtenção de monoéteres alquílicos de glicerol.....	86
4.2.7	Reação de eterificação modelo	86
4.2.8	Estudos de purificação do monoéter dodecílico de glicerol.....	87
4.2.8.1	Testes de solubilidade	88
4.2.8.2	Destilação sob alto vácuo	88
4.2.8.3	Deceramento (<i>winterização</i>).....	89
4.2.9	Síntese do monoéter dodecílico de glicerol a partir do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol	90
4.2.9.1	Produção do brometo de dodecila.....	90
4.2.9.2	Síntese do solquetal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol.....	90
4.2.10	Síntese do monoéter dodecílico de glicerol (MDEG) pela via do solquetal.....	91
4.2.11	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas e com detecção por ionização de chama	92
4.2.12	Síntese dos poliésteres	94
	94
4.2.12.1	Síntese via térmica	94
4.2.12.2	Método de Rose	95
4.2.12.2.1	Preparo do cloreto de tereftaloíla.....	95
4.2.13	Preparação do poliéster via cloreto de tereftaloíla.....	95
4.2.14	Índice de hidroxilas	96

4.2.15 Cromatografia de permeação em gel	97
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES.....	100
5.1.1 Glicerol	100
5.1.2 Caracterização dos álcoois.....	101
5.1.2.1 Teor de umidade dos álcoois C ₂ -C ₁₂	101
5.2. Determinação das propriedades da zeólita	101
5.4 Pré-otimização da eterificação do glicerol com dodecanol utilizando sólidos catalíticos.....	118
5.5 Estudo de seletividade com mudanças na razão molar de glicerol	125
5.6 Reações de eterificação em meio homogêneo via catálise ácida	127
5.7 Otimização da produção de éteres monododecílicos de glicerol.....	132
5.7.1 Ajuste das condições experimentais	137
5.8 Estudos de purificação do monoéteres alquílicos de glicerol	139
5.8.1 Testes de solubilidade para recristalização	141
5.8.2 Destilação de alto vácuo.....	141
5.9 Síntese de éteres alquílicos de glicerol empregando cloreto de glicerila	143
5.10 Síntese do monoéter dodecílico de glicerol através da rota do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol	147
5.11 Adequação das condições reacionais para a síntese dos polímeros	150
5.11.1 Caracterização dos polímeros	155
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	164
7 REFERÊNCIAS.....	167
ANEXO I. CROMATOGRAMAS DOS REAGENTES	179
ANEXO II - TABELAS DE SOLUBILIDADE.....	186

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 GLICEROL

O glicerol ou 1,2,3-propanotriol (FIGURA 1) é o mais simples dos trióis e foi descoberto no ano de 1783 pelo químico Carl Wilhelm Scheele, que o extraiu de uma mistura aquecida de óleos e gorduras com materiais alcalinos, como o PbO. A partir desta data, muitas aplicações importantes foram encontradas para o glicerol, destacando-se a descoberta de Alfred Nobel sobre a produção da nitroglicerina, que foi posteriormente adsorvida em diatomita tornando seu manuseio seguro com o composto amplamente usado como explosivo e popularmente conhecido como dinamite (BEHR *et al.*, 2008; NDA-UMAR *et al.*, 2019).

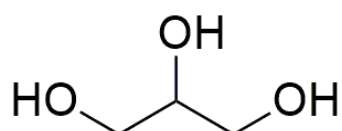


FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DO 1,2,3-PROPANOTRIOL OU GLICEROL.
FONTE: O AUTOR (2020).

Na TABELA 1 estão descritas algumas características físicas e químicas deste triol que é um líquido higroscópico e de sabor adocicado. Ainda, pode formar misturas azeotrópicas e, quando puro, é inodoro, incolor, viscoso em temperatura ambiente e possui elevado ponto de ebulição (290 °C a pressão atmosférica). Esse composto apresenta ainda propriedades úteis para ser empregado como solvente, uma vez que possui alta miscibilidade em água e em álcoois de cadeia carbônica curta. Por outro lado, devido à sua elevada polaridade, é insolúvel em hidrocarbonetos, solventes halogenados e álcoois graxos alifáticos, questões que podem limitar seu uso em alguns processos (CHRISTOPH *et al.*, 2006; BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011; SIVASANKARAN *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2018; VELUTURLA *et al.*, 2018; NDA-UMAR *et al.*, 2019).

A grande aplicabilidade do glicerol impulsiona a demanda por este composto. Industrialmente, a rota mais conhecida para a obtenção de glicerol utiliza o propeno (FIGURA 2), que apresenta a desvantagem de um produto de origem fóssil. Outras fontes de glicerol podem ser os açúcares, em que é obtido através da

fermentação, ou ainda, os óleos e gorduras, nos quais este composto encontra-se na composição dos acilgliceróis e é obtido em quantidades que variam de 8-14% m m⁻¹. Nesse caso, os métodos utilizados na sua obtenção são a hidrólise de triacilgliceróis sob pressão, saponificação ou transesterificação de triacilgliceróis. A transesterificação de acilgliceróis (FIGURA 3) é a principal via de produção de biodiesel, o que consequentemente tem aumentado a oferta e diminuído o preço do seu coproduto glicerol no mercado. Esta questão justifica também o fato de que, em meados de 1990 a produção de glicerol aumentou a uma taxa de 10-20% ao ano, devido ao incentivo à produção do biodiesel, que foi o principal responsável pelo decréscimo no preço do triol e pelo abandono de rotas tradicionais de produção deste composto, como a do polipropileno (CHRISTOPH *et al.*, (2006); BEHR *et al.*, 2008; MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009; BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011; LARI *et al.*, 2018).

TABELA 1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DESCRITAS NA LITERATURA DO 1,2,3-PROPANOTRIOL.

<i>Propriedades</i>	
Fórmula molecular	C ₃ H ₅ (OH) ₃
Massa molar (g mol ⁻¹)	92,09
Densidade relativa (Kg m ⁻³)	1260
Viscosidade (Pa s)	1,41
Ponto de fusão (°C)	18
Ponto de ebulição a 101,3 kPa (°C)	290
Ponto de centelha (°C)	177
Aquecimento específico a 25°C (kJ kg ⁻¹)	2435
Calor de vaporização (kJ mol ⁻¹)	82,12
Condutividade térmica (W (m K))	0,28
Calor de formação (kJ mol ⁻¹)	667,8
Tensão superficial (mN m ⁻¹)	63,4
pH em solução a 25 °C	7
pKa	14,4
Auto inflamabilidade (°C)	393

FONTE: Adaptado de SERJEANT *et al.*, 1979; QUISPE, CORONADO e CARVALHO Jr, 2013 .

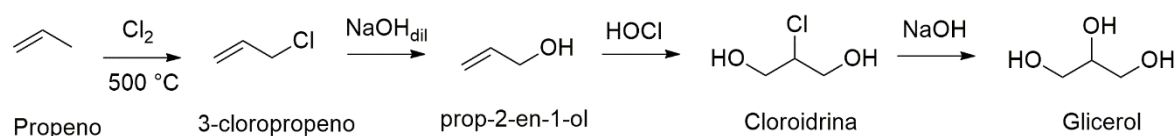


FIGURA 2. ROTA CLÁSSICA DE PRODUÇÃO DO GLICEROL ATRAVÉS DO USO DE PROPENO. FONTE: BEHR *et al.*, 2008; SUTTER *et al.*, 2015.

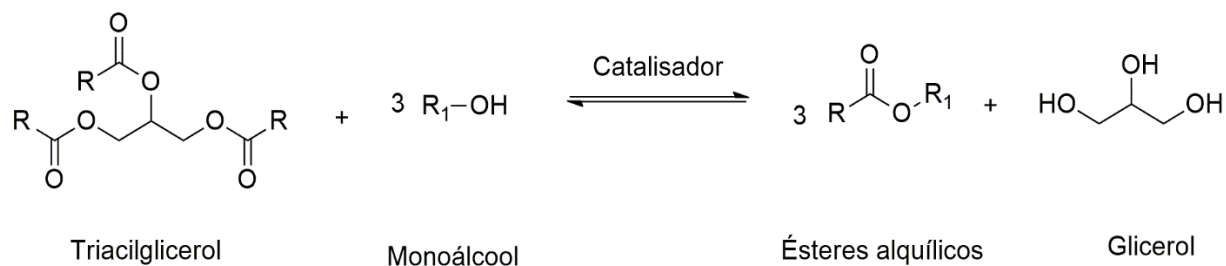


FIGURA 3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO USADA PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES ALQUÍLICOS. ONDE R E R1 CORRESPONDEM À DIFERENTES CADEIAS HIDROCARBÔNICAS. FONTE: BEHR *et al.*, 2008; SUTTER *et al.*, 2015.

1.2 GLICEROL PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE BIODIESEL

Apesar do crescimento nas reservas de petróleo, tanto preditas quanto as provadas, a sua exploração é incerta, uma vez que a sua extração e queima podem violar as metas da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC). Assim sendo, é evidente o problema gerado entre a necessidade de aumentar o abastecimento de energia em 50% até 2040 concomitante à questão de diminuição nas emissões de CO₂ devido às questões climáticas. Além de prover energia, as reservas fósseis podem fornecer moléculas orgânicas que são demandas constantes mundialmente, devido à sua aplicação em polímeros, plásticos, farmacêuticos e pesticidas, por exemplo. Portanto, a grande questão do século é como providenciar recursos sustentáveis para uma crescente demanda mundial. Dentre as fontes alternativas para suprir as questões relatadas, a biomassa possui diversas vantagens, pois pode ser rapidamente implementada, é de baixo custo e amplamente disponível. Todavia, sua exploração em diversas aplicações ainda é limitada em virtude da complexidade da composição de diferentes biomassas e da necessidade de maior desenvolvimento das tecnologias de sua conversão (LEE *et al.*, 2014). Dentre as tecnologias já consolidadas para a transformação de compostos oriundos da biomassa pode-se citar a produção de biodiesel.

O biodiesel é comercialmente sintetizado com o emprego de triacilgliceróis de cadeia longa e álcoois como metanol ou etanol (FIGURA 3), o que gera ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) ou ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG), respectivamente. Álcoois de cadeias hidrocarbônicas maiores podem ser usados e geram ésteres alquílicos de menor polaridade, menor ponto de névoa e de fluidez, porém tais álcoois são mais caros e têm sua purificação dificultada. Ademais, ésteres de cadeias mais longas apresentam propriedades que não possuem

abrangência dentro das especificações técnicas previstas em normas brasileiras (ANP), norte-americanas (ASTM) e europeias (EN) para a regulamentação da comercialização do produto como biodiesel. O coproduto desse processo é o glicerol que normalmente está diluído em uma solução que contém, dentre outros, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, água e álcool não reagido, ou seja, se apresenta-se impuro. Uma das formas de contornar contaminações provenientes do catalisador de fase homogênea é o emprego de catalisadores de fase heterogênea, o que facilita a purificação dos produtos, uma vez que o catalisador pode ser removido do meio por filtração. Apesar disso, a catálise heterogênea pode apresentar menores taxas de reação devido ao contato menos efetivo entre o catalisador e os reagentes. Portanto, visando aumentar os rendimentos destas reações em larga escala uma alternativa pode ser o desenvolvimento de processos contínuos (CORDEIRO *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2014; LARI *et al.*, 2018).

O volume de biodiesel disponível para a comercialização está crescendo globalmente todos os anos e, conforme pode ser visualizado na FIGURA 4, estimou-se um acréscimo na sua produção de 4,5% ao ano até 2020, com uma estimativa de 41 Mm³ de biodiesel produzidos e, conseqüentemente, um montante de aproximadamente 4,1 Mm³ do seu coproduto glicerol. Devido ao cenário pouco promissor na questão de custos em relação aos combustíveis derivados de petróleo, o biodiesel ainda precisa de incentivos fiscais do governo para alavancar seu crescimento e ser competitivo. Neste contexto, o conceito de biorrefinaria poderia auxiliar na sustentabilidade desta cadeia produtiva, através da integração de processos para o uso do glicerol para a produção de moléculas valorosas utilizando trocas térmicas dentro do processo. Neste contexto, um processo químico para ser integrado requer sistemas interconectados de unidades e correntes. Assim, no aproveitamento térmico, o calor gerado em uma etapa do processo pode ser transformado em um novo tipo de energia, o que otimiza o uso destas fontes e diminui custos de produção (LEE *et al.*, 2014; ECCO, 2017).

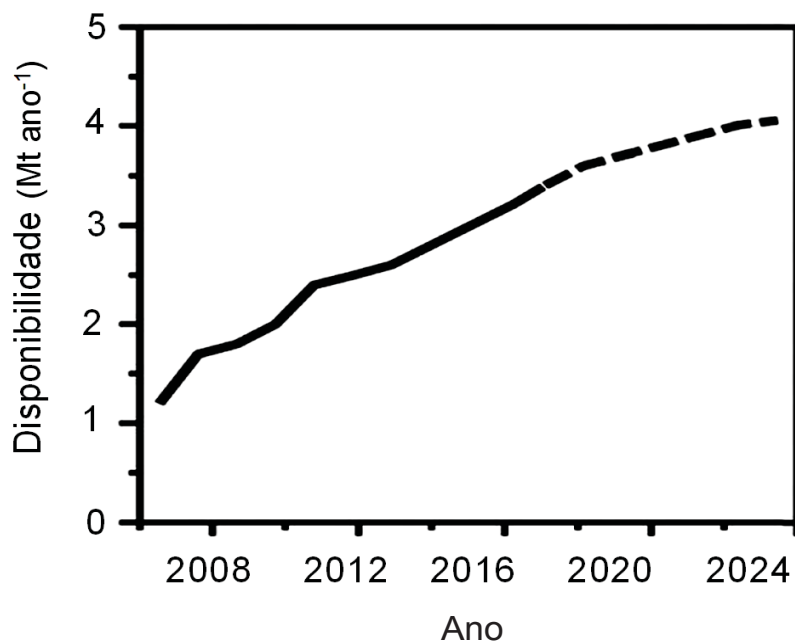


FIGURA 4. DISPONIBILIDADE EM ÉSTERES ALQUÍLICOS (BODIESEL) E PROJEÇÕES DO MERCADO ATÉ O ANO DE 2024.
 FONTE: MONTEIRO *et al.*, 2018.

Uma biorrefinaria tem sua formação estabelecida em princípios de transformação verdes e eficientes. Para melhorar o sucesso destas rotas e seu escalonamento, é importante que seu processo de produção esteja bem delineado e com emprego do catalisador de desempenho adequado, levando em conta limitações de engenharia em questões de dimensionamento de reatores e trocadores de calor para aproveitar o máximo do potencial de integração da fábrica. A partir de tais dados, métricas que visam comparar os novos processos de valorização do glicerol com os já estabelecidos industrialmente, como *global warming potential*, *cumulative energy demand and operating costs*, podem ser utilizadas na tentativa de avaliar a viabilidade de novos sistemas de produção. Outro ponto importante é a criação de políticas governamentais que incentivem o uso de energias renováveis em relação ao uso daquelas de fontes fósseis (LEE *et al.*, 2014). Na FIGURA 5 está demonstrado um exemplo de biorrefinaria que poderia ser implementado no âmbito da valorização do glicerol para o crescimento sustentável da indústria de biodiesel.

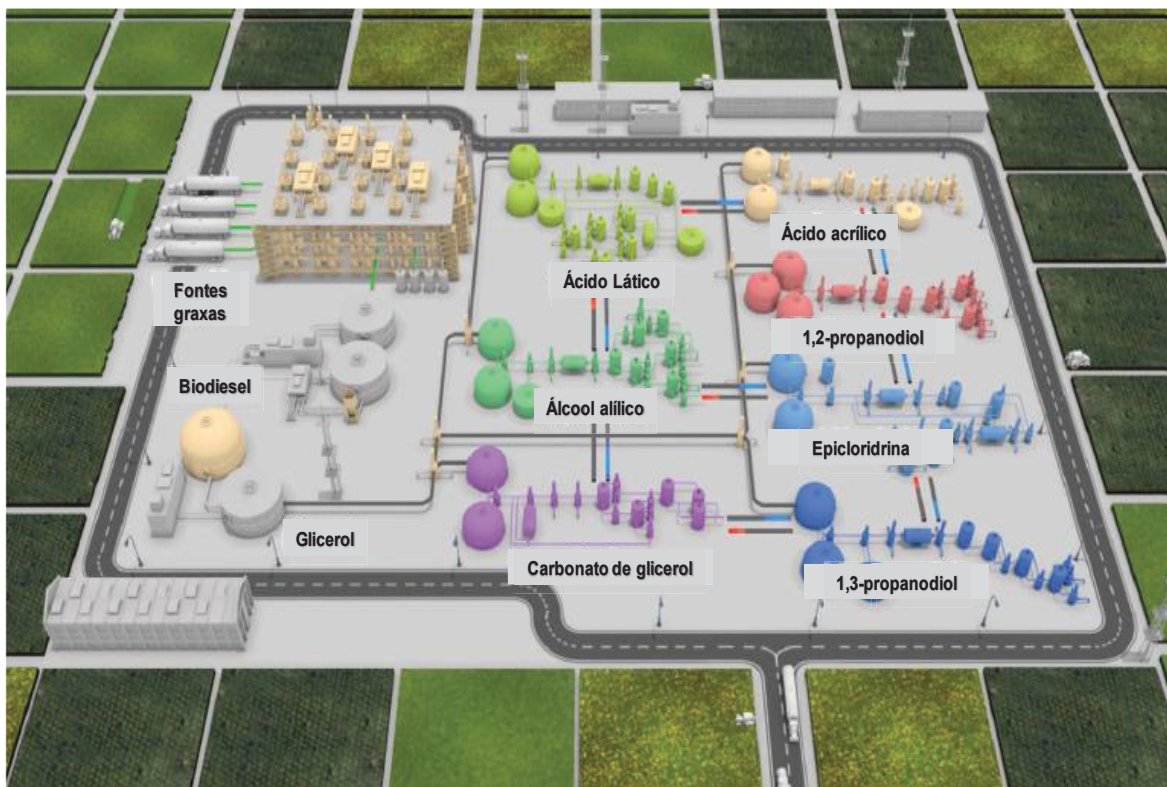


FIGURA 5. EXEMPLO DE BIORREFINARIA QUE ENGLOBA A INDÚSTRIA DE BODIESEL E SEU COPRODUTO GLICEROL.

FONTE: Adaptado de LARI *et al.*, 2018.

A integração entre os principais processos dentro da rede de produção de produtos a partir do glicerol deve ser explorada a fim de diminuir os impactos do seu uso. Na FIGURA 5 pode-se visualizar um esquema simplificado da integração térmica de processos que pode ser realizado no contexto do biodiesel. Primeiramente, a síntese do biodiesel libera o seu coproduto glicerol, que pode servir como matéria-prima para a produção do ácido láctico através da via da diidroxiacetona (FIGURA 6), do carbonato de glicerol pelo emprego de ureia (FIGURA 7) ou do álcool alílico que pode ser obtido pela via da desidratação do glicerol para acroleína (FIGURA 8). Ainda, a desidratação do glicerol seguida de oxidação pode resultar em ácido acrílico (FIGURA 9), que um importante intermediário usado na síntese de polímeros, enquanto que a epicloridrina pode ser obtida através da hidrocloração do glicerol que se segue de uma etapa de epoxidação utilizando base (FIGURA 2). Por último, os produtos 1,2-propanodiol (FIGURA 10) e 1,3-propanodiol (FIGURA 11) podem ser obtidos pela desidratação seguida de hidrogenação dos seus respectivos intermediários, a hidroxiacetona e o 3-hidroxiopropanal (LARI *et al.*, 2018).

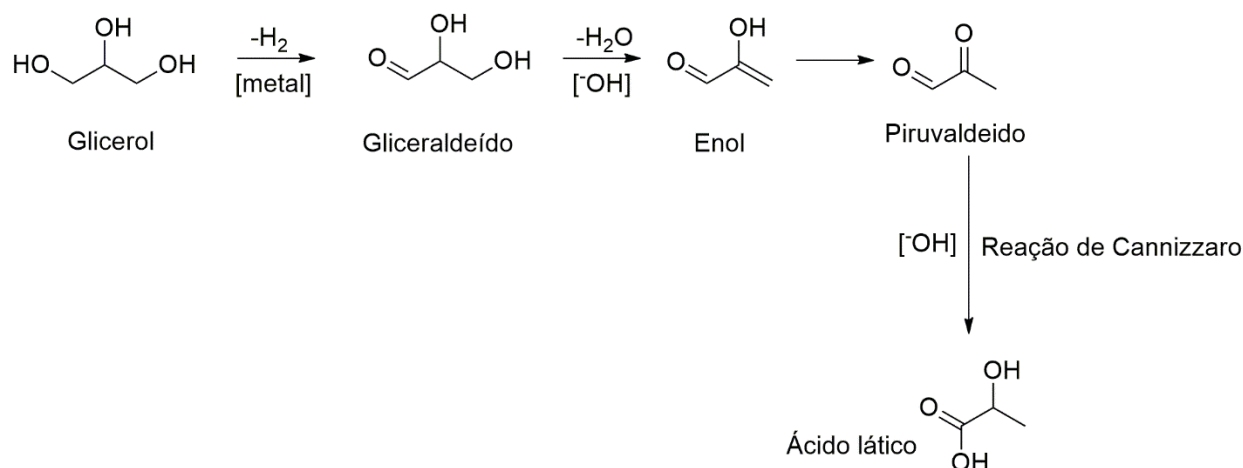


FIGURA 6. PRODUÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO ATRAVÉS DA VIA DA DIIDROXIACETONA.
 FONTE: Adaptado de RAMÍREZ-LÓPEZ *et al.*, 2010; RAZALI *et al.*, 2017; LARI *et al.*, 2018.

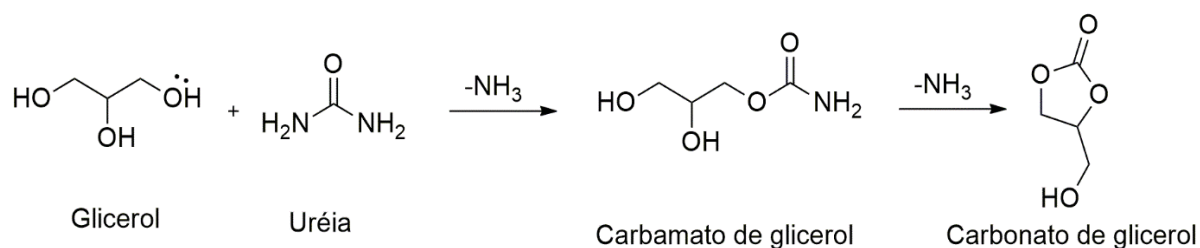


FIGURA 7. PRODUÇÃO DO CARBONATO DE GLICEROL PELO EMPREGO DE UREIA.
 FONTE: Adaptado de HAMMOND *et al.*, 2011; LARI *et al.*, 2018.

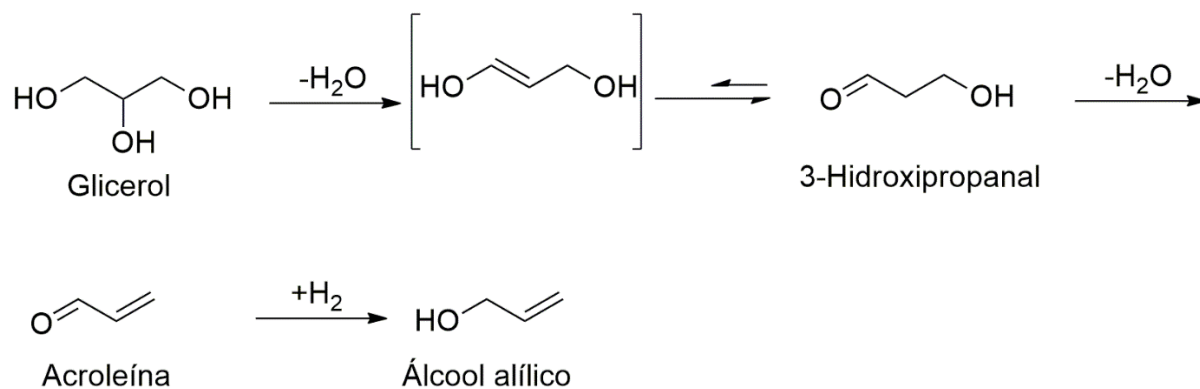


FIGURA 8. PRODUÇÃO DO ÁLCOOL ALÍLICO PELA VIA DA DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL PARA ACROLEÍNA
 FONTE: Adaptado de LARI *et al.*, 2018.

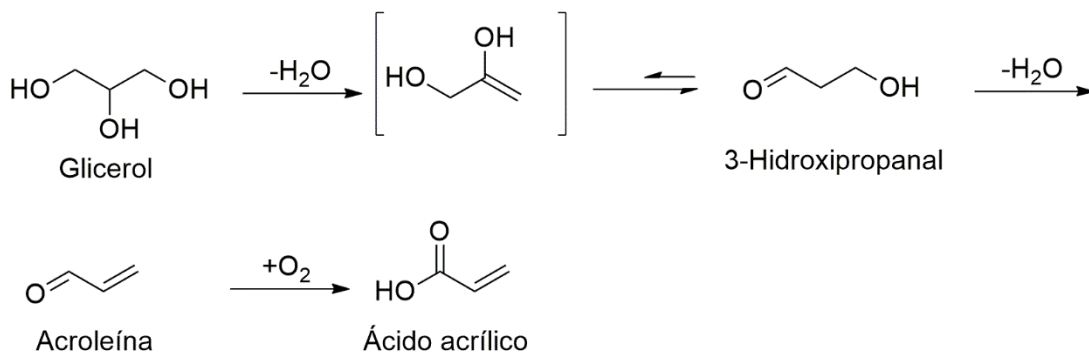


FIGURA 9. PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO VIA DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL SEGUIDA DE OXIDAÇÃO.

FONTE: Adaptado de LARI *et al.*, 2018.

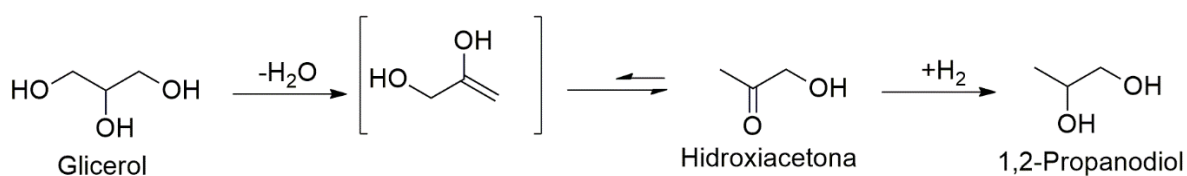


FIGURA 10. PRODUÇÃO DO 1,2-PROPANODIOL.

FONTE: Adaptado de HUANG *et al.*, 2009; LARI *et al.*, 2018.

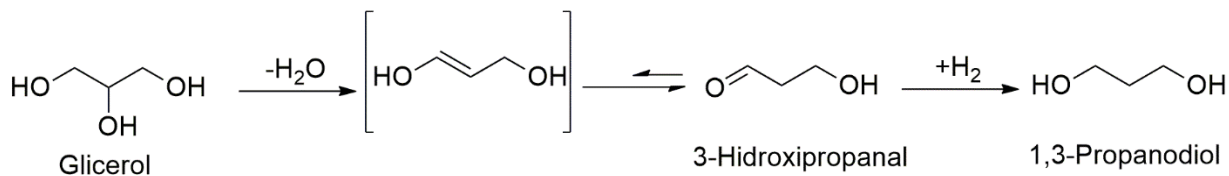


FIGURA 11. PRODUÇÃO DO 1,3-PROPANODIOL.

FONTE: Adaptado de HUANG *et al.*, 2009; LARI *et al.*, 2018.

Além dos produtos citados na FIGURA 5, diversos outros compostos podem utilizar glicerol ou seus derivados em sua produção (FIGURA 12). Como pode ser visto na FIGURA 12, o glicerol é amplamente aplicado em diversas áreas da indústria, e deste cenário vale a pena ressaltar que vários setores estão sendo encorajados a pesquisar novas aplicações para esta molécula, devido ao crescimento da produção de glicerol proveniente da rota do biodiesel, que abasteceu o mercado e fez com que a rota de produção via propileno fosse abandonada, conforme já citado.

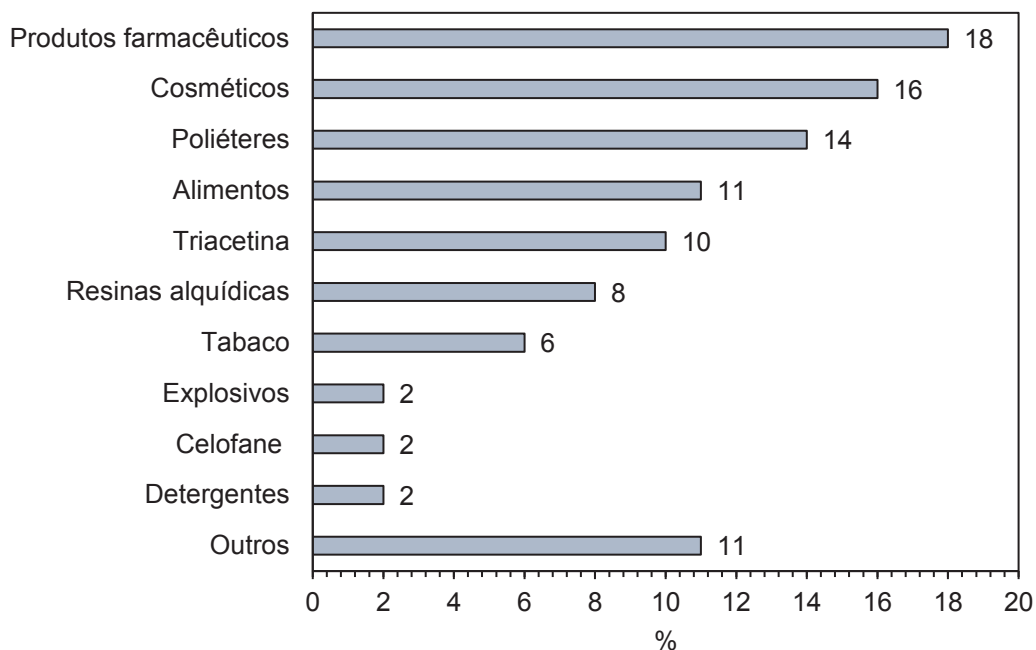


FIGURA 12. USOS DO GLICEROL NOS SETORES DA INDÚSTRIA.
 FONTE: adaptado de MONTEIRO *et al.* 2018.

Pode-se ressaltar que, das patentes sobre o tema glicerol visitadas entre 1993 até 2015 por MONTEIRO *et al.* (2018), 85,7% envolvem os tópicos manufatura de produtos químicos, produção e compostos poliméricos, produção de biogás e biocombustíveis e purificação e uso do glicerol. Porém, apesar de seu uso ser elevado, a falta de tecnologias de valorização viáveis tem feito despencar seu preço de mercado, mesmo com estudos que revelam que no mercado global de oleoquímicos, os produtos derivados do glicerol contam com 26% do total vendido. As principais aplicações industriais do glicerol atualmente não são capazes de absorver todo o seu volume produzido. Além disso, muitos setores exigem um elevado grau de pureza do triol, o que motiva pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a sua purificação; bem como, para o seu emprego em setores que não exijam este composto com alto grau de pureza (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011; BEHR *et al.*, 2008; FINN *et al.*, 2018; LARI *et al.*, 2018; MONTEIRO *et al.*, 2018).

1.3 USO DO GLICEROL

O glicerol é utilizado em mais de 2000 aplicações industriais, sendo que as mais importantes estão situadas no setor farmacêutico como aditivo para a fabricação de produtos de cuidados pessoais (e.g. pasta de dentes) e de cosméticos. Além disso, pode ser amplamente usado como aditivo adoçante de alimentos, como agente umidificante do tabaco, na produção de aditivos combustíveis e de sabões, manufaturas de polpa e de papel e na sua funcionalização para a produção de ésteres, poliésteres e resinas alquídicas. Ainda, sem modificações neste triol, alguns estudos demonstraram que pode ser eficientemente empregado como solvente para substituir a água e acelerar alguns processos de síntese, isto porque além de ser biodegradável e altamente hidrofílico, o glicerol é amplamente disponível e barato. Ainda, é um solvente verde, possui baixa pressão de vapor, elevados pontos de ebulição e constante dielétrica, além de polaridade similar ao dimetilsulfóxido (DMSO) e a *N,N*-dimetilformamida (DMF) (BEHR *et al.*, 2006; GU, BARRAULT e JEROME, 2008; WOLFSON *et al.*, 2009; CINTAS *et al.*, 2014).

Tavor *et al.* (2010) realizaram a redução do benzaldeído à fenilmetanol em meio básico e observou-se rendimentos de 90% em tempos reacionais de 70 h. Os autores empregaram catalisador baseado em rutênio e o glicerol como fonte de hidrogênio em substituição ao 2-propanol, uma vez que o glicerol também age como bom solvente nestes processos e facilita a separação dos produtos. Ademais, o produto foi facilmente purificado e o catalisador pode ser reutilizado por mais um ciclo reacional. Diversos outros trabalhos demonstram a aplicação de glicerol como um solvente viável em processos de síntese (WOLFSON *et al.*, 2009; AZUA *et al.*, 2011; DÍAZ-ÁLVAREZ e CADIerno, 2013).

Gu, Barrault e Jerome (2008) também aplicaram glicerol como solvente em reações de aza-Michael entre aminas e compostos α,β -insaturados visando obter β -aminoácidos. Os autores observaram que o glicerol pode agir na interface do sistema acelerando a taxa da reação possivelmente pela solvatação de estados de transição, além de possibilitar o uso de compostos mais hidrofóbicos em relação às reações que empregam água como solvente. A reação da *p*-anisidina com acrilato de butila demonstrou um acréscimo de rendimento, que foi de 5% para 82% ao substituir água por glicerol como solvente em 20 h de reação e 100 °C.

As aplicações do glicerol em outras áreas incluem seu uso como agente umectante, porque a sua elevada viscosidade confere aos produtos maior consistência e meio de transferência de calor rápida e; como lubrificante, uma vez que permanece fluido em baixas temperaturas (17,9 °C) e é relativamente resistente à oxidação. Entretanto, suas propriedades também podem restringir a sua aplicação, isto porque este triol é altamente viscoso a temperatura ambiente e apresenta baixa solubilidade em compostos hidrofóbicos e gases. Todavia, micro-ondas ou ultrassom podem ser empregados na tentativa de mitigar estas questões, porque em relação ao aquecimento convencional (chapas de aquecimento, mantas) o uso de micro-ondas possibilita taxas de aquecimento superiores e maior absorção de energia pelos reagentes ou solventes, o que resulta em melhoria na transferência de massa no sistema. Assim, ao utilizar-se fontes de aquecimento como o micro-ondas, não ocorrem gradientes de temperatura ou superaquecimentos localizados e, portanto, possui vantagens na modificação química de compostos, por exemplo na funcionalização das hidroxilas do glicerol (LIDSTROM *et al.*, 2001; SANSEVERINO, 2002; WOLFSON *et al.*, 2009; CINTAS *et al.*, 2014).

1.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO GLICEROL

A modificação química do glicerol visando sua absorção pela indústria tem sido crescente e este composto é matéria-prima chave de muitos processos químicos industriais. Assim sendo, como pode ser observado na FIGURA 13, o glicerol pode fornecer uma ampla gama de produtos, que, por vezes, são empregados em outros processos além de poder ser reagente de reações de desidratação, oxidação, esterificação, acetilação e eterificação (CHRISTOPH *et al.*, 2006; BEHR *et al.*, 2008; GU, BARRAULT e JEROME, 2008; da SILVA, GONÇALVES *et al.*, 2009; CASAS, 2010; QUISPE, CORONADO e CARVALHO, 2013; CINTAS *et al.*, 2014; BAGHERI, MUHD e YEHYE, 2015; ESTEVEZ *et al.*, 2017).

Conforme supracitado, o glicerol pode ser transformado em muitas moléculas devido à possibilidade de funcionalização em suas três hidroxilas, que são importantes pontos de reatividade. Porém, a viabilidade depende da otimização dos processos de modificação deste triol como: seletividade, dificuldade de separação e do reuso do catalisador; necessidade de usar condições severas e longos tempos reacionais, bem como de conhecer as impurezas e realizar a

parametrização da qualidade do glicerol. Assim, a integração de processos que empreguem catalisadores mais tolerantes às impurezas da matéria-prima ou até mesmo a realização de processos sinérgicos químicos e biológicos requerem estudo em sistemas reacionais otimizados. Dentre tais processos, a transformação do glicerol em éteres está sendo estudada por alguns autores e é atrativa porque estes compostos têm elevado valor de mercado, como por exemplo na Europa, onde os preços praticados para este produto estão entre € 57-123 por kg (BEHR *et al.*, 2008; ATHALYE, GARCIA e WEN, 2009; GONZÁLEZ, CESTEROS e SALAGRE, 2013; BAGHERI, MUHD e YEHYE, 2015; CANNILLA *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2015; JAWORSKI *et al.*, 2015; SAXENA, AL-MUHTASEB e VISWANADHAM, 2015; ANITHA, KAMARUDIN e KOFLI, 2016; DHUMAL, NAIR e HASYAGAR, 2016; PINTO *et al.*, 2016; SAMOILOV *et al.*, 2016; ESTEVEZ *et al.*, 2017; LEMOS *et al.*, 2018; NDA-UMAR *et al.*, 2019).

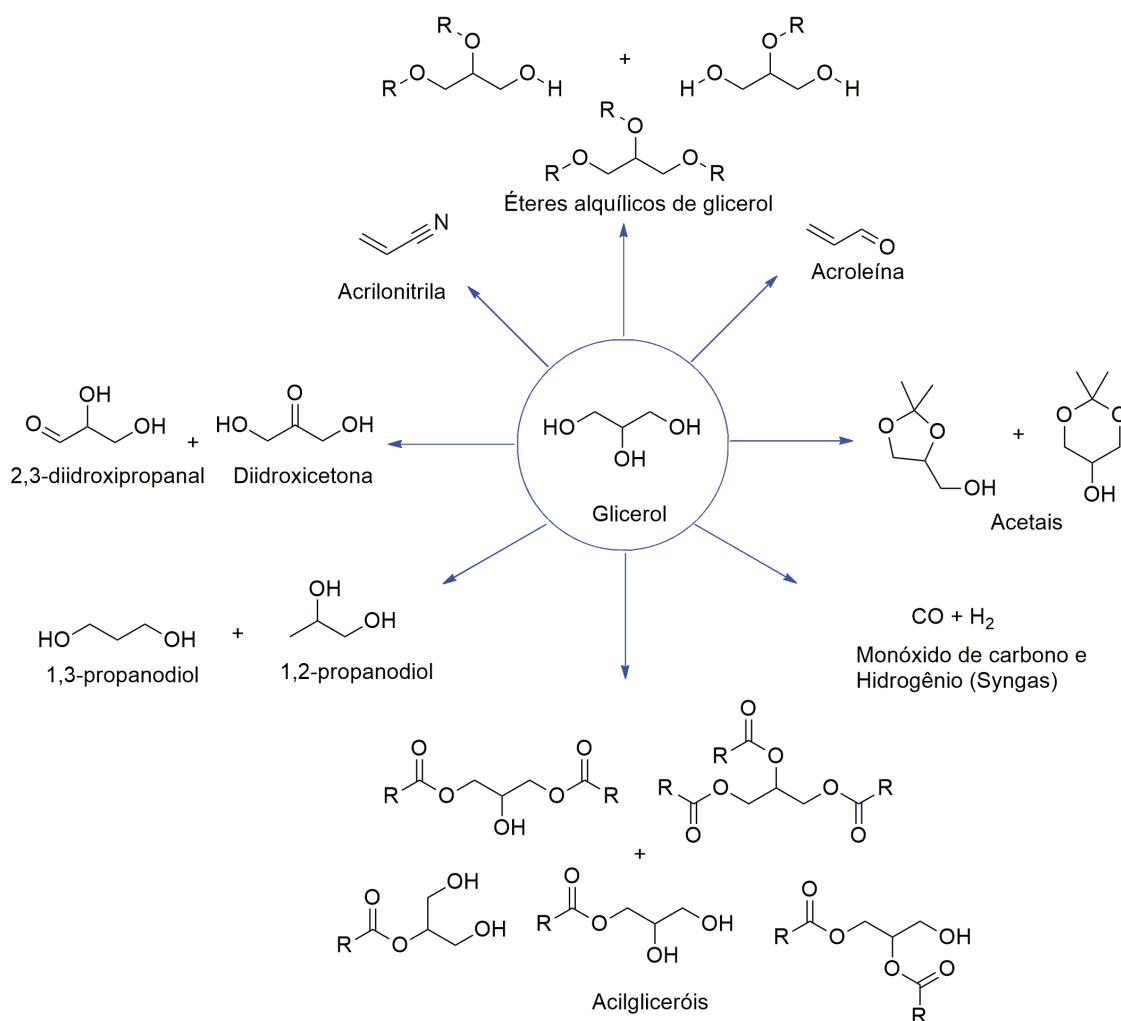


FIGURA 13. VIAS DE MODIFICAÇÃO DO GLICEROL PARA A OBTENÇÃO DE DIVERSOS PRODUTOS. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.

FONTE: Adaptado de BEHR *et al.* 2008; SUTTER *et al.* 2015.

1.5 ÉTERES DE GLICEROL

Os éteres de glicerol possuem aplicações como aditivos combustíveis, intermediários de produtos farmacêuticos, agroquímicos e surfactantes não iônicos. Dentre tais moléculas, os monoéteres de glicerila obtidos empregando-se álcoois de cadeia alifática (C4-C12) vêm sendo estudados, pois podem ser usados como substituintes de surfactantes derivados do petróleo, como agentes antissépticos e antimicrobianos, precursores para polímeros e como solventes verdes (RUPPERT *et al.*, 2009; PARVULESCU *et al.*, 2010; GAUDIN *et al.*, 2011b; FANG *et al.*, 2015).

As principais classes de éteres de glicerol citadas na literatura são os oligômeros de glicerol, os éteres alquenílicos e os seus éteres alquílicos. Os éteres de glicerol, obtidos pela união de várias unidades de glicerol, possuem propriedades interessantes para aplicações técnicas, pois além de serem polares, também são mais viscosos, flexíveis e, no caso dos poligliceróis (condensação de 30 ou mais unidades), mudam seu estado físico de líquido para sólido. Estes compostos são comercialmente aplicados em cosméticos, aditivos alimentícios, lubrificantes, detergentes, adesivos, plastificantes, emulsificantes, aditivos para tintas e cimentos, dentre outros (BEHR *et al.*, 2008; de MEDEIROS *et al.*, 2010; SEQUINEL, 2013; IONESCU e PETROVI, 2018; ZHOU *et al.*, 2019).

A FIGURA 14 representa a reação de polimerização para a obtenção de hidroxi-éteres de glicerol em meio básico homogêneo, que segue o mecanismo S_N2 , o qual passa pela condensação de hidroxilas e pela formação de água. Portanto, pode-se notar que, devido à presença de três grupos funcionais em cada molécula de glicerol, existem muitas possibilidades de combinação e, desta forma, pode-se obter esqueletos carbônicos de diversificados tamanhos e complexidades. Assim, controlar a seletividade dos produtos permanece um desafio nesta área, uma vez que, geralmente, as bases empregadas em meio homogêneo nestas reações resultam em uma extensiva e não-seletiva oligomerização do glicerol. A extensão da oligomerização irá depender da basicidade e da solubilidade destas bases no glicerol. Por exemplo, já foi relatado que Na_2CO_3 proporciona uma maior taxa de reação do que NaOH, o que foi relacionado à sua maior miscibilidade com o reagente. Apesar disto, para a maioria dos catalisadores existe uma regioseletividade para a formação de digliceróis a partir da combinação de hidroxilas primária-primária, que podem ser até 40% dos digliceróis formados. O

restante inclui digliceróis provenientes da condensação entre hidroxilas primária-secundária, uma pequena parte entre secundária-secundária e, em alguns casos, observam-se digliceróis cíclicos. Ainda, pode-se afirmar que a oligomerização do glicerol depende do emprego de elevadas temperaturas (260 °C), o que não só facilita a eliminação dos grupamentos hidroxila, mas também pode aumentar a ocorrência de ramificações nos oligômeros, podendo formar inclusive estruturas hiperramificadas. Todavia, poucos trabalhos descrevem a síntese de poligliceróis hiperramificados, que têm esta classificação por possuírem cerca de 50-65% de sua estrutura na forma simétrica de ramificações em três dimensões gerando um formato globular (BEHR *et al.*, 2008; JÉROME, POUILLOUX e BARRAULT 2008; de MEDEIROS *et al.*, 2010).

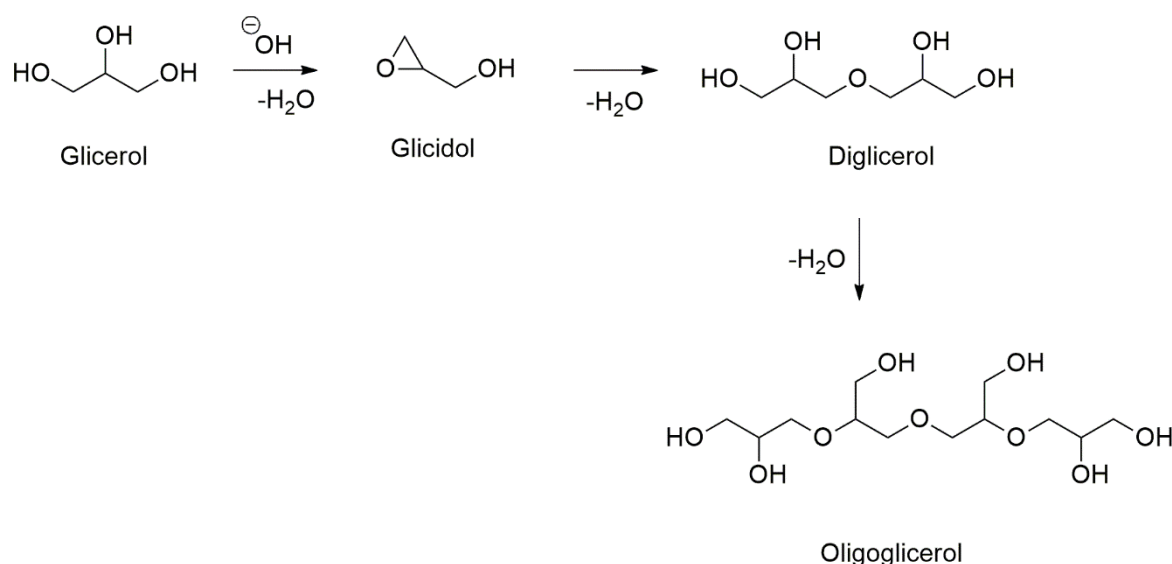


FIGURA 14. DESIDRATAÇÃO INTERMOLECULAR PARA A SÍNTESE DE OLIGÔMEROS.
 FONTE: Adaptado de BEHR *et al.*, 2008.

No caso dos éteres alquenílicos de glicerol, estes podem ser obtidos a partir de reações que envolvem a adição de um nucleófilo à duplas ligações. Nestas reações do glicerol, geralmente emprega-se como composto insaturado o butadieno e, assim, ocorre a dimerização do alceno simultaneamente à adição do glicerol, o que leva à obtenção de octadienil-éteres e, como pode ser observado na FIGURA 15 mono-, di- e triéteres podem ser obtidos, devido ao emprego do triol. Nestes procedimentos, complexos de metais de transição, como o Paládio, contendo ligantes apropriados (e.g. fosfinas) geralmente são empregados como catalisadores. Os ligantes dos catalisadores têm grande influência nas taxas de

reação, visto que o aumento de sua polaridade pode melhorar a solubilidade no glicerol e o tamanho destes ligantes podem gerar impedimentos estéricos, que prejudicam a coordenação dos substratos com complexo metálico. A reação também depende do solvente utilizado, que pode ser benéfico, uma vez que é empregado para impedir a formação de coprodutos, como os dímeros e oligômeros do butadieno, porém pode reduzir rendimentos por desestabilizar o catalisador. Além disso, a presença de água no meio pode levar à formação de produtos indesejados, como os oriundos do butadieno, tais como o octatrieno e o octadienol (BEHR *et al.*, 2008; PALKOVITS *et al.*, 2008).

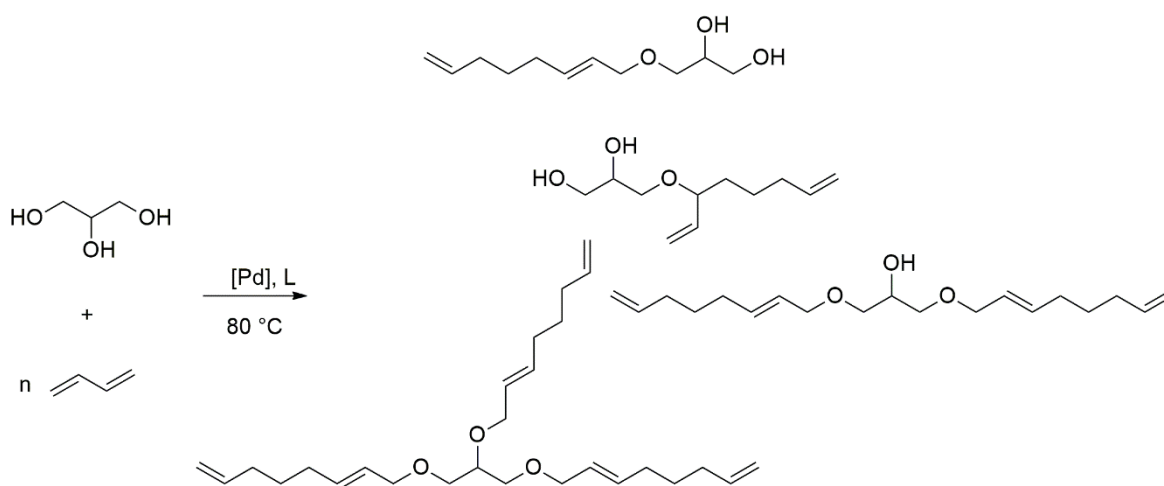


FIGURA 15. REAÇÃO ENTRE BUTADIENO E GLICEROL. ONDE L SIGNIFICA O LIGANTE TPPTS (SAL 3,3', 3'' -FOSFANETRIILTRIS TRISSÓDICO).

FONTE: BEHR *et al.* 2008; BEHR *et al.* 2003.

Os compostos resultantes da reação entre butadieno e glicerol podem ter estruturas variadas, como linear ou ramificada e, ainda, os produtos podem ser formados a partir de hidroxilas primárias ou secundárias do glicerol, sendo que a ligação a partir das hidroxilas primárias é frequentemente mais favorecida por questões estéricas. Por outro lado, a distribuição dos produtos em mono-, di- e triéteres é variável e depende de fatores como a razão molar butadieno:glicerol e o tempo de reação. Ao final, os compostos obtidos podem permanecer com duplas ligações ou podem ser hidrogenados posteriormente para diferentes aplicações. No entanto, como desvantagem deste processo cita-se a utilização de dienos como o butadieno, que são caros, podem gerar coprodutos e requerem etapas de purificação (BEHR *et al.*, 2008; VISWANADHAM e SAXENA, 2013; IONESCU e PETROVI, 2018; PALKOVITS *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2019).

Além de oligômeros e éteres alquênílicos de glicerol, outros compostos como os éteres alquílicos de glicerol (EAG) podem ser produzidos os quais, segundo SUTTER *et al.* (2015), estão em uma das áreas consideradas mais promissoras na química do glicerol, sendo que seus produtos são especializados e de aplicação mais fina. Estas moléculas podem ser obtidas através de reações do glicerol com álcoois ou alcenos. As reações entre glicerol e alcenos são realizadas em meio catalisado por ácidos e na literatura há diversos relatos do uso de catalisadores sólidos para este fim. Na FIGURA 16 é exemplificada a eterificação do glicerol com o isobuteno, uma reação que já foi investigada por diversos autores e pode ser realizada mesmo em condições amenas, como 60 °C. A proporção de formação de mono-, di- e tri-*t*-butil-gliceril éteres pode ser relacionada ao tipo de catalisador utilizado, já que, por exemplo, uma maior hidrofiliabilidade do sólido catalítico pode resultar em melhor interação com os reagentes e aumentar a extensão da eterificação do glicerol. Outro fator que pode ter influência na seletividade da eterificação é a razão molar de alceno:glicerol, visto que menores proporções de alceno resultam em elevadas quantidades de mono- e dialquílic glicerol éteres e, no caso do isobuteno, observou-se que os trialquílic glicerol éteres começam a ser formados com razões molares superiores a 4. Além da seletividade, a razão molar é um fator significativo nos rendimentos de éteres obtidos, uma vez que em excesso de isobuteno podem decrescer devido à ocorrência da oligomerização deste alceno. Por outro lado, o excesso de glicerol também pode ocasionar a redução das quantidades de éteres alcançadas, porque a viscosidade da mistura de reação aumenta, o que limita a taxa de reação (KLEPÁČOVÁ, MRAVEC e BAJUS, 2005; KARINEN e KRAUSE, 2006; RUPPERT *et al.*, 2009; SUTTER *et al.*, 2012; BEHR *et al.*, 2015).

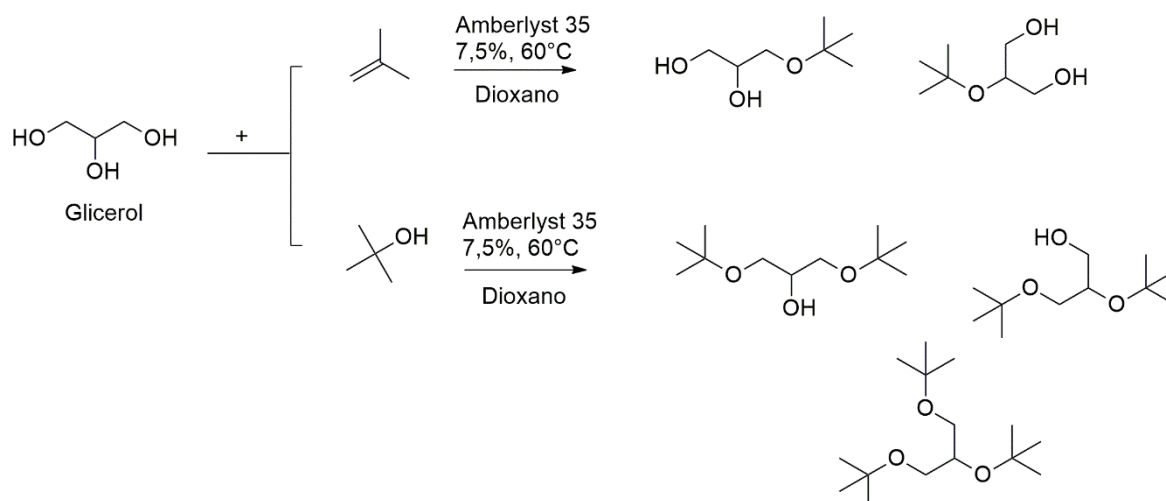


FIGURA 16. SÍNTESE DE ÉTERES ALQUÍLICOS A PARTIR DO ISOBUTENO OU DO *TERC*-BUTANOL.

FONTE: Adaptado de BEHR *et al.*, 2008.

Com o uso de outros alcenos, como aqueles de cadeias lineares, a seletividade da reação também pode ser alterada. Ruppert *et al.* (2009) mostraram que a seletividade para monoéteres foi dependente do tamanho da cadeia dos alcenos estudados (hexeno, octeno, dodeceno, hexadeceno), uma vez que a quantidade de monoéteres aumentou em função do acréscimo de carbonos na cadeia do alceno. Ademais, com o emprego de um catalisador de maior caráter hidrofílico, o maior tamanho da cadeia do alceno reduz a interação do seu monoéter com o catalisador, portanto a formação de di- e triéteres é menos favorecida. Portanto, a seletividade requerida para os éteres irá depender de sua aplicação, visto que no caso dos di- e tri-*t*-butílicos éteres de glicerol, estes podem ser empregados como aditivos para combustível para reduzir as emissões de material particulado, monóxido de carbono e compostos carbonilados. Enquanto que, para alquil éteres de cadeias mais longas, há o potencial uso dos monoéteres como surfactantes não-iônicos (KLEPÁČOVÁ, MRAVEC e BAJUS, 2005; KARINEN e KRAUSE, 2006; RUPPERT *et al.*, 2009; IKIZER, OKTAR e DOGU, 2015).

A aplicação destes compostos como surfactantes está relacionada às suas propriedades anfífilas, uma vez que podem ser produzidos empregando-se cadeias alquílicas longas que possuem característica hidrofóbica e as hidroxilas do glicerol como região hidrofílica da molécula. Tais características permitem que os mono- e diéteres de glicerol atuem na interface formada entre fases imiscíveis da reação, formando emulsões e melhorando o contato entre espécies de polaridades distintas. Ademais, as cadeias alquílicas empregadas na eterificação podem se

diferenciar em linear ou ramificada, longa ou curta, o que modifica as características destas moléculas. Desta forma, a modificação dos éteres alquílicos de glicerol pode garantir propriedades comparáveis aos tensoativos convencionais (DALVIN, 2012; ASDRUBALI *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2015; SUTTER *et al.*, 2015).

Na obtenção de éteres de cadeia longa, o uso de álcoois pode ser vantajoso em relação ao emprego dos alcenos, devido ao seu menor custo, além de evitar a indesejada oligomerização dos alcenos, o que reduz os rendimentos de reação. Todavia, na esterificação do glicerol com os álcoois, a água formada pode resultar em baixas conversões, uma vez que a água é um produto da esterificação, e portanto, pode deslocar o equilíbrio da reação na direção dos reagentes, além de estar envolvida na solvatação dos sítios ativos do catalisador (KLEPÁČOVÁ, MRAVEC e BAJUS, 2005). Ainda, diversos parâmetros reacionais podem ser adequados para o aumento das conversões e seletividades destas reações, as quais ainda estão no início de seu desenvolvimento.

1.5.1 Éteres alquílicos de glicerol

Os éteres alquílicos de glicerol podem ter ocorrência natural com uma cadeia alquílica ou alquenílica ligada por uma ligação éter ao glicerol na posição C1 e as duas hidroxilas restantes podem se apresentar livres ou acetiladas. Os mais conhecidos desta classe são os álcoois batílico, chimílico e o selaquílico, que são encontrados em membranas lipídicas de animais marinhos (e.g. baleias, estrelas-do-mar, lulas e corais) (FIGURA 17). Tais compostos recebem diversas nomenclaturas, como éteres de glicerol, éteres lipídicos, éteres glicéricos, alcóxigliceróis, dentre outros. Estas moléculas podem possuir substituintes em apenas uma posição do glicerol (monoéter alquílico de glicerol – MEAG), duas (DEAG) ou em todas as suas hidroxilas (TEAG). Usualmente, a posição substituída mais encontrada é a do C1, isto porque a reatividade da hidroxila primária é maior, o que a torna um melhor nucleófilo (SUTTER *et al.*, 2012; VINÇON-LAUGIER, CRAVO-LAUREAU e GROSSI, 2018; YOKOTA *et al.*, 2018; JIA *et al.*, 2019; LATYSHEV *et al.*, 2019).

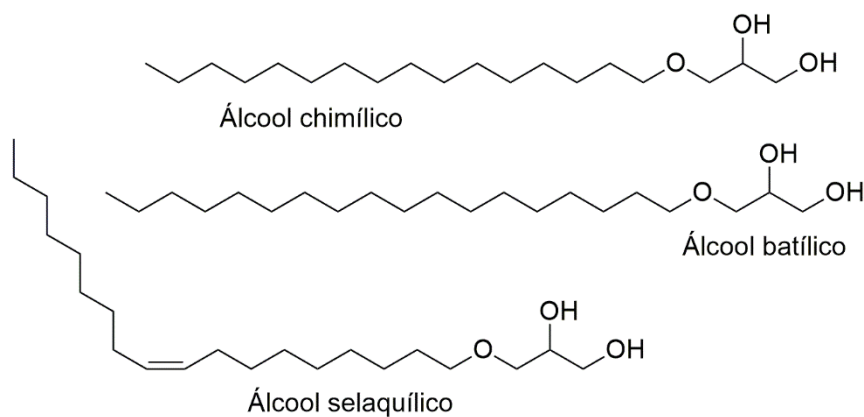


FIGURA 17. PRINCIPAIS ÉTERES ALQUÍLICOS ENCONTRADOS NATURALMENTE EM MEMBRANAS LIPÍDICAS.
 FONTE: SUTTER *et al.*, 2015.

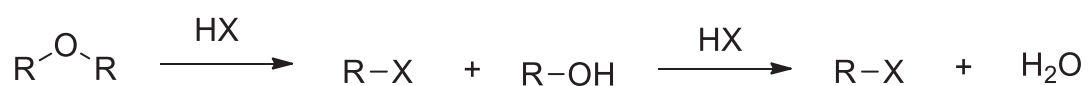
Alguns autores têm estudado a síntese de éteres de glicerol para diferentes finalidades e alcançado distintas seletividades em mono-, di- e triéteres de glicerol. Ademais, as cadeias alquílicas empregadas na eterificação podem se diferenciar em linear ou ramificada, longa ou curta, o que modifica as características destas moléculas. Dentre as moléculas que podem ser obtidas, os monoéteres alquílicos de glicerol (MEAG) produzidos pelo emprego de álcoois de cadeia alifática vêm sendo extensivamente investigados. Isto porque MEAG possuem aplicação na área biológica como imunoestimulantes, antimicrobianos, anti-inflamatórios, antitumorais e anestésicos para equinos e humanos. Além disso, estes compostos podem ser aplicados como solventes verdes, emulsificantes, estabilizantes de emulsões, herbicidas, precursores de polímeros, cosméticos e como intermediários na preparação de outros compostos, como hidrogéis, uretanos e surfactantes não-iônicos (BEHR *et al.*, 2008; RUPPERT *et al.*, 2009; PARVULESCU *et al.*, 2010; DUTTA *et al.*, 2011; SUTTER *et al.*, 2013; FANG *et al.*, 2015; SUTTER *et al.*, 2015; YOKOTA *et al.*, 2018; LATYSHEV *et al.*, 2019).

Os MEAG de cadeia hidrocarbônica longa (com mais de oito carbonos) possuem propriedades surfactantes interessantes comparáveis às dos tensoativos convencionais e, então, estes podem ser usados como alternativas mais ambientalmente aceitáveis para surfactantes derivados do petróleo. Isto porque, suas cadeias alquílicas longas conferem hidrofobicidade a uma parte da molécula, enquanto que as duas hidroxilas remanescentes são a parte hidrofílica desta estrutura. Portanto, estes compostos podem atuar na interface formada entre fases imiscíveis de reações, formando emulsões e melhorando o contato entre espécies

de polaridades distintas (DALTIM, 2012; ASDRUBALI *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2015; JIA *et al.*, 2019; SUTTER *et al.*, 2015).

A síntese convencional de éteres alquílicos de glicerol é ambientalmente pouco aceita por gerar resíduos e empregar reagentes tóxicos. De fato, as propriedades do glicerol podem resultar em baixas conversões, visto que é altamente viscoso e hidrofílico, o que torna as reações deste com compostos orgânicos (hidrofóbicos) muito complexas. Ainda, outros problemas dificultam a síntese de EAG, como a baixa seletividade ao produto de interesse, isto porque a reatividade de suas três hidroxilas é muito similar, tornando possível a formação de misturas de mono-, di- e triéteres em diferentes proporções (PARIENTE, TANCHOUX e FAJULA, 2009; EL-SADEK, 2011; NDA-UMAR *et al.*, 2019).

Quanto a sua estabilidade, éteres são compostos estáveis, uma vez que a sua velocidade de reação é muito baixa em meio contendo base, em reações com agentes oxidantes ou redutores, o que justifica sua ampla utilização como solvente. Entretanto, podem se decompor em meio que contenha ácido concentrado em condições vigorosas de elevada temperatura (~160 °C) (MORRISON e BOYD, 1992) conforme o Esquema abaixo (ESQUEMA 1).



HX: HI > HBr > HCl

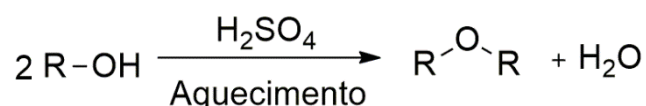
ESQUEMA 1. DECOMPOSIÇÃO DE ÉTERES EM MEIO CONTENDO ÁCIDO CONCENTRADO SOB ELEVADAS TEMPERATURAS. EM QUE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.

FONTE: MORRISON e BOYD, 1992.

Como pode ser visto no ESQUEMA 1, a decomposição de éteres pode ocorrer por um mecanismo de substituição nucleofílica unimolecular (S_N1) ou de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), dependendo da estrutura da molécula e condições reacionais. Primeiramente, um éter de alquila produz um haleto de alquila e um álcool, tendo o haleto como nucleófilo, e em uma segunda etapa, o álcool previamente formado pode reagir novamente formando uma segunda molécula do haleto. A química de modificação do glicerol para a produção dos EAG é conhecida desde o final do século 19, todavia, apenas há alguns anos seu interesse aumentou pelos setores industriais, como é o caso da condensação de

álcoois em meio ácido homogêneo ou heterogêneo, que vem sendo estudada há aproximadamente 10 anos. Dentre os métodos de preparo destes compostos cita-se a rota de Williamson, a reação com alcenos ou a desidratação de álcoois (MORRISON e BOYD, 1992; BEHR *et al.*, 2008; GAUDIN *et al.*, 2011a; SUTTER *et al.*, 2015; JIA *et al.*, 2019).

A desidratação de álcoois para a produção de éteres pode ser realizada em meio ácido via substituição nucleofílica, em que geralmente se emprega ácido sulfúrico e temperatura próxima a 140 °C. Nesta reação, que é geralmente limitada à produção de éteres simétricos, cada par de moléculas de álcool libera uma molécula de água, conforme demonstrado no ESQUEMA 2 (MORRISON e BOYD, 1992).



ESQUEMA 2. DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS EM MEIO ÁCIDO PARA A FORMAÇÃO DE ÉTERES. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.
FONTE: MORRISON e BOYD, 1992.

A reação de Williamson é conhecida industrialmente como a mais prática e popular para a produção de éteres. Normalmente é utilizada para preparar éteres a partir de dois álcoois, sendo que primeiramente um dos álcoois é transformado em um composto com um bom grupo abandonador que posteriormente é reagido, em meio básico, com o alcóxido oriundo do outro álcool. As condições reacionais são extremas (8 h) e solventes, como acetonitrila e DMF, podem ser utilizados nesta síntese, pois não solvatam adequadamente e não diminuem a disponibilidade do nucleófilo. Ademais, catalisadores podem aumentar a velocidade da reação, como por exemplo, sais solúveis de iodeto que são trocáveis com o cloreto ou óxido de prata. Na reação demonstrada na FIGURA 18, a formação do éter é realizada através da reação de um alcóxido, previamente preparado pela desprotonação de um álcool com a liberação de uma molécula de hidrogênio (Etapa 1). Posteriormente, na reação desenvolvida por Alexander Williamson em 1850, ocorre o ataque nucleofílico do tipo S_N2 a um haleto de alquila e formação de uma molécula do éter e uma de cloreto de sódio (MORRISON e BOYD, 1992; CLAYDEN, GREEVES e WARRER, 2012).

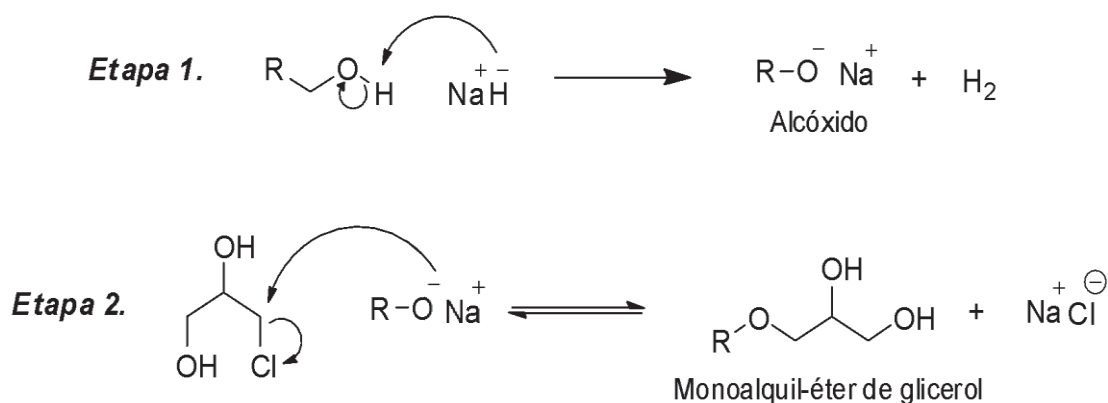


FIGURA 18. MECANISMO DE WILLIAMSON PARA A SÍNTESE DE ÉTERES. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.

FONTE: Adaptado CLAYDEN, GREEVES e WARREN, 2012.

A reação de Williamson pode competir com a eliminação no agente eterificante, que é catalisada por base e a seletividade da reação depende da natureza do grupo abandonador, bem como das condições reacionais. Usualmente, a tendência é de que um haleto primário sofra substituição em uma proporção bem maior do que eliminação, portanto, é necessário ter em mente que a desidrohalogenação ocorre em haletos de alquila na ordem de $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. Ainda, pode-se formar epóxido através deste mecanismo, a partir da reação ácido-base entre o alcóxido previamente formado e a hidroxila do glicerol adjacente a um bom grupo de saída, o que proporciona uma reação intramolecular nesta molécula. Entretanto, esta reação é reversível em meio básico, levando à abertura do anel. Além dos problemas citados, esta síntese utiliza reagentes altamente tóxicos e caros, o que fortalece a necessidade da otimização das demais vias de síntese que são mais baratas e ecologicamente mais aceitas (MORRISON e BOYD, 1992; GAUDIN *et al.*, 2011a; CLAYDEN, GREEVES e WARRER, 2012).

Os catalisadores utilizados neste trabalho são de natureza ácida e seus possíveis mecanismos para a formação dos compostos de interesse estão representados nas FIGURA 19 e FIGURA 20.

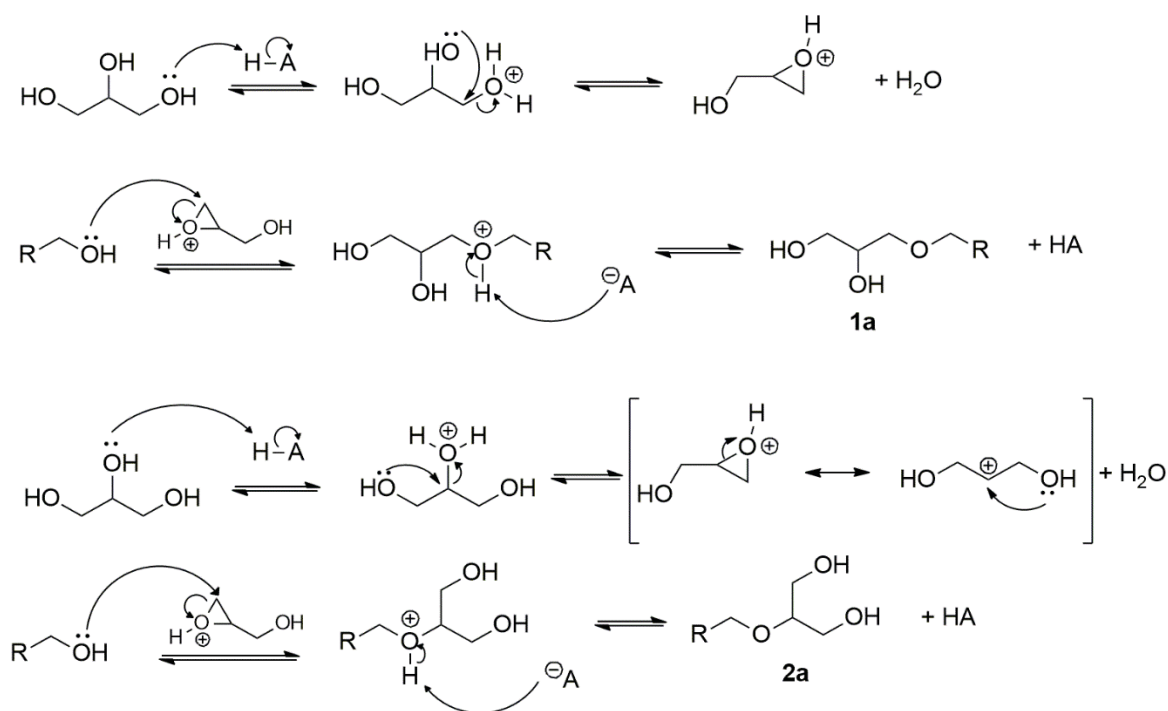


FIGURA 19. MECANISMO DE REAÇÃO EMPREGANDO GLICEROL COMO AGENTE NUCLEOFÍLICO. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS. FONTE: VEIGA *et al.*, 2018.

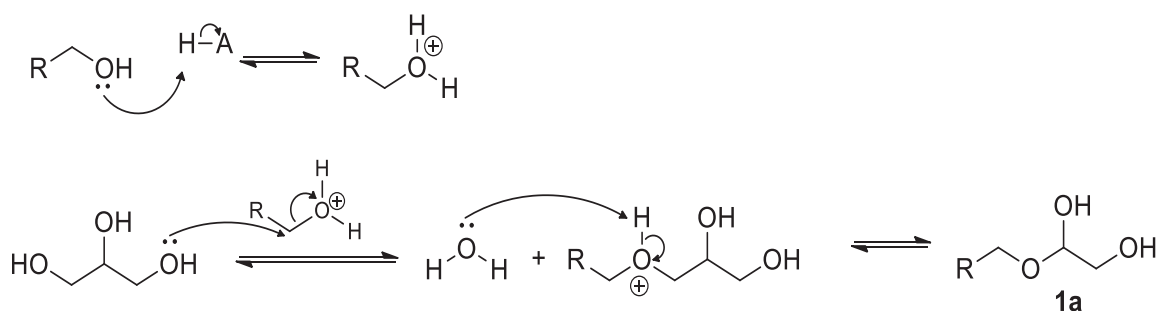


FIGURA 20. MECANISMO DE REAÇÃO EMPREGANDO O MONOÁLCOOL COMO AGENTE NUCLEOFÍLICO. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS. FONTE: VEIGA *et al.*, 2018.

No caso da catálise com sítios ácidos de Brønsted, que ocorrem tanto na H β como no DBSA, ambos o glicerol e o monoálcool alquílico podem ser protonados pelo catalisador. No primeiro caso, a protonação da hidroxila do glicerol gera um íon oxônio na superfície do catalisador onde está adsorvido ou no meio de reação juntamente com a liberação de água (FIGURA 19). Na próxima etapa do mecanismo, este composto é atacado pelo monoálcool que age como nucleófilo, formando o monoalquil-éter de glicerol e regenerando o catalisador. Neste caso, a abertura do anel epóxido em meio ácido, tende a ocorrer no carbono mais eletrofílico (mais substituído). Porém, devido aos efeitos estéricos do grupamento

diretamente ligado a este carbono e ao fato dos álcoois utilizados como nucleófilos serem volumosos, o provável mecanismo deve seguir pela abertura do anel no carbono menos substituído. Esta etapa pode ocorrer por mais duas vezes, com a produção sequencial de di- e triéteres alquílicos de glicerol (CLAYDEN, GREEVES e WARRER, 2012; VEIGA *et al.*, 2017). O mecanismo que utiliza o glicerol como agente nucleofílico tem etapas similares ao mecanismo anterior e está demonstrado na FIGURA 20. Por outro lado, o emprego de maiores quantidades de monoálcoois favorece a autocondensação levando à formação de éteres simétricos, que reagem pelo mecanismo descrito na FIGURA 21.

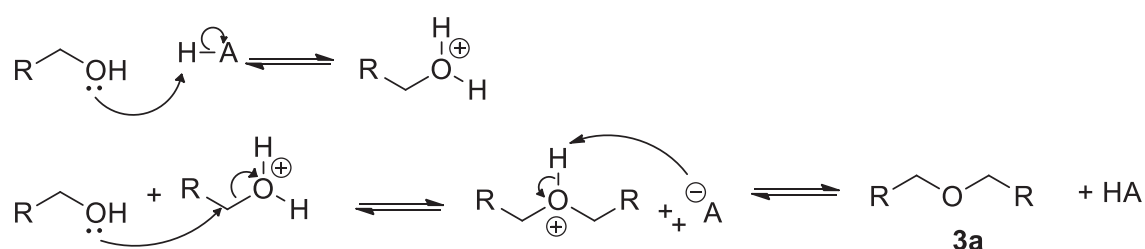


FIGURA 21. MECANISMO DE REAÇÃO DE AUTOCONDENSAÇÃO DO MONOÁLCOOL. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.
FONTE: VEIGA *et al.*, 2018.

A diminuição na produção de éteres simétricos pode estar relacionada à menor disponibilidade deste reagente no meio reacional. Ademais, a oligomerização do glicerol não foi favorecida, porque a autoeterificação do glicerol em meio ácido é mais dificultada, uma vez que o meio favorece reações de desidratação do glicerol, produzindo acroleína, por exemplo, mais rapidamente que os oligômeros de glicerol. Todavia, os mecanismos para a produção dos alquil-éteres de glicerol ainda são pouco discutidos na literatura e mais estudos são necessários para determinar o mecanismo melhor aceito. Nos trabalhos relatados na literatura sobre eterificação do glicerol, a maior parte foi realizada com álcoois de cadeia curta (< C₄). Como MELERO *et al.* (2012), que estudaram a produção de etil-éteres de glicerol catalisada por sílicas mesoestruturadas, onde converteu-se 74% do glicerol, porém apenas 42% destes eram do produto de interesse. A reação foi realizada nas condições de 200 °C, razão molar de 1:15 de etanol:glicerol e durante 4 h. Os autores observaram que menores temperaturas (160 °C) evitaram a formação de produtos secundários e aumentaram a seletividade ao produto de interesse. Segundo os autores do trabalho, a baixa seletividade ao produto de interesse pode estar associada às condições reacionais utilizadas na síntese bem

como ao emprego de reagentes que possuem polaridades distintas. Além do problema de transferência de massas, que é mais expressiva em sistemas que empreguem catalisadores sólidos, outro fator é responsável por afetar a sua atividade catalítica – o envenenamento dos sítios catalíticos do material. Neste caso, a adsorção irreversível de compostos presentes no meio reacional pode ocorrer, bem como, a diminuição da atividade por meio de alguma reação que modifique a estrutura do catalisador. Dessa forma, a eficiência da reação pode ser melhorada pela redução da água no sistema, o que minimiza a adsorção dessa molécula nos catalisadores. Isto porque, por apresentar uma constante dielétrica mais elevada do que os reagentes da reação, a adsorção de água pode levar à obstrução irreversível de sítios catalíticos ácidos, que apresentam certa polaridade, o que afeta os rendimentos da reação. Devido aos problemas citados, poucos trabalhos têm realizado a eterificação do glicerol empregando álcoois de cadeias carbônicas longas e catalisadores de caráter ácido (KLEPÁČOVÁ, MRAVEC e BAJUS, 2005; SATYARTHI, SRINIVAS e RATNASAMY, 2010; CORDEIRO *et al.*, 2011; GAUDIN *et al.*, 2011a; ISLAM *et al.*, 2012; FANG *et al.*, 2015; GALY *et al.*, 2019; REZENDE e PINTO, 2016).

Gaudin *et al.* (2011b) avaliaram a produção de éteres alquílicos de glicerol empregando catálise heterogênea e homogênea com álcoois de cadeia curta e longa. Neste estudo foram utilizados os álcoois: 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol e 1-dodecanol. Os catalisadores empregados foram a resina Amberlyst-70 e o ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA). Então, os autores relataram que a resina A-70 produziu éteres alquílicos de glicerol em elevados teores quando a reação foi realizada com álcoois de até 6 carbonos e, acima disso, apenas éteres do glicerol (como dímeros e trímeros) foram produzidos (até 26%), ou seja, o 1-dodecanol não reagiu nas condições utilizadas de 96 h (3% de rendimento de EAG). Ainda, devido à atividade do DBSA em interface óleo/água, previamente publicada por MANABE e SUN (2001), e a sua capacidade de agir como catalisador, o emprego de DBSA resultou na formação de 25% de monododecil-éter de glicerol nas condições de 3 h de reação, 20 mol% de catalisador, 160 °C em um sistema de remoção de água. Os autores puderam observar, também, que a emulsificação do sistema reduziu o rendimento em produtos secundários. Porém, neste trabalho o sistema não foi otimizado para observar outros fatores e sua influência para a produção do composto de interesse.

A revisão bibliográfica referente à síntese de éteres alquílicos de glicerol foi realizada em base de dados *Web of Science*, *Google acadêmico* e *SciFinder* (FIGURA 22) e alguns trabalhos estão demonstrados na TABELA 2. Neste cenário, pode-se constatar que diversos catalisadores já foram empregados na eterificação do glicerol com monoálcoois, como: ácidos de Lewis e Brønsted-Lowry em solução ou suportados em diversos materiais. Ainda, catalisadores para contornar problemas de transferência de fase, complexos de metais de transição, líquidos iônicos e processos supercríticos vêm sendo estudados. Ainda, o surgimento de rotas que empreguem catalisadores de fase heterogênea é crescente. Tal fato se deve a este tipo de catalisador possuir vantagens em relação à catálise homogênea, porque pode ser recuperado e separado do meio de reação com maior facilidade e pode ser reutilizado novamente na reação, o que diminui etapas de purificação, além de poder melhorar a seletividade ao produto requerido (GU, AZZOUZI, POUILLOUX, JÉRÔME, BARRAULT, 2008; SUTTER, SILVA, DUGUET, RAOUL, ME, LEMAIRE, 2015).

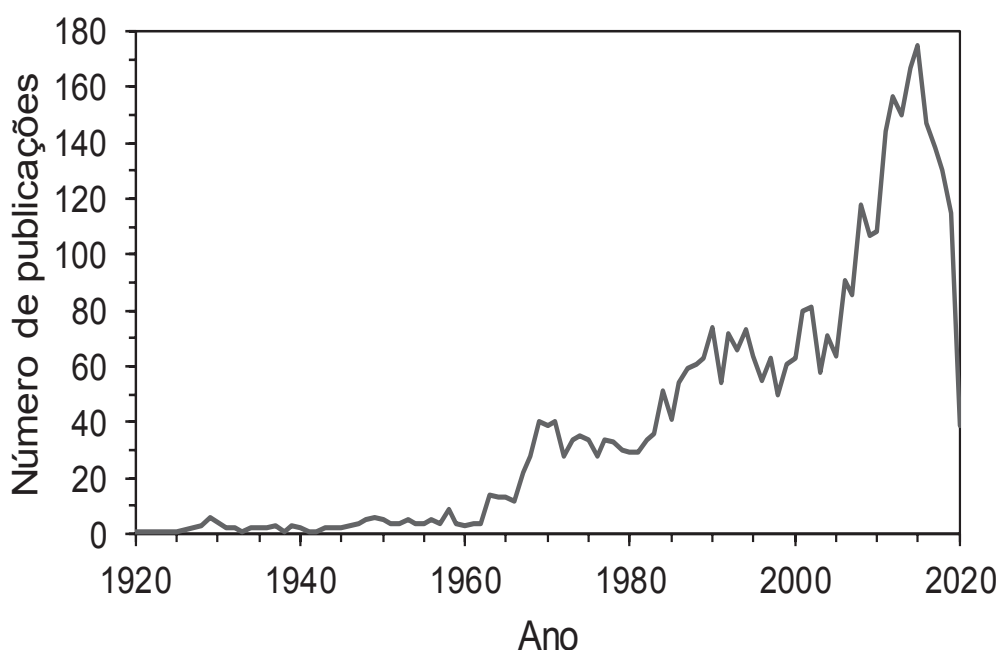


FIGURA 22. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DISTRIBUÍDAS POR ANO NA BASE DE DADOS SCOPUS USANDO COMO PALAVRAS-CHAVE ÉTERES DE GLICEROL E ÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL.

FONTE: O AUTOR (2020).

TABELA 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE TRABALHOS DE SÍNTESE DE ÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL EMPREGANDO DIFERENTES ÁLCOOIS.

Álcoois	Estudo	Catalisadores e reagentes	Achados relevantes
Fenilmetanol	da SILVA <i>et al.</i> (2009)	Amb-35 (A-35), Z-H β , MMT K-10, ác. nióbbico e PTSA	MEAG foi o principal produto das reações realizadas com H β (58%) e A-35 (38%). Por outro lado, a K-10 e o PTSA foram seletivas à éteres dibenzílicos.
Fenilmetanol	JAWORSKI <i>et al.</i> (2015)	Catalisadores de zircônia sulfatados	A conversão de do álcool benzílico aumentou com a temperatura da reação e a sua seletividade diminuiu com maiores RM. Conversões de 80% (30% de MEAG, 25% de DAEG e 20% de TAEG) foram alcançadas com 25g/kg do 1S/ZrO $_2$, 6 h, RM de 1:1.
Butanol	CANNILLA <i>et al.</i> (2015)	Amb-15	Membranas para remoção de água possibilitaram a conversão de 85,1% de glicerol em 82,7% de AEG. As condições foram de 160 °C, 6 h, RM de 4:1 de butanol:glicerol e 10% de Amb-15.
Butanol	FANG <i>et al.</i> (2015)	Compósitos híbridos de Aquivion-silica	O composto Aquivion-silica exibiu uma alta atividade catalítica (conversão de n-butanol a 91%) produzindo 45% de MEAG e 6% de éter dibutílico.
Dodecanol	GAUDIN <i>et al.</i> (2011b)	A-70, CTAB, A-31, A-35, ácido trifílico, bromídrico, pirenosulfônico e PTSA, 1-bromodecano	Adição de 10%mol de 1-bromododecano no meio de reação levou a produção de 60% de monoéteres dodeclicos de glicerol. A presença de CTAB é necessária para garantir um melhor contato entre as fases.
Dodecanol	FAN <i>et al.</i> (2015)	Copolímeros de PSt/PSSA (poliestireno/ácido estirenosulfônico) e sílica híbrida grafitada	Os catalisadores ácidos de fase heterogênea apresentaram rend. de 70% em EDO, sendo que de MEAG foram obtidos 16% nas condições de RM de 1:4 dodecanol:glicerol, 10% de cat., 150 °C e 24 h de reação sob vácuo.
Dodecanol	GAUDIN <i>et al.</i> (2011a)	DBSA e solventes DMSO, sulfolano e 1,4-dioxano	O emprego de DBSA resultou na formação de 25% de MEAG nas condições de 3 h de reação, 20 mol% de catalisador, 160 °C em um sistema de remoção de água.

Álcoois	Estudo	Catalisadores e reagentes	Achados relevantes
Etanol	LEMOS <i>et al.</i> (2018)	Amb-15	As condições otimizadas que produziram 56% de MEAG foram: 238 °C, RM de etanol: glicerol 16:1 e 0,61 g de catalisador. Neste estudo os autores observaram que a temperatura, a pressão e a quantidade de catalisador possuem efeito estatisticamente significativo sobre a resposta MEAG.
Etanol	PINTO <i>et al.</i> (2016)	MMT K-10, H-ZSM-5, H β , Amb-15	Maior conversão (96%) e seletividade (80%) aos MEAG foram obtidas a 180 °C, RM de etanol:glicerol de 3:1 em 4 h com a resina ácida Amb-15 como catalisador.
Octanol	VEIGA <i>et al.</i> (2018)	USY-550, USY-550-L, USY-650, USY-650-L-2, H β e HZSM-5	Zeólitas hidrofóbicas são ativas na eterificação de glicóis e álcoois. A conversão de glicóis está intimamente relacionada com o índice de hidrofobicidade do material e, a estrutura da zeólita, é crucial para a reação.
t-butanol	VISWANADHAM e SAXENA (2013)	Amberlyst 15 e 35, H β , Modernita e zeólita Y	A zeólita H β proporcionou conversões de glicerol de aproximadamente 90% para todas as condições estudadas. Nas condições reacionais mais amenas de 4 h, 90 °C e 7,6% de H β , foi possível converter 96,7% do glicerol com alta seletividade de 81,8% de MEAG.
t-butanol	KLEPACOVA <i>et al.</i> (2005)	A 15, A35, A36, A39, A31, A119, HY e HB	Os catalisadores mais ativos na reação foram a Amb-15 e a H β . A máxima conversão de glicerol obtida foi de 96%, a 90 °C, RM T-butanol:glicerol de 4:1 e 3 h de reação. Ainda, os autores concluíram que a H β foi o catalisador mais ativo na reação, porque produziu até 45% de diéteres em 6 h, enquanto a Amberlyst levou à formação de apenas 25% de diéteres nas mesmas condições.

Legenda: Amb.: Amberlyst, ác: ácido e Mont: Montmorilonita, PTSA: ácido paratoluenossulfônico, EAG: éteres alquílicos de glicerol, RM: razão molar.

1.6 SÓLIDOS CATALÍTICOS ÁCIDOS

Ácidos de Brønsted-Lowry apresentam prótons (H^+) que podem ser doados ou se coordenar à elementos mais eletronegativos que esses, sendo usualmente representado por um H^+ ligado covalentemente a um átomo mais eletronegativo ou por ligação iônica a um ânion na superfície do sólido. Já no caso da acidez de Lewis, um sólido apresenta esta propriedade quando é capaz de aceitar um par de elétrons, sendo esta característica principalmente encontrada em materiais que apresentem metais de transição em sua estrutura com orbitais *d* vazios ou incompletos que são, portanto, capazes de receber elétrons. Assim sendo, os sólidos ácidos catalisam reações nas quais há transferência de um par de elétrons ou de um próton em uma ligação e formação de uma ou mais cargas parcialmente positivas, sendo estas espécies mais eletrofílicas que suas precursoras, o que favorece a reação entre nucleófilo e eletrófilo. Os processos catalisados em meio homogêneo apesar de serem mais utilizados industrialmente, porque possuem elevada atividade, são de difícil separação, podem corroer equipamentos e poluir o meio ambiente. Portanto, sólidos catalíticos podem ser uma boa alternativa para contornar estes problemas (CORMA, 1995; CORMA, 1997; BEHR *et al.*, 2006; GAUDIN *et al.*, 2011a; SUTTER *et al.*, 2015; JIA *et al.*, 2019).

1.6.1 Catalisadores em meio heterogêneo e seu emprego na eterificação

A obtenção de éteres de glicerol pode ser realizada pela reação de eterificação do glicerol com um álcool alifático e, de acordo com GU *et al.* (2008), um catalisador extremamente ácido pode ser empregado para facilitar esta reação. Assim, na eterificação pode-se empregar catalisadores ácidos em meio homogêneo, isto é, quando o catalisador está na mesma fase que os reagentes, ou em meio heterogêneo, quando o catalisador se encontra em uma fase diferente. Os catalisadores utilizados em meio homogêneo podem ser inorgânicos como H_2SO_4 , ou orgânicos destacando-se o ácido *p*-toluenossulfônico. Tais catalisadores geralmente apresentam maior atividade catalítica em relação aos catalisadores sólidos, uma vez que, em alguns casos, há problemas de transferência de massa, devido ao menor acesso aos seus

sítios ativos. Todavia, os catalisadores de fase sólida se destacam por sua baixa corrosividade, a facilidade de separação do meio reacional e possibilidade de reutilização, além da menor geração de resíduos (KLEPÁČOVÁ, MRAVEC e BAJUS, 2005; SUTTER *et al.*, 2015).

A atividade de alguns sólidos catalíticos na eterificação do glicerol já foi relatada por diversos autores. Em geral, os catalisadores empregados para a produção de éteres de glicerol em meio heterogêneo são comerciais, como resinas ácidas e zeólitas. No entanto, algumas resinas apresentam baixa estabilidade térmica, como por exemplo a Amberlyst-15, que é estável somente até 120 °C. Esta condição pode acarretar em problemas de corrosão em decorrência da decomposição do material e reduz a possibilidade de regeneração do catalisador desativado. Portanto, zeólitas têm sido amplamente empregadas nestes processos, visto que apresentam alta estabilidade térmica, além de porosidade e acidez ajustáveis. Apesar disto, os poros estreitos de alguns destes materiais podem restringir a transferência de massa, reduzindo o seu desempenho catalítico. Neste sentido, zeólitas de poros grandes como as zeólitas HY e H β foram utilizadas na eterificação do glicerol e apresentaram resultados promissores, isto porque possuem estrutura de canais intersticiais e elevada área superficial, levando à maior produção de éteres volumosos. Os catalisadores heterogêneos possuem uma rica história em transformações moleculares seletivas e eficientes, por exemplo, contribuem com 90% dos processos de produção de químicos e mais de 20% de todos os produtos industriais. No caso da H β , é aplicada na indústria petroquímica em reações de craqueamento catalítico, hidrocraqueamento e alquilação aromática, porém, poucos estudos a empregam em reações de eterificação do glicerol (GU *et al.*, 2008; PARIENTE, TANCHOUX e FAJULA, 2009; RUPPERT *et al.*, 2009; VISWANADHAM e SAXENA, 2013; CELDEIRA *et al.*, 2014; SAXENA, AL-MUHTASEB e VISWANADHAM, 2015; PINTO *et al.*, 2016).

1.6.1.1 Emprego de zeólita na eterificação do glicerol

As zeólitas são materiais porosos com uma estrutura cristalina tridimensional de aluminossilicato que forma poros de tamanho uniforme. Diferentes estruturas de zeólitas consistem de quatro junções de AlO₄ e SiO₄ tetraédrico compartilhando

oxigênios. Cada um destes tetraedros de AlO_4 possui uma carga negativa, que é compensada por um cátion extra, enquanto que os canais intracristalinos que são ocupados por água e outros cátions (sódio, potássio, magnésio ou cálcio), os quais são móveis e podem sofrer troca iônica (JOHNSON e ARSHAD, 2014).

A fórmula química geral da célula unitária de uma zeólita pode ser representada por:



onde M é um cátion trocável monovalente (família IA) ou bivalente (família IIA) ou, ainda, um cátion orgânico, de valência n que neutraliza as cargas negativas da estrutura do aluminossilicato, os elementos no interior dos colchetes ocupam a estrutura tetraédrica, sendo que $x+y$ correspondem ao número de tetraedros por célula unitária e m é o número de moléculas de água que geralmente coordenam os cátions trocáveis.

Além disso, mais de 225 diferentes tipologias de zeólitas já foram catalogadas, uma vez que esses aluminossilicatos podem ser sintetizados com diversificados tamanhos e formatos, além de distintos tipos de poros de acordo com mudanças de temperatura e, quando possuem lamelas, podem ser submetidos à intercalação de espécies na estrutura do material. Esses sólidos que são compostos por uma rede tridimensional com canais, cavidades e poros de dimensões moleculares, apresentam em uma estrutura cristalina bem definida. Assim, as zeólitas são consideradas bons catalisadores porque possuem uma rede tridimensional tetraédrica carregada negativamente, elevada estabilidade térmica, além de propriedades que podem ser modificadas como a sua porosidade e acidez. Além disso, os sítios ácidos das zeólitas são alocados em poros de diferentes tamanhos e o seu ambiente químico pode afetar significativamente sua acidez. Um exemplo de processo para modificar as propriedades ácidas destas estruturas, pode ser a substituição isomórfica de seus átomos constituintes como o Si^{4+} por Al^{3+} , o que leva a uma carga residual negativa que pode ser compensada por prótons (H^+). Assim, com a grande variedade de estruturas possíveis de zeólitas pode-se escolher aquelas mais adequadas para determinadas reações e promover maior seletividade. Dentre tais, uma zeólita com propriedades ácidas é a H β , que foi primeiramente descrita em 1967 por Wadlinger e Kerr (1967) e, desde então, este sólido é amplamente aplicado em diversos setores

como catalisador. No caso de sua estrutura, a H β é um híbrido de duas estruturas distintas, porém com muitas semelhanças. Tais estruturas são construídas de uma mesma unidade terciária centrossimétrica arranjada em camadas e ambas possuem sistemas porosos de 12 anéis que constituem um canal tridimensional (FIGURA 23). A zeólita H β possui muitas falhas de empilhamento que surgem porque camadas sucessivas devem se interconectar tanto na esquerda como na direita (CORMA, 1995; CORMA, 1997; NEWSAM *et al.*, 1988; GU *et al.*, 2008; PARIENTE, TANCHOUX e FAJULA, 2009; RUPPERT *et al.*, 2009; JOHNSON e ARSHAD, 2014; SAXENA, AL-MUHTASEB e VISWANADHAM, 2015; CHERKASOV, VAZHNOVA e LUKYANOV, 2016; PINTO *et al.*, 2016; ZHANG e OSTRAT, 2016).

Conforme supracitado, as etapas reacionais da esterificação catalisada por ácidos de Brønsted envolvem a liberação de prótons no meio de reação que protonam a hidroxila do monoálcool alquílico. Em seguida, o glicerol reage com essa espécie protonada para formar os éteres alquílicos de glicerol. Um dos problemas desta reação é que conforme ela acontece, ocorre a liberação de água no meio e a formação de íons hidrônio, sendo que após a restituição dos sítios ácidos de Brønsted, moléculas de água são liberadas e podem então envenenar os sítios catalíticos desta natureza. No caso de zeólitas, suas estruturas possuem poros com dimensões estreitas que podem ocasionar problemas de transferência de fase e de acessibilidade de moléculas grandes nos poros destes sólidos catalíticos, levando aos rendimentos reacionais baixos (CANNILLA *et al.*, 2015; SAXENA, AL-MUHTASEB e VISWANADHAM, 2015).

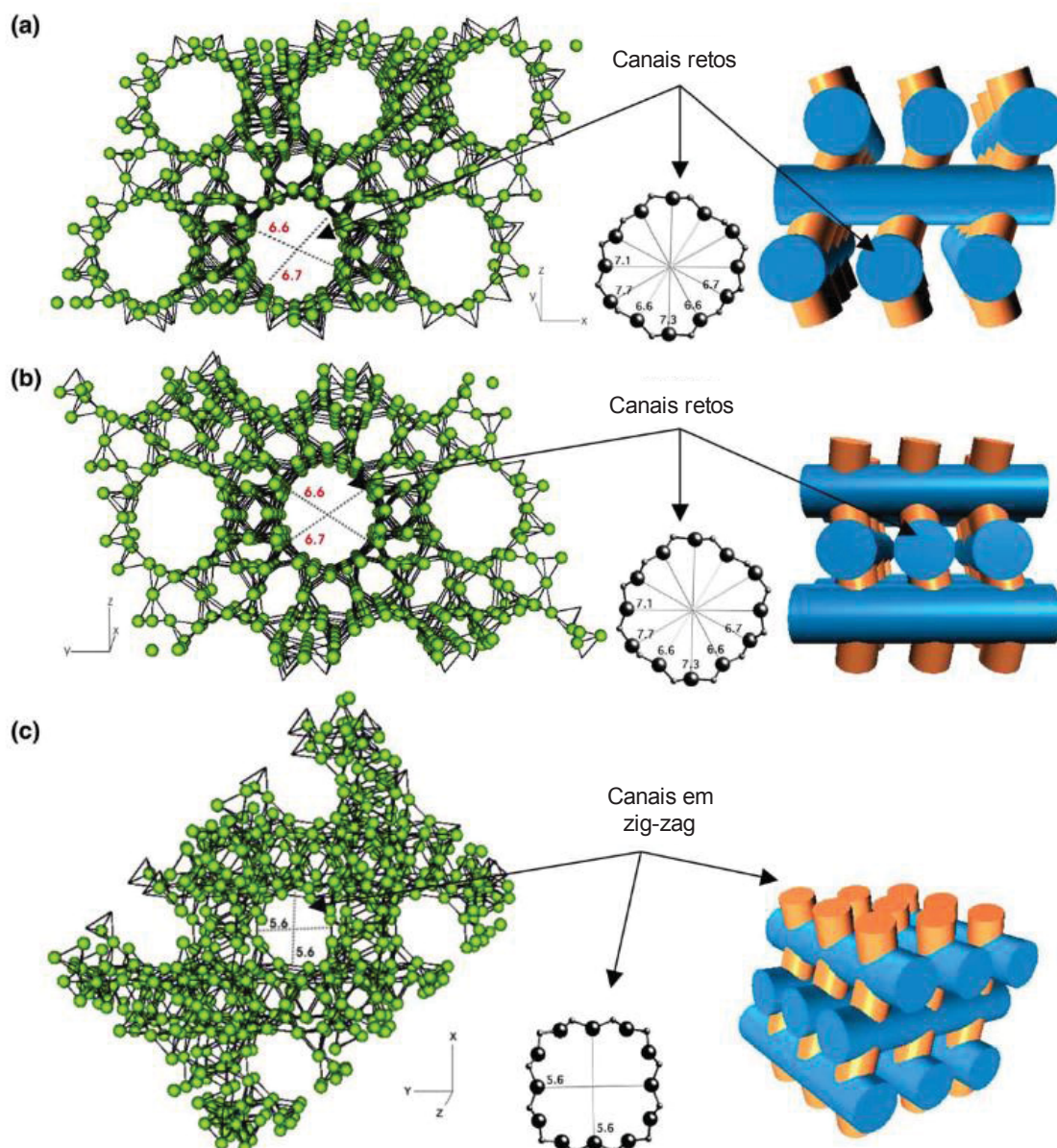


FIGURA 23. ESTRUTURA DA ZEÓLITA H β COM ÊNFASE NOS SEUS CANAIS TRIDIMENSIONAIS EM DIFERENTES PLANOS, A) (010), B) (001) E C) (100). FONTE: BÁRCIA *et al.* 2005.

1.7 POLÍMEROS

Os polímeros são conhecidos e utilizados há muito tempo pela humanidade, uma vez que podem ser de origem natural, como é o caso do ácido desoxirribonucleico (DNA), do amido e da celulose. Segundo a definição da IUPAC, polímeros são unidades compostas por moléculas de alta massa molecular, que são macromoléculas

caracteristicamente construídas pela múltipla repetição de ligações covalentes entre unidades repetitivas de menor massa molar, denominados de monômeros (“*building blocks*”) e responsáveis pela estrutura do produto (STEVENS, 1999; SPERLING, 2006).

Polímeros podem ser produzidos por polimerização em etapas, em que ocorre a condensação dos monômeros, que se combinam em etapas por meio de seus grupos funcionais, formando novos grupos funcionais que são responsáveis pelo crescimento da cadeia polimérica, e que usualmente apresentam heteroátomos em sua composição. Além disso, compostos poliméricos podem ser obtidos através de polimerização em cadeia, na qual o crescimento da cadeia polimérica ocorre por um processo de adição de compostos insaturados – monômeros vinílicos que possuem ligações duplas entre carbonos (FAKIROV, 2013; MUKBANIANI, ABADIE e TATRISHVILI, 2017). Na FIGURA 24 são representadas esquematicamente as rotas de polimerização em cadeia e polimerização em etapas.

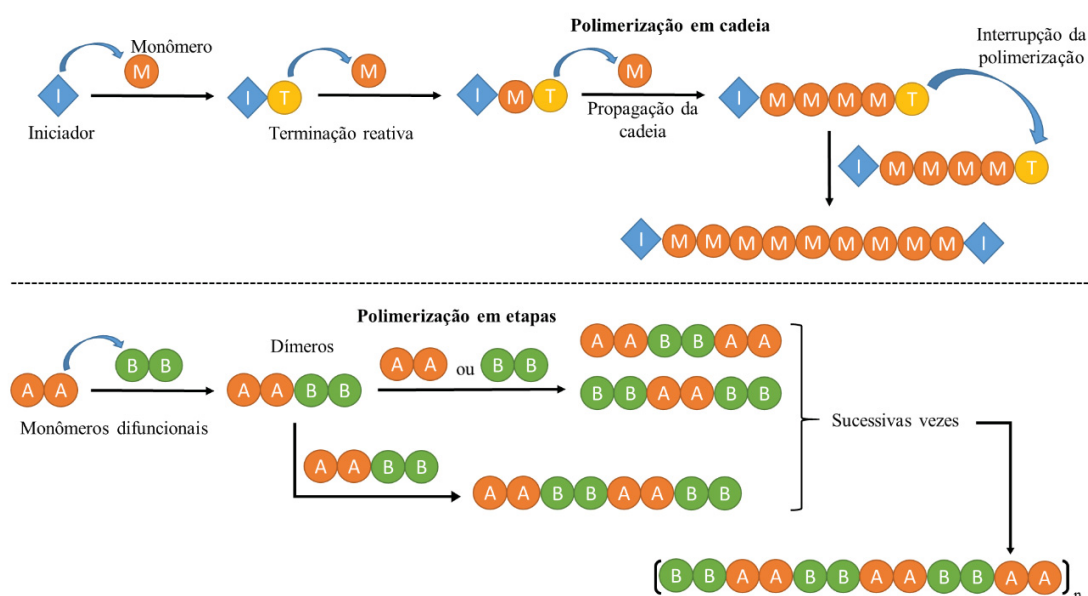


FIGURA 24. POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS E POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA.
FONTE: Adaptado de YOKOZAWA e OHTA, 2016.

A polimerização em cadeia é empregada quando se visa obter polímeros a partir de monômeros insaturados, denominados polímeros vinílicos, como é o caso do polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(acetato de vinila), poli(cloreto de vinila), poliacrilatos (FIGURA 25). Como representado na FIGURA 254, no processo de

polimerização em cadeia geralmente são utilizados iniciadores de polimerização, os quais são responsáveis por promover a quebra da ligação dupla C-C e a formação de intermediários reativos (radicais, cátions ou ânions) que vão reagir com outras moléculas de monômero que estão presentes no meio reacional. Desta forma, a introdução dos monômeros nas terminações reativas leva à propagação da cadeia e ao conseqüente aumento da massa molar do polímero na medida em que ocorrem consecutivas adições de monômeros à estrutura. Neste tipo de polimerização, uma das formas de interrupção pode ocorrer quando duas terminações reativas reagem entre si (SPERLING, 2006; BOSSION *et al.*, 2019; MCKEEN, 2019).

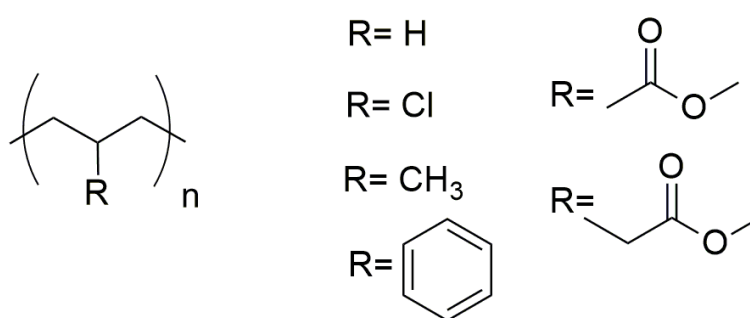


FIGURA 25. REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE ALGUNS POLÍMEROS VINÍLICOS.
FONTE: ROGERS e LONG, 2003.

No caso da polimerização em etapas, esta envolve a reação entre dois grupos funcionais para a formação de um novo grupo funcional e, assim, ocorre o crescimento da cadeia polimérica. Neste processo, primeiramente há a formação dos dímeros, originados da reação entre dois monômeros e, sucessivamente, trímeros, tetrâmeros, até a formação de moléculas com alta massa molar, que são os polímeros. Os polímeros comumente obtidos por meio da polimerização em etapas são poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, entre outros, que podem apresentar estruturas carbônicas do tipo alifáticas ou aromáticas (FIGURA 26) (BOSSION *et al.*, 2019).

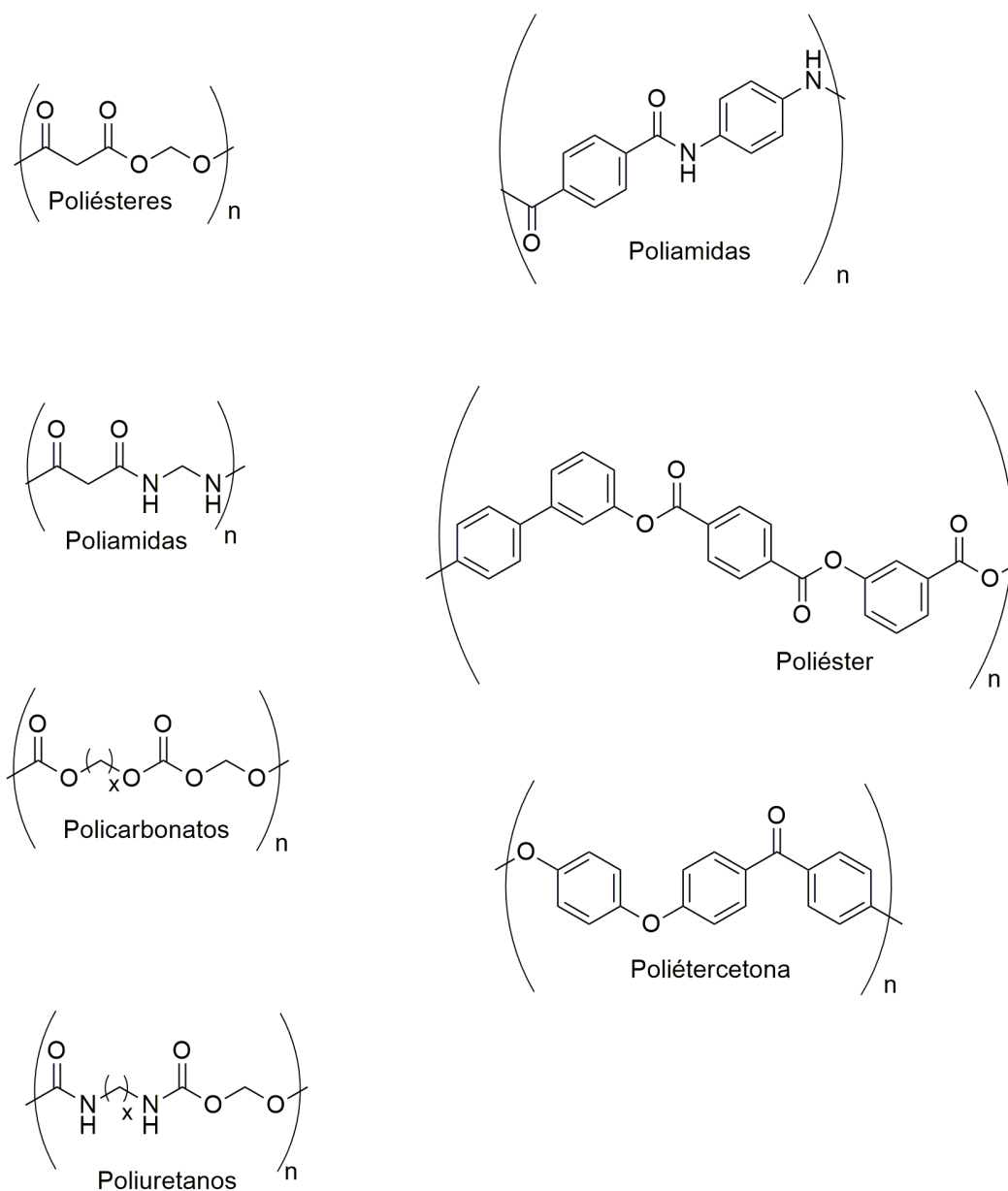


FIGURA 26. REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE ALGUNS POLÍMEROS OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS. Onde x representa diferentes números de grupos metilênicos.
 FONTE: Adaptado de ROGERS e LONG, 2003.

A princípio, quaisquer grupos funcionais que reagem entre si são capazes de formar polímeros, desde que as referidas moléculas sejam, no mínimo, difuncionais. A escolha dos blocos construtores está intimamente relacionada com a composição do produto final, que por sua vez, possui propriedades relacionadas com sua estrutura, o que permite planejar rotas sintéticas para a obtenção de polímeros com propriedades distintas. A escolha dos monômeros utilizados na síntese dos materiais poliméricos,

assim como a modificação química dos próprios polímeros pode resultar em diferentes compostos.

As propriedades moleculares dos polímeros, além de outras questões, têm relação com seu comportamento específico. Por exemplo, a massa molar ponderal média (M_w) é um dos fatores que pode afetar a processabilidade dos materiais em diferentes temperaturas, enquanto que, propriedades mecânicas como a tensão de ruptura e a resistência ao impacto podem ser melhor explicadas por variações na massa molar numérica média (M_n). Por outro lado, polímeros de elevadas massas molares podem ter processabilidade dificultada, uma vez que isto resulta em cisalhamento alto e alta viscosidade extensional. Conforme a massa molar em polímeros cresce, as propriedades destas macromoléculas mudam, até que este crescimento alcança um limite, onde o material provavelmente será sólido e manterá grande parte de suas propriedades. Outro parâmetro que é afetado pela estrutura do material polimérico é o seu grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade e o tamanho dos cristais está diretamente relacionado com a energia do sistema e o quanto este arranjo é favorável ao sistema. No caso da presença de grupos laterais, o aumento no tamanho destes grupos afeta diretamente a interação entre as cadeias poliméricas. A presença de cadeias longas afeta também no tempo necessário para que os cristais se formem, isto porque, a mobilidade destes compostos é menor. Portanto, devido à diversidade de materiais sintetizados, os polímeros atualmente ocupam aplicações em diversificadas áreas da indústria, o que justifica o seu desenvolvimento e pesquisa. Com relação aos poliésteres, estes são amplamente estudados, uma vez que podem ser biocompatíveis e biodegradáveis (DANIELS, 1989; MEIJER e GOVAERT, 2005). Apesar das características relatadas na síntese e purificação destes compostos, os éteres alquílicos de glicerol com os MEAG, podem ser aplicados neste setor e possuem a funcionalidade mínima requerida para a síntese de polímeros, portanto, é de interesse estudar a sua síntese (SUTTER *et al.*, 2015).

1.7.1 Poliésteres

Poliésteres são os polímeros que possuem em sua cadeia principal grupamentos éster, sendo estes grupamentos os responsáveis pelo crescimento da cadeia polimérica. Estes compostos podem ser obtidos por meio de diversas reações, dentre elas a condensação de um diácido alifático ou aromático e um diol, que leva à eliminação de uma molécula de água, como mostra a FIGURA 27 (MCKEEN, 2019).

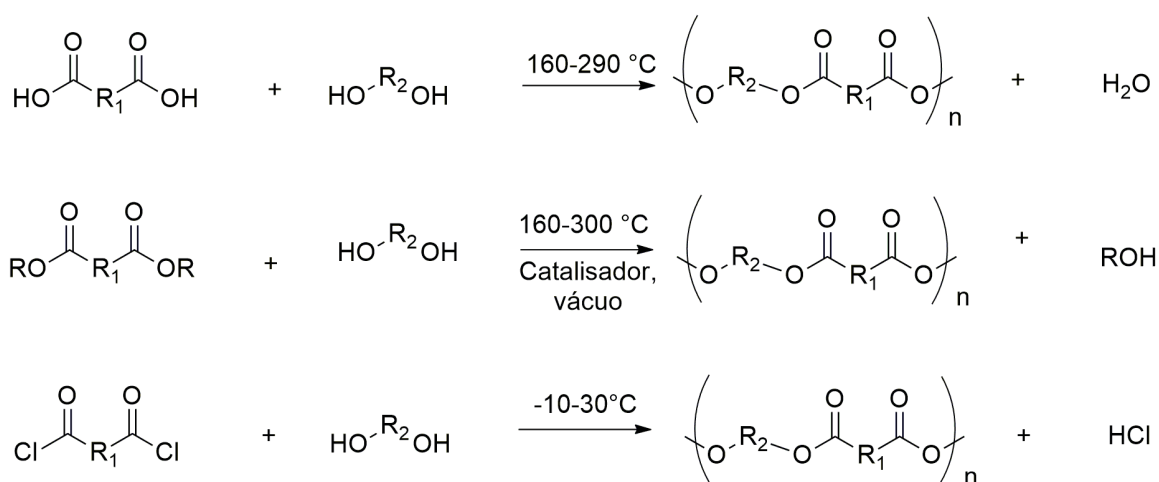


FIGURA 27. ESQUEMA DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS PARA A OBTENÇÃO DE POLIÉSTERES. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS.
 FONTE: Adaptado de (ROGERS, LONG, 2003).

Dependendo dos monômeros que se utilizam para construir a cadeia polimérica, é possível se obter poliésteres com diversas estruturas, propriedades e, conseqüentemente, variadas aplicações. Assim, a presença de repetidas cadeias alifáticas emprega ao polímero um aumento de flexibilidade, e pode também resultar em um material mais biodegradável. Entretanto, os poliésteres apresentam baixa resistência térmica e mecânica. Além do tipo da estrutura carbônica, as propriedades termomecânicas dos poliésteres, bem como de outros polímeros, dependem de fatores como massa molar, grau de cristalinidade e grau de orientação molecular, ou seja, ordenamento das cadeias poliméricas (LARRAÑAGA e LIZUNDIA, 2019).

Dentre os poliésteres, o poli(tereftalato de etileno) – PET (FIGURA 28) é o mais conhecido, visto que, desde de 1941, é utilizado para sintetizar fibras. O PET é um poliéster classificado como um material termoplástico que pode ser encontrado em

fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). Além disso, atualmente, o PET é um dos poliésteres mais produzidos e utilizados mundialmente, devido às suas propriedades de resistência química, estabilidade térmica e ação de barreira de oxigênio e vapor de água, sendo que no ano de 2018 a produção de garrafas PET já ultrapassava o valor de 500 bilhões de unidades produzidas (STEVENSON, 1999; SPERLING, 2006; OLIVEIRA, 2008; ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009; FAKIROV, 2013; AL-SABAGH *et al.*, 2016; MUKBANIANI, ABADIE e TATRISHVILI, 2017; BARLETTA *et al.*, 2019; BEDNAREK e KUBISA, 2019).

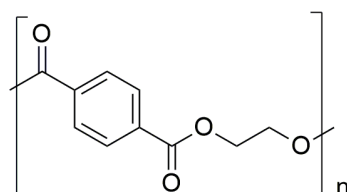


FIGURA 28. REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).
FONTE: O AUTOR (2020).

As ligações do tipo éster do PET podem ser formadas através da esterificação do ácido tereftálico com etileno glicol, como mostra a FIGURA 29. Além disso, o PET pode ser obtido de forma mais eficiente, através da transesterificação deste diol com tereftalato de dimetila. Além destes, outros poliésteres podem ser produzidos através da combinação de diferentes dióis com derivados de ácidos dicarboxílicos, sendo que isto resulta em uma variedade de materiais com diferentes propriedades (OLIVEIRA, 2008; de CARVALHO, 2011; FAKIROV, 2013; MUKBANIANI, ABADIE e TATRISHVILI, 2017; BEDNAREK e KUBISA, 2019).

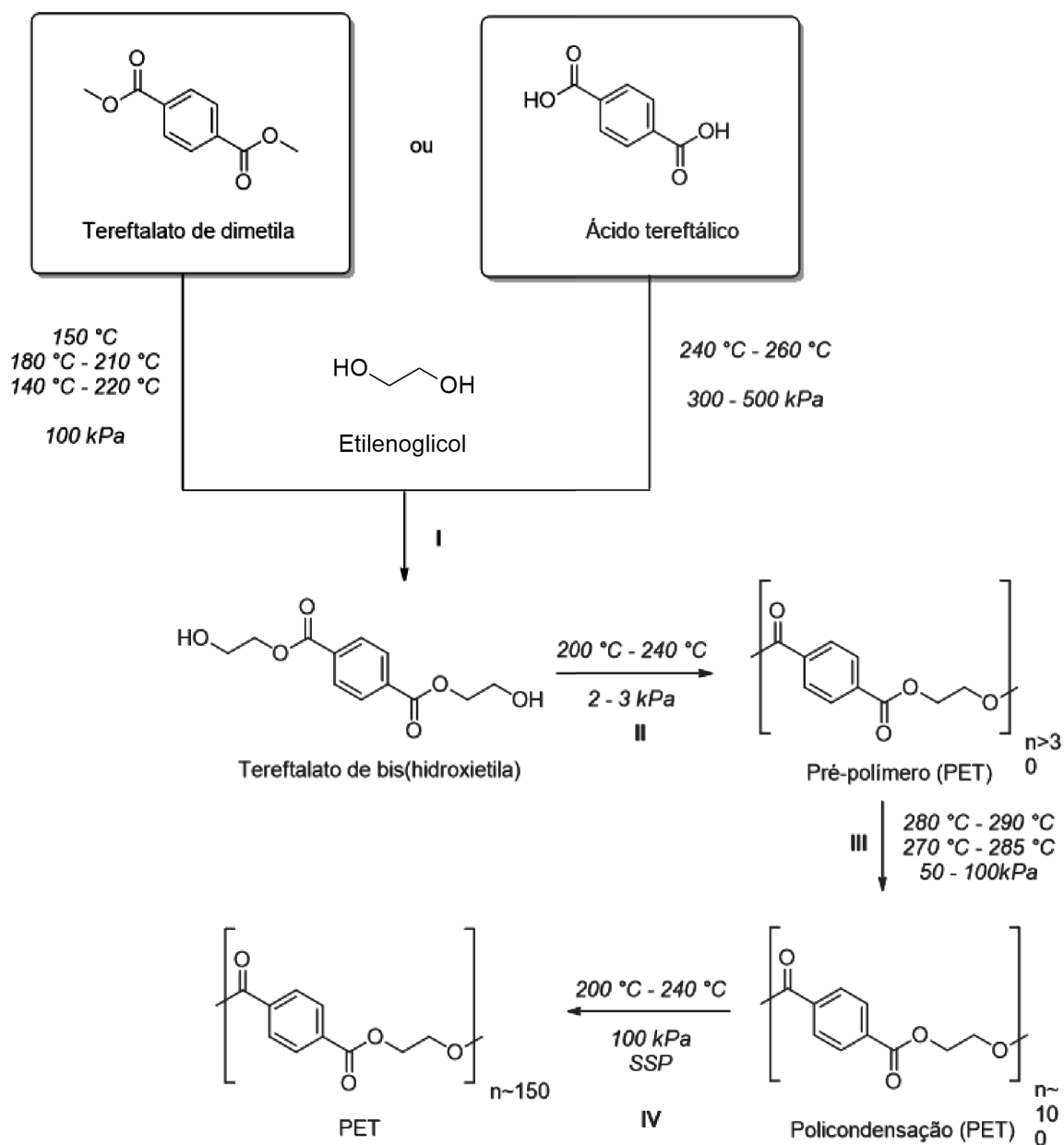


FIGURA 29. REPRESENTAÇÃO DA SÍNTESE DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET).
 FONTE: OLIVEIRA, 2008.

A presença de estruturas aromáticas na cadeia carbônica do PET confere a este material maior resistência à degradação por micro-organismos e à hidrólise, levando a baixas taxas de biodegradabilidade. Segundo a literatura, a reação de hidrólise catalisada por ácido ou por enzima é a primeira etapa da degradação dos polímeros, o que gera uma erosão superficial no material polimérico e forma intermediários de maior solubilidade em água, os quais, posteriormente, podem ser

assimilados por células microbianas. Tradicionalmente, os polímeros são conhecidos por sua persistência no meio ambiente, devido à sua resistência a hidrólise e ao ataque microbiano. Especialmente para os polímeros que contêm apenas cadeias hidrocarbônicas em suas estruturas, como polietileno e polipropileno, a taxa de degradação é muito baixa. Por outro lado, a inserção de heteroátomos na estrutura dos polímeros tende a diminuir sua estabilidade, como é o caso dos poliésteres. Todavia, a elevada taxa de degradação é apresentada pelos poliésteres de cadeias alifáticas, enquanto que os poliésteres aromáticos, como o PET, ainda são resistentes às condições ambientais a que são expostos. Apesar da excelente biodegradabilidade, os poliésteres alifáticos apresentam como desvantagem propriedades inadequadas para diversas aplicações, como por exemplo, baixas temperaturas de fusão (e.g. policaprolactona, 60 °C) e baixa resistência mecânica, propriedades que são mais vantajosas nos poliésteres aromáticos (MÜLLER, KLEEBERG e DECKWER, 2001; WOODARD e GRUNLAN, 2018).

Alguns autores têm proposto a combinação de boas propriedades com biodegradabilidade por meio da síntese de copoliésteres utilizando monômeros alifáticos e aromáticos. Neste contexto, a combinação de ácido tereftálico com diversos dióis e diácidos tem demonstrado bons resultados, nos quais o acréscimo da taxa de degradação pode ser relacionado à redução da fração aromática das moléculas produzidas. Além das estruturas dos monômeros, o aumento da taxa de degradação dos poliésteres depende de diversos fatores, tais como massa molar e hidrofiliidade do polímero obtido. Isto porque, moléculas de massas molares mais baixas são mais facilmente solvatadas pela água e uma maior hidrofiliidade facilita a interação da estrutura polimérica e as moléculas de água para a ocorrência da hidrólise. Além disso, a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero também afetam sua suscetibilidade à degradação, uma vez que a alta cristalinidade pode limitar a difusão da água e restringir o acesso às ligações hidrolisáveis e a proximidade da T_g à temperatura fisiológica também facilita a biodegradação do material. Tais características dos polímeros podem ser alteradas não só pela composição dos monômeros em copolímeros, mas também pela inserção de cadeias laterais em polímeros. A introdução de cadeias laterais pode alterar a interação entre as cadeias poliméricas, o que reduz a sua efetividade e modifica a organização molecular das

mesmas, assim, isto pode diminuir a cristalinidade e resultar em diferentes hidrofiliidades e solubilidades do novo material. Ainda, o aumento de extremidades na molécula pela presença de cadeias laterais pode favorecer a sua quebra devido ao aumento do volume livre associado a elas. Além disso, o emprego do PET em produtos de pequena vida útil, como os recipientes de bebidas carbonatadas, acaba gerando problemas ambientais devido ao seu descarte incorreto, sendo considerado um dos principais resíduos sólidos urbanos. Então, busca-se o emprego de novos processos de reciclagem a fim de se reduzir, economicamente e ambientalmente, os resíduos do PET.

Uma das formas de reciclagem do PET é por meio da reciclagem mecânica, na qual se recupera o valor do material a partir do reprocessamento do PET, ou seja, neste processo os materiais poliméricos são submetidos a uma etapa de moagem, lavagem e secagem, para posteriormente serem inseridos no processo de produção de novos produtos. Outra forma de se reaproveitar o PET é por meio da reciclagem química, que consiste na modificação da estrutura química do PET. A reciclagem química pode ser realizada através de reações de transesterificação do próprio PET, ou através da hidrólise ou solvólise do PET, que consiste de métodos que decompõem totalmente o material em seus monômeros, que pode gerar, no caso, o ácido tereftálico (TPA) ou o tereftalato de dimetila (DMT), e etileno glicol (EG). Sendo assim, é possível sintetizar novos poliésteres a partir da associação de diferentes monômeros funcionalizados (em destaque os dióis) com o ácido tereftálico proveniente do PET (e seus derivados), o que dá origem à uma variedade de polímeros com diferentes propriedades (OLIVEIRA, 2008; ZANIN e MANCINI, 2015; AL-SABAGH *et al.*, 2016); BARLETTA *et al.*, 2019)

No trabalho de Carvalho (2011) realizou-se a reciclagem química do PET com um derivado aromático de glicerol. Assim, o monômero 1-fenoxi-2,3-propanodiol foi empregado com o PET na polimerização em etapas em diferentes temperaturas de reação (220, 250, 270 e 290 °C) e, posteriormente, os poliésteres obtidos foram submetidos à sulfonação. Desta forma, quatro poliésteres inéditos e diferentes estruturalmente foram produzidos, os quais apresentaram propriedades variadas que indicaram sua aplicação potencial na síntese de outros polímeros ou de eletrólitos sólidos componentes de células a combustível.

Oliveira (2008) concluiu a reciclagem química do PET através da solvólise deste composto com glicerol, catalisada por acetato de magnésio. Neste trabalho o monômero não foi isolado previamente a reação de polimerização devido à sua solubilidade, no entanto, a polimerização ocorreu no mesmo recipiente da reação de solvólise por destilação à vácuo do glicerol em excesso. Por fim, os polímeros obtidos apresentaram massa molar média ponderal (M_w) entre 3.000 e 7.000 g mol⁻¹ e, com o uso de tereftalato de dimetila como extensor de cadeia, a M_w alcançada foi de até 11.000 g mol⁻¹.

A síntese de poliésteres a partir de monômeros com diferentes grupos funcionais poderia permitir o ajuste de propriedades físicas e mecânicas, como a tendência à hidrólise - que pode variar com o emprego de monômeros acrílicos ou alquílicos - o grau de cristalinidade, e a temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea dos produtos. Um tipo de composto que pode ser empregado como monômero com a finalidade de conferir diferentes propriedades aos poliésteres, é o éter de glicerol alquilado, em especial monoéteres (MEAGs) possuindo grupos alquila de cadeia hidrocarbônica longa. Esses compostos podem ser produzidos a partir da modificação química do glicerol, no qual é necessário que apenas uma hidroxila seja derivatizada mantendo-se duas hidroxilas livres para a produção dos novos poliésteres (MÜLLER, KLEEBERG e DECKWER, 2001; OLIVEIRA, 2008; AL-SABAGH *et al.*, 2016; BARLETTA *et al.*, 2019).

1.7.2 Polímeros de cadeias laterais

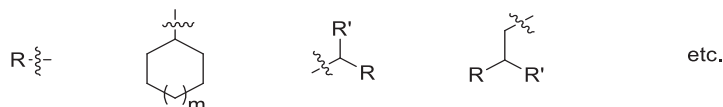
Segundo a definição da IUPAC, cadeias laterais ou grupos pendentes em polímeros são ramificações ligadas à cadeia principal, que não são de natureza oligomérica ou polimérica (JONES *et al.*, 2008).

A presença desses grupos pendentes pode alterar propriedades dos polímeros, e assim, a engenharia de cadeias laterais é uma área de estudo que está em crescimento, isto porque há uma infinidade de frações que podem ser introduzidas nas macromoléculas, como pode ser visto na figura 30.

A inserção de cadeias laterais para a modificação dos polímeros pode ser realizada no processo de polimerização ou a partir da presença de grupos reativos. No

primeiro caso, utiliza-se um monômero que contenha o grupo que se deseja inserir e que irão induzir as propriedades requeridas ao material no procedimento de síntese. Dentre tais propriedades que se busca modificar, as mais conhecidas são a solubilidade do polímero, que pode facilitar a formação de filmes e o seu processamento, além da permeabilidade de gases, visto que pode se modificar o empacotamento nestes materiais. Assim, modificações nas propriedades dos materiais ao empregar distintas cadeias alquílicas lineares vêm sendo estudadas, já que o fenômeno de empacotamento depende, dentre outros fatores, da posição e do tipo dos grupos ligados à cadeia polimérica (FIGURA 31) (SHAH, HARDY e STERN, 1992; SUN *et al.*, 2019).

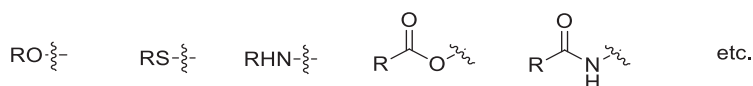
a) Cadeias laterais alquílicas



b) Cadeias laterais híbridas

Fração funcional ligada à cadeia principal conjugada

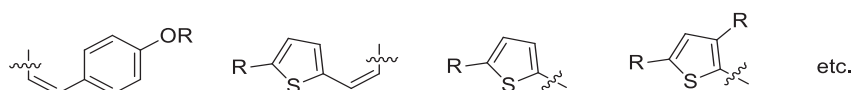
Doadores de elétrons



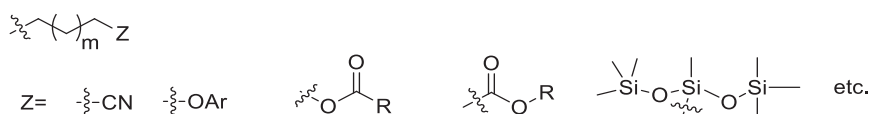
Aceptor de elétrons



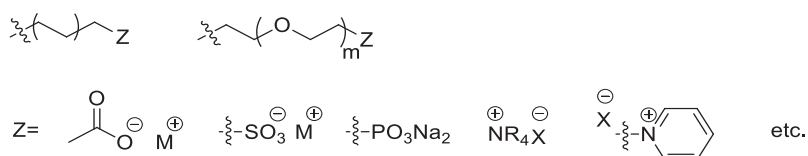
Cadeia lateral conjugada



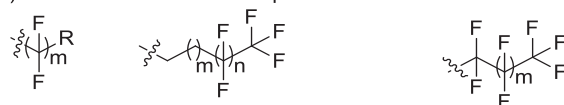
Fração funcional no final de cadeias laterais alquílicas



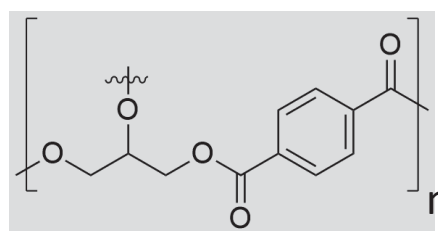
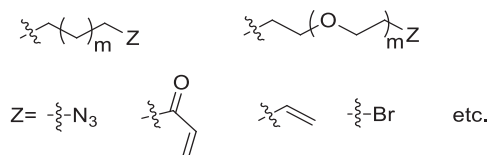
c) Cadeias laterais iônicas



d) Cadeias laterais fluoroalquílicas



e) Cadeias laterais reativas



Exemplo de cadeia polimérica

FIGURA 30. CLASSIFICAÇÃO DE GRUPOS LATERAIS QUE PODEM SER USADOS PARA A ENGENHARIA DE POLÍMEROS.
 FONTE: MEI e BAO, 2014.

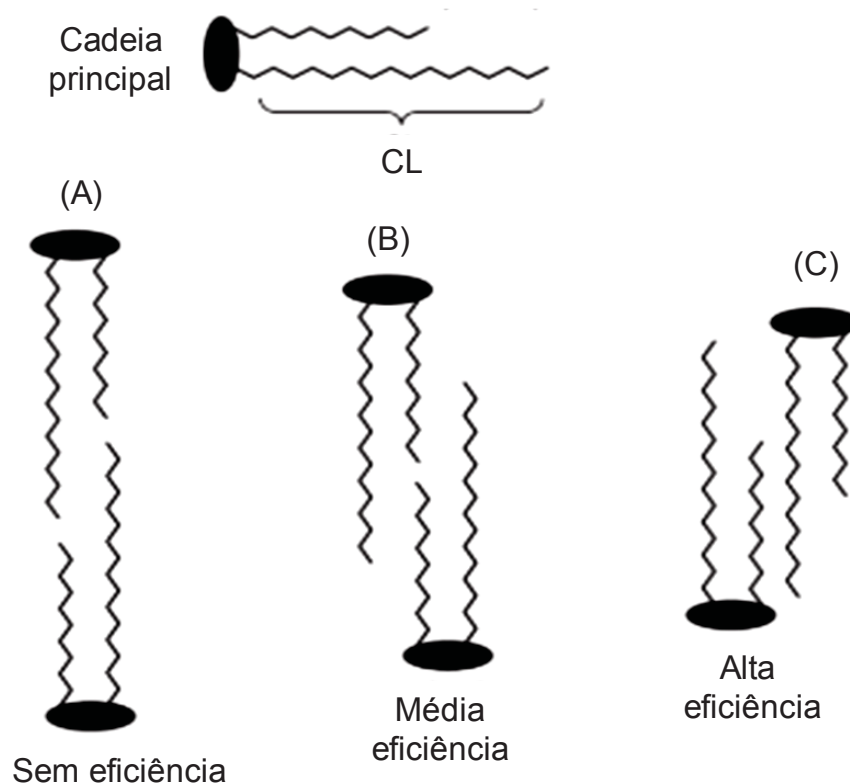


FIGURA 31. DEMONSTRAÇÃO DO FENÔMENO DE EMPACOTAMENTO COM CADEIAS ALQUÍLICAS LINEARES, COMO CADEIAS LATERAIS (CL), QUE PODE OCORRER EM POLÍMEROS. FONTE: STILLWELL, 2016.

Na FIGURA 31 pode-se observar que conforme o tamanho das cadeias hidrocarbônicas laterais cresce, o número de interações de Van der Waals também é aumentado e, conseqüentemente, resulta-se no modelo de alta eficiência (C). Nos demais casos, a interação é menor, haja vista que no caso (A) e (B), as cadeias hidrocarbônicas não estão alinhadas para que uma interação efetiva aconteça (STILLWELL, 2016).

No caso das cadeias alquílicas laterais lineares, estas podem afetar o empacotamento molecular e a conformação, uma vez que, nas lineares ($-C_nH_{2n+1}$), o principal efeito que pode ocorrer é o de empacotamento (FIGURA 31) que afeta propriedades de agregação, usadas para controlar a solubilidade da cadeia principal do polímero, enquanto que o maior volume das cadeias alquílicas ramificadas dificultam a interação entre as cadeias principais, fator que aumenta a sua solubilidade. Todavia, estas correlações entre polímeros que possuem cadeias laterais com suas propriedades não são bem definidas e podem ocorrer variações no desempenho com

diferentes tamanhos e formas dos grupos alquílicos (MEI e BAO, 2014; SUN *et al.*, 2019).

Neste contexto, o uso dos MEAGs para a síntese de novos compostos poliméricos é interessante porque pode resultar em materiais com diferentes aspectos e propriedades físicas e químicas. A principal questão envolvida neste trabalho é a inserção de cadeias laterais do tipo éter de alquila na estrutura de poliésteres. A presença das cadeias hidrocarbônicas laterais de diferentes tamanhos podem resultar em modificações de estabilidade térmica, de influências externas, de reações com base e em reações na presença de agentes oxidantes e redutores (FUOCO e FINNE-WISTRAND, 2020). Concomitantemente a isso, a literatura contém maiores estudos de produção de éteres alquílicos de glicerol de cadeia curta (C2-C4), porém, pouco se relata a síntese destes compostos com inserção de cadeias hidrocarbônicas longas. Neste processo de síntese de monoéteres alquílicos de glicerol, dificuldades são encontradas em relação à melhor rota sintética (seletividade e altos rendimentos), aos métodos de purificação mais eficientes, os quais não degradem os compostos e também permitam escalonamento processual, e até mesmo na obtenção de métodos de análise quali- e quantitativas fidedignos. Portanto, o estudo de rotas de síntese de éteres alquílicos de glicerol contendo diferentes tamanhos de cadeias alquílicas lineares, sua purificação e aplicação para a síntese de poliésteres inéditos na literatura, são questões que fundamentaram o desenvolvimento deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

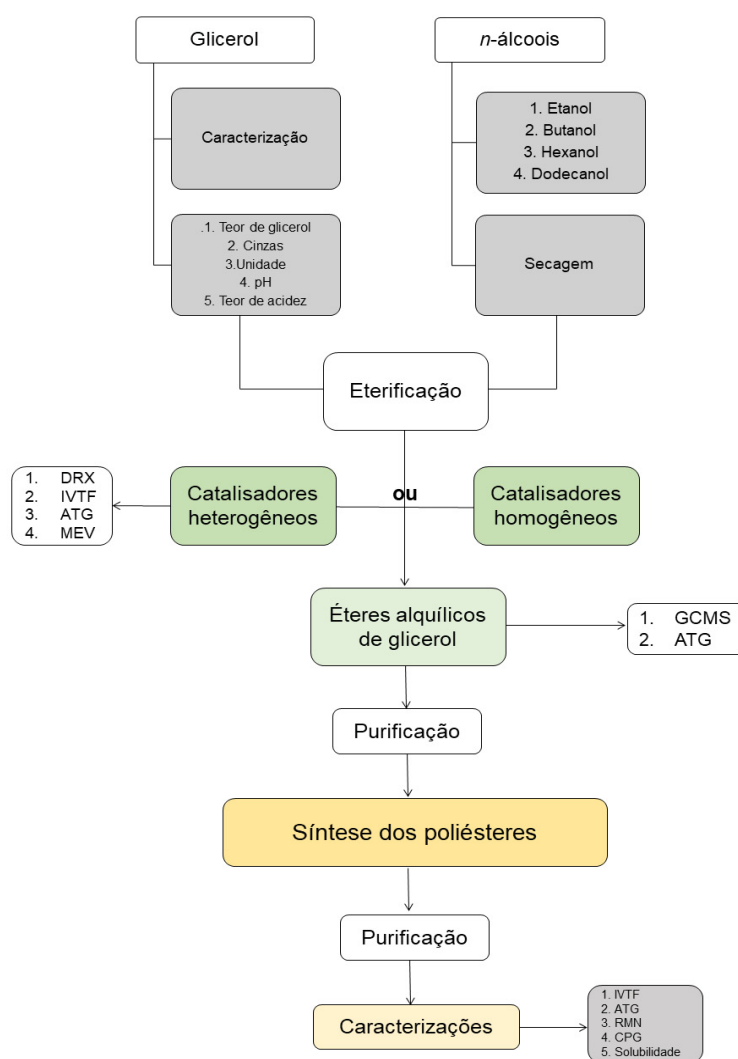
Produzir monoéteres alquílicos de glicerol via catálise de fase homogênea e heterogênea e aplicá-los na síntese de polímeros.

2.2 Objetivos específicos

- i. Utilizar o glicerol com diferentes graus de pureza e álcoois de diferentes tamanhos de cadeia na síntese de éteres de alquila empregando catalisadores de fase heterogênea e homogênea;
- ii. Avaliar a seletividade das reações do item (i) e otimizá-las para a produção de monoéteres alquílicos de glicerol através de estudos multivariados e análise estatística;
- iii. Utilizar a zeólita H β na síntese dos éteres e caracterizar o sólido catalítico antes e após as reações de eterificação, principalmente por técnicas como a difração de raios X, a análise termogravimétrica e a espectroscopia na região do infravermelho;
- iv. Estudar a utilização dos monoéteres alquílicos de glicerol na produção de poliésteres;
- v. Caracterizar os materiais poliméricos através de análises por: espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , cromatografia de permeação em gel e análise termogravimétrica.

3 ESTRATÉGIA DE AÇÃO

Os passos estratégicos do trabalho estão apresentados na FIGURA 32 e foram divididos em etapas que contêm os principais desenvolvimentos experimentais deste trabalho, sendo que a 1ª etapa envolveu a caracterização da matéria-prima, na 2ª etapa foram realizadas as reações de obtenção dos monoésteres alquílicos de glicerol e, na 3ª etapa, desenvolveu-se métodos de produção dos novos poliésteres.



CG-DIC – cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama; CG-MS – Cromatografia em fase gasosa com detector de espectrometria de massa; IVTF – Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier; CPÁG – Cromatografia de permeação em gel; DRX – Difração de raios X; RMN de ^1H e de ^{13}C – Ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C ; ATG – Análise termogravimétrica.

FIGURA 32. ESTRATÉGIA DE AÇÃO DO PROJETO PROPOSTO DE MODIFICAÇÃO DO GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DE NOVOS POLIÉSTERES.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os álcoois de grau analítico foram adquiridos da Sigma-Aldrich®, enquanto que a zeólita CP814E (H β) (N° CAS 1318-02-1) foi fornecida pela Zeolyst® e os ácidos dodecilbenzenossulfônico (DBSA) (N° CAS 25155-30-0) e *p*-toluenossulfônico (PTSA) (N° CAS 104-15-4) foram obtidos da marca Fluka®. Os padrões analíticos utilizados para a análise qualitativa e quantitativa dos analitos de interesse foram o 3-octadeciloxi-1,2-propanodiol (N° CAS 544-62-7), 1,2-di-*o*-etoxi-*rac*-glicerol (N° CAS 4756-20-1) e o 1,2-di-*o*-hexadecil-*rac*-glicerol (N° CAS 13071-60-8), obtidos da Sigma-Aldrich e da Klonelife do Brasil. Os demais materiais e reagentes foram adquiridos, analisados e utilizados como recebidos, conforme discriminado nas metodologias.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Análise de qualidade dos reagentes

4.2.1.1 Teor de glicerol livre

A determinação do teor de glicerol presente no glicerol P.A. foi realizada em duplicata em um sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) Shimadzu® (Quioto, Japão) modelo LC10AD, provido de um amostrador automático SIL10A, degaseificador de fase móvel modelo DGU 14A, forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A e detector modelo RID10A para índice de refração (CEPESQ/UFPR). A análise foi realizada em coluna Aminex HPX-87H a 65 °C, precedida por pré-coluna Cátion-H e eluída com fase móvel H₂SO₄ 5 mM a uma vazão de 0,6 mL min⁻¹. A quantificação do glicerol foi efetuada por padronização externa, baseada em uma curva de calibração de seis pontos que se encontram na faixa linear de concentração de 4,500 a 0,500 \pm 0,001 mg mL⁻¹ (FIGURA 333). Os dados foram obtidos e analisados no software LCsolution da Shimadzu.

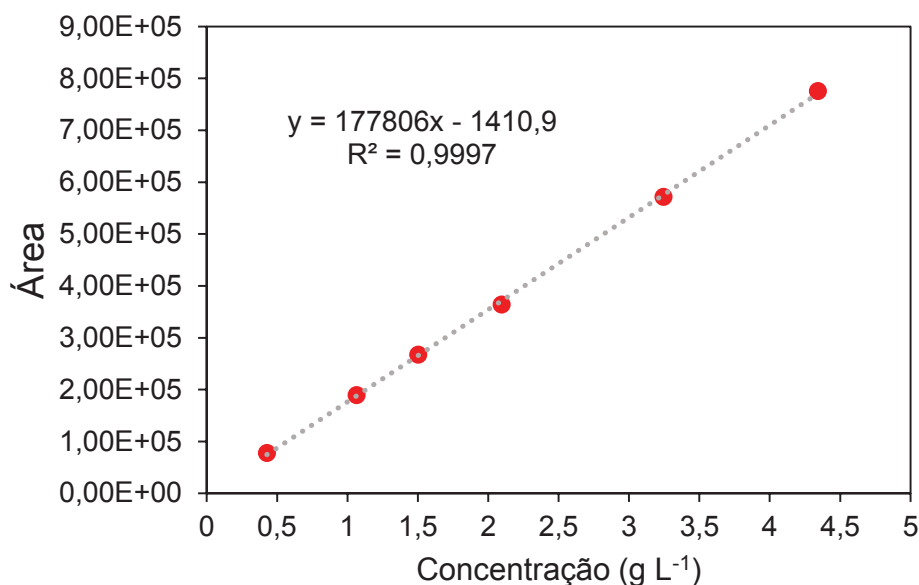


FIGURA 33. CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NOS CÁLCULOS DE TEOR DE GLICEROL LIVRE. FONTE: O AUTOR (2020).

4.2.1.2 Teor de água

O teor de umidade dos álcoois foi realizado em triplicata em um titulador Karl Fisher KEM EBU (CEPESQ/UFPR). Nas amostras com teores de água entre 10 µg - 100 mg, utilizou-se para a análise o modelo MKC-610-DT de módulo coulométrico que é equipado com corrente alternada polarizada e eletrodo duplo de platina. Todavia, nas amostras com maiores percentuais de água (10 ppm-100%), as determinações foram realizadas no módulo volumétrico MKA-610-S.

4.2.1.3 Teor de acidez via titulação

O teor de acidez do glicerol P.A. foi determinado empregando-se $2,500 \pm 0,001$ g da amostra solubilizada em água. Após a pesagem, as amostras foram dissolvidas em $50,0 \pm 0,5$ mL de uma solução 2:1 éter etílico: etanol e tituladas com uma solução aquosa padronizada de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O ponto de viragem da titulação foi determinado através do uso de fenolftaleína hidroalcoólica como indicador, segundo a metodologia estabelecida pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). O cálculo do teor de acidez foi realizado através da Equação 2:

$$\text{Acidez (\% m m}^{-1}\text{)} = \frac{V \cdot f \cdot 100}{P \cdot c} \quad \text{Eq. 2.}$$

sendo que V é nº de mL da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação; f fator da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹; P = g da amostra usado na titulação c = correção para solução de NaOH 1 mol L⁻¹.

4.2.1.4 Teor de cinzas

O conteúdo em cinzas foi determinado segundo Hu *et al.* (2012). Para tal, os cadinhos de porcelana foram pré-ativados em mufla a 500 °C por 2 h e, em seguida, foram utilizados para a pesagem de 1,000 ± 0,001 g de amostra. Posteriormente, o material foi deixado na mufla por 3 h a 750 °C. Ao término, os cadinhos foram colocados em um dessecador e pesados para a determinação do teor de cinzas.

4.2.1.5 Secagem dos álcoois

Os monoálcoois etanol, butanol, hexanol e dodecanol foram tratados com peneira molecular do tipo 4A para a remoção de água. Assim, a peneira foi secada previamente em mufla a 350 °C por 12 h e, em seguida, após o resfriamento, adicionada aos monoálcoois, sendo que o teor de umidade foi acompanhado por Karl Fischer conforme item 3.1.1.2 (BURFIELD e SMITHERS, 1983).

4.2.2 Caracterização das propriedades dos materiais

4.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

As análises por espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (IVTF) foram realizadas em um equipamento BOMEM Michelson MB1000 series (DQUI/UFPR). Pastilhas de brometo de potássio (KBr, P.A. mín. 99%) com as amostras dos polímeros sintetizados de aspecto sólido PMEEG e PMBEG foram preparadas após a mistura de 1% m m⁻¹ da amostra de teste em KBr seco e prensadas

a 8 ton. No caso das análises realizadas com amostras líquidas (PMHEG e PMDEG), estas foram depositadas em uma pastilha de KBr previamente preparada. Ambas as análises foram realizadas no modo de transmitância, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

4.2.2.2 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas no Departamento de Física (UFPR) em difratômetro Shimadzu® XRD-6000 sob modo de reflexão. Os materiais foram depositados em porta amostras de vidro e o equipamento operou nas condições de radiação Cu K α de 0,15418 nm (λ) a 40 kV e 20 mA, no intervalo de 5 a 65° em valores de 2θ , com passo de 0,04° e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

4.2.2.3 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise de termogravimetria (TG) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG) das amostras foram realizadas no equipamento Netzsch, modelo STA449F3 Jupiter (DQUI/UFPR). Aproximadamente 5 mg da amostra foram acondicionados em cadinhos de alumina e este recipiente foi colocado: 1) em atmosfera de N₂/O₂ e 2) em atmosfera de N₂, ambos a um fluxo de 50 mL min^{-1} e aquecidos de 20 °C até 1000 °C na taxa de 10 °C min^{-1} .

4.2.2.4 Análise textural por Adsorção/Dessorção de N₂ (BET)

O analisador de sorção de gás QUANTACHROME, modelo NOVA 2000e (CEPESQ/UFPR) foi utilizado para a aquisição da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio. A zeólita previamente calcinada foi degaseificada a 120 °C sob vácuo durante 3 h. Em seguida, a análise foi conduzida sob temperatura de nitrogênio líquido (77 K) utilizando-se 40 pontos. Posteriormente, calculou-se a área superficial específica da amostra através do método de pontos múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e o volume e tamanho médio de poros conforme o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.2.2.5 Determinação da acidez

A caracterização dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted-Lowry da zeólita H β foi realizada através da adsorção de piridina nas amostras que foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT). Os espectros foram adquiridos em um equipamento Thermo Nicolet 6700 (DQUI/UFPR) na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ que operou com 256 *scans* realizados em uma sensibilidade de 4 cm⁻¹. A preparação das amostras foi realizada pelo tratamento térmico a 350 °C por 2 h e estas foram imediatamente expostas a uma atmosfera de piridina até atingir o equilíbrio. Em seguida, as moléculas adsorvidas fisicamente foram removidas por fluxo de N₂ e as amostras foram analisadas por DRIFT (EMEIS, 1993). Em seguida, as concentrações de piridina adsorvida nos sítios ácidos foram calculadas através das seguintes equações (Equação 3 e Equação 4):

$$C (\text{Brønsted}) = \frac{1,67 AB * r^2}{M} \quad \text{Eq. 3}$$

$$C (\text{Lewis}) = \frac{1,42 AL * r^2}{M} \quad \text{Eq. 4}$$

em que *C* é a concentração de piridina por grama de sólido; *AB* é a área integrada que corresponde à interação Piridina-Sítios de Brønsted-Lowry; *AL* é a área integrada que corresponde a interação Piridina-Sítios de Lewis; *r* corresponde ao raio do porta amostra em centímetros e *M* é a massa de amostra usada na análise (mg). A densidade destes sítios foi calculada pela Equação 5:

$$D (\text{Piridina}) = \frac{C}{AE} * 1000 \quad \text{Eq. 5}$$

na qual *D* (Piridina) = densidade de piridina adsorvida nos sítios ácidos em μmol por m² de sólido; *C* = corresponde à concentração de sítios de Lewis e de Brønsted em mmol por grama de sólido e *EA* é a área específica da amostra (m²).

4.2.2.6 Hidrofobicidade e hidrofiliçidade do catalisador

A hidrofobicidade e hidrofiliçidade da zeólita H β foi determinada pela relaçaõ entre a porcentagem de tolueno e de água adsorvida pelo catalisador. Para tal, as amostras foram submetidas à dessorçaõ térmica a 350 °C por 2 h e imediatamente expostas à atmosfera de tolueno ou água até o que se atinja o equilíbrio, sendo este processo monitorado por alterações de massa no material. O cálculo da porcentagem de tolueno e água adsorvidos foi realizada através da Equaçã 6:

$$\frac{\text{Tol}}{\text{água}} (\%) = \frac{((\text{mas}-\text{ma}) * 100)}{\text{mas}} \quad \text{Eq. 6}$$

em que %Tol/água é a porcentagem de tolueno e água adsorvidos na amostra; mas é a massa de amostra após a adsorçaõ com tolueno ou água (g) e ma é a massa da amostra antes do processo de adsorçaõ (g).

4.2.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia foram realizadas em um equipamento JEOL (JSM-6360LV) situado no centro de microscopia eletrônica (CME) da UFPR. As amostras foram colocadas em porta amostras usando uma fita de cobre e pulverizadas com uma fina camada de ouro. O microscópio operou na tensãõ de 15 kV e as micrografias foram obtidas com ampliações de 500x, 3000x e 10000x.

4.2.3 Tratamento da zeólita H β pré- e pós-reaçaõ

A zeólita CP814E é comercialmente vendida com as propriedades demonstradas na TABELA 3. Para seu uso como catalisador, este material foi convertido da forma NH $_4^+$ para a sua forma H β através do processo de calcinaçaõ por 5 h a 550 °C (OSATIASHYANI *et al.*, 2017). Posteriormente, o catalisador foi empregado nas reações de eterificaçaõ e, ao término foi filtrado, lavado com tetraidrofurano e seco em estufa a 100 °C por um dia. Em seguida, o catalisador foi

caracterizado por difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho médio (descrições já detalhadas nos itens 4.2.2.1 e 4.2.2.2).

TABELA 3. PROPRIEDADES DA ZEÓLITA CP814E COMERCIAL.

zeólita CP814E	Propriedades
Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	25
Forma nominal catiônica	Amônio
Porcentagem de Na ₂ O (% m m ⁻¹)	0,05
Área superficial (m ² /g)	680

FONTE: (ZEOLYST, (2016))

4.2.4 Estudo dos parâmetros para as reações de eterificação

O estudo do comportamento das reações de eterificação foi realizado conforme descrito nos itens posteriores. Reações foram realizadas através de desidratação de álcoois catalisada pela zeólita H β , catalisador de fase homogênea e por reações de Williamson.

4.2.4.1 Planejamento experimental para as reações de eterificação catalisadas por zeólita H β

No caso dos experimentos que envolveram temperaturas de 270 °C (reações do glicerol com os seguintes álcoois: etanol, butanol, hexanol, octanol e dodecanol, catalisadas pela zeólita H β), o reator utilizado foi de aço inox de 100 mL da marca Parr localizado na Usina A do Departamento de Engenharia Química (FIGURA 34A). Já as reações do planejamento experimental foram realizadas no reator de aço inox Buchi Glass Uster® do tipo “*miniclave drive*” (CEPESQ/UFPR). Este equipamento possui diversos componentes que podem ser visualizados na (FIGURA 34B, sendo que o sistema de amostragem possibilitou a passagem de N₂ pelo meio reacional. Sendo assim, fixou-se 0,06 mol (5,52 g) de glicerol e os demais reagentes (*n*-dodecanol e a zeólita H β) foram ajustados em relação a essa quantidade. O tempo de aquecimento e resfriamento do reator foram monitorados e a contagem do tempo foi iniciada ao

atingir-se a temperatura requerida em cada ensaio. As reações foram realizadas em tempos fixos de 8 h e, ao seu término, o meio reacional foi resfriado até 50 °C, sendo que só então o sistema foi aberto e o catalisador retirado por filtração simples. O tempo reacional baseou-se em estudos publicados na literatura de zeólitas para a síntese de éteres de alquila e em ensaios preliminares realizados no início deste estudo (RUPPERT *et al.*, 2008; PARVULESCU *et al.*, 2010; FANG *et al.*, 2014). Portanto, utilizou-se o procedimento demonstrado na FIGURA 35 em todas as reações realizadas neste sistema, como o planejamento experimental 2³.

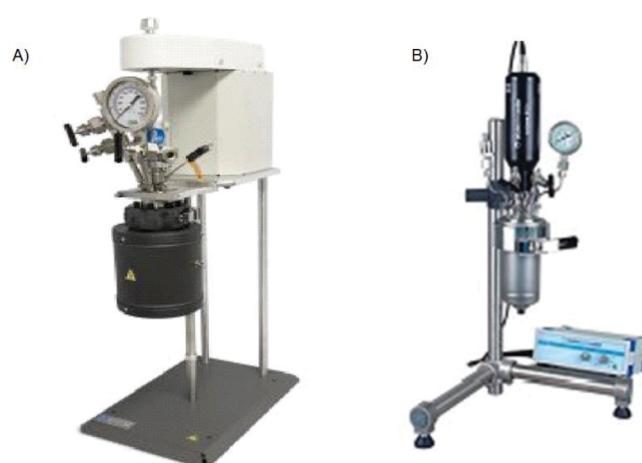


FIGURA 34. A) REATOR DE AÇO INOX PARR 2500 DE 100 ML UTILIZADO PARA A ETERIFICAÇÃO ATÉ 270 °C; B) REATOR DE AÇO INOX BUCHI GLASS USTER® DO TIPO “MINICLAVE DRIVE” UTILIZADO PARA A ETERIFICAÇÃO ATÉ 180 °C.

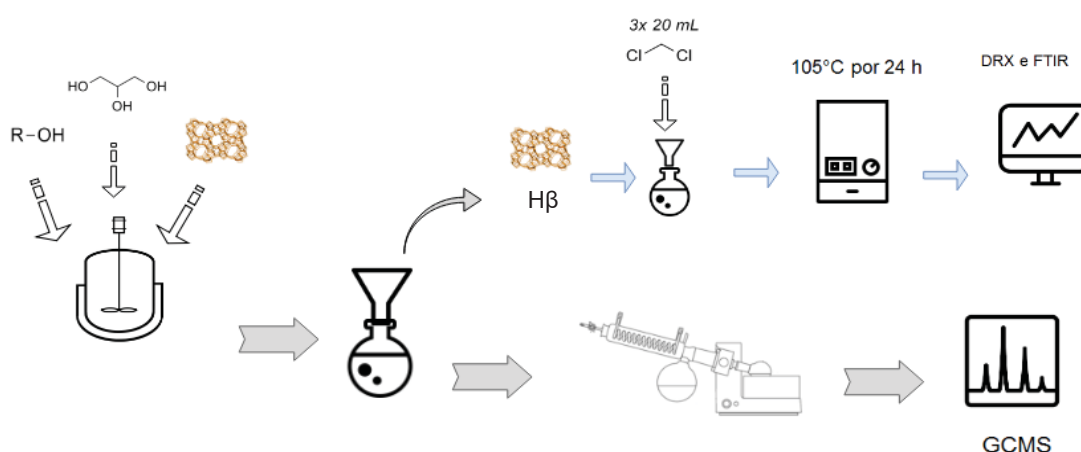


FIGURA 35. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO PARA A ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM ÁLCOOIS UTILIZANDO Hβ COMO CATALISADOR. R CORRESPONDE A CADEIA HIDROCARBÔNICA.

O uso de ferramentas como a experimentação planejada é muito útil para a compreensão de processos além de possibilitar a determinação das variáveis que necessitam de otimização. Neste sentido, as condições utilizadas no planejamento de experimentos deste trabalho foram determinadas a partir de trabalhos prévios de eterificação de glicerol e foram codificadas em nível inferior (-1), ponto central (0) e superior (+1) conforme contido na TABELA 4 (RUPPERT *et al.*, 2008; PARVULESCU *et al.*, 2010; FANG *et al.*, 2014). A escolha dos níveis permitiu a combinação das variáveis independentes temperatura, razão molar e quantidade de catalisador em um desenho denominado de planejamento composto central com pontos ortogonais (FIGURA 36), os quais geraram uma matriz de planejamento 2^3 de face centrada (TABELA 5).

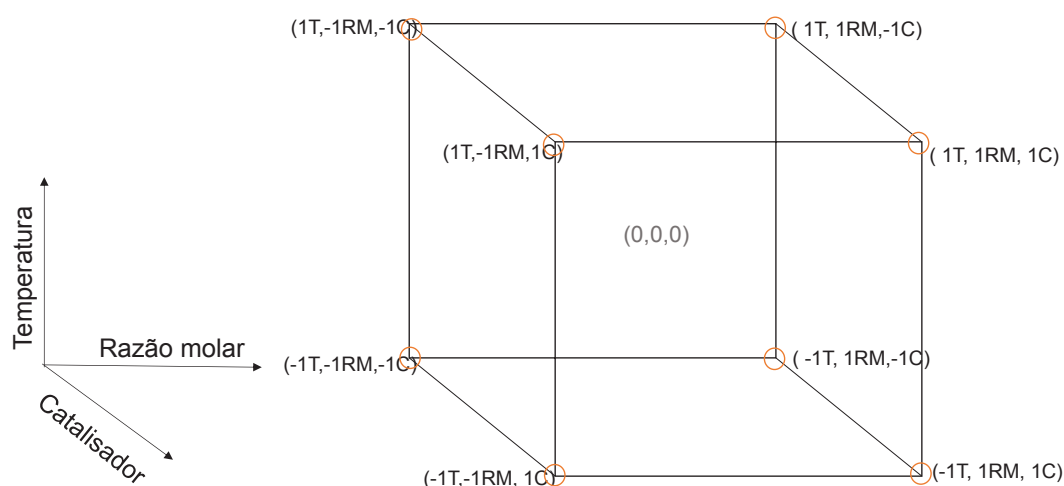


FIGURA 36. DESENHO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS REAÇÕES COM A ZEÓLITA H β . T: TEMPERATURA, RM: RAZÃO MOLAR E C: PORCENTAGEM DE CATALISADOR.

TABELA 4. NÍVEIS CODIFICADOS DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS DE REAÇÕES QUE EMPREGARAM GLICEROL E DODECANOL.

Variáveis independentes	Níveis		
	1	0	-1
Temperatura (°C)	170	135	100
Razão molar (Glicerol:Dodecanol)	1:5	1:3	1:1
Catalisador (% m m ⁻¹ de glicerol)	10	7,5	5

TABELA 5. MATRIZ EXPERIMENTAL 2³ DO PLANEJAMENTO COM ADIÇÃO DE PONTOS ORTOGONAIS UTILIZADA PARA AS REAÇÕES DE ETÉRIFICAÇÃO CATALISADAS PELA ZEÓLITA H β .

<i>Reação</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Razão Molar (G:D)</i>	<i>Catalisador (%)</i>
1	-1 (100)	-1 (1:1)	-1 (5)
2	-1 (100)	-1 (1:1)	+1 (10)
3	-1 (100)	+1 (5:1)	-1 (5)
4	-1 (100)	+1 (5:1)	+1 (10)
5	+1 (170)	-1 (1:1)	-1 (5)
6	+1 (170)	-1 (1:1)	+1 (10)
7	+1 (170)	+1 (5:1)	-1 (5)
8	+1 (170)	+1 (5:1)	+1 (10)
9	-1 (100)	0 (3:1)	0 (7,5)
10	+1 (170)	0 (3:1)	0 (7,5)
11	0 (135)	-1 (1:1)	0 (7,5)
12	0 (135)	+1 (5:1)	0 (7,5)
13	0 (135)	0 (3:1)	-1 (5)
14	0 (135)	0 (3:1)	+1 (10)
15 (C)	0 (135)	0 (3:1)	0 (7,5)
16 (C)	0 (135)	0 (3:1)	0 (7,5)
17 (C)	0 (135)	0 (3:1)	0 (7,5)
18 ^{bc}	110	3:1	n.a
19 ^{bc}	135	3:1	n.a
20 ^{bc}	170	3:1	n.a

Temperatura em graus Celsius; ^b Razão molar de glicerol:dodecanol; ^c Percentual de catalisador em relação à massa de glicerol; ^{bc} Ponto central, n. a. não adicionado e ^{bc} Branco realizado na ausência de catalisador.

4.2.4.2 Estudo da influência da peneira molecular no sistema

O estudo do efeito da adição de peneira molecular do tipo 4A para a remoção de água foi realizado em sistema fechado. Para tal, a peneira SYLOBEAD MS 562ET foi seca durante a noite em mufla a 350 °C e, imediatamente a seguir, a massa de peneira correspondente a 10% em relação à massa total dos reagentes empregados na reação de etérificação foi adicionada ao meio após o resfriamento. As demais etapas do procedimento seguiram-se conforme o item 4.2.4.1.

4.2.4.3 Estudo da razão molar do glicerol em relação ao álcool

Conforme estudos prévios com catalisadores em fase homogênea, a razão molar maior de glicerol em relação ao dodecanol foi testada. Assim, nestes experimentos, foram utilizadas as condições de 5:1 de glicerol em relação ao dodecanol, 170 °C, 8 h de tempo reacional e 7,5% de zeólita H β em relação ao reagente limitante (glicerol). Os demais procedimentos foram realizados conforme o item 4.2.4.1.

4.2.5 Reações empregando catálise homogênea

As reações de esterificação entre dodecanol e glicerol, via catálise homogênea, foram realizadas conforme descrito por GAUDIN *et al.* (2011a) e demonstrado na FIGURA 37. Desta forma, 63 mmol (5,80 g) de glicerol foram misturados com 15,3 mmol (2,85 g) de dodecanol e 20 mol% do ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) ou do *p*-toluenossulfônico (PTSA) em um balão de fundo redondo acoplado ao sistema de remoção de água por destilação. Após essa etapa, o meio de reação foi deaerado durante 15 min com N₂ (99,5%). Em seguida, o frasco reacional foi imerso em banho de óleo na temperatura inicial da reação e ligou-se a agitação magnética no nível intermediário (600 rpm). Posteriormente, a contagem do tempo reacional foi iniciada e durante todo esse período, o sistema reacional foi purgado com o gás supracitado. Ao término da reação, o resfriamento do sistema foi realizado e então o produto foi purificado conforme o item 4.2.5.1. A esterificação foi monitorada, em duplicata, nos tempos de 1 h, 2 h, 3 h e 6 h para a escolha do tempo reacional visando a otimização da produção de monoéter dodecílico de glicerol. Os teores em monoéter dodecílico de glicerol e de éter dodecílico foram quantificados através de análises realizadas por CGMS.

A reação de esterificação empregando dodecanol foi pré-otimizada por um planejamento fatorial completo 2³. Para tal, os níveis escolhidos para as variáveis independentes combinadas na TABELA 6 foram de razão molar glicerol:dodecanol de 1:1, 3:1 e 5:1, quantidade molar de catalisador em relação ao reagente limitante de 10%, 15% e 20% e temperatura de 100 °C, 130 °C e 160 °C. Posteriormente, os dados

foram modelados e tratados utilizando estatística gráfica através da construção do diagrama de pareto e de superfícies de resposta, a um nível de confiança de 95%.

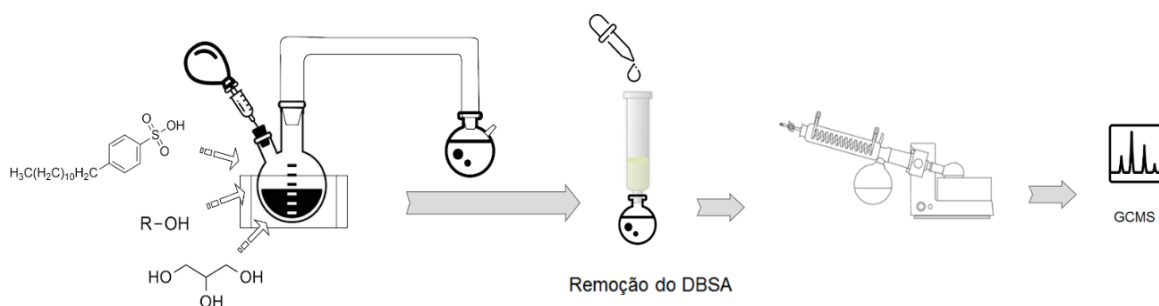


FIGURA 37. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO PARA A ÉTERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM MONOÁLCOOIS UTILIZANDO CATALISADORES DE FASE HOMOGÊNEA. ONDE R CORRESPONDE À CADEIA HIDROCARBÔNICA.

TABELA 6. MATRIZ EXPERIMENTAL DO PLANEJAMENTO COM GLICEROL E DODECANOL CATALISADO POR ÁCIDO DODECILBEZENOSSULFÔNICO.

Reação	Temp. ^a	RM ^b	Cat. ^c
1	-1 (100)	-1 (1:1)	-1 (10)
2	-1 (100)	-1 (1:1)	+1 (20)
3	-1 (100)	+1 (5:1)	-1 (10)
4	-1 (100)	+1 (5:1)	+1 (20)
5	+1 (160)	-1 (1:1)	-1 (10)
6	+1 (160)	-1 (1:1)	+1 (20)
7	+1 (160)	+1 (5:1)	-1 (10)
8	+1 (160)	+1 (5:1)	+1 (20)
9 ^{pc}	0 (130)	0 (3:1)	0 (15)
10 ^{pc}	0 (130)	0 (3:1)	0 (15)
11 ^{pc}	0 (130)	0 (3:1)	0 (15)

Temperatura em graus Celsius; ^b Razão molar de glicerol:dodecanol; ^c Percentual de catalisador em relação à massa de glicerol e ^{pc} Ponto central.

4.2.5.1 Remoção do catalisador e purificação do produto

A remoção do catalisador DBSA utilizado nas reações citadas acima foi realizada através do emprego da resina Amberlyst-A26. Algumas propriedades da resina A26 estão apresentadas na TABELA 7.

TABELA 7. ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA RESINA AMBERLYST 26.

Especificação	Características
Forma física	Esferas opacas
Concentração de sítios ativos	$\geq 0,8 \text{ eq L}^{-1}$
Capacidade de retenção de umidade	66-75% na forma OH
Máxima temperatura de operação	60 °C
Área superficial	30 m ² g ⁻¹
Diâmetro de poro	290 Ångstrons

Primeiramente, a A26 foi recuperada através da lavagem sequencial empregando água destilada, etanol e água destilada. Posteriormente, no processo de regeneração, percolou-se em uma coluna a solução de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, seguida de água destilada e etanol. Ao término do processo, a A26 foi deixada em estufa à vácuo de um dia para o outro a 50 °C. Após esta etapa, uma amostra do meio de reação foi diluída em etanol e passada por uma coluna empacotada com a resina A26 regenerada. Em seguida, o etanol e a água foram removidos em rotaevaporador da marca IKA RV10 e o produto foi analisado conforme item 4.2.11.

4.2.6 Purificação do produto para obtenção de monoéteres alquílicos de glicerol

A purificação dos produtos da reação 8 obtidos no item 4.2.5 (TABELA 8) foi realizada utilizando-se uma coluna de sílica gel. Assim, a separação dos compostos visando obter o monoéter alquílico de glicerol foi estudada através de cromatografia de camada delgada e, em seguida, a mistura de solvente hexano:acetato de etila na razão de 2:1 foi empregada como eluente para a purificação em coluna de sílica gel. Posteriormente, as frações que continham produtos foram analisadas por GCMS para confirmação da pureza e recuperação do produto.

4.2.7 Reação de eterificação modelo

Em uma reação modelo realizada em um balão de fundo redondo sob refluxo, preparou-se primeiramente o alcóxido do etanol, butanol, hexanol e do dodecanol, a partir da mistura de 22 mmol (0,50 g) de sódio metálico ou hidreto de sódio (60%) com 20 mmol do monoálcool sob fluxo de N₂. Após o desaparecimento do Na (0), que levou aproximadamente 4 h, o reagente 3-monocloropropano-1,2-diol (2,43 g, 22 mmol) foi

adicionado ao recipiente e mantido sob refluxo durante 18 h a 160 °C, temperatura mantida por um banho de óleo. A purificação do produto foi realizada por meio da lavagem com acetona à quente, no qual removeu-se o cloreto de sódio por filtração (FIGURA 39). Posteriormente, o meio de reação foi analisado por CGMS conforme supracitado e testes de solubilidade foram realizados para sua purificação (vide item 4.2.8).

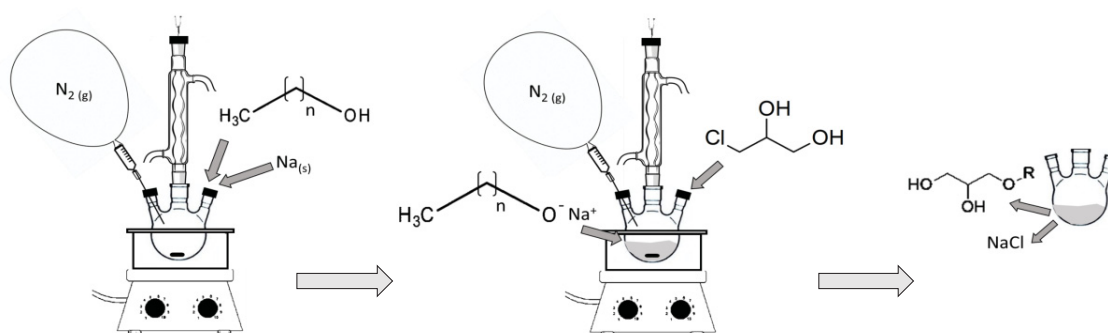


FIGURA 38. ETAPAS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE COM 3-MONOCLOPROPANO-1,2-DIOL E OS RESPECTIVOS ALCÓXIDOS DE ETANOL, BUTANOL, HEXANOL E DODECANOL. ONDE R CORRESPONDE À CADEIA HIDROCARBÔNICA.

4.2.8 Estudos de purificação do monoéter dodecílico de glicerol

Visando purificar o éter de interesse em maior escala para empregá-lo na produção dos poliésteres, diversos métodos de purificação foram testados, como destilação sob ultra vácuo, cristalização e deceramento (*winterização*). Todos os métodos foram realizados conforme as etapas experimentais demonstradas na FIGURA 39 e visaram a remoção do NaCl formado na reação.

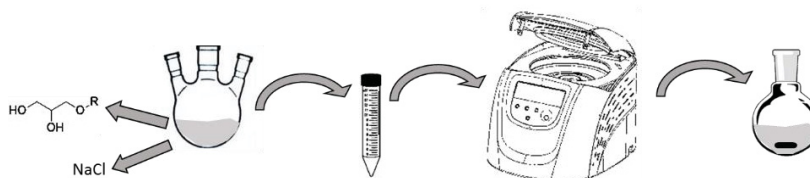


FIGURA 39. ETAPA EXPERIMENTAL PARA A SEPARAÇÃO DO NaCl DO MEIO DE REAÇÃO. R CORRESPONDE A CADEIA HIDROCARBÔNICA.

4.2.8.1 Testes de solubilidade

Os testes de solubilidade do glicerol, dodecanol, do padrão 3-octadeciloxi-1,2-propanodiol, além do meio de reação do monoéter dodecílico de glicerol produzido através da condensação dos álcoois catalisada por DBSA, do meio reacional do ensaio do item 4.2.5. (reação 8 da TABELA 6) e, por fim, dos poliésteres foram realizados como se segue. Em tubos de ensaio, aproximadamente 30 mg das amostras foram pesadas e testou-se volumes de 1 mL, 2 mL e 3 mL dos solventes água, éter etílico, metanol, acetona, diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, tolueno, tetraidrofurano e hexano. Todos os ensaios foram submetidos à temperatura ambiente, resfriados e aquecidos até a ebulição. No caso dos poliésteres, os tubos de ensaio destes ensaios foram observados por um período de uma semana, tomando-se os devidos cuidados para manter inalterada a proporção entre soluto e solvente.

4.2.8.2 Destilação sob alto vácuo

O processo de destilação foi realizado com bomba de ultra vácuo da marca Symbol e modelo E18 que operou com aproximadamente 15 mmHg. Para tal, 10 g do meio de reação obtido no item 4.2.5 foram adicionados a um balão de fundo redondo 14/20 conectado a um sistema de destilação, imerso em banho de óleo e, lentamente aquecido até 200 °C por aproximadamente 4 h. Após esta etapa, o destilado e a fração do meio de reação que não foi destilado (não destilado) foram pesados e analisados por CGMS.

4.2.8.3 Deceramento (*winterização*)

O meio de reação obtido no item 3.2.7. foi submetido ao processo de deceramento (*winterização*) com acetona, acetato de etila e diclorometano. Neste método, 10 g de amostra foram adicionados a erlenmeyers com 300 mL dos solventes citados. Após esta etapa, os frascos selados foram acondicionados no congelador (-17 °C) durante a noite e o precipitado foi filtrado a frio. Ambas as fases foram analisadas por CGMS a fim de verificar sua composição percentual. Após esta etapa, o processo foi repetido por três vezes na qual se utilizou uma série de tratamentos com acetato de etila, seguido de duas lavagens com acetona FIGURA 40.

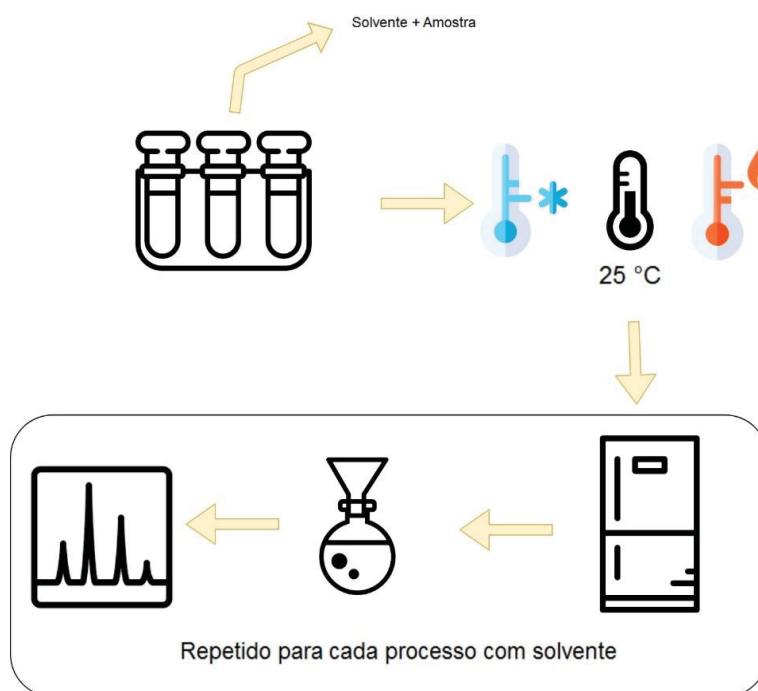


FIGURA 40. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE SOLUBILIDADE E DECERAMENTO (WINTERIZAÇÃO).

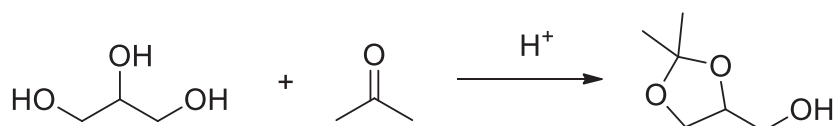
4.2.9 Síntese do monoéter dodecílico de glicerol a partir do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol

4.2.9.1 Produção do brometo de dodecila

Primeiramente, o HBr (48%) foi gotejado em H₂SO₄ em um recipiente resfriado por banho de gelo. Após esta etapa, esta mistura foi lentamente adicionada sobre o dodecanol previamente pesado, sendo esta mistura colocada em refluxo por 6 h e, ao término da reação, lavada com água destilada. A fração insolúvel em água foi lavada com ácido sulfúrico concentrado e com uma solução de CaCO₃ (0,5 mol L⁻¹). O produto foi destilado (175 – 180 °C/45 mmHg) e sua pureza analisada por cromatografia em fase gasosa.

4.2.9.2 Síntese do solquetal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol

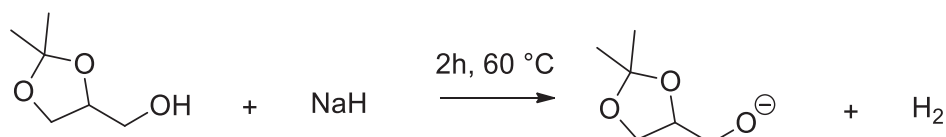
Em um balão foram adicionados 237 g de acetona (4,08 mols), 100 g de glicerol (1,08 mols), 200 mL de éter de petróleo e HCl como catalisador (ESQUEMA 3). O frasco foi colocado em refluxo e um *trap* foi utilizado para a remoção da água gerada durante a reação, sendo que a reação foi interrompida quando não havia mais água sendo coletada pelo *trap* (21-36 h). A mistura foi resfriada e acetato de sódio foi adicionado, sendo o meio de reação filtrado e posteriormente destilado para a obtenção do produto.



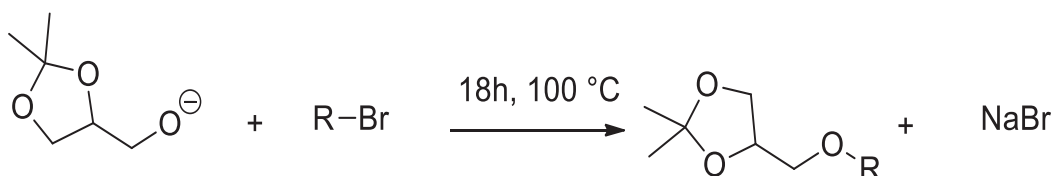
ESQUEMA 3. PRODUÇÃO DO SOLQUETAL A PARTIR DE ACETONA E GLICEROL.

4.2.10 Síntese do monoéter dodecílico de glicerol (MDEG) pela via do solquetal

Em um balão de 3 bocas, 20 mmol de solquetal foram adicionados com 40 mL de 1,4-dioxano como solvente. Posteriormente, 21 mmol (0,50 g) de NaH foram lentamente acrescentados ao balão e esta mistura reagiu por 3 h a 80 °C (ESQUEMA 4). Após o desaparecimento de todo o NaH e cessamento da liberação de H₂, 20 mmol de brometo de dodecila foram adicionados a este recipiente e a reação continuou por 18 h a 120 °C (ESQUEMA 5). A purificação do produto foi realizada através da remoção do NaBr por filtração simples, rotaevaporação do 1,4-dioxano. Em seguida, uma amostra foi preparada e analisada por GCMS para confirmação da obtenção deste composto.



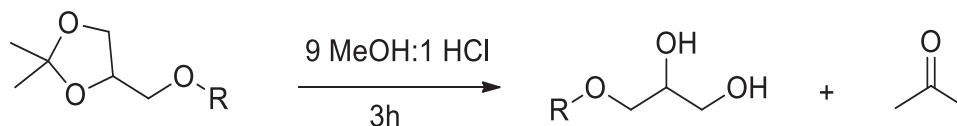
ESQUEMA 4. SÍNTESE DO ALCÓXIDO DO SOLQUETAL ATRAVÉS DO HIDRETO DE SÓDIO.



ESQUEMA 5. OBTENÇÃO DO PRODUTO PROTEGIDO PARA A SÍNTESE DOS MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICÉROL. ONDE R CORRESPONDE À CADEIA HIDROCARBÔNICA.

A abertura do anel de solquetal foi realizada conforme descrito na metodologia de WU e CHARLES, em **que uma** solução de 20 mL de HCl em 180 mL de metanol foi reagida com o produto durante 3 h, sob refluxo (ESQUEMA 6). Em seguida, o ácido foi neutralizado com carbonato de sódio e a fração orgânica extraída com clorofórmio. A fração orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e os solventes

clorofórmio e acetona foram removidos por meio de rotaevaporação. O produto foi analisado pelas técnicas analíticas descritas nos itens 4.2.11.



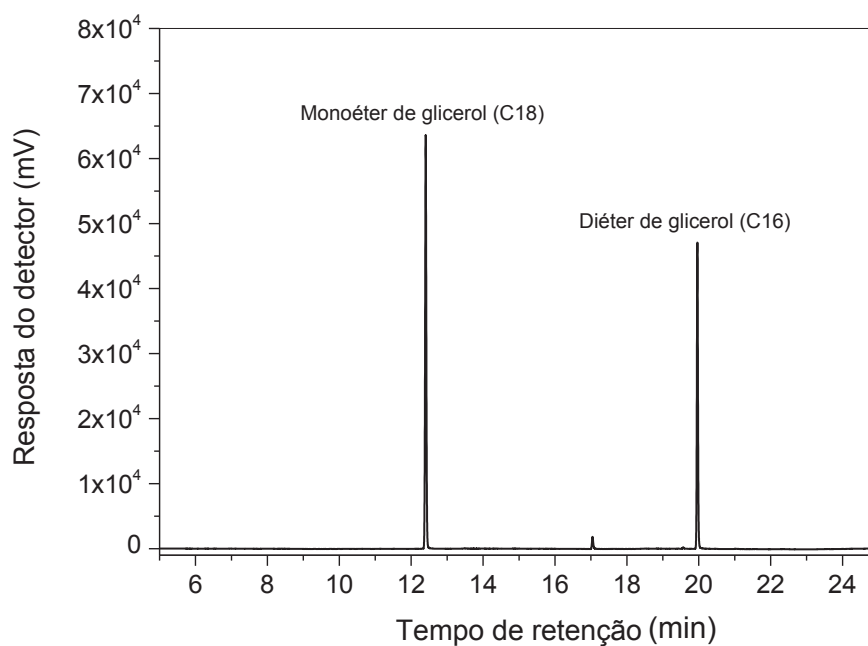
ESQUEMA 6. ABERTURA DO ANEL DE SOLQUETAL PARA A OBTENÇÃO DOS PRODUTOS. ONDE R CORRESPONDE À CADEIA HIDROCARBÔNICA.

4.2.11 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas e com detecção por ionização de chama

Ao término da reação e após a remoção do catalisador, alíquotas foram derivatizadas com *N*-metil-*N*-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (MSTFA) e analisadas por cromatografia a gás acoplada a detector de espectrometria de massas (CEPESQ/UFPR). A análise foi realizada em uma coluna cromatográfica modelo VF-5MS (30 m x 0,32 mm; 0,15 μm) da Agilent, acondicionada em um forno com a temperatura programada de 80 até 220 °C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas com injetor modelo AOC-20i utilizado na temperatura de 250 °C, no modo de divisão de amostra de 1:20 e o detector de espectrometria de massas QP2010 SE operou com fonte de ionização de impacto de elétrons, aplicando-se 70 eV. A quantificação dos produtos foi realizada através de uma curva de calibração externa construída a partir de concentrações distintas dos padrões 3-octadeciloxi-1,2-propanodiol e 2-di-*o*-hexadecil-rac-glicerol.

A análise foi realizada em cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus equipado com amostrador automático AOC-20i, coluna cromatográfica modelo CP-WAX 58 FFAP CB (30 m x 0,32 mm; 015 μm). Após a derivatização das soluções de aproximadamente 700 ppm das amostras, o volume de 1 μL destas foi injetado em modo de divisão de amostra de 1:10. A eluição utilizou 1,36 mL min⁻¹ do gás de arraste He e as temperaturas do injetor e do detector foram de 380 °C e 400 °C, respectivamente. A programação de temperatura do forno e da coluna foi matricial, sendo que foi iniciada em 100 °C com aquecimento de 15 °C min⁻¹ até 200 °C, depois a 7 °C min⁻¹ até 250° e finalmente até 380 °C em uma taxa de 10 °C min⁻¹ onde finalizou

em modo isotérmico por 3 min. A curva de calibração foi construída a partir de concentrações distintas dos padrões 3-octadeciloxi-1,2-propanodiol e 1,2-di-o-hexadecil-rac-glicerol que foi utilizada na quantificação externa destes compostos. O cromatograma e as respostas dos analitos estão demonstrados na FIGURA 41.



Pico em t_R 17 min referente a impureza do solvente.

FIGURA 41. CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DOS ÉTERES DE GLICEROL MONOÉTER 3-OCTADECILOXI-1,2-PROPANODIOL (t_R 12,32 min) E DIÉTER 1,2-DI-O-HEXADECIL-RAC-GLICEROL (t_R 19,89 min) UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO.

4.2.12 Síntese dos poliésteres

Dois métodos demonstrados na FIGURA 42 foram utilizados para a síntese dos poliésteres, sendo que o Método 1 seguiu as condições da via térmica, que utilizou ácido tereftálico, e o Método 2 envolveu a síntese do cloreto de tereftaloíla para posterior síntese do polímero.

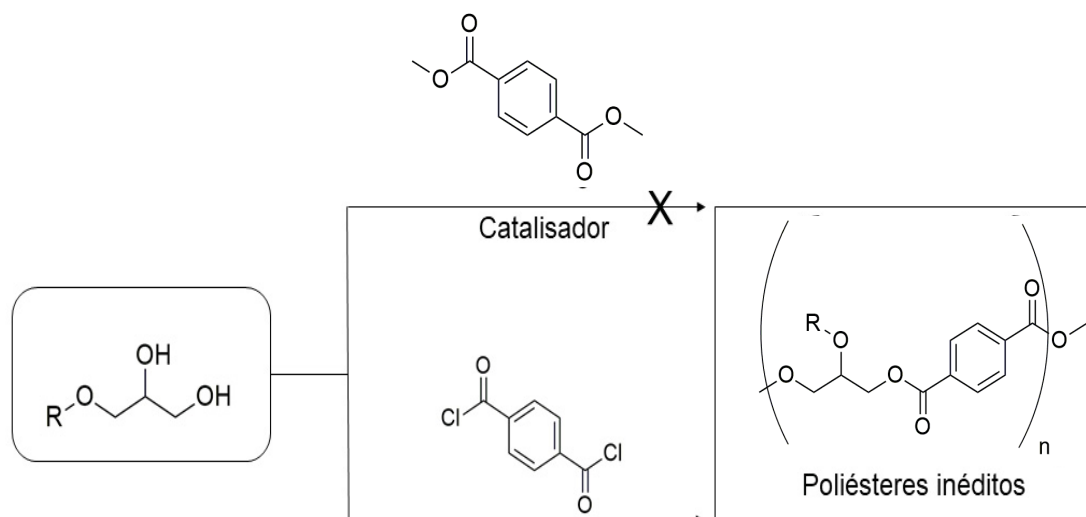


FIGURA 42. MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DOS NOVOS POLIÉSTERES. ONDE R CORRESPONDE A CADEIA HIDROCARBÔNICA. ONDE X SIGNIFICA QUE NÃO FOI POSSÍVEL OBTER O PRODUTO POR ESTA ROTA.

4.2.12.1 Síntese via térmica

Em um balão de 50 mL, foram colocados 2 g de tereftalato de metila (0,0103 mols), monoéter alquílico de glicerol (10,3 mmols) e 44,3 mg (0,2 mmol) de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$. Um condensador de refluxo (refrigeração a ar) foi adaptado ao balão e o conjunto aquecido em manta de aquecimento até 220 °C, temperatura em que permaneceu por 1 h. As reações foram cronometradas a partir do momento que a temperatura do meio reacional atingiu 220 °C. Transcorrido o tempo, o metanol foi destilado a vácuo e o resíduo foi lavado com etanol em ebulição, sob forte agitação. A operação foi realizada por três vezes. A solubilidade do resíduo lavado foi testada conforme item 3.7.1. Os produtos foram secos em estufa a vácuo (60 °C) por 24 h e, como o produto era sólido, pastilhas foram preparadas para a análise por IVTF.

4.2.12.2 Método de Rose

4.2.12.2.1 Preparo do cloreto de tereftaloíla

A preparação do cloreto de tereftaloíla foi realizada através do método de Rose (1933). Para tal, 6,3 g (30,3 mmols) de PCl_5 foram rapidamente pesados em um béquer e transferido para um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de ar conectado a um *trap* contendo HCl. Então, 2,5 g de ácido tereftálico foram adicionados ao balão e aquecidos até 100 °C para que a mistura fundisse. Após o borbulhamento cessar, a mistura foi aquecida até 110 °C e quando se tornou incolor, o recipiente foi aquecido até 130 °C, onde reagiu por 10 h. Após o resfriamento, 25 mL de éter de petróleo foram adicionados à reação e aquecido sob refluxo. Em seguida, o meio de reação foi resfriado em banho de gelo, lavado três vezes com éter de petróleo gelado e filtrado à vácuo. Após essa etapa, o cloreto de ácido foi seco em dessecador e pesado após atingir massa constante.

4.2.13 Preparação do poliéster via cloreto de tereftaloíla

Em um balão de 250 mL, pesou-se 12,5 mmols do monoéter alquílico de glicerol. Em seguida adicionou-se a este recipiente uma solução previamente preparada de 1,0 g de hidróxido de sódio dissolvido em 75 mL de água. A agitação magnética foi ligada e 1,0 mL de uma solução 20% de hidróxido de tetrabutylamônio foi adicionado à mistura. Na última etapa, 2,53 g (12,5 mmols) do cloreto de tereftaloíla foi dissolvido em 35 mL de clorofórmio e adicionado lentamente ao balão contendo os demais reagentes. Após esta etapa, a reação decorreu por 1 h à temperatura ambiente FIGURA 43. Decorrido este período, o clorofórmio foi rotaevaporado e o polímero foi lavado quatro vezes com água. Após remoção da água, acetona foi usada para a transferência do produto para uma placa de petri, onde foi seco em estufa a 80 °C. A FIGURA 43 demonstra as etapas experimentais utilizadas na produção dos poliésteres.

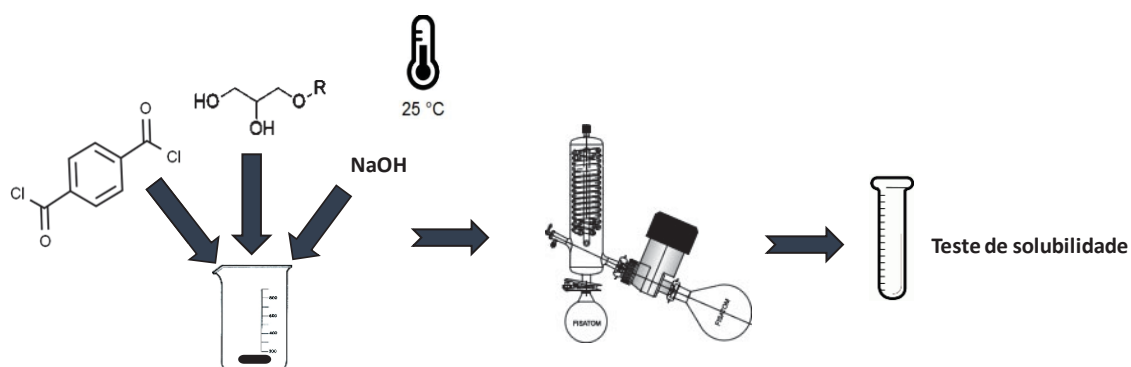


FIGURA 43. METODOLOGIA EMPREGADA NA SÍNTESE DOS POLÍMEROS. ONDE R CORRESPONDE A CADEIA HIDROCARBÔNICA.

4.2.14 Índice de hidroxilas

O método ASTM D 1957 – 86 com algumas adaptações foi utilizado para determinar o índice de hidroxilas dos poliésteres obtidos (ASTM, 1995). Para tal, 0,5 g de amostra foram adicionados em tubos de ensaio e em seguida, 10 mL de uma solução, previamente preparada, de piridina-anidrido acético (1000/127 V/V) foram adicionados ao mesmo recipiente. Em outro tubo, adicionou-se de 0,9 a 1,1 g das amostras, seguido da adição de 10 mL de piridina. Após esta etapa, os frascos foram selados e mantidos em banho de óleo a 90 °C durante 120 min. Em seguida, 100 mL de água destilada foram adicionados em cada um dos tubos e mantidos sob aquecimento por mais 10 min. Os tubos foram retirados do banho e resfriados à temperatura ambiente. O preparo das amostras para a titulação foi realizado adicionando-se 25 mL de álcool *n*-butílico e 1 mL de solução etanólica de fenolftaleína em cada um dos tubos, que foram titulados com solução etanólica de NaOH 0,5 mol L⁻¹ até o surgimento da cor rosa. O índice de hidroxila das amostras foi calculado a partir da Equação 7:

$$IOH = B + \frac{(S \cdot A)}{C} \cdot V \cdot N \cdot 40 \quad \text{Eq.7}$$

em que A = volume de solução de NaOH utilizado na titulação do valor ácido (mL); B = volume de solução de NaOH utilizado na titulação do branco (mL); C = massa da amostra utilizada no valor ácido (g); V = volume de solução de NaOH utilizado na

titulação da espécie acetilada (mL); S = massa da amostra utilizada para acetilação (g).

4.2.15 Cromatografia de permeação em gel

A massa molar nuérica média aparente (M_{wa}), a massa molar média numérica aparente (M_{na}) e a dispersividade dos polímeros foi avaliada em um cromatógrafo Waters® modelo 1515 com amostrador automático modelo 2707, pré-coluna Tosoh HXL-L e coluna Progel TSK (1000, 2000 e 3000 HXL, 30 cm x 7,8 mm) mantida a 40 °C e eluída com tetraidrofurano a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. O volume das injeções foi de 20 µL para tempos de análise de 35 min e os componentes das amostras foram detectados por refratometria diferencial. As determinações dos parâmetros se utilizaram de uma curva de calibração, construída com padrões de poliestireno com diferentes massas molares numérica média (M_w) que possuem κ de 0,000117900 e α de 0,740000, conforme descrito na TABELA 8. A partir destes dados, está demonstrada na FIGURA 44 a curva de ordem polinomial de melhor ajuste.

TABELA 8. PADRÕES UTILIZADOS COM DIFERENTES MASSAS MOLARES MÉDIAS E SEUS VOLUMES DE ELUIÇÃO PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA FIGURA 45.

Volume de eluição (mL)	Massa Molar (Da)
14,129	2890000
14,817	900000
14,817	600000
14,909	400000
15,095	114000
15,298	50000
15,719	42900
15,760	30000
16,131	18600
16,482	9650
17,192	6520
17,871	5000
18,057	2000
19,986	500
22,750	470
23,533	370
23,250	164
29,550	92

A curva de calibração da FIGURA 44 foi ajustada seguindo uma equação logarítmica de 5ª ordem (EQUAÇÃO 8) e apresentou R^2 0,9915.

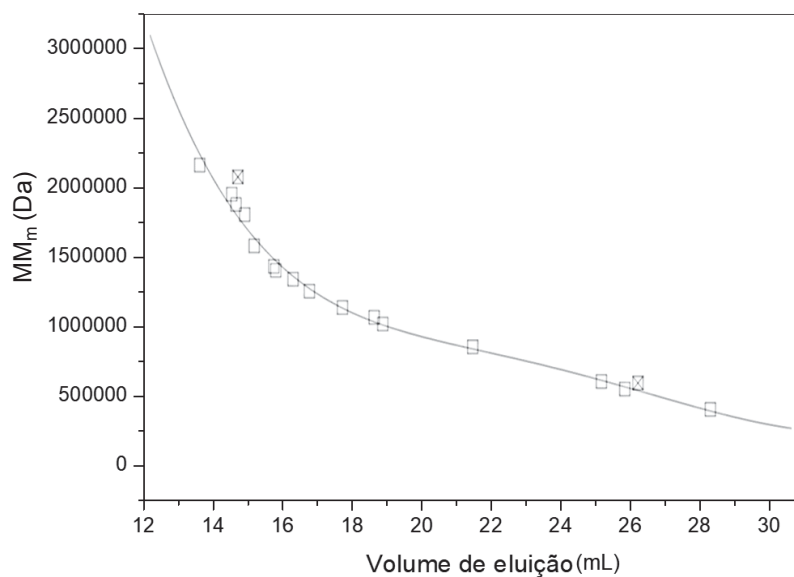


FIGURA 44. CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA PARA OS CÁLCULOS DE MASSA MOLAR MÉDIA APARENTE DOS POLÍMEROS OBTIDOS NESTE TRABALHO. OS PONTOS MARCADOS COM X FORAM EXCLUÍDOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA.

$$\text{Log (MolWt}(n)) = s - 9,06 e^{+001} V^1 + 7,35 e^{+000} V^2 - 2,93 e^{-001} V^3 + 5,70 e^{+003} V^4 - 4,31 e^{-005} V^5 \quad \text{Eq.8}$$

4.2.16 Determinação do volume das moléculas de glicerol e dos éteres alquílicos de glicerol

Os volumes das moléculas de glicerol e dos triéteres alquílicos de glicerol derivados do etanol, butanol, hexanol e dodecanol foram determinados. Para isto, foram realizados cálculos através do método (QSAR) “Quantitative Structure Activity Relationship” que foi executado no software Hyperchem 8.0.10.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES

5.1.1 Glicerol

O conhecimento dos parâmetros físicos e químicos da matéria-prima é importante para entender os efeitos das impurezas nas reações. Assim sendo, alguns destes parâmetros do glicerol de grau analítico (GPA) foram determinados e estão demonstrados na TABELA 9.

TABELA 9. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO GLICEROL DE GRAU ANALÍTICO.

<i>Parâmetro</i>	<i>Glicerol grau analítico</i>
Teor de cinzas (% m m ⁻¹)	0,12 ± 0,03
Teor de glicerol livre (% m m ⁻¹)	99,5 ± 4,6
Teor de água (% m m ⁻¹)	0,39 ± 0,01
Teor de acidez (% m m ⁻¹)	0,02 ± 0,01

±Desvio padrão amostral.

Como pode ser observado na TABELA 9, o GPA apresentou-se com elevado grau de pureza (99,5% ± 4,6 de glicerol), sendo que dos parâmetros medidos, a água presente na amostra foi de 0,39 ± 0,01, o que representou a maior parcela de outros componentes presentes neste reagente. Esse percentual pode estar associado ao fato de o glicerol ser altamente higroscópico, podendo resultar em crescente quantidade de água em sua composição. Ainda, conforme exposto por MORRISON e BOYD (1992), o pH da solução de glicerol puro é 7, o que indica que o valor de teor de acidez determinado para o GPA se apresenta em conformidade com dados relatados na literatura. No caso do teor de cinzas e de acidez, é possível notar que apesar do processo de refino, compostos residuais ainda se mantiveram presentes na GPA (HANSEN *et al.*, 2009; WALKER, 2011; QUISPE, CORONADO e CARVALHO, 2013).

5.1.2 Caracterização dos álcoois

5.1.2.1 Teor de umidade dos álcoois C₂-C₁₂

A reação de eterificação é reversível e, deste modo, a presença de água no meio de reação pode deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos reagentes. Além disso, moléculas de água podem ser prejudiciais para a atividade de alguns tipos de catalisadores, uma vez que pode envenenar seus sítios ácidos (VISWANADHAM e SAXENA, 2013; CANNILLA *et al.*, 2015). Então, o teor de água presente nos álcoois que foram utilizados nas reações de eterificação foi determinado (TABELA 10).

TABELA 10. TEOR DE UMIDADE DOS REAGENTES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO.

Álcool (C ₂ -C ₁₂)	H ₂ O (ppm) ^a	H ₂ O (ppm) ^b
Etanol (C ₂)	4884,0 ±34,0	240,3 ±10,0
Butanol (C ₄)	321,4 ±3,5	93,3 ±21,0
Hexanol (C ₆)	598,4 ±7,7	73,7 ±13,0
Dodecanol (C ₁₂)	957,3 ±33,2	150,1 ±8,4

Teor de água antes da secagem com peneira molecular e b) após a etapa de secagem.
±Desvio padrão amostral.

Na TABELA 10, pode-se observar que o método de secagem foi eficiente para a remoção da água presente nos reagentes, sendo que isto possibilitou um melhor emprego destes reagentes nas próximas etapas do trabalho.

5.2. Determinação das propriedades da zeólita

A caracterização da zeólita CP814E, após sua calcinação, foi realizada por técnicas de IVTF, DRX, análise textural e por propriedades de acidez. Os resultados destas caracterizações estão descritos a seguir.

Composta por um sistema 3D, a zeólita H β é formada por canais de anéis de 12 membros que possuem um diâmetro de 67 nm. Este material possui grande aplicação industrial como catalisador em diversas transformações químicas seletivas

(WANG *et al.*, 2018). Assim, as propriedades da zeólita CP814E (H β) foram determinadas e os resultados estão descritos a seguir.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica que permite analisar compostos através das vibrações dos grupos funcionais presentes na molécula. No caso da H β utilizada neste trabalho, esta técnica foi aplicada para a identificação e caracterização deste catalisador, sendo que o espectro obtido está demonstrado na FIGURA 45.

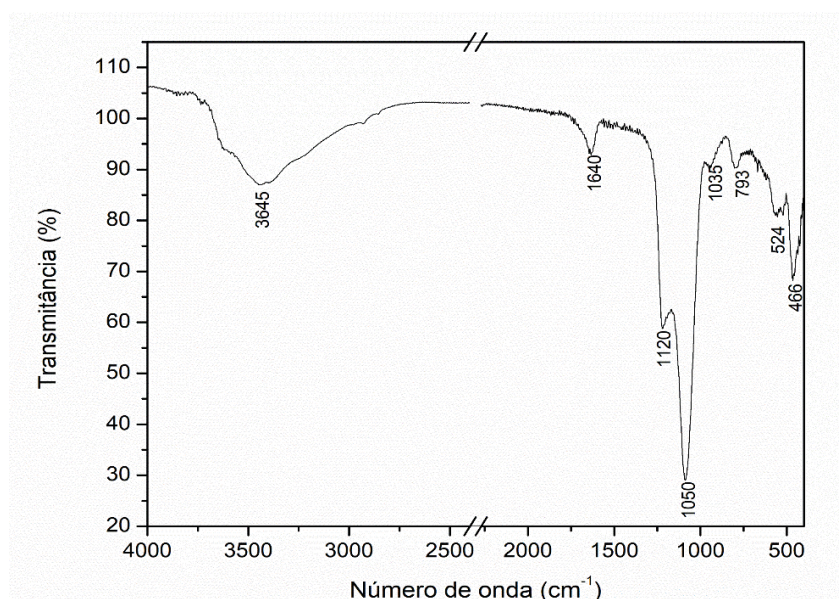


FIGURA 45. ESPECTRO DE TRANSMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA AMOSTRA DE ZEÓLITA.

O espectro de IVTF da zeólita FIGURA 45 apresentou bandas vibracionais em 524 cm^{-1} e 793 cm^{-1} , sendo a primeira correspondente à vibração externa dos anéis duplos de 5 membros presentes na estrutura do catalisador e a banda em 793 cm^{-1} correlacionada com a deformação angular de Al-O-Si. Na FIGURA 45 também podem ser observadas bandas em 1035 cm^{-1} e 466 cm^{-1} , que são as principais bandas características de zeólitas, uma vez que números de onda de 1120 a 450 cm^{-1} podem ser associados a ligações alongadas simétricas ou assimétricas de Si-O-Si, Si-O e bandas na região próxima de 1050 cm^{-1} correspondem às ligações Si-O que se encontram no interior de zeólitas. Ainda, neste espectro são mostradas bandas de deformação axial de grupamentos hidroxila (1640 cm^{-1}) e de estiramento axial de OH

na superfície (3450 cm^{-1}), o que sugere que existe adsorção de água sobre a zeólita (JACOBS, BEYER e VALYON, 1981; ZHAO *et al.*, 2015; GOMES, 2016).

No caso da espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (FIGURA 46) realizada para a zeólita antes e após ser submetida à adsorção de piridina, o espectro de DRIFT revelou bandas referentes à interação da piridina com sítios ácidos de Lewis e Brønsted, as quais não aparecem na amostra antes da adsorção com piridina. A técnica de reflectância difusa é uma boa alternativa para análises quantitativas, porque mede com exatidão o fluxo de luz refletida pela superfície de um objeto, sendo esse objeto opaco ou não. Durante a medida, a radiação se espalha por toda a amostra, assim há uma melhor resolução dos espectros, maior sensibilidade. Além disso, o preparo de amostra é simplificado, o que otimiza o tempo de análise (COATES, 1998). Assim, por meio desta técnica foi possível realizar a quantificação dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted e comparar com dados da literatura.

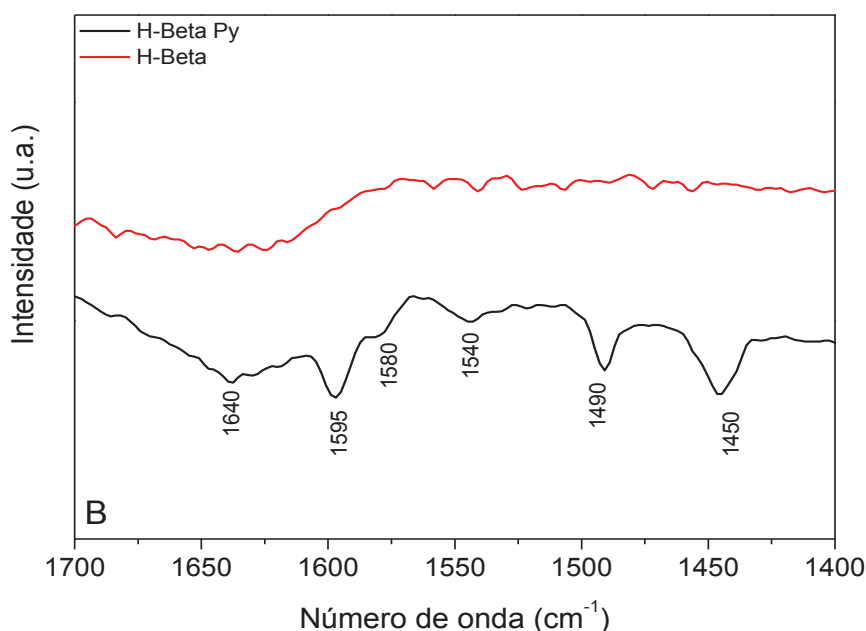


FIGURA 46. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA AMOSTRA DE ZEÓLITA.

Para a análise de sítios ácidos de Lewis e Brønsted-Lowry presentes no material, a piridina pode ser uma ótima molécula sonda, uma vez que pode reagir com os sítios ácidos (FIGURA 47) e absorver em distintas bandas de frequência no DRIFT.

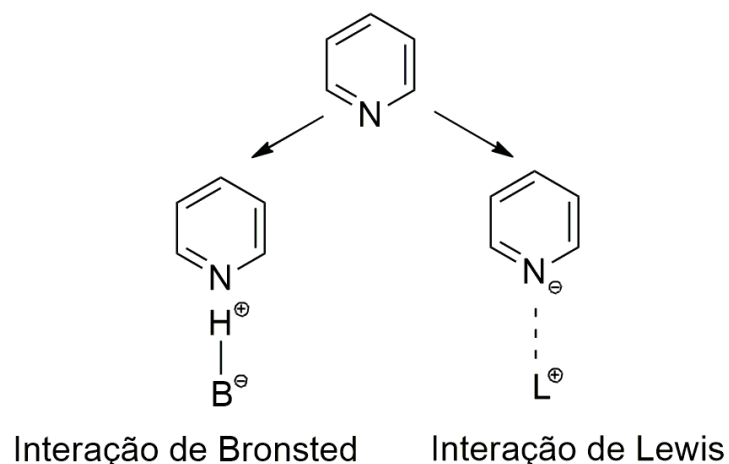


FIGURA 47. INTERAÇÃO ENTRE A MOLÉCULA SONDA PIRIDINA E OS SÍTIOS CATALÍTICOS ÁCIDOS. ONDE L É UM SÍTIO ÁCIDO DE LEWIS E B É UM ÁTOMO MAIS ELETRONEGATIVO E LIGADO AO HIDROGÊNIO ÁCIDO.
FONTE: O AUTOR (2020).

Assim, foi possível observar a presença de sítios ácidos de Brønsted, devido às bandas em 1640 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} , correspondentes à interação da piridina com estes sítios. Além disso, os sinais relacionados aos sítios ácidos de Lewis foram encontrados em 1450 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} . Ainda, a associação do hidrogênio ácido com a hidroxila, que se apresenta em 1595 cm^{-1} e a banda em 1490 cm^{-1} pode ser associada tanto aos sítios ácidos de Brønsted como os de Lewis (HAO *et al.* 2018). Desta forma, pode-se observar que a zeólita H β possui ambos os sítios ácidos que podem agir na catálise da reação de eterificação.

A concentração de sítios ácidos de Brønsted (1540 cm^{-1}) ($6,334\text{ }\mu\text{mol}$ de piridina adsorvida por grama de catalisador) foi similar à de sítios de Lewis (1450 cm^{-1}) ($6,782\text{ }\mu\text{mol}$ de piridina adsorvida por grama de catalisador), bem como a densidade destes sítios, que foi de $0,015$ micromol de piridina adsorvida por m^2 de catalisador para os sítios de Brønsted e de $0,016$ micromol de piridina adsorvida por m^2 de catalisador para os sítios de Lewis. A relação de áreas dos sítios de Brønsted/Lewis foi de 1,24, dados comparáveis aos de Manjunathan *et al.* (2015).

Outra análise realizada foi a de difração de raios X (FIGURA 48), que é importante porque esta análise indica a ordem estrutural periódica da zeólita H β . A

partir deste dado foi possível observar que o material apresenta uma única fase cristalina característica de zeólitas desta classe. Isto porque os picos de difração mais intensos estavam localizados em $7,9^\circ$ e $22,5^\circ$ (2θ) que representam picos característicos de zeólitas β e o padrão de difração foi similar ao apresentado por Newsam *et al.* (1988). Além disso, os picos estreitos alocados em ângulos elevados (20 a 25 graus de 2θ) apontam a presença de uma estrutura altamente cristalina.

Um dos métodos mais empregados para a determinação de propriedades de sólidos porosos é a adsorção de gases nestes materiais (LOWELL *et al.*, 2004; IANTONIOU *et al.*, 2014). Assim, a zeólita empregada neste trabalho foi analisada através do uso de N_2 como gás adsorvente e a isoterma de adsorção/dessorção é apresentada na FIGURA 49. Através da análise da FIGURA 49, pode-se observar que apesar de possuir histerese do tipo IV (IUPAC), esta apresenta fortes sinais de microporosidade, o que é mais facilmente visualizado em baixas pressões. Os resultados de volume e diâmetro médio de poros, além da área superficial específica do catalisador foram obtidos a partir da porção linear da isoterma de adsorção. A área superficial da zeólita foi de $419,811 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com volume e tamanho de poros de $3,89 \times 10^{-1} \text{ cc g}^{-1}$ e $732,8 \text{ \AA}$, respectivamente e são comparáveis aos encontrados na literatura relacionada a este catalisador.

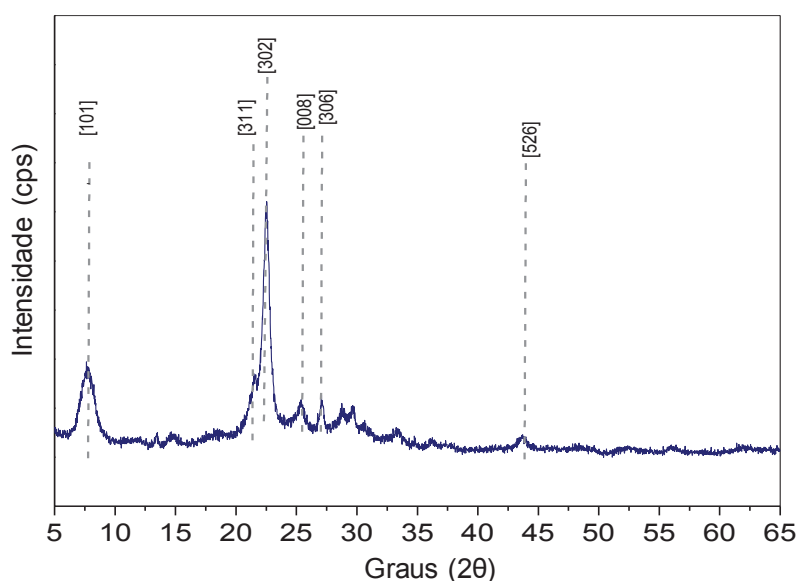


FIGURA 48. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA ZEÓLITA H β APÓS SUA CALCINAÇÃO.

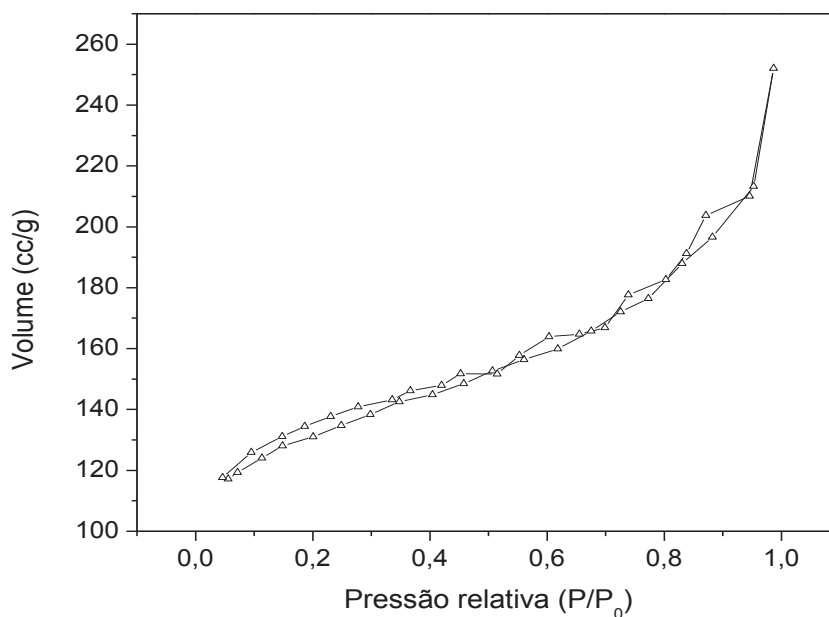


FIGURA 49. ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂ PELO MÉTODO DE B.E.T.

A análise termogravimétrica foi realizada de forma convencional (dinâmica), na qual a amostra foi aquecida em taxas pré-determinadas e a sua variação de massa foi determinada em uma termobalança. Esta técnica foi utilizada porque pode fornecer informações de estabilidade térmica da amostra. Através desta técnica onde os resultados estão mostrados na FIGURA 50, foi possível observar que o catalisador é estável nas temperaturas em que foi aplicado para as reações (de 100 a 260 °C).

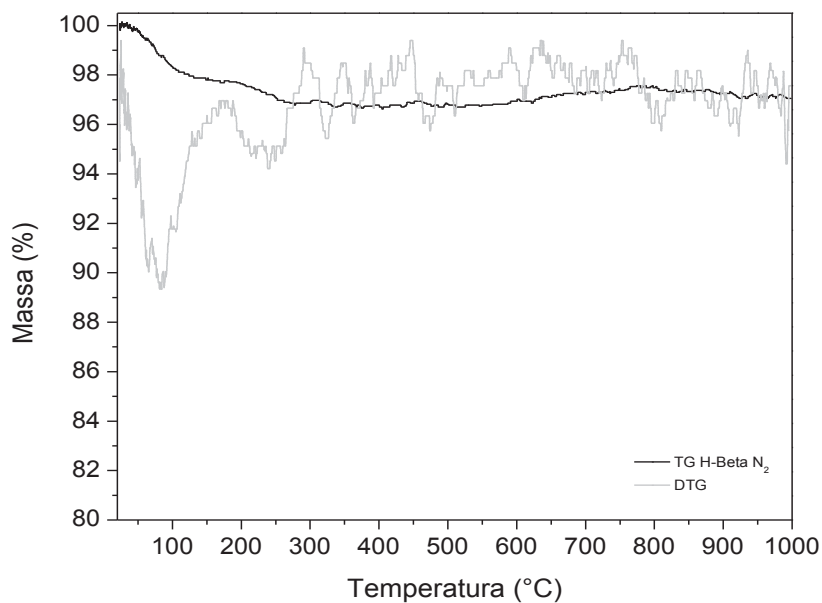


FIGURA 50. TERMOGRAMA E DERIVADA DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ZEÓLITA H β .

A FIGURA 51 apresenta as micrografias de varredura do catalisador comercial zeólita H β , sendo que os dados calculados foram comparáveis aos encontrados por outros autores da literatura. Pode-se observar, nas micrografias, a presença de poucos agregados de partículas, o que pode ser relacionado a sua área superficial de 419,811 m² g⁻¹, uma vez que a melhor dispersão das partículas resulta em áreas específicas elevadas (DUTTA *et al.*, 2011).

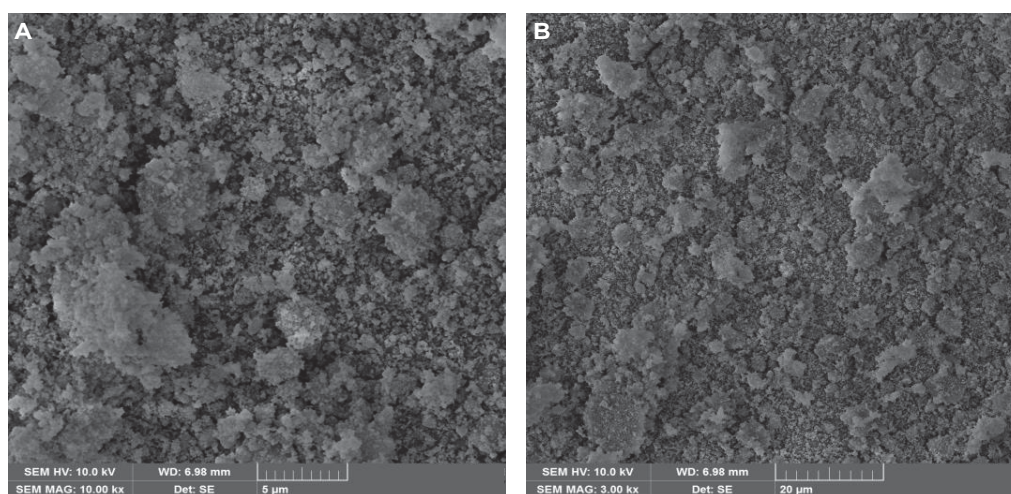
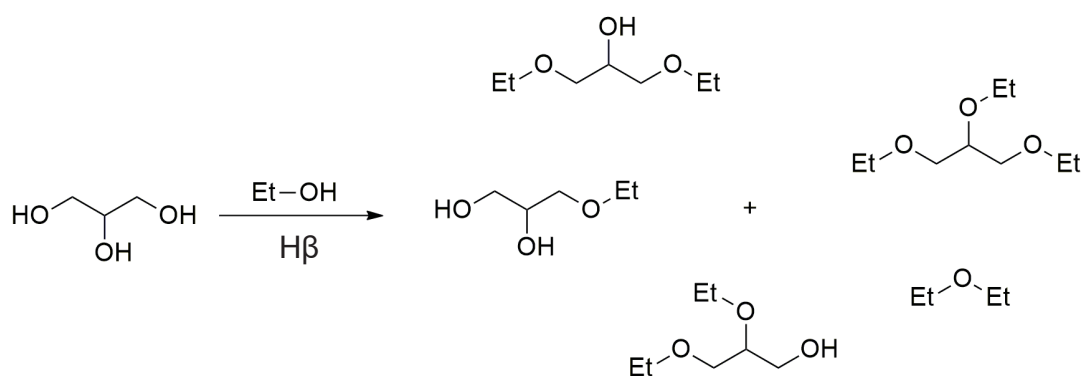


FIGURA 51. MICROGRAFIAS DE VARREDURA DA ZEÓLITA H β COM AMPLIAÇÃO DE 10000X (A) E DE 3000X (B).

5.3 Emprego do sólido catalítico na eterificação do glicerol com os álcoois de C₂-C₁₂

Autores como VEIGA *et al.* (2018) relataram que um fator determinante para a produção dos éteres e de seu grau de funcionalização é a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador e a possibilidade de liberação dos produtos dos poros do sólido catalítico após esta etapa. Então, reações de eterificação do glicerol foram realizadas e catalisadas por H β , as quais empregaram etanol (ESQUEMA 7), butanol (ESQUEMA 8), hexanol (ESQUEMA 9), e dodecanol (ESQUEMA 10), empregando condições reacionais retiradas da literatura. As análises dos produtos foram realizadas por CGMS e estão representados nas 53-56, e em seguida, as áreas dos picos foram utilizadas para o cálculo de conversão do glicerol e teor de alquil-éteres de glicerol produzidos (TABELA 11).



ESQUEMA 7. REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ETANOL CATALISADA POR H β .

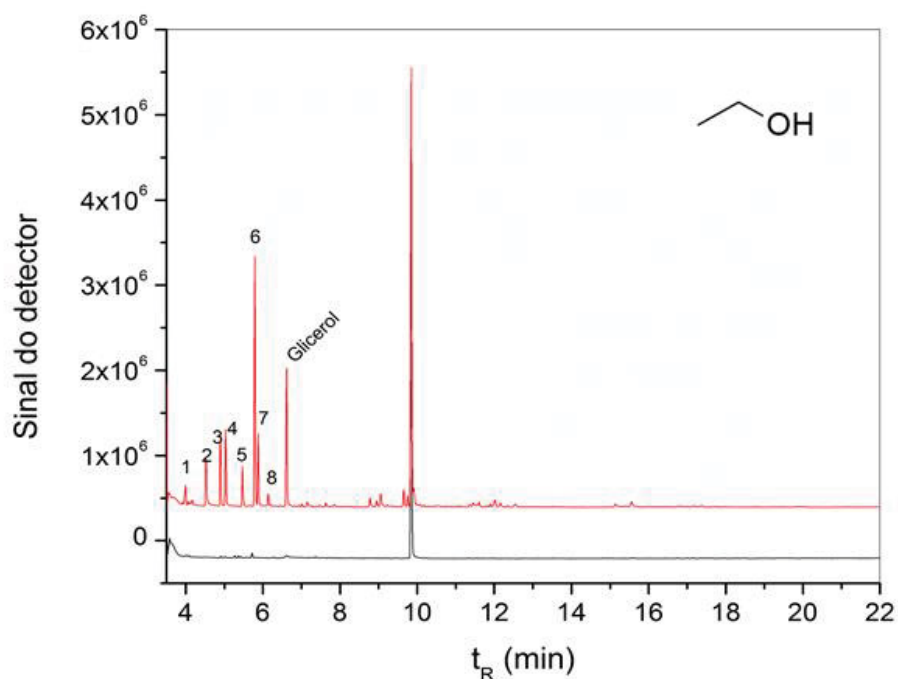
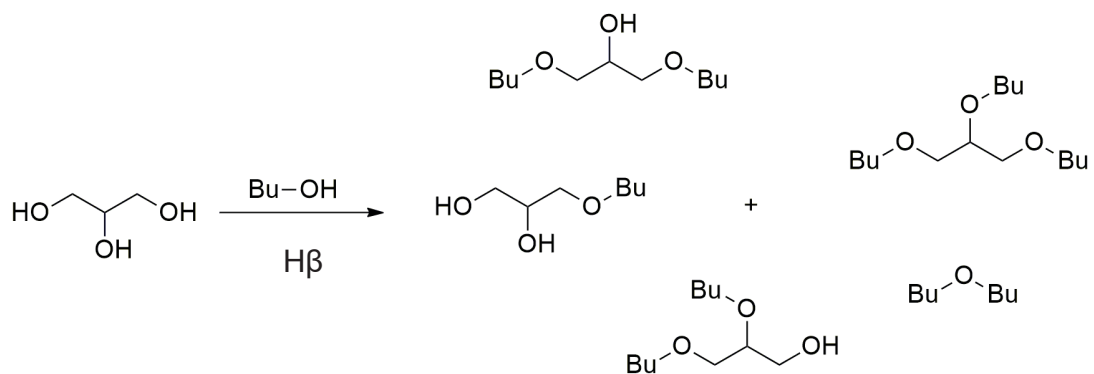


FIGURA 52. CROMATOGRAMA OBTIDO DA AMOSTRA DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO REALIZADA COM ETANOL. CONDIÇÕES UTILIZADAS: 270 °C, 8 H, RAZÃO MOLAR MONOÁLCOOL:GLICEROL 5:1 E 7,5% DE H β . EM QUE t_R SIGNIFICA TEMPO DE RETENÇÃO EM MINUTOS.



ESQUEMA 8. REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E BUTANOL CATALISADA POR H β

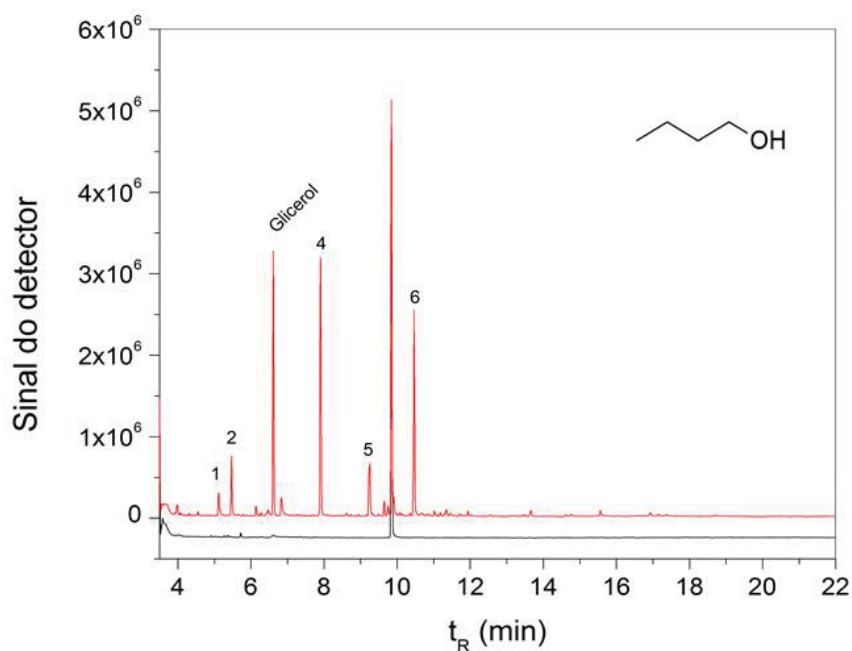
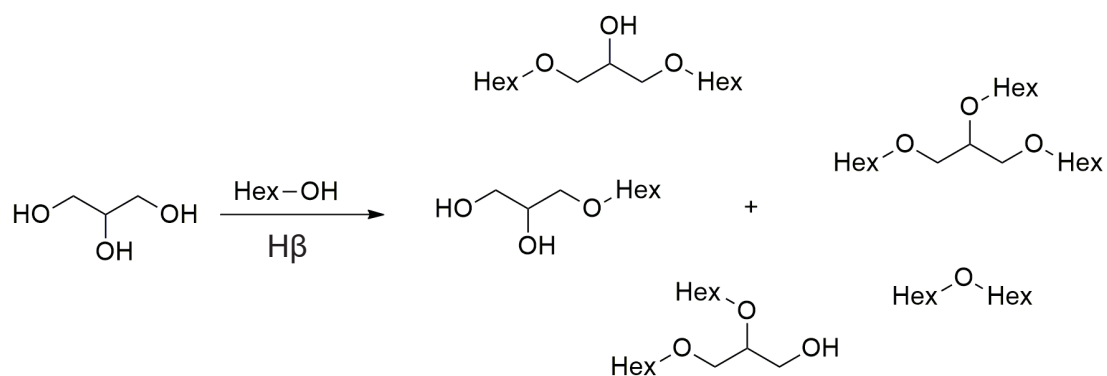


FIGURA 53. CROMATOGRAMA OBTIDO DA AMOSTRA DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO REALIZADA COM BUTANOL. CONDIÇÕES UTILIZADAS: 270 °C, 8 H, RAZÃO MOLAR MONOÁLCOOL:GLICEROL 5:1 E 7,5% DE H β ONDE t_R SIGNIFICA TEMPO DE RETENÇÃO EM MINUTOS.



ESQUEMA 9. REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E HEXANOL CATALISADA POR H β .

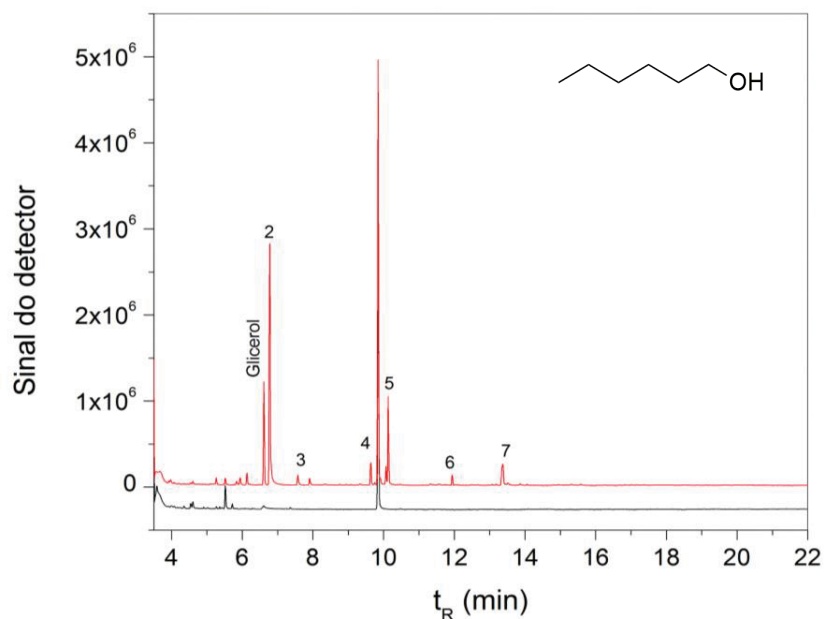
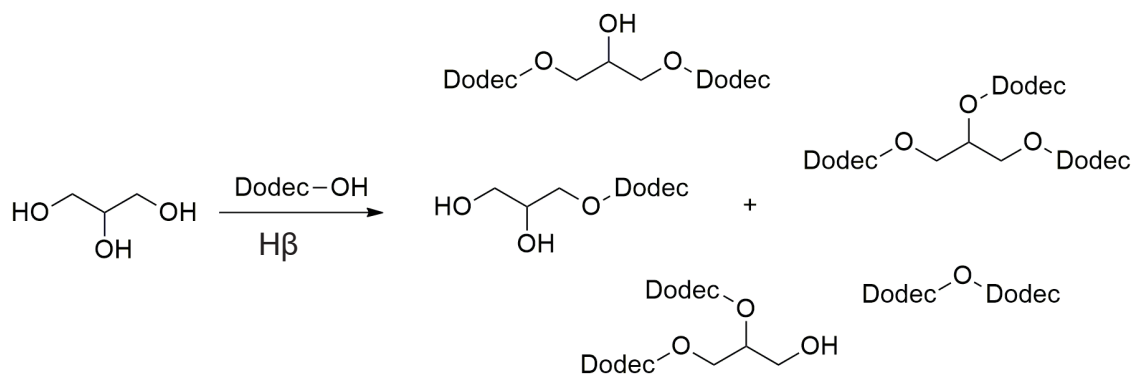


FIGURA 54. CROMATOGRAMA OBTIDO DA AMOSTRA DA REAÇÃO DE ETÉRIFICAÇÃO REALIZADA COM HEXANOL. CONDIÇÕES UTILIZADAS: 270 °C, 8 H, RAZÃO MOLAR MONOÁLCOOL:GLICEROL 5:1 E 7,5% DE H β . ONDE t_R SIGNIFICA TEMPO DE RETENÇÃO EM MINUTOS.



ESQUEMA 10. REAÇÃO DE ETÉRIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E DODECANOL CATALISADA POR H β .

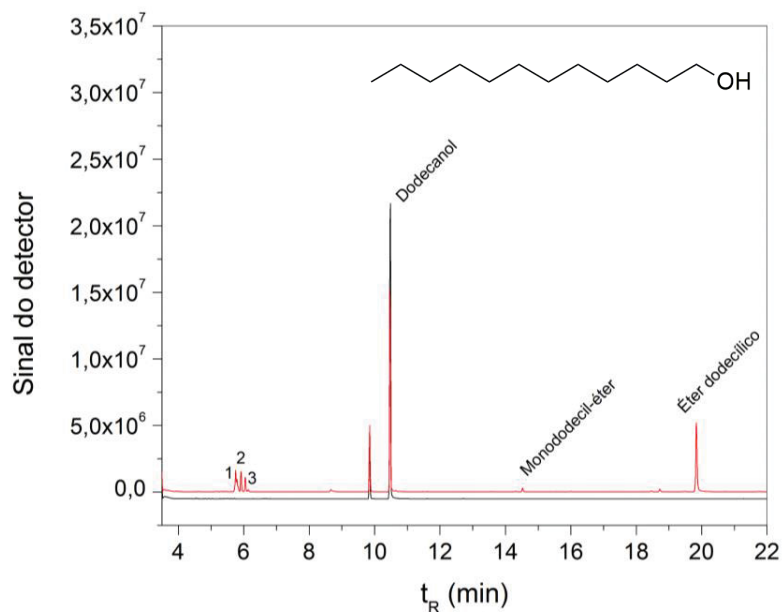


FIGURA 55. CROMATOGRAMA OBTIDO DA AMOSTRA DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO REALIZADA COM DODECANOL. CONDIÇÕES UTILIZADAS: 270 °C, 8 H, RAZÃO MOLAR MONOÁLCOOL:GLICEROL 5:1 E 7,5% DE H₂. ONDE t_R SIGNIFICA TEMPO DE RETENÇÃO EM MINUTOS.

TABELA 11. RESULTADOS OBTIDOS DAS REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM DIFERENTES ÁLCOOIS.

Reações	Etanol	Butanol	Hexanol	Dodecanol
Conv. Gli (%)	87,23	81,60	79,35	100
MEAG (%) C1	12,77	15,0	16,71	4,65
MEAG (%) C2	7,57	0	0	0
DAEG (%) C1C2	7,77	0	0	0
DAEG (%) C1C3	7,60	0	0	0
TAEG (%)	7,35	0	0	0

Conv. Gli.-conversão do glicerol, MEAG- monoalquil-éter de glicerol, DAEG- Dialquil-éter de glicerol e TAEG – Trialquil-éter de glicerol.

Nos resultados apresentados na TABELA 11, pode-se observar que o glicerol apresentou uma alta conversão em todas as reações. Porém, os teores dos produtos desejados não perfizeram o total de glicerol convertido, sendo isto relacionado aos produtos de degradação deste triol, que tem a sua formação favorecida sob altas temperaturas reacionais (ÜLGEN, 2009). Ao observar os teores de monoéteres alquílicos de glicerol da TABELA 11, pode-se perceber que a produção decresce com o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado, sendo que o teor foi de

aproximadamente 20% para o etanol e decresceu para 4,65% quando se utilizou dodecanol na síntese. No caso do etanol, observou-se a seletividade da eterificação do glicerol para a formação do produto funcionalizado no carbono 1 (C1), o que pode estar relacionado ao fato das duas hidroxilas primárias do glicerol serem menos impedidas estericamente que a secundária. Ainda, éteres com funcionalização nas outras hidroxilas, ou seja, di- e triéteres só foram constatados ao empregar-se etanol. Tal questão pode estar associada a menor reatividade dos álcoois de cadeia mais longa, fazendo com que nas condições empregadas não fosse possível uma maior funcionalização do glicerol. Ainda, isso pode estar relacionado aos fatores supracitados de acessibilidade ao catalisador, porque di- e triéteres são moléculas volumosas, o que reduz seu acesso aos poros do catalisador (GUTOWSKA, MACHOY e MACHALIŃSKI, 2005; IONESCU, PETROVIĆ e WAN, 2008; RAMACHANDRAN *et al.*, 2008; GOETHALS, 2017).

A eterificação de glicerol com álcoois de cadeia longa é comum com o emprego de catalisadores em fase homogênea. O uso de catalisadores em fase heterogênea é menos relatado e a baixa conversão encontrada para os álcoois de cadeia mais longa também já foi observada por outros autores. Neste contexto, Veiga *et al.* (2018) testaram o emprego da zeólita H β na eterificação do glicerol com 1-octanol e utilizaram condições de reação que foram fundamentadas em resultados previamente obtidos com etanol. Os autores não observaram a conversão do glicerol, todavia, ocorreu a produção do 1,1-oxibis-octano, produto da auto-eterificação do octanol, nas condições experimentais de 200 °C, razão molar de octanol:glicerol de 9:1, 6 h de reação e 3,5% de catalisador em relação à massa de glicerol. Em outro trabalho, Gaudin *et al.* (2011a) conseguiram converter 36% de glicerol e 5% de octanol, com rendimentos de apenas 5% de monoctil-éter de glicerol e 6% de diglicerol, utilizando Amberlyst-70 como catalisador nas condições de razão molar de octanol:glicerol de 1:4, 130 °C por 24 h. Então, a produção de oligômeros de glicerol e de octanol apontada nos dois estudos indica a baixa miscibilidade dos reagentes, que dificulta a eterificação entre glicerol e octanol, o que pode justificar também o teor de monoctil-éter de glicerol observado no presente estudo, que foi de apenas 13,24%.

A síntese de éteres de glicerol de cadeia curta tem apresentado melhores resultados no presente trabalho e na literatura. Por exemplo, Fang *et al.* (2015)

produziram éteres butílicos de glicerol com o emprego da resina polimérica de ácido perfluorossulfônico (Aquivion®) impregnada em rede de sílica como catalisador. Uma elevada conversão do *n*-butanol foi observada (91%), com 45% de rendimento de monobutil-éter de glicerol, 10% de dibutil-éter de glicerol, 12% de tributil-éter de glicerol e baixa formação do produto de auto-eterificação do butanol (6% de éter dibutílico). As condições empregadas nesse caso foram de razão molar de butanol:glicerol de 1:4, 3% mol de H⁺ do catalisador, 150 °C e 16 h. As mesmas condições foram utilizadas em reações com outros catalisadores, no caso do uso de Amberlyst-45 obteve-se 76% de conversão de butanol e produção de 28% de monoéter e com o emprego de H₂SO₄ a conversão de butanol foi de 88% e 41% de monoéter. Tais resultados foram obtidos com tempo de reação duas vezes superior ao empregado no presente trabalho (8 h). Cannilla *et al.* (2015) também realizaram reações de eterificação do glicerol com butanol na presença do catalisador Amberlyst-15 em um reator contendo uma membrana tubular seletiva à água, sendo a água formada durante a reação continuamente removida do meio pela recirculação da fase gasosa por esta membrana. As condições de 160 °C, razão molar de butanol:glicerol de 4:1, 10% de catalisador (em relação a massa de glicerol) e 6 h de reação permitiram a obtenção de 85% de conversão do glicerol, sendo que 82% dos produtos era monobutil-éter de glicerol. No entanto, outros compostos que não eram éteres e não foram totalmente identificados foram produzidos nas mesmas condições com 14% de rendimento, os quais podem ser originados da oligomerização do glicerol, isômeros do buteno (*trans*-2-buteno, *cis*-2-buteno, isobuteno e 1-buteno), *n*-butil-éter, 2-butanol, di-*sec*-butil-éter, butiraldeído, entre outros. Apesar dos teores de monoéter serem superiores àqueles do presente trabalho (15%), a formação de produtos de reações secundárias em grande quantidade pode ser um inconveniente na qualidade do produto final.

Em relação à conversão do glicerol na eterificação com etanol (87%), resultados similares foram obtidos por VEIGA *et al.* (2018). As condições experimentais de 200 °C, 6 h de reação, razão molar de etanol:glicerol de 9:1 e 3,5% de H β (em relação à massa de glicerol) como catalisador, permitiram a obtenção de 81% de conversão do glicerol. Tais resultados foram relacionados à hidrofobicidade do catalisador, pois o material apresenta a relação Si/Al de 12,3, portanto tem certa hidrofobicidade e não ocorre a forte adsorção do glicerol na sua superfície, o que

dificultaria a participação do glicerol na reação de esterificação. Quanto à produção de di- e triéteres de glicerol, que foi observada somente na reação com etanol no presente trabalho, a obtenção de tais produtos também foi citada por Lemos *et al.* (2018). Os autores alcançaram a maior conversão de glicerol (97%) com o emprego de 268 °C, razão molar de etanol:glicerol de 24,20:1 e 0,76 g de catalisador (Amberlyst-15), o que resultou em 34% de mono-, 40% di- e 26% trietil-éter de glicerol. Isto é, sem seletividade para monoéteres de glicerol, em contraste com o presente trabalho em que se obteve maiores teores de monoéter do que dos demais éteres de glicerol (di- e triéter).

Veiga *et al.* (2018) relataram a produção seletiva de monoalquil-éteres de glicerol empregando sólidos catalíticos e um desses sendo a zeólita H β que possui capacidade de catalisar reações nos seus poros, que por sua vez, devem ser acessíveis às moléculas. Ainda, os autores atribuíram a ausência de éteres di- e trissubstituídos ao volume e ao impedimento estérico destas moléculas, além da sua acessibilidade aos sítios ativos do catalisador e a necessidade de formação dos intermediários e produtos. Neste contexto, o Software Hyperchem foi utilizado para a avaliação destes parâmetros e obtenção destes dados, que posteriormente foram relacionados aos resultados obtidos da análise de adsorção e dessorção de N₂ pela técnica de B.E.T. A área superficial da zeólita foi de 419,811 m² g⁻¹ com volume e diâmetro de poros de 3,89·10²³ Å³ g⁻¹ e 732,8 Å, respectivamente. Os volumes das moléculas foram calculados e estão representadas na TABELA 12. O cálculo foi realizado para o glicerol e para éteres trissubstituídos, que seriam os produtos mais volumosos.

Após esta análise foi possível observar que o volume de tais moléculas é compatível com os poros da zeólita, o que indica que não é este fator que impede a produção de triéteres de glicerol. Portanto, outros fatores devem ser responsáveis pela baixa produção de di- e triéteres, como os diâmetros cinéticos das moléculas monossustituídas, que podem acarretar em baixa probabilidade dessas moléculas colidirem com outras e menor reatividade dos álcoois de cadeia mais longa que o etanol. Ainda, ao recorrer à resultados prévios com catalisador de fase homogênea, pode-se observar que estes compostos também não foram produzidos, o que confirma esta hipótese.

TABELA 12. DADOS DE VOLUME DAS MOLÉCULAS DE TRIALQUIL-ÉTER DE GLICEROL OBTIDAS A PARTIR DO SOFTWARE HYPERCHEM.

<i>Molécula</i>	<i>Volume (Å³)</i>
Glicerol	284,26
Trietil-éter de glicerol	562,28
Trihexil-éter de glicerol	1082,89
Trioctil-éter de glicerol	1348,98
Tridodecil-éter de glicerol	1800,77

Å³: Ångström cúbico.

No caso da baixa produção de alquil-éteres de glicerol juntamente com os dados das elevadas conversões do glicerol pode-se notar que apenas uma pequena parcela do reagente glicerol é efetivamente convertida ao produto de interesse (MDEG), o que leva a indícios que outros compostos estão sendo formados nas condições reacionais utilizadas, portanto, realizou-se a análise de compostos minoritários.

A análise do sólido catalítico foi realizada através da sua lavagem com diclorometano e após remoção do solvente, o extraído que possuía cor amarelada foi analisado por CGMS visando identificar compostos desconhecidos. A desidratação de álcoois como o butanol, vem sendo amplamente relatado na literatura. Desta desidratação dos monoálcoois pode se obter alguns compostos como alcenos, aldeídos e éteres simétricos. Ainda, apesar do uso de ferramentas sofisticadas como o GCMS para as análises, muitos compostos podem ser gerados durante a eterificação, que são de difícil identificação. Assim sendo, nos cromatogramas (FIGURAS 52-55) pode-se observar a presença de picos que não correspondem ao produto de interesse. Pela análise de seus espectros, foram constatadas similaridades para monobutirina, álcool furfurílico e alguns derivados de furanos. Isto é possível porque o glicerol quando exposto à elevadas temperaturas e na presença de metais pode ser oxidado ou desidratado, o que dá origem a compostos como gliceraldeído (GLYD), diidroxiacetona (DHA), 1-hidroxiacetona (acetol) e 3-hidroxiopropinaldeído (3-HPA), sendo este último um precursor da acroleína. Além disso, as condições de reação podem levar à oxidação do butanol também, formando ácido butanóico. Então, uma série de reações subsequentes são possíveis, como a ciclização de GLYD, de

DHA ou entre estas duas moléculas, o que pode gerar ceto-hexoses. Além da produção de furanos a partir da ciclização do acetol e outras reações com o acetol, que formam acetaldeído, acetona, ácido acético e ácido propiônico. Desta forma, ainda podem ocorrer reações entre as diversas moléculas presentes neste meio (SLININGER, BOTHAST e SMILEY, 1983; SUPRUN *et al.*, 2009; CANNILLA *et al.*, 2015; GARCÍA *et al.*, 2015; YAMAGUCHI e BABA, 2016). Em adição aos compostos citados, outras reações também podem ocorrer neste meio e resultar em uma infinidade de moléculas, alguns exemplos destas reações estão apresentados na FIGURA 56.

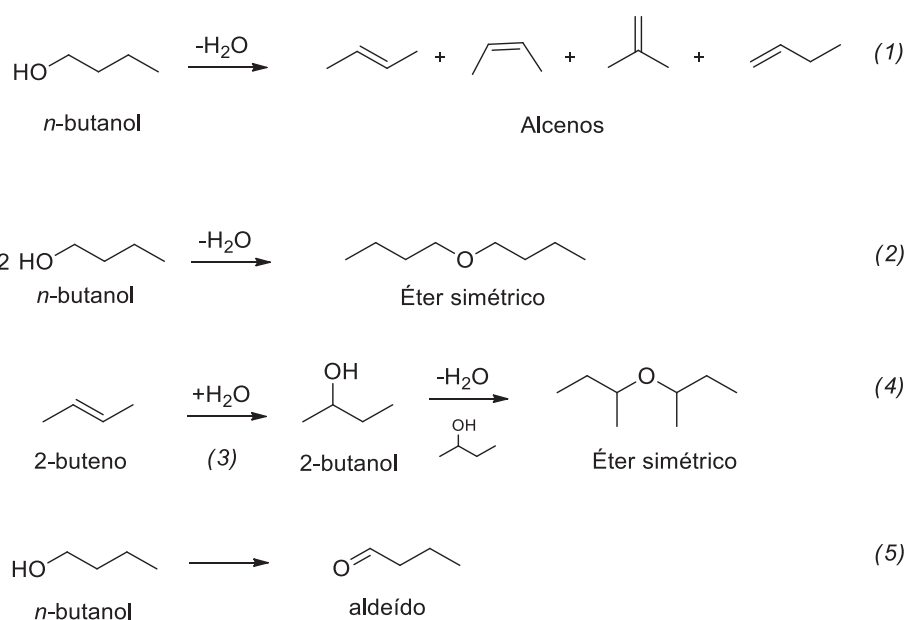


FIGURA 56. REAÇÕES PARALELAS NO MEIO DE REAÇÃO DA ETÉRIFICAÇÃO DO GLICEROL COM BUTANOL QUE RESULTAM EM ALCENOS, ÉTERES SIMÉTRICOS E ALDEÍDOS QUE PODEM REAGIR FORMANDO OUTRAS MOLÉCULAS. FONTE: VEIGA *et al.*, 2018.

O sólido catalítico foi utilizado nessas reações de eterificação realizadas a 270 °C e, após essa etapa, lavado com diclorometano e seco em estufa à 105 °C por 24 h. Posteriormente, amostras do sólido foram analisadas por difração de raios X (FIGURA 57). Na FIGURA 57 está apresentado o padrão de difração da zeólita H β , que como pode ser observado, foi conservado em todos os sólidos utilizados nas reações de eterificação com diferentes álcoois. Pode-se notar que não houve diferenças entre os difratogramas, o que demonstra que a estrutura do material foi conservada após sua aplicação na reação de eterificação e indica que pode ser empregado em mais ciclos

deste processo (VEIGA *et al.*, 2017). O material apresenta seus principais picos característicos de difração localizados nos graus de 2Θ de $7,9^\circ$ [101], $22,4^\circ$ [322], $25,3^\circ$ [302], $26,9^\circ$ [008], $29,5^\circ$ [306] e $43,7^\circ$ [526] (TREACY e HIGGINS, 2001).

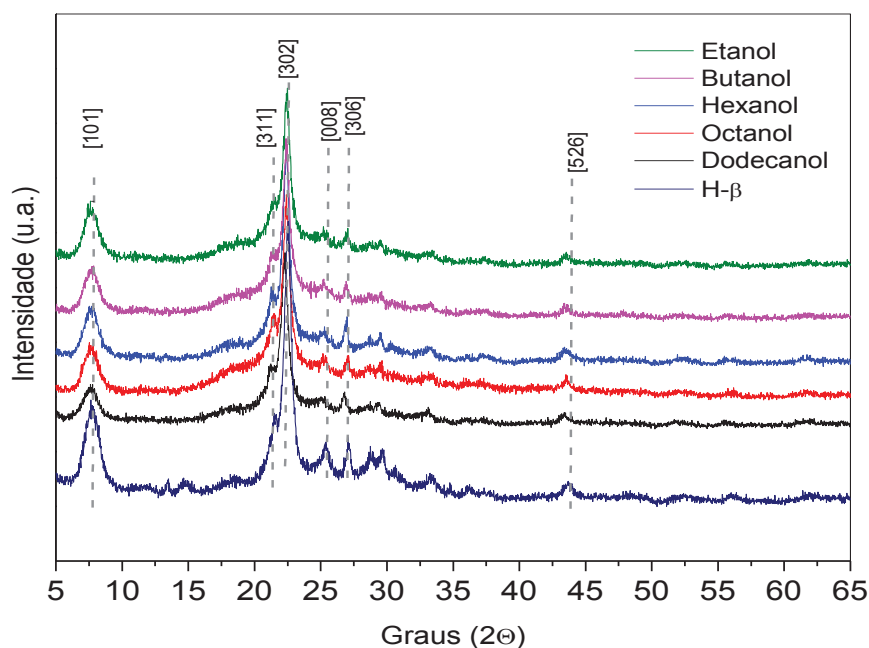


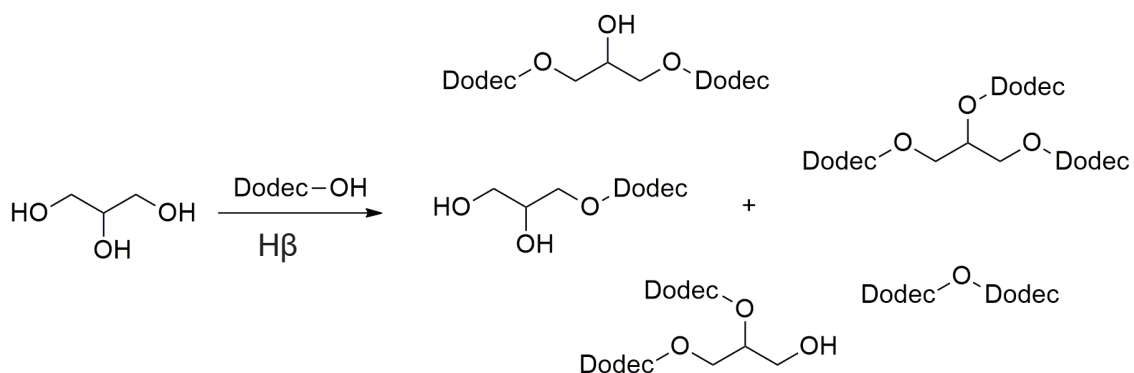
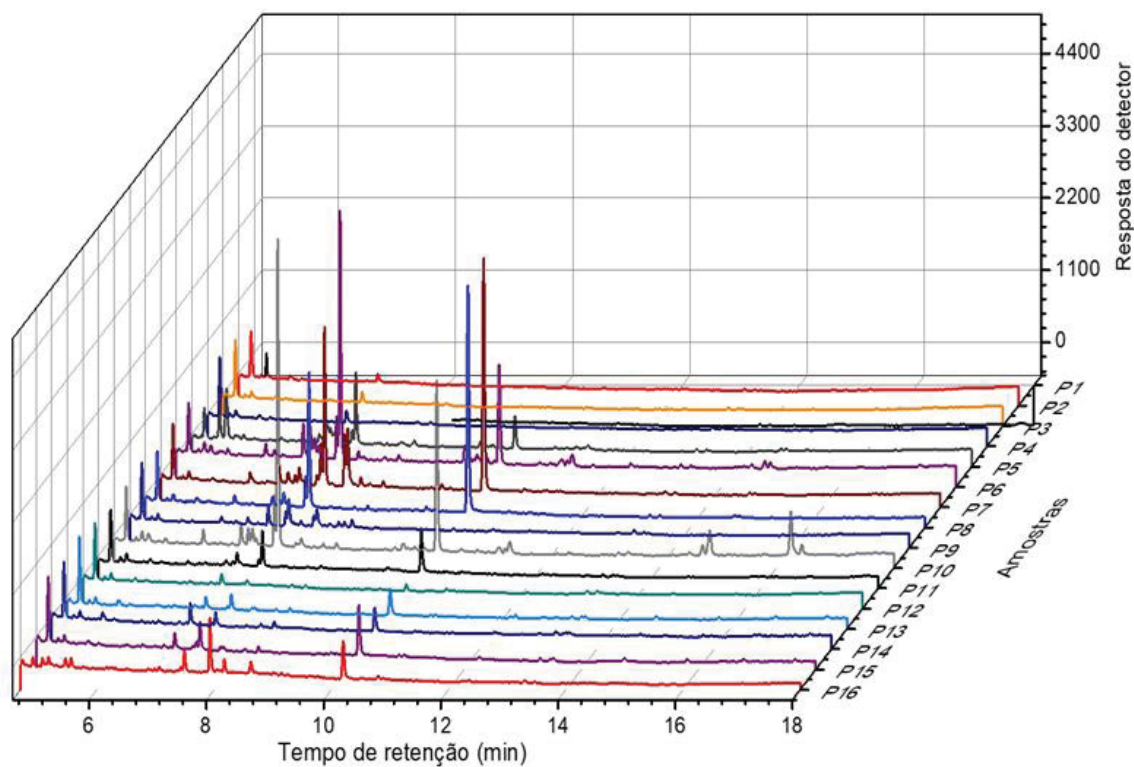
FIGURA 57. DIFRATOGRAMAS DA ZEÓLITA H β PÓS USO QUE FOI EMPREGADA NAS REAÇÕES COM O ETANOL, BUTANOL, HEXANOL, OCTANOL E DODECANOL NAS CONDIÇÕES DE 270°C , 8 H, 7,5% DE H β E RAZÃO MOLAR DE MONOÁLCOOL:GLICEROL DE 5:1.

Após esse estudo, realizou-se um planejamento experimental visando a pré-otimização da produção de éteres monododecilícos de glicerol.

5.4 Pré-otimização da eterificação do glicerol com dodecanol utilizando sólidos catalíticos

A eterificação de glicerol com álcoois de cadeia longa é comum com o emprego de catalisadores em fase homogênea. O uso de catalisadores em fase heterogênea é menos relatado e a baixa conversão encontrada para os álcoois de cadeia mais longa também já foi observada por outros autores (GAUDIN *et al.*, 2011a; FAN *et al.*, 2015). As reações de eterificação que empregaram sólidos catalíticos, realizadas para o planejamento fatorial proposto no item 4.2.4.1, foram analisadas por

cromatografia em fase gasosa com detector por ionização por chama. O ESQUEMA 11 demonstra a reação realizada e os cromatogramas das análises estão demonstrados na



ESQUEMA 11. REAÇÃO ESTUDADA ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

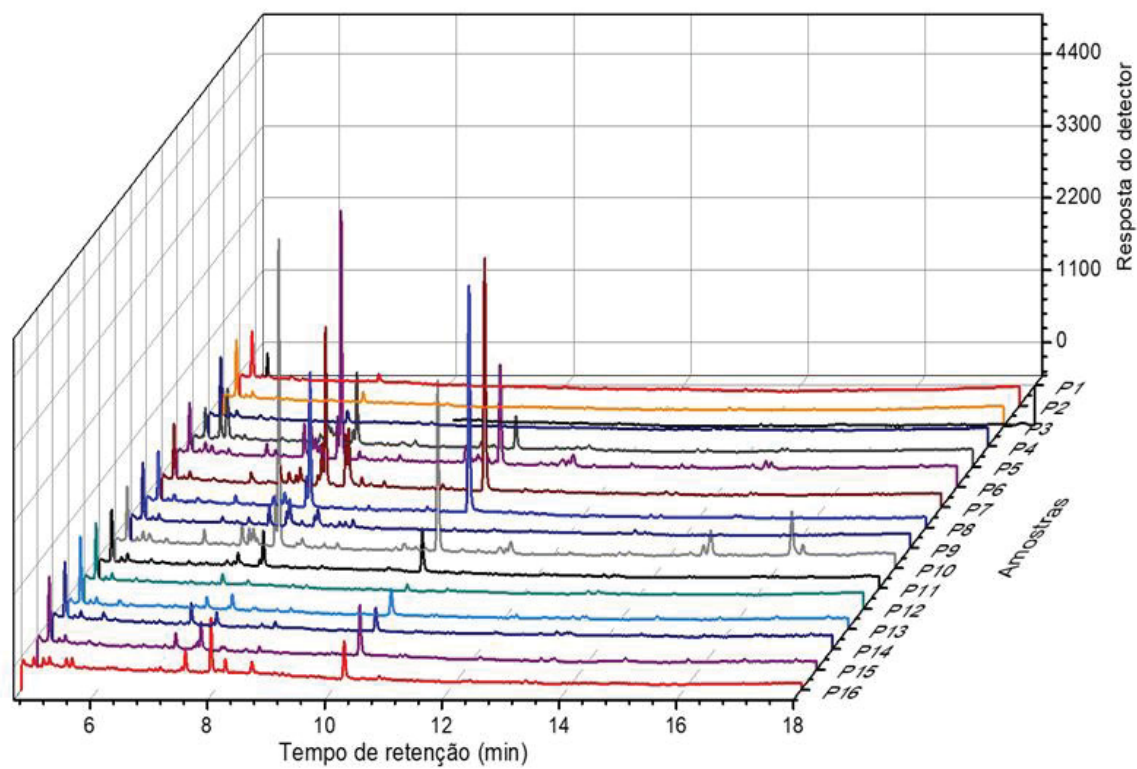
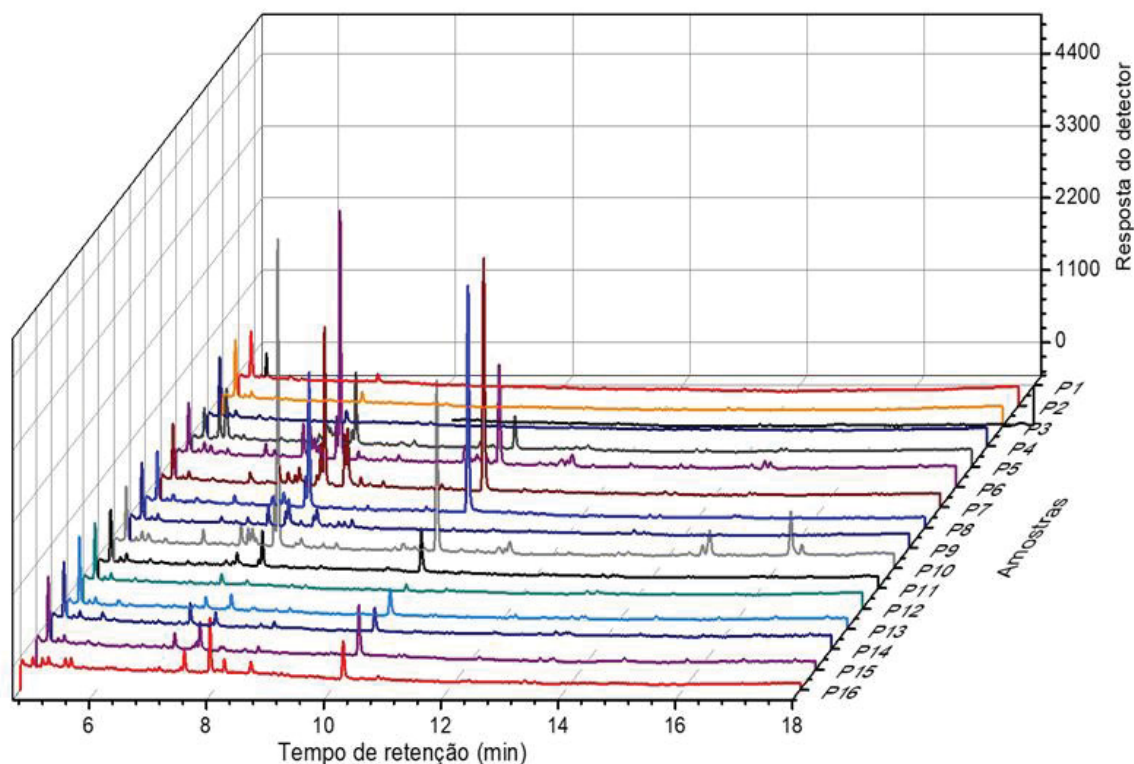


FIGURA 58. CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL APÓS 8 H DE REAÇÃO EMPREGANDO A ZEÓLITA H β COMO CATALISADOR.

Na



observa-se que houve a formação de produtos após 8 h em reações de eterificação que empregaram a zeólita H β como catalisador. Isto porque, padrões legítimos foram utilizados para a análise qualitativa dos componentes e as análises foram realizadas empregando a técnica de cromatografia acoplada à espectrometria de massas visando confirmar a formação dos produtos de interesse. Os tempos de retenção (t_R) dos compostos de interesse após a derivatização foram de 4,9 min para o dodecanol, de 7,07 min para o MEAG e 10,2 min para o EDO. Desta forma, integrou-se os picos dos analitos presentes nos cromatogramas para posterior quantificação dos éteres de interesse através do uso das curvas de calibração supracitadas. Os resultados obtidos da análise cromatográfica de amostras das reações estão descritos na TABELA 13.

TABELA 13. TEORES EM MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL E ÉTER DODECÍLICO OBTIDOS

NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO COM A ZEÓLITA H β .

Reação	Temp. ^a	RM ^b	Cat. ^c	Teor em MEAG ^d	Teor em EDO ^e
1	-1	-1	-1	0,0	0,0
2	-1	-1	+1	0,0	0,0
3	-1	+1	-1	0,0	0,0
4	-1	+1	+1	0,0	0,0
5	+1	-1	-1	14,4	13,4
6	+1	-1	+1	16,2	13,9
7	+1	+1	-1	16,9	17,4
8	+1	+1	+1	16,1	27,2
9	-1	0	0	12,9	12,9
10	+1	0	0	21,5	16,8
11	0	-1	0	13,4	13,3
12	0	+1	0	13,7	13,7
13	0	0	-1	14,3	14,3
14	0	0	+1	14,1	14,3
15 ^{pc}	0	0	0	12,9	19,2
16 ^{pc}	0	0	0	12,6	18,3
17 ^{pc}	0	0	0	12,7	19,1
18 ^{bc}	110	3:1	n.a	0	0
19 ^{bc}	135	3:1	n.a	0	0
20 ^{bc}	170	3:1	n.a	0	0

Temperatura em graus Celsius; ^b Razão molar de glicerol:dodecanol; ^c Percentual de catalisador em relação à massa de glicerol; ^d Teor de monoéter dodecílico de glicerol (m m⁻¹); ^e Teor de éter dodecílico (m m⁻¹); ^{pc}Ponto central, ^{bc} Reação sem catalisador.

Os dados contidos na TABELA 13 demonstram que os procedimentos são reprodutíveis, uma vez que a estimativa do erro foi calculada a partir dos experimentos denominados de pontos centrais e o que desvio padrão obtido da média foi de 12,75 \pm 0,17%, o que confere confiabilidade aos resultados. Ademais, os resultados foram modelados utilizando o método dos mínimos quadrados e a EQUAÇÃO 9 foi a que possibilitou o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo, sendo que a variável independente catalisador teve um erro associado maior que o próprio coeficiente paramétrico deste componente e, por isso, foi eliminada da equação do modelo. Tal ponto provavelmente está associado ao catalisador estar em sua condição ótima neste planejamento.

$$y=15,302+7,222*T-3,700*RM^2$$

Eq. 9

Os resultados demonstraram que dentre os ensaios realizados, o maior teor de monoéter dodecílico de glicerol foi de aproximadamente 21,5% e do éter dodecílico foi de 27% (Experimento 10, TABELA 13). Ainda, a partir dos testes catalíticos foi possível observar que a zeólita catalisou preferencialmente a formação de monoéteres alquílicos de glicerol, além disso, não se constatou a presença de di- e triéteres alquílicos de glicerol, uma vez que a formação destes compostos requer a interação do álcool dodecílico com o glicerol já substituído, que é dificultada por impedimento estérico. Além disso, segundo Cannilla *et al.* (2015), produtos mais substituídos são favorecidos em sistemas de remoção de água, porque a água no meio de reação pode se adsorver no catalisador e obstruir seus sítios catalíticos.

A modelagem matemática escolhida foi a que apresentou menor resíduo e indicou um bom ajuste do modelo aos dados, o que pode ser visualizado no gráfico de valores preditos *versus* valores observados da FIGURA 59A, em que os dados experimentais são apresentados por pontos pretos e a tendência do modelo pela reta cinza. Ainda, pode-se confirmar que o modelo escolhido é o mais adequado, uma vez que apresentou elevado R^2 (0,906) para uma variância máxima explicada de 0,850, o que confere alta previsibilidade ao modelo.

O gráfico de Pareto (FIGURA 59B) indicou que, a um nível de confiança de 95%, a temperatura (L) foi a única variável com efeito positivo sobre o teor de monoéteres alquílicos de glicerol (+8,69 p.p.), enquanto que um efeito negativo de -2,30 p.p. foi apontado sob a variável razão molar (Q) de glicerol:dodecanol. Portanto, o aumento da temperatura é o parâmetro que leva a maiores teores da resposta requerida para as reações empregando a zeólita H β como catalisador. Os dados foram submetidos à análise de variância simples e estão apresentados na TABELA 14.

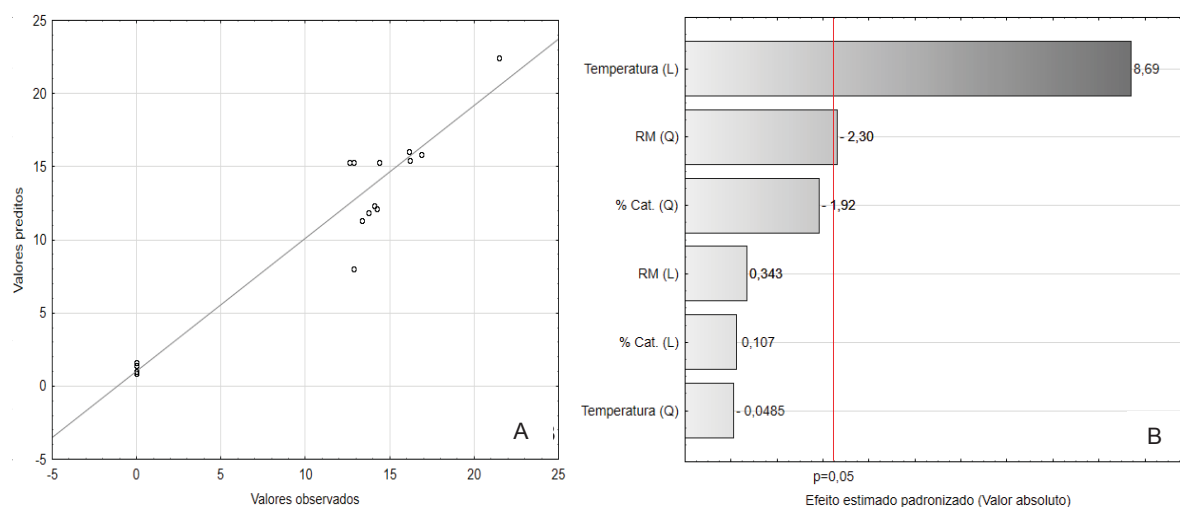


FIGURA 59. VALORES PREDITOS X VALORES OBSERVADOS (A) E DIAGRAMA DE PARETO (B) PARA A MODELAGEM ESCOLHIDA. ONDE RM (Q) – EFEITO DA RAZÃO MOLAR QUADRÁTICO, RM (L) – EFEITO DA RAZÃO MOLAR LINEAR, CAT. (%) – EFEITO DA PORCENTAGEM DE CATALISADOR QUADRÁTICO E CAT. (%).

TABELA 14. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA SIMPLES PARA O AJUSTE DO MODELO AOS RESULTADOS DA TABELA 13.

Fonte	SQ	GL	MQ	F	F _{tab}
Regressão	668,683	6	111,447	16,144	5,390
Resíduos	69,033	10	6,903		
Falta de ajuste	68,989	8	8,624	387,548	99,370
Erro puro	0,045	2	0,0222		
Total	737,710				

SQ, soma dos quadrados; GL, grau de liberdade; MQ, média dos quadrados; F, valor de F calculado; F_{tab}, valor de F tabelado.

Trabalhos prévios já relataram o uso de sólidos catalíticos em reações similares, como Gaudin *et al.* (2011a) que empregaram Amberlyst-70 para a eterificação do glicerol com os álcoois butanol, pentanol, hexanol, octanol e dodecanol. Nesse trabalho, teores de até 25% foram obtidos para álcoois de cadeia curta (< C₈), sendo que o maior teor alcançado pelos autores usando dodecanol foi de 20% após 24 h de reação realizada a 160 °C e sulfolano (tetraidrotiofeno-1,1-dióxido) como solvente. Ademais, o teor de éteres obtido nas reações realizadas na ausência de solvente nas mesmas condições foi de apenas 5%.

Dentre os trabalhos citados na literatura, Pariente, Tanchoux e Fajula (2009) e Viswanadham e Saxena (2013) estudaram aspectos estruturais e texturais de sólidos catalíticos na eterificação do glicerol. Os autores supracitados não concluíram quais

os aspectos mais importantes para a melhor condução destas reações, sendo que são muito complexas. Dentre os parâmetros estudados para melhorar os rendimentos em MEAG, os trabalhos citam que a disponibilidade e a força dos sítios ácidos, as limitações difusionais devido à alta viscosidade do glicerol e a polaridade da superfície do catalisador possuem influência na atividade catalítica. Por exemplo, elevados teores de alumínio em estruturas zeolíticas aumentam a sua polaridade superficial e acidez. Ademais, quanto à zeólita em questão (H β), Pariente, Tanchoux e Fajula (2009) já relataram que a adição de mais mesoporos a este sólido ajudam no acesso aos sítios ativos e diminuem as limitações difusionais. Tal estudo também cita que estas modificações diminuem a desativação do catalisador e a combinação entre os sítios ativos e o volume de poro pode ser o fator mais importante para aumentar a eficiência catalítica nessas reações.

5.5 Estudo de seletividade com mudanças na razão molar de glicerol

O estudo da seletividade do catalisador visando aumentar a produção de MDEG em relação ao EDO foi realizado. Na FIGURA 60 está apresentado o cromatograma obtido pela análise do produto desta reação realizada nas condições de 170 °C, 7,5% de H β em relação ao reagente limitante dodecanol, razão molar de dodecanol:glicerol de 1:4 e 8 h de reação.

Os resultados desta etapa são interessantes porque o uso de razões molares com maior quantidade de glicerol alterou a seletividade da reação. Em estudos prévios onde alterou-se apenas a razão molar de 5:1 de dodecanol:glicerol, pode-se observar teores de MDEG de 12% e de EDO de 27,6%. Assim, os resultados apontam que é benéfico o uso de maiores teores de glicerol e que apesar de poderem se adsorver no sólido catalítico, este foi um fenômeno que não atrapalhou a produção de MDEG. Desta forma, o estudo de maiores razões molares de glicerol:monoálcool foi realizado. Para tal, as condições experimentais utilizadas foram de 170 °C, 7,5% de H β , 8 h de reação e razão molar de dodecanol:glicerol 1:10. Os resultados deste ensaio estão demonstrados na FIGURA 61.

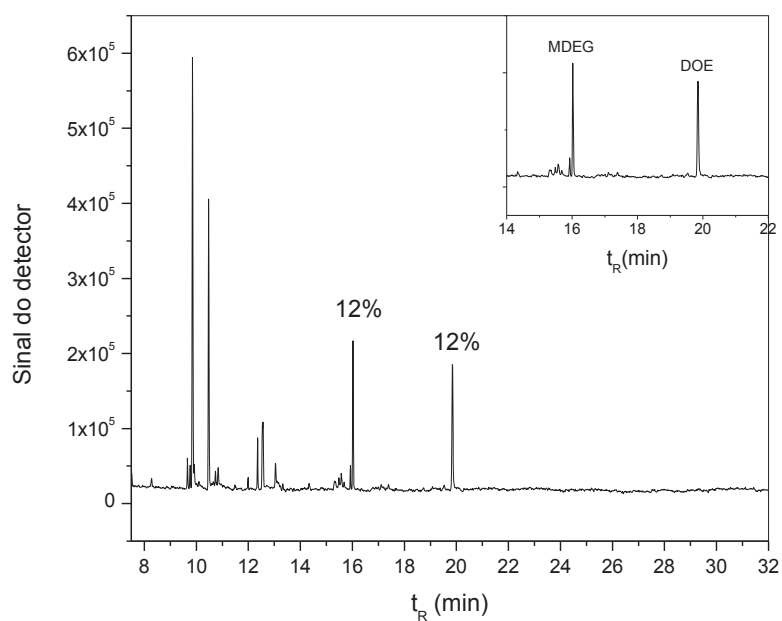


FIGURA 60. ESTUDO DE SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO COM $H\beta$ NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR DE 4:1 GLICEROL:DODECANOL.

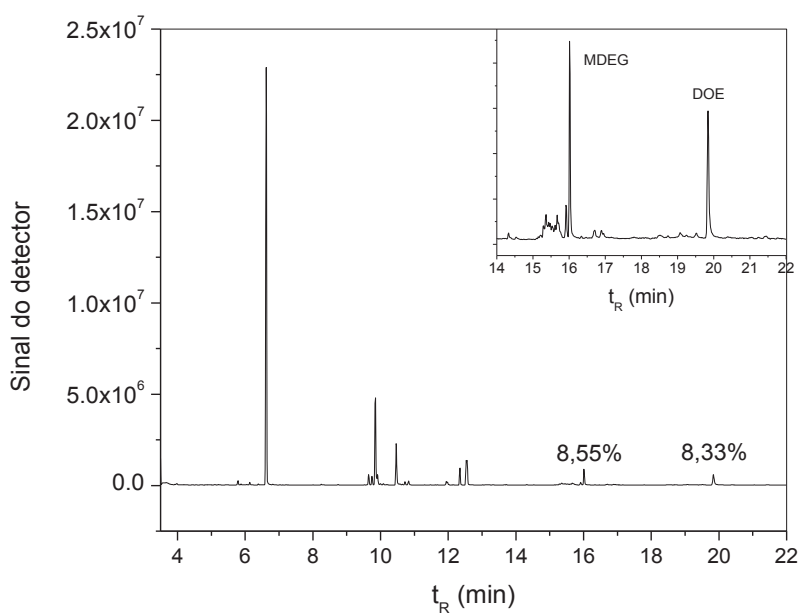


Figura 61. ESTUDO DE SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO COM $H\beta$ NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR DE 1:10 DODECANOL:GLICEROL.

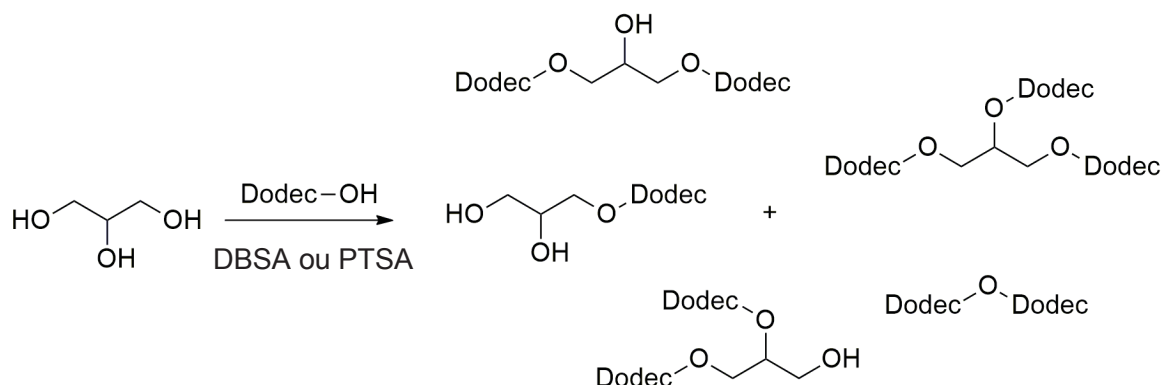
Como pode ser observado nos resultados que utilizaram maiores proporções de glicerol em relação ao dodecanol, a razão entre os produtos monoéter dodecílico de glicerol/éter dodecílico cresceu conforme aumenta-se a razão molar de dodecanol:glicerol de 1:5 para 1:10. Assim sendo, apesar dos teores de MDEG serem menores em razões molares de 1:10 dodecanol:glicerol, foi possível observar que a reação de autocondensação do dodecanol também foi diminuída. Portanto, apesar do éter dodecílico possuir alto número de cetano e elevada densidade energética que são interessantes para sua aplicação como lubrificantes e aditivos combustíveis (RORRER *et al.*, 2017), essa molécula não serve como monômero para a produção dos polímeros deste trabalho. Desta forma, estudos de tempos reacionais mais longos devem ser realizados para avaliar acréscimos na produção do MDEG. Tais fatores podem estar relacionados ao mecanismo de reação envolvido na produção dos éteres alquílicos de glicerol, que de acordo com a literatura, pode ter o monoálcool bem como o glicerol como agente nucleofílico (VEIGA *et al.*, 2018).

A produção de polímeros requer maiores quantidades de produto puro para uma síntese eficiente, assim, outras rotas foram estudadas para a obtenção mais seletiva dos monômeros.

5.6 Reações de eterificação em meio homogêneo via catálise ácida

Em geral, os catalisadores heterogêneos são conhecidos por possuírem vantagens industriais como a obtenção de produtos mais puros, entretanto, os catalisadores homogêneos possuem vantagens em termos de eficiência catalítica em menores tempos reacionais. Por esta rota, poucos trabalhos na literatura relatam a produção de monoéteres alquílicos de glicerol de cadeia longa, isto porque geram éteres simétricos com facilidade, porém, não há trabalhos empregando catalisadores heterogêneos com reações eficientes, elevada produtividade e curto tempo reacional (< 24 h). Ademais, apesar da eterificação direta entre os álcoois ser mais amigável economicamente e ambientalmente, poucos estudos têm detalhado esta rota de síntese para a obtenção do produto alquilado (GAUDIN *et al.*, 2011a). Desta forma, devido à necessidade de obtenção de éteres alquílicos de glicerol de cadeia carbônica maior e entendimento mais aprofundado desta síntese, reações empregando

catalisadores homogêneos foram realizadas em um sistema de destilação. O ESQUEMA 12 demonstra a reação envolvida nesta etapa do trabalho.



ESQUEMA 12. REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA ENTRE GLICEROL E DODECANOL

Os primeiros ensaios envolveram a comparação entre os catalisadores PTSA e DBSA nas condições de 3 h de reação, razão molar glicerol:dodecanol de 4:1 e temperatura de 160 °C. Os resultados obtidos foram demonstrados na FIGURA 62.

Na FIGURA 62 pode-se observar a produção de MEAG e EDO com catalisadores distintos. Dentre os ácidos empregados, o DBSA e o PTSA são catalisadores sulfônicos que possuem valores de pKa de 0,7 e de -2,8, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 10, dentre os catalisadores utilizados, o DBSA foi o que apresentou melhor atividade catalítica, uma vez que foi possível produzir 20 p.p. a mais de produtos do que a reação realizada com o PTSA. Além disso, todas as reações produziram EDO em quantidades maiores que MEAG, sendo que não existem dados na literatura que permitam entender os fatores que mais influenciam nesta reação.

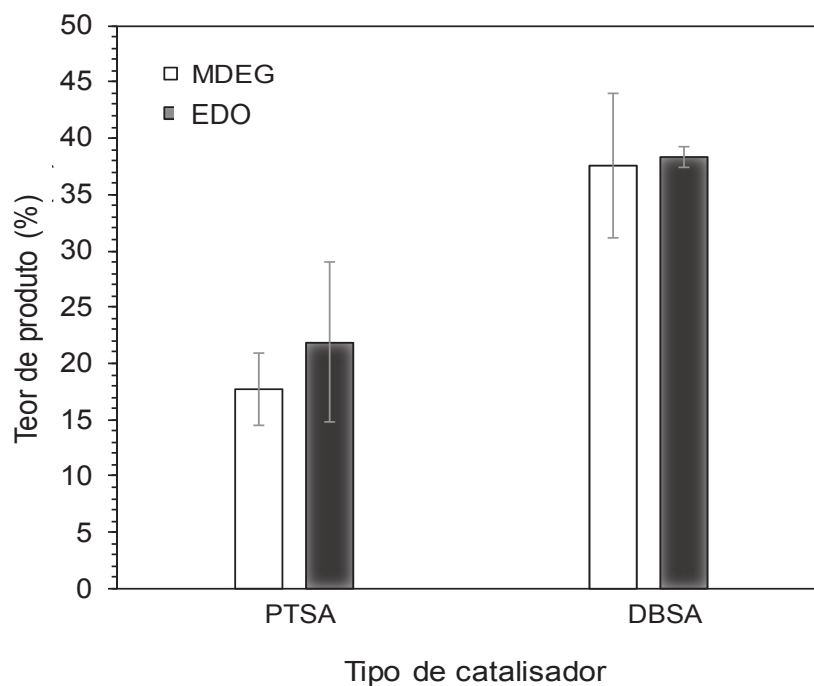


FIGURA 62. COMPARAÇÃO ENTRE CATALISADORES ÁCIDOS P-TOLUENOSSULFÔNICO (PTSA) E 4-DODECILBENZENOSSULFÔNICO (DBSA), EM MEIO HOMOGÊNEO, EM RELAÇÃO AOS TEORES DE MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL (MDEG) E ÉTER DODECÍLICO (EDO) PRODUZIDOS EM 3 H DE REAÇÃO. \pm Desvio padrão

As conversões distintas entre os catalisadores podem ser explicadas devido à diferença nas suas estruturas e propriedades. O DBSA é um ácido de Brønsted da classe dos sulfonatos de alquilbenzeno linear, conhecido como tensoativo linear por possuir uma cadeia hidrofóbica e uma parte hidrofílica (SO_3H), sendo que esta característica aumenta a miscibilidade entre as fases. Além disso, o emprego como tensoativos deve-se à sua capacidade de diminuir a tensão superficial, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade entre si, o que pode modificar a velocidade reacional e até mesmo a posição de equilíbrio das reações (MANIASSO, 2001; BIGDELI, GHOLAMI e SHEIKHHOSSEINI, 2011; BASAVIAH *et al.*, 2012). Em contrapartida, o PTSA não possui propriedades tensoativas e apesar de possuir elevada acidez, não catalisou a conversão do dodecanol e do glicerol tão eficientemente. Tais resultados permitem observar que um dos fatores fundamentais na eterificação do glicerol com dodecanol é a transferência de massa entre as fases do sistema, sendo que embora o DBSA seja menos ácido do que o PTSA, por exemplo,

é capaz de converter mais eficientemente os reagentes devido ao fato de torná-los mais miscíveis entre si. Ainda, os dados foram tratados estatisticamente através do teste de Tukey utilizando a distribuição unicaudal e foi possível observar que, a um nível de significância de 95%, os resultados diferem estatisticamente. Isto porque o p valor calculado de 0,0349 é menor que 0,05 e, portanto, é possível afirmar que o DBSA é o melhor catalisador homogêneo nas condições avaliadas dentro deste estudo.

Após esta etapa, o monitoramento de diferentes tempos de reação foi realizado visando avaliar se é possível aumentar a produção de MEAG e diminuir a formação de produtos paralelos bem como o tempo de reação. Para tal, reações foram realizadas nas mesmas condições da reação anterior (160 °C e RM 1:4), porém, em tempos reacionais de 1 h, 2 h, 3 h e 6 h onde alíquotas foram analisadas para a quantificação dos produtos de interesse e obter o melhor tempo para realização do planejamento experimental. Os teores calculados e os cromatogramas obtidos estão apresentados nas Figuras 63 e 64, respectivamente.

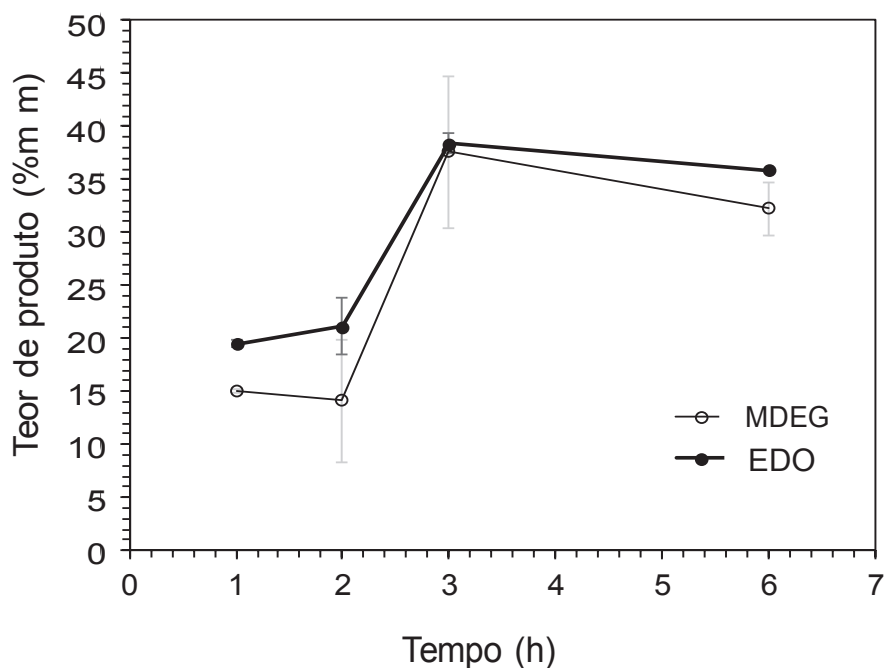


FIGURA 63. ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DA REAÇÃO DE ETÉRIFICAÇÃO NAS RESPOSTAS EM MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL (MDEG) E ÉTER DODECÍLICO (EDO). As barras correspondem ao desvio padrão amostral.

Os resultados das reações que empregaram DBSA como catalisador demonstrados acima, na Figura 63, foram obtidos nas mesmas condições de razão molar, temperatura e quantidade de catalisador. Como já descrito por outros autores como Pariente, Tanchoux e Fajula (2009), existem reações paralelas que levam a produtos diferentes, como os éteres alquílicos de glicerol e os diéteres alquílicos simétricos, via desidratação alcóolica. Pode-se observar que ao decorrer do tempo reacional, a concentração dos produtos aumenta proporcionalmente, sendo que o máximo valor encontrado foi de 37% de MEAG em 3 h de reação. Entretanto, no mesmo tempo de reação, altos teores (38,0%) do éter dodecílico (t_R 19,18 min) também foram obtidos sendo que este foi o produto majoritário das reações realizadas. Ainda, nota-se que houve aumento nos teores de ambos os produtos até 3 h de reação, sendo que posteriormente, pode-se perceber um decréscimo nos teores de MEAG e a manutenção do teor de EDO. Ademais, comparando-se os produtos das reações de 3 h e 6 h, nota-se que os teores de monoéter das reações realizadas em tempos maiores (6 h) foram menores do que o produto de 3 h.

Os dados foram avaliados através de análise de variância simples (ANOVA), isto porque através desta análise pode-se comprovar se existem diferenças significativas nos resultados e então definir o melhor tempo reacional para as próximas etapas do trabalho. Assim, através da análise pode-se constatar que todos os dados da FIGURA 63 diferem estatisticamente, onde o p valor determinado foi de 0,0164 ($< 0,05$). Portanto, o melhor tempo de reação para obtenção de maiores teores de MEAG é 3 h, nas condições de razão molar dodecanol:glicerol de 1:4, 20% de DBSA em relação ao dodecanol e temperatura de 160 °C.

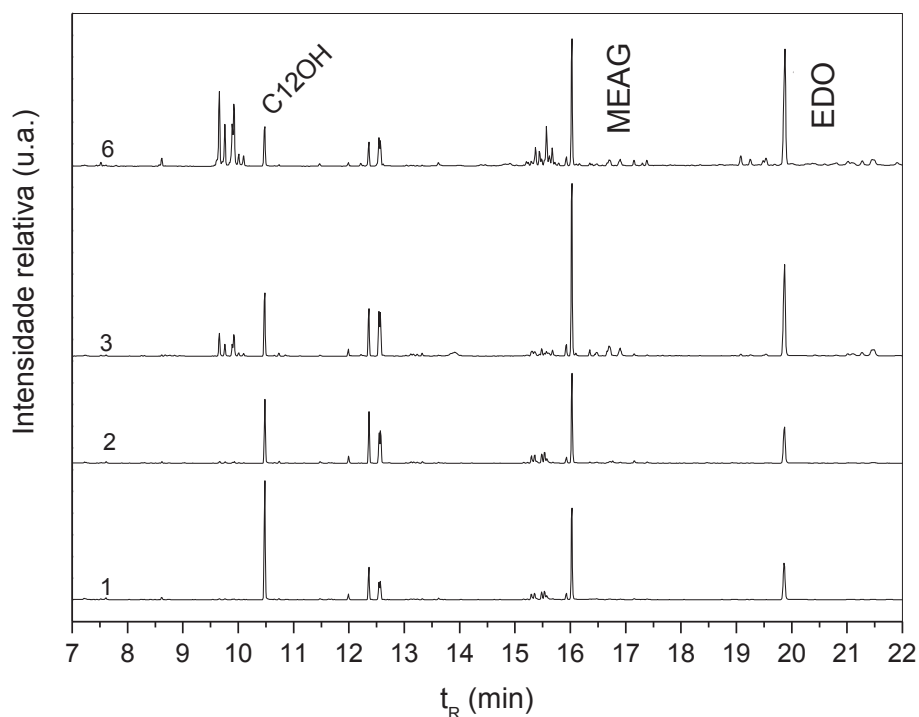


FIGURA 64. CROMATOGRAMAS DE 1 H (1), 2 H (2), 3 H (3) E 6 H (6) DAS RESPOSTAS DAS REAÇÕES DEMONSTRADAS NA FIGURA 63.

Assim sendo, mais estudos devem ser realizados para otimizar as condições que possibilitarão maiores teores do éter não-simétrico de interesse. Neste sentido, um planejamento experimental foi realizado conforme o item posterior.

5.7 Otimização da produção de éteres monododecílico de glicerol

Visando ajustar o processo de produção para atingir maiores conversões, minimizar custos e entender os parâmetros de maior influência na produção de MEAG, os efeitos das variáveis quantidade de catalisador, temperatura e razão molar (glicerol:dodecanol) foram estudados em tempos reacionais de 3 h.

A otimização e o estudo destes fatores simultaneamente foram realizados a partir de um planejamento fatorial 2^3 . A TABELA 15 apresenta a matriz do

planejamento utilizado, bem como os valores observados de MEAG e de EDO que foram utilizados na modelagem matemática.

TABELA 15. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 23 PARA A OTIMIZAÇÃO DA ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM DODECANOL.

Reação	Temp. ^a	MR ^b	Cat. ^c	MEAG ^d	C2	C1	EDO ^e
1	-1	-1	-1	9,1	2,11	7,44	10,1
2	-1	-1	+1	3,3	4,71	11,3	29,8
3	-1	+1	-1	8,9	0,24	7,2	8,60
4	-1	+1	+1	12,5	3,98	10,6	14,1
5	+1	-1	-1	12,1	0,95	9,8	13,1
6	+1	-1	+1	14,8	1,14	12,2	35,1
7	+1	+1	-1	9,7	0	7,8	9,80
8	+1	+1	+1	23	8,35	19,3	23,5
9 ^{cp}	0	0	+1	15,7	4,45	12,9	18,1
10 ^{cp}	0	0	0	12,5	5,61	10,5	14,3
11 ^{cp}	0	0	0	13,3	4,79	11,0	14,9

Temperatura em graus Celsius; ^b Razão molar de glicerol:dodecanol; ^c Percentual de catalisador em relação à massa de glicerol; ^d Teor de monoéter dodecílico de glicerol (m/m); ^e Teor de éter dodecílico; ^{pc} Ponto central; C1 – monoéter dodecílico substituído na hidroxila do carbono 1 e C2 - monoéter dodecílico substituído na hidroxila do carbono 2.

Pode-se observar na TABELA 15 que a condição experimental de maior teor em monoéter dodecílico de glicerol foi obtida em E8 a 160 °C, 20% de DBSA e RM de dodecanol:glicerol de 1:5. A estimativa do erro foi calculada a partir dos experimentos E9, E10 e E11, que correspondem à triplicata do ponto central, obtendo-se com isto, um desvio padrão de apenas 1,7%, o que confere confiabilidade aos dados. Os resultados obtidos para os valores preditos encontram-se próximos dos valores observados experimentalmente (FIGURA 65), indicando um bom ajuste do modelo aos dados, evidência que pode ser confirmada pelo elevado R² de 0,952 para uma variância máxima explicada de 0,841, o que confere alta previsibilidade ao modelo. A partir destes resultados, a Equação 10 foi obtida para a modelagem dos teores de MEAG.

Equação 10

$$MEAG = 12,26 + 3,22*TEMP + 1,85*CAT + 1,72*CAT - 0,40*TEMPbyMR + 2,27*TEMPbyCAT + 2,50*MRbyCAT$$

Equação 11

$$EDO = 17,47 + 4,72*TEMP - 8,02*MR + 15,22*CAT + 0,57*CATbyMR + 2,62*TEMPbyCAT - 5,62*MRbyCAT$$

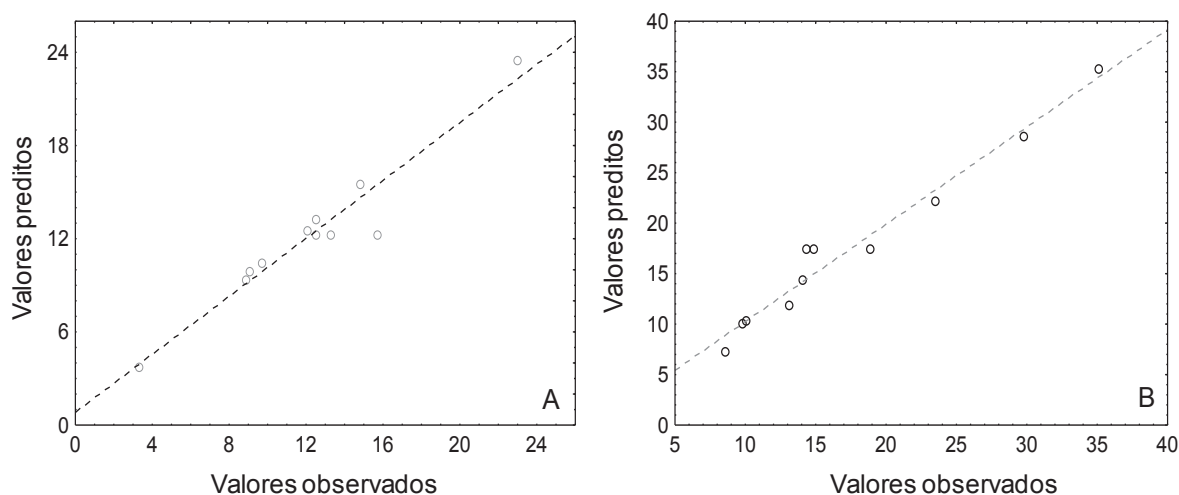


FIGURA 65. VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS DAS RESPOSTAS (A) MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL (MEAG) E (B) ÉTER DODECÍLICO (EDO).

Os efeitos foram exibidos, por ordem decrescente de significância, através do gráfico de Pareto (FIGURA 66), nos quais a linha vertical é obtida do teste de Student com valor crítico de 0,05, no qual as barras acima do valor crítico são significativas a 95% do nível de confiança (KALBARAN *et al.*, 2019).

Na FIGURA 66, os números positivos indicam que a variável afeta positivamente a produção do composto analisado enquanto que os negativos diminuem o teor deste mesmo produto (MEAG e EDO). Além disso, através do gráfico podem ser vistas as variáveis mais importantes entre as variáveis independentes, isto porque compara valores absolutos e efeitos de significância. Esta análise foi realizada para o conteúdo MEAG e para as respostas em EDO, visto que este gráfico é importante no controle de qualidade para identificar fatores críticos em um processo (WILKINSON, (2012)). A Figura 66A demonstrou que os fatores que influenciaram positivamente na resposta foram a temperatura (4,57 p.p.) como único efeito primário, enquanto que as combinações de 2by3 (3,55 p.p.) e 1by3 (3,23 p.p.) também foram significativas para aumentar o conteúdo de MEAG. Por outro lado, a análise do gráfico

de Pareto para EDO (Figura 66B) apontou que o aumento da relação molar de glicerol:dodecanol resultou na diminuição do teor de EDO com -4,53 p.p., mas a porcentagem do catalisador (8,61) é responsável por obter níveis mais elevados deste éter simétrico.

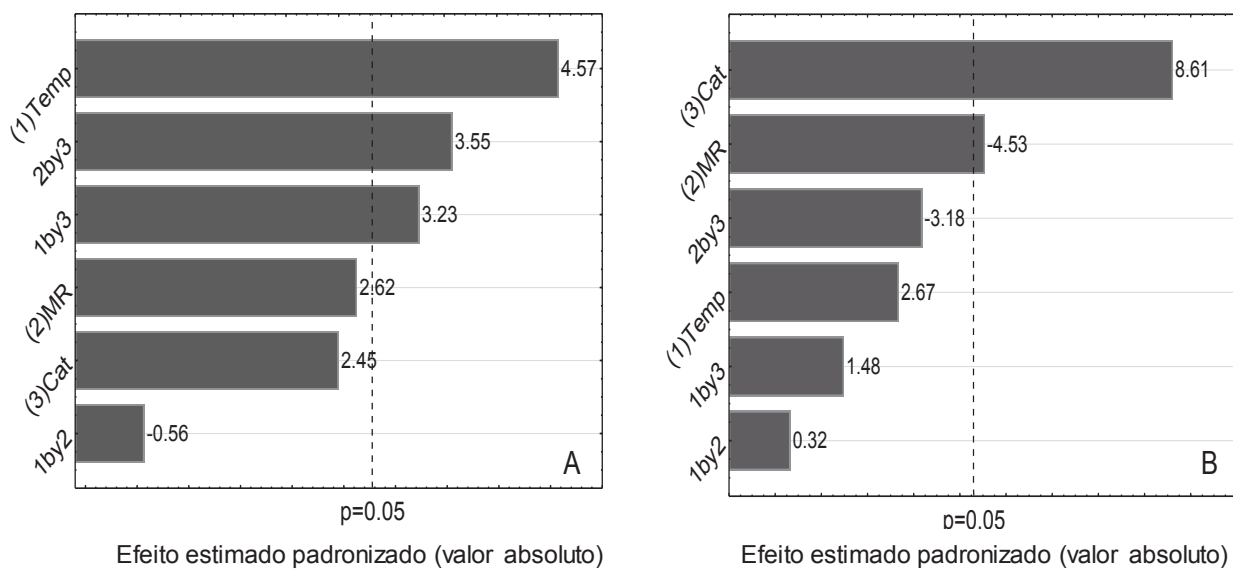


FIGURA 66. DIAGRAMA DE PARETO DAS RESPOSTAS A) MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL E B) ÉTER DODECÍLICO. ONDE (1) TEMPERATURA (TEMP.); (2) RAZÃO MOLAR (MR) E (3) QUANTIDADE DE CATALISADOR (CAT.).

Com base nas análises estatísticas, a seletividade da reação poderia ser controlada pelas variáveis temperatura e razão molar do glicerol:dodecanol. Além disso, a análise ANOVA com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para a seletividade em MEAG e EDO é mostrada nas TABELAS 16 e 17. Em todos os casos os valores P para os modelos experimentais foram menores que o valor crítico (0,05), o que indica que os modelos estatísticos criados são robustos. Os valores P obtidos para cada parâmetro também apontaram os fatores significativos na seletividade apresentados pelos gráficos de Pareto. Além disso, a boa previsibilidade das tendências experimentais para os modelos MEAG e EDO foi confirmada pelos valores de p não significativos da falta de ajuste (TABELA 16 e TABELA 17).

TABELA 16. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DO DESIGN EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO PARA A RESPOSTA EM ÉTERES MONODODECÍLICOS DE GLICEROL.

Fonte	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	V ^d	p ^e
Modelo	301,326	6	50,221	9,552	0,002
(1) Temp	18,051	1	18,051	630,426	0,025
(2) RM	7,559	1	7,559	263,999	0,039
(3) Cat	163,154	1	163,154	5698,009	0,008
1*2	28,280	1	28,280	987,666	0,020
1*3	9,676	1	9,676	337,917	0,035
2*3	40,204	1	40,204	1404,097	0,017
1*2*3	34,402	1	34,402	1201,453	0,018
Falta de ajuste	10,487	1	10,487	366,242	0,033
Erro puro	0,029	1	0,029		
Total SQ	311,841	8			

^a SQ = soma dos quadrados, ^b GL = Grau de liberdade, ^c MQ = media dos quadrados, ^d V= variância, ^e p = P-valor.

TABELA 17. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DO DESIGN EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO PARA A RESPOSTA EM ÉTER DODECÍLICO.

Fonte	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	V ^d	p ^e
Modelo	771,075	5	154,215	23,648	0,002
(1)Temp	31,384	1	31,384	926,630	0,021
(2) RM	152,650	1	152,650	4507,120	0,009
(3) Cat	496,943	1	496,943	14672,670	0,005
1*2	0,790	1	0,790	23,310	0,130
1*3	11,435	1	11,435	337,620	0,035
2*3	77,873	1	77,873	2299,280	0,013
Falta de ajuste	19,529	2	9,765	288,310	0,042
Erro puro	0,034	1	0,034		
Total SQ	790,638	9			

^a SQ = soma dos quadrados, ^b GL = Grau de liberdade, ^c MQ = media dos quadrados, ^d V= variância, ^e p = P-valor.

Após esta etapa, as análises cromatográficas de duas reações foram comparadas, sendo estas realizadas em temperaturas de 160 °C e de 130 °C (FIGURA 67).

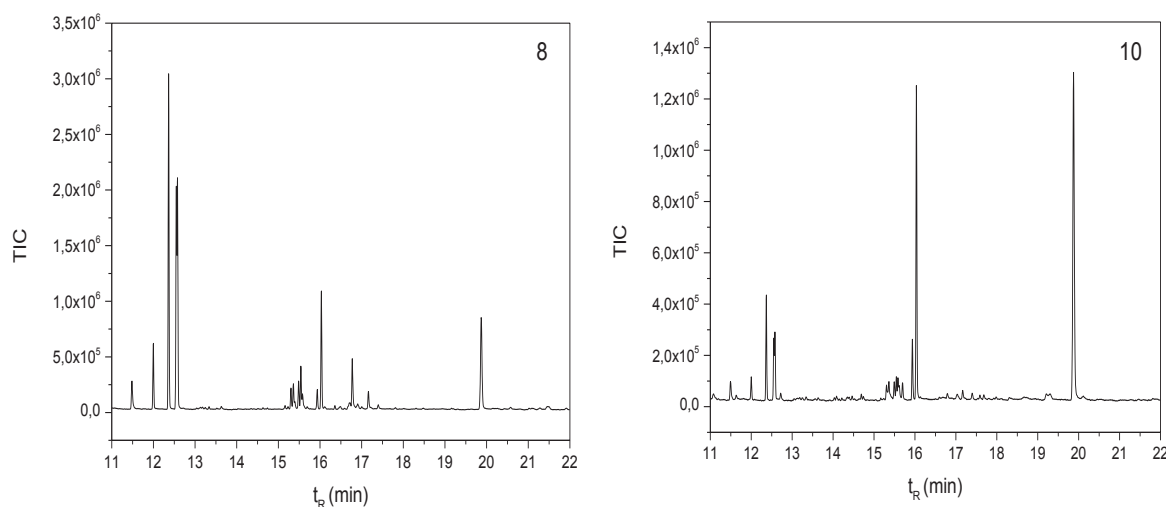


FIGURA 67. CROMATOGRAMAS DAS REAÇÕES 8 (160 °C) E 10 (130 °C) DO PLANEJAMENTO FATORIAL 23 NAS CONDIÇÕES DESCRITAS NA TABELA 15.

As análises cromatográficas da FIGURA 67 demonstram que, embora as reações realizadas a 160 °C (10) ofereçam maiores teores de MEAG e EDO em relação a reação realizada a 130 °C (8), a temperatura mais elevada também é responsável pela formação de outros produtos na região de t_R 11 min a 13 min, provavelmente relacionados à oxidação. Tal questão também pode ser verificada pelo aspecto do produto ao término da reação, uma vez que o obtido na 160 °C é de coloração escura, enquanto que o de 130 °C continua com a mesma coloração do início da reação.

5.7.1 Ajuste das condições experimentais

Após o tratamento estatístico, as variáveis que afetam a produção de MEAG apontadas pelo gráfico de Pareto foram modificadas para aumentar a resposta dependente. Neste caso, a razão molar foi testada nas condições fixas de 20% mol de DBSA, 160 °C e 3 h de reação. Como resultados, os dados demonstraram que a maior concentração de monoálcool favoreceu a auto-eterificação do monoálcool em relação à eterificação com glicerol, porque o meio reacional era bifásico, como observado por Cannilla *et al.* (2015). Portanto, o uso da razão molar 1:4 de dodecanol:glicerol

proporcionou o deslocamento do equilíbrio da reação e aumentou a síntese de MEAG. Os dados relatados e os teores de éter obtidos são mostrados na FIGURA 68.

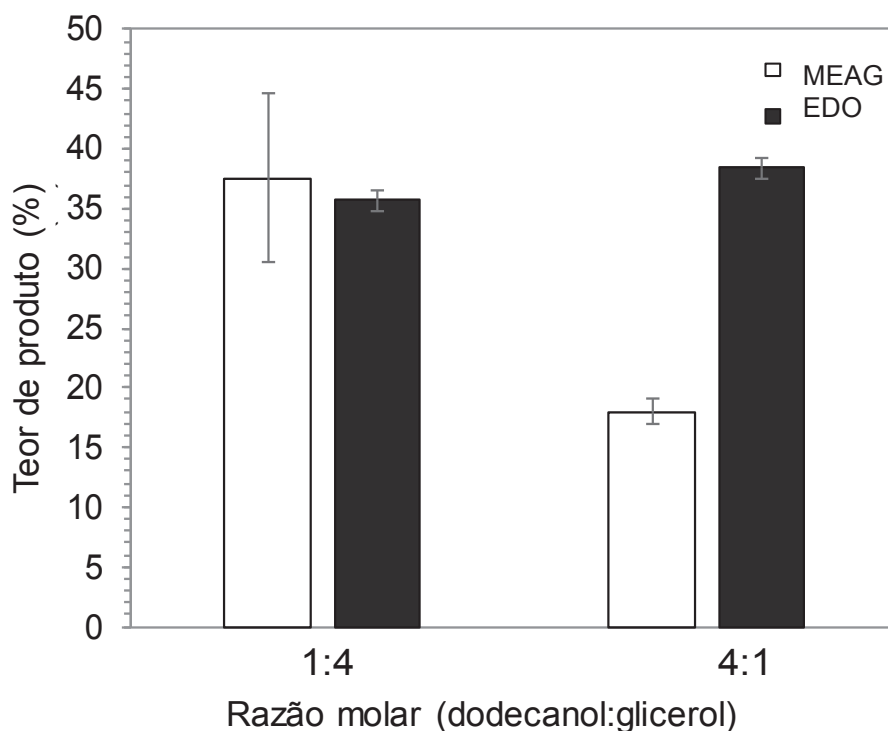


FIGURA 68. COMPARAÇÃO ENTRE A RAZÃO MOLAR DE DODECANOL:GLICEROL EM FASE HOMOGÊNEA NA PRODUÇÃO DE MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL E ÉTER DODECÍLICO. \pm Desvio padrão amostral.

A FIGURA 68 mostra que os melhores resultados em relação ao teor de MEAG foram obtidos para a razão molar 1: 4 de dodecanol:glicerol, porque um aumento de 20 p.p. foi observado em relação à razão molar de 4:1. Além disso, é indicado que em ambas as reações, o rendimento do teor de éter dodecílico foi elevado, no entanto, foi o produto preferido obtido utilizando a razão molar de 4:1 de dodecanol:glicerol.

A partir desses dados, pode-se inferir que a eterificação do álcool dodecílico é mais facilitada em meio ácido em relação a eterificação do glicerol que pode seguir os mecanismos S_N1 (FIGURA 69) ou S_N2 (AYOUB *et al.*, 2016; IONESCU e PETROVI, 2018). Ainda, sob altas temperaturas necessárias para a formação do produto em meio ácido, o glicerol pode não ser estável e sofrer decomposição à produtos secundários (IONESCU, PETROVI, 2018). Os dados foram analisados pelo teste de t utilizando a

distribuição unicaudal e foi possível observar que, em um nível de significância de 95%, os resultados diferiram estatisticamente. Isso ocorre porque o valor calculado de 0,0349 é menor que o valor crítico (0,05) e, portanto, é possível afirmar que entre as condições estudadas a melhor relação molar para a produção de MEAG é a de 1:4 de dodecanol:glicerol.

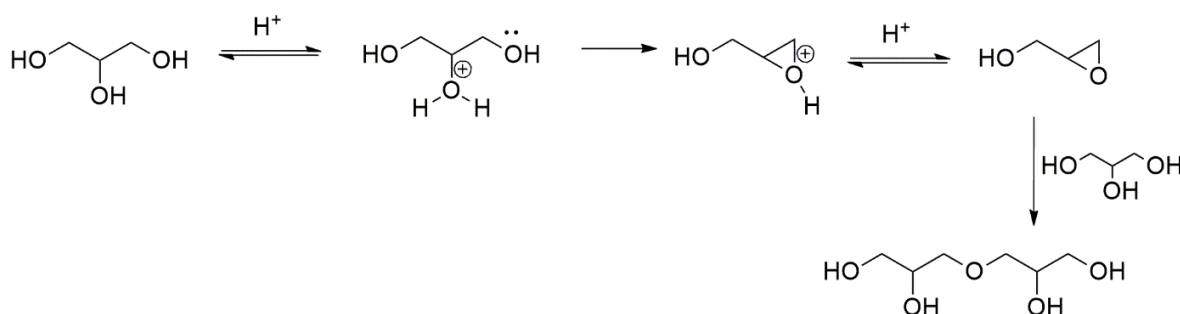


FIGURA 69. MECANISMO DO TIPO SN1 PARA A OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL EM MEIO ÁCIDO.

5.8 Estudos de purificação do monoéteres alquílicos de glicerol

As propriedades surfactantes dos éteres de glicerol estão relacionadas à sua estrutura, isto porque esta classe de moléculas possui pelo menos um grupo hidrofílico e um grupo hidrofóbico, assim apresentam afinidade por óleos, gorduras, mas também pela água e podem estar presentes nos dois meios. Portanto, os tensoativos podem ser utilizados como conciliadores dessas fases imiscíveis, formando emulsões, espumas, suspensões, microemulsões ou propiciando a umectação, formação de filmes líquidos e detergentes de superfícies (GAUDIN *et al.*, 2011a; DALVIN, 2012; FAN *et al.*, 2015). Ainda, os éteres alquílicos de glicerol são compostos anfífilicos e, especialmente os éteres de cadeia alquílica longa, possuem propriedades comparáveis aos tensoativos convencionais, podendo ser uma alternativa a muitos destes compostos que são provenientes de petroquímicos (SUTTER *et al.*, 2015). Todavia, devido a estas propriedades, estes compostos são de difícil purificação por métodos convencionais, principalmente ao tratar-se de MEAG de cadeia longa e o escalonamento destes métodos para o isolamento de maiores quantidades destes

compostos é um gargalo pouco citado em pesquisas acadêmicas. Assim, estudos de purificação foram realizados e estão demonstrados nos itens que se seguem.

O produto da reação realizada em tempo reacional de 3 h, 160 °C e catalisada por 20% de DBSA foi purificado, sendo que tal procedimento visou a obtenção do composto de interesse monoéter dodecílico de glicerol. Após a remoção do catalisador e estudo do eluente para separação dos produtos, o meio de reação foi eluído em coluna de sílica-gel utilizando razão volumétrica do eluente de 1:2 de acetato de etila:hexano, uma vez que esta mistura resultou na melhor separação dos produtos e alíquotas foram recolhidas para posterior análise. Após evaporação do solvente, as frações que continham analitos foram derivatizadas e injetadas em CGMS. A FIGURA 70 representa o cromatograma de uma das frações que continham o produto de interesse.

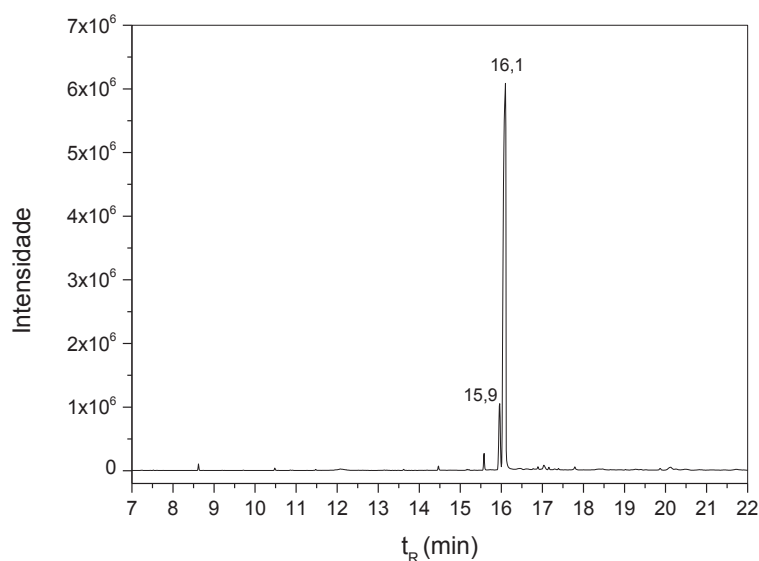


FIGURA 70. CROMATOGRAMA DE UMA DAS FRAÇÕES QUE CONTINHA MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL NOS TR DE 15,9 E 16,1 MIN.

Na FIGURA 70 observa-se que existem poucas impurezas que foram detectadas nas frações de interesse. Ainda, pode-se constatar que os picos nos t_R de 15,9 e de 16,1 min correspondem ao monoéter dodecílico de glicerol, confirmado através de seus espectros de massas. O cálculo de pureza das frações analisadas foi realizado através de normalização de áreas dos componentes detectados na análise.

Então, o valor médio de pureza entre os cromatogramas das frações que continham o analito de interesse foi de $96,0 \pm 1,5\%$, o que indica que o processo de purificação foi eficiente.

5.8.1 Testes de solubilidade para recristalização

Os testes de solubilidade de reagentes e produtos estão apresentados no anexo I deste documento.

5.8.2 Destilação de alto vácuo

A destilação é um dos métodos mais aplicados para a purificação e fracionamento de compostos, sendo que esta pode ser realizada com pressão atmosférica ou alto vácuo (ARMAREGO e PERRIN, 1996). Todavia, uma das limitações desse método é o ponto de ebulição dos compostos, que no caso dos éteres de cadeia hidrocarbônica longa é elevado. Neste contexto, realizou-se a tentativa de purificação de compostos através da destilação. Para tal, utilizou-se uma bomba de alto vácuo que alcançou 14 mmHg e este processo foi realizado por aproximadamente 4 h, sendo possível remover 2 compostos, o dodecanol removido em 140 °C e o glicerol removido a 170 °C. Os cromatogramas de pré- e pós-destilação estão apresentados nas FIGURAS 71 e 72.

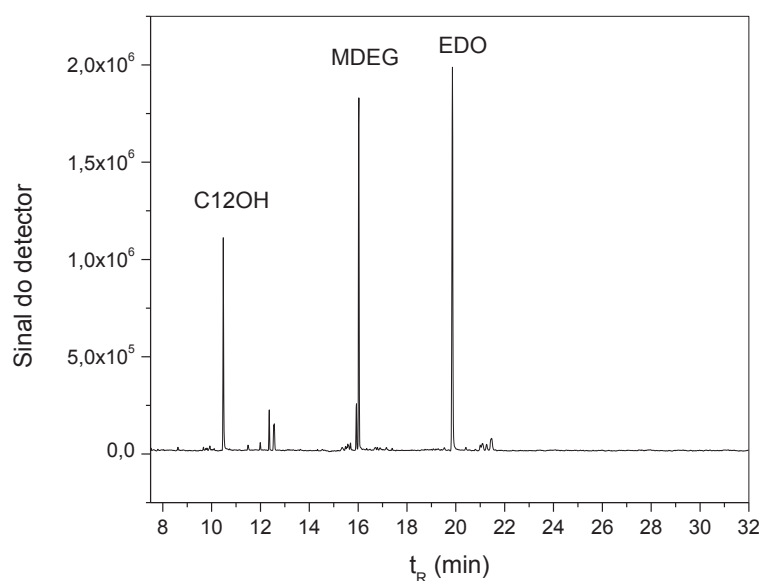


FIGURA 71. ANÁLISE DOS PRODUTOS ANTES DA DESTILAÇÃO À ALTO VÁCUO DA REAÇÃO REALIZADA COM ÁCIDO DODECILBENZENOSSULFÔNICO.

Após a análise dos compostos e cálculo dos teores de MDEG e EDO presentes na amostra, pode-se notar que apesar de ser possível remover o glicerol e o dodecanol, o processo de destilação por longos tempos em alta temperatura degradou uma parcela do produto de interesse, que pode ter gerado polímeros ou oligômeros, visto que ao término da destilação o material apresentava aspecto gelatinoso e o teor de MDEG caiu de 30% para 8,5%. Esse fato pode estar associado à presença de DBSA no produto a ser destilado, proveniente de uma etapa de purificação que não o removeu totalmente (O'REILLY *et al.*, 2001). Desta forma, o produto da reação com DBSA foi novamente purificado em resina A26, onde foi percolado por três vezes e após esta etapa, submetido à destilação. O cromatograma obtido após essa destilação está apresentado na FIGURA 72.

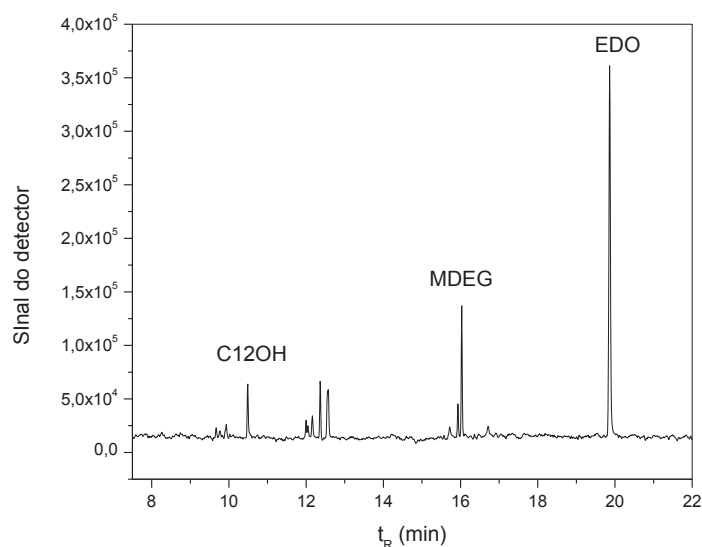


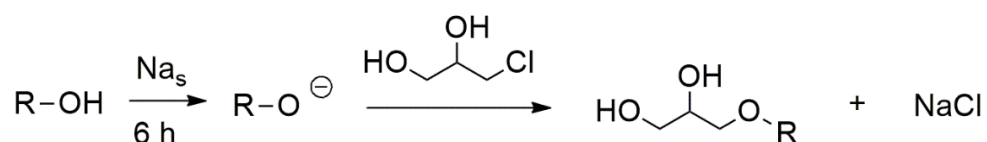
FIGURA 72. ANÁLISE DOS PRODUTOS APÓS A DESTILAÇÃO A ALTO VÁCUO DA REAÇÃO REALIZADA COM ÁCIDO DODECILBENZOSSULFÔNICO (DBSA).

A análise dos resultados da destilação apontou que é possível remover os reagentes através desse processo, todavia, apesar de o MDEG (17,7%) ter sido conservado, uma pequena parcela ainda é degradada. Além disso, a destilação por longos períodos implica em um gasto energético elevado e concomitante a isto, não foi possível obter o produto MDEG totalmente puro porque o éter dodecílico possui elevado ponto de ebulição. Neste sentido, outro método de síntese foi utilizado para obter o composto sem interferência do éter dodecílico.

5.9 Síntese de éteres alquílicos de glicerol empregando cloreto de glicerila

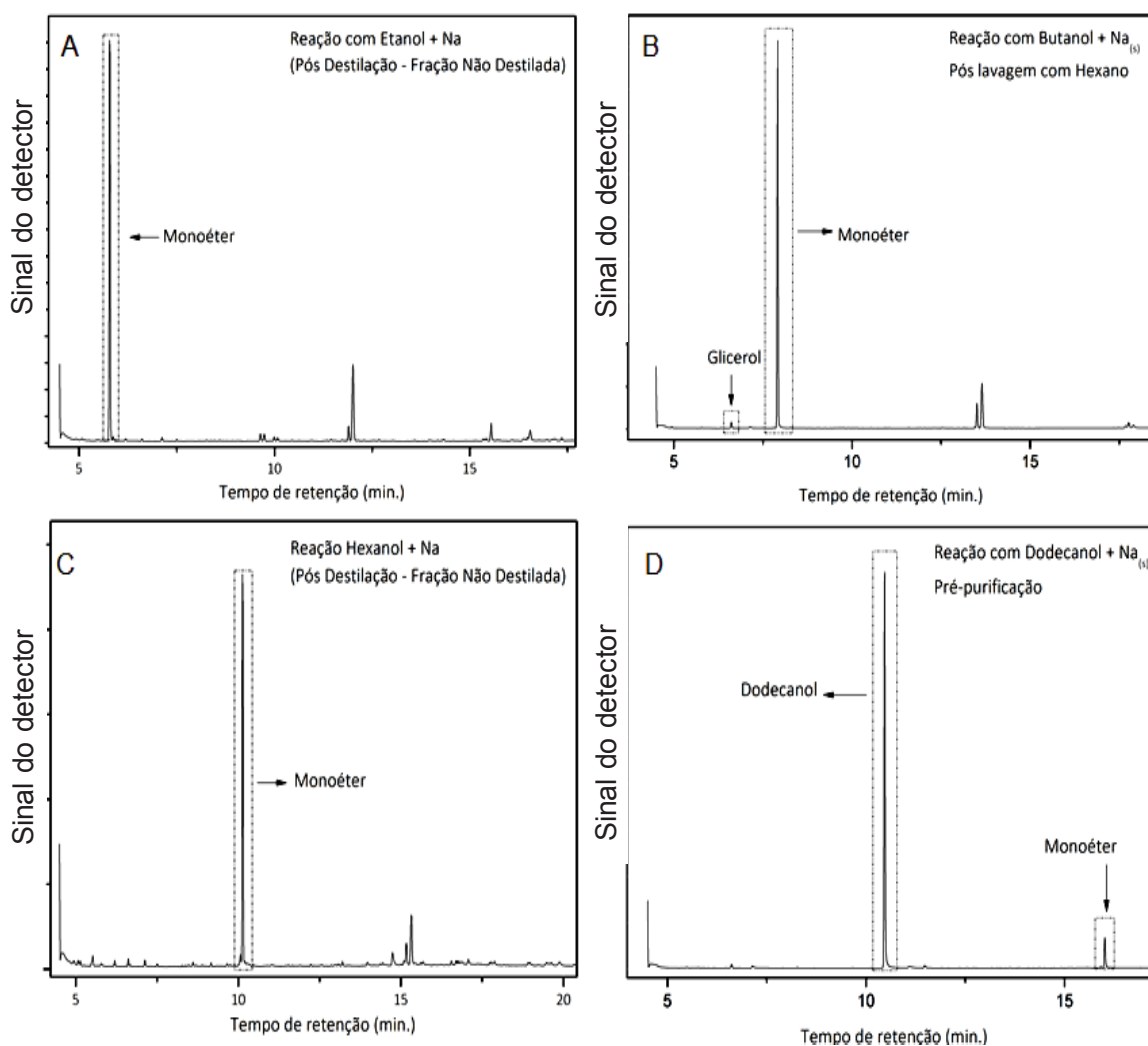
As reações de eterificação que empregaram o 3-cloro-1,2-propanodiol (3-MCPD) e os monoálcoois etanol, butanol, hexanol e dodecanol foram realizadas por 18 h (ESQUEMA 13). Este procedimento teve o intuito de obter os produtos MEAG com elevada pureza, porque os éteres simétricos não foram formados. Na FIGURA 73 estão demonstrados os cromatogramas obtidos por GCMS das amostras das reações de eterificação realizadas com etanol, butanol, hexanol e dodecanol e na TABELA 18 seus respectivos rendimentos. A análise da FIGURA 73 demonstra que os produtos monoéter etílico de glicerol (MEEG), monoéter butílico de glicerol (MBEG) e monoéter

hexílico de glicerol (MHEG) apresentaram-se puros após a destilação, enquanto que o monoéter dodecílico de glicerol (MDEG) apresentou-se numa concentração baixa no meio de reação, o que inviabilizou sua purificação por destilação, porque as tentativas realizadas demonstraram a degradação do produto de interesse.



ESQUEMA 13. REAÇÃO DE ETÉRIFICAÇÃO COM DIFERENTES ALCOÓIS PELA ROTA DE WILLIAMSON.

Os dados da TABELA 18 apontam que os rendimentos para o produto de interesse decresceram à medida que aumentou-se a cadeia hidrocarbônica do álcool utilizado na síntese dos éteres. Tais dados apontam para questões de reatividade dos alcóxidos formados bem como para problemas de transferência de fase e de miscibilidade entre os reagentes durante a reação. Ainda, a reação de eterificação por esta rota que empregou dodecanol resultou em MDEG como produto, como pode ser observado na FIGURA 77D. Todavia, os cálculos de teor de MDEG demonstraram que foi possível obter apenas 10% de produto nestas reações. Entretanto, esta rota não produz éter dodecílico, o que simplificaria a purificação do composto para obter os monômeros visando produzir os polímeros na próxima etapa deste trabalho e assim, esta reação foi utilizada para estudar métodos de purificação. No caso da destilação, as tentativas realizadas demonstraram que o excesso de dodecanol e a degradação do produto de interesse impossibilitam a utilização deste método. Portanto, o processo de deceramento (*winterização*) foi realizado para a purificação destas amostras.



t_R DE 15.10 E 15.15 RELACIONADOS AOS PRODUTOS PROVENIENTES DO DERIVATIZANTE MSTFA.

FIGURA 73. CROMATOGRAMAS DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO DO CLORETO DE GLICERILA COM A) ETANOL, B) BUTANOL, C) HEXANOL E D) DODECANOL.

TABELA 18. RENDIMENTOS DAS REAÇÕES REALIZADAS COM SÓDIO METÁLICO

<i>Monoálcool</i>	<i>Rendimento (%)</i>
Etanol	59
Butanol	37
Hexanol	220
Dodecanol	6-10

Pode ser observado na Tabela 18 que o aumento na cadeia hidrocarbônica do álcool empregado na eterificação, resultou em menores teores de monoéster **alquílico**

de glicerol. Além disso, outro fator que deve ser levado em conta é o pKa dos álcoois envolvidos na reação, sendo de 16 para o etanol, 16,1 para o butanol, 16,8 para o hexanol e para o dodecanol. Estes valores podem ser relacionados com a sua força básica nas reações de eterificação, isto porque, quanto maior o pKa, menor será o Ka e mais fraco será o ácido. Neste caso, conforme se diminui a força ácida do álcool mais difícil será a formação dos seus respectivos alcóxidos, o que justifica os valores de rendimento decaírem com o uso de hexanol e dodecanol.

Os dados obtidos após o processo de deceramento (*winterização*) para a purificação do MDEG estão apresentados nos cromatogramas da FIGURA 74. Desta forma, a análise da FIGURA 74B demonstra que o acetato de etila é capaz de remover o 3-MCPD da amostra eficientemente, portanto, a primeira etapa do processo consistiu na separação deste reagente. O precipitado foi então removido e o filtrado rotaevaporado e posteriormente, a acetona foi utilizada para as próximas etapas de purificação. Após 2 lavagens com acetona, foi possível observar que, o produto de interesse MDEG cristalizava e, portanto, poderia ser separado do filtrado. Tais resultados estão apresentados nas FIGURA 74C e FIGURA 74D. Porém, os rendimentos da purificação não ultrapassaram 1%, sendo que isto impossibilitaria obter este composto em elevadas quantidades para a produção do polímero. Neste sentido, para a produção deste composto foi necessária a alteração da sua rota de síntese e manteve o deceramento (*winterização*) como método de purificação.

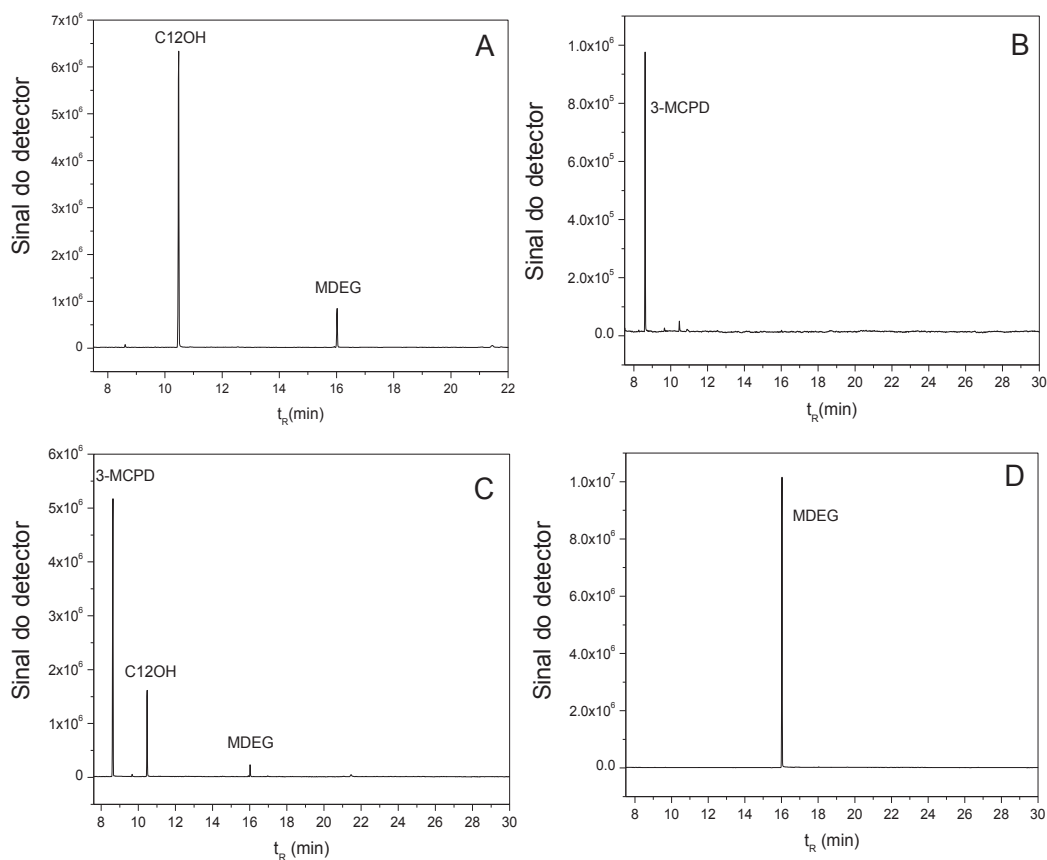
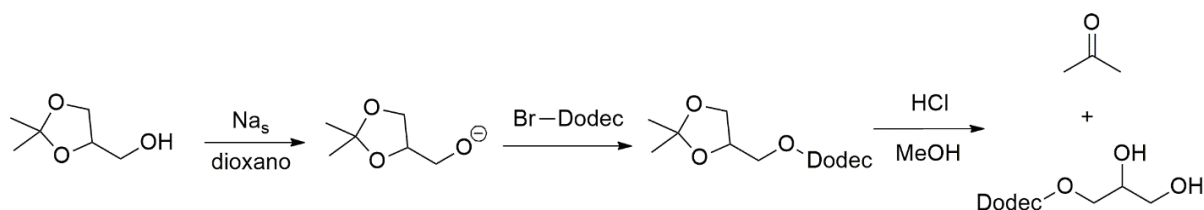


FIGURA 74. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA A) DO PRODUTO OBTIDO PELA REAÇÃO REALIZADA SEGUNDO A ROTA DE WILLIAMSON, B) DO PRECIPITADO EM ACETATO DE ETILA APÓS O PROCESSO DE WINTERIZAÇÃO (REALIZADO 1 VEZ), C) DO FILTRADO EM ACETONA APÓS O PROCESSO DE WINTERIZAÇÃO (REALIZADO 3 VEZES).

5.10 Síntese do monoéter dodecílico de glicerol através da rota do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol

A produção de monoéter dodecílico de glicerol foi estudada através da utilização do bromododecano e do solquetal((2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol), pelas etapas reacionais descritas no ESQUEMA 14, do item 3.2.13.



ESQUEMA 14. PRODUÇÃO DO MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL PELA ROTA DO SOLQUETAL.

Na FIGURA 75 está demonstrada a análise cromatográfica do composto obtido após a cristalização em acetona.

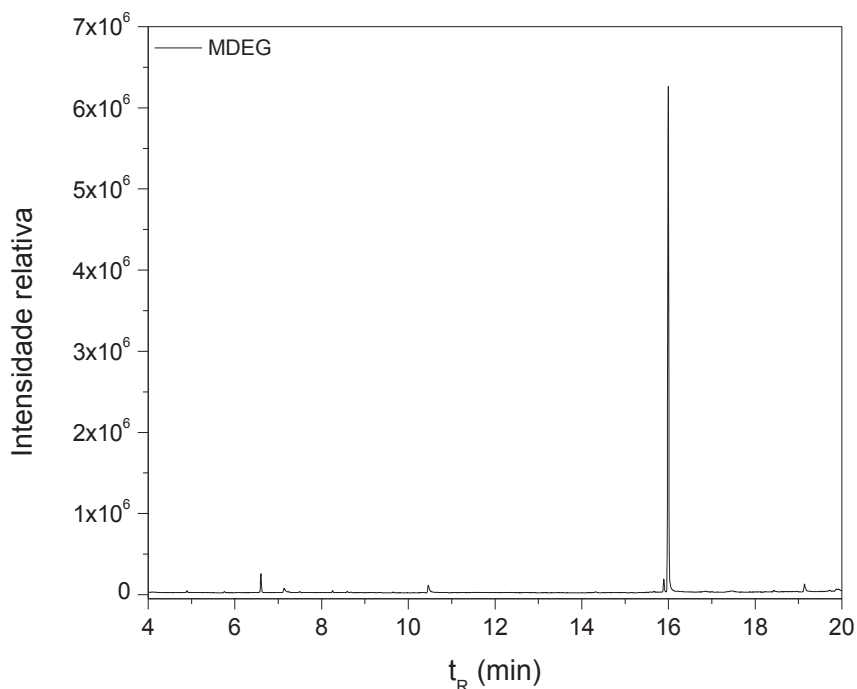


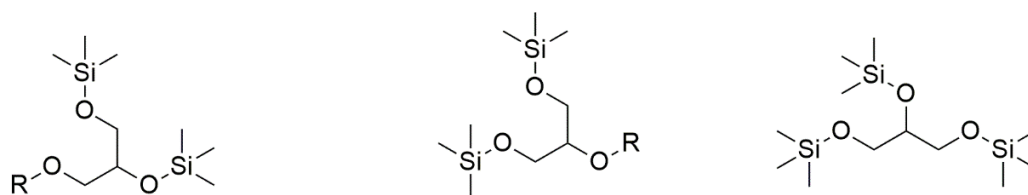
FIGURA 75. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO MONOÉTER DODECÍLICO DE GLICEROL OBTIDO PELA ROTA DO SOLQUETAL COM BROMETO DE DODECILA.

Na FIGURA 75 é possível observar que, apesar de requerer maiores etapas reacionais, a rota utilizada foi eficiente na produção do MDEG e seu rendimento foi de 85%, portanto, esse foi escolhido como o melhor método para obtenção do composto em maiores escalas. Após estas etapas, os monômeros puros foram empregados na síntese de poliésteres.

5.11 Análise dos produtos da reação de eterificação via cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas

Para a análise dos produtos da reação de eterificação foi realizado um estudo sobre a fragmentação dos compostos produzidos. Uma proposta para a fragmentação dos éteres alquílicos simétricos é demonstrada na FIGURA 77 e seu perfil na FIGURA 76. Além disso, a análise da fragmentação dos produtos obtidos pelo emprego de

dodecanol nas reações foi realizada e na FIGURA 78 observa-se o espectro de massas de tais compostos. Como pode ser visto na fragmentação dos monoéteres alquílicos de glicerol, o sinal mais intenso de m/z 218 (FIGURA 79B) e de m/z 205 (FIGURA 79C) são correspondentes aos 2-o-alquil-1,3-di-o-TMS-glicerol e 1-o-alquil-2,3-di-o-TMS-glicerol (FIGURA 78), respectivamente. Os demais fragmentos presentes em todos os espectros estão correlacionados à ocorrência de espécies de cadeias alquílicas longas (C_{12} - C_{22}).



1-o-alquil-2,3-di-o-TMS-glicerol

2-o-alquil-1,3-di-o-TMS-glicerol

Trimetilsilil-éter de glicerol

FIGURA 76. ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DERIVATIZADOS PARA ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

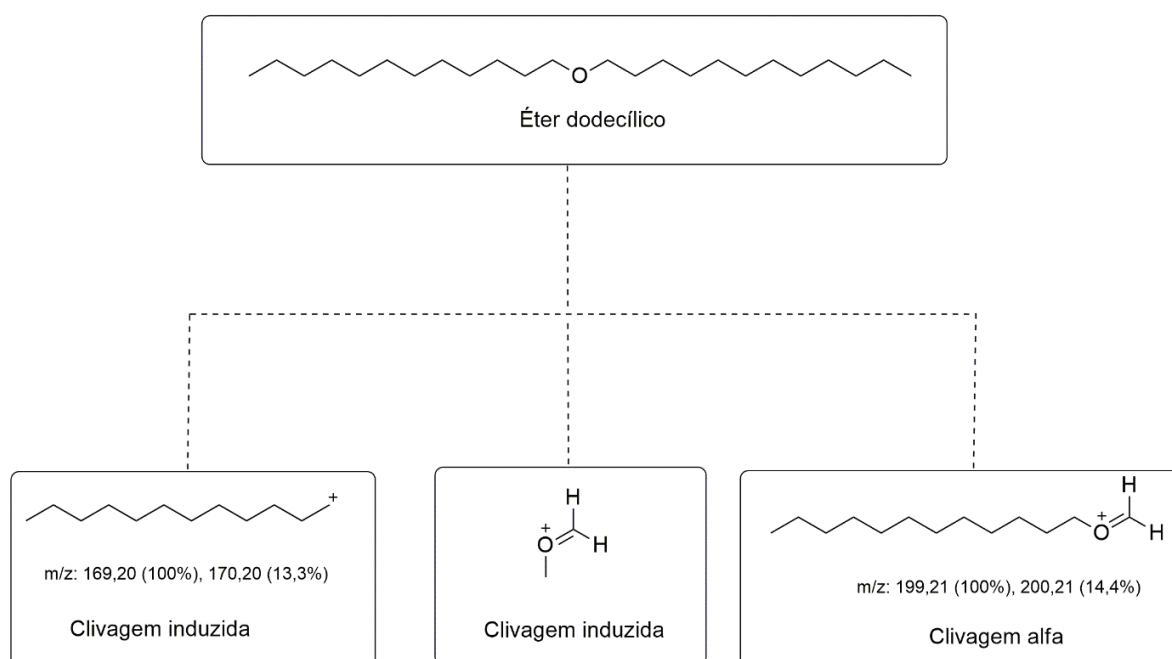


FIGURA 77. PERFIL DE FRAGMENTAÇÃO CARACTERÍSTICO DE ÉTERES ALQUÍLICOS SIMÉTRICOS.

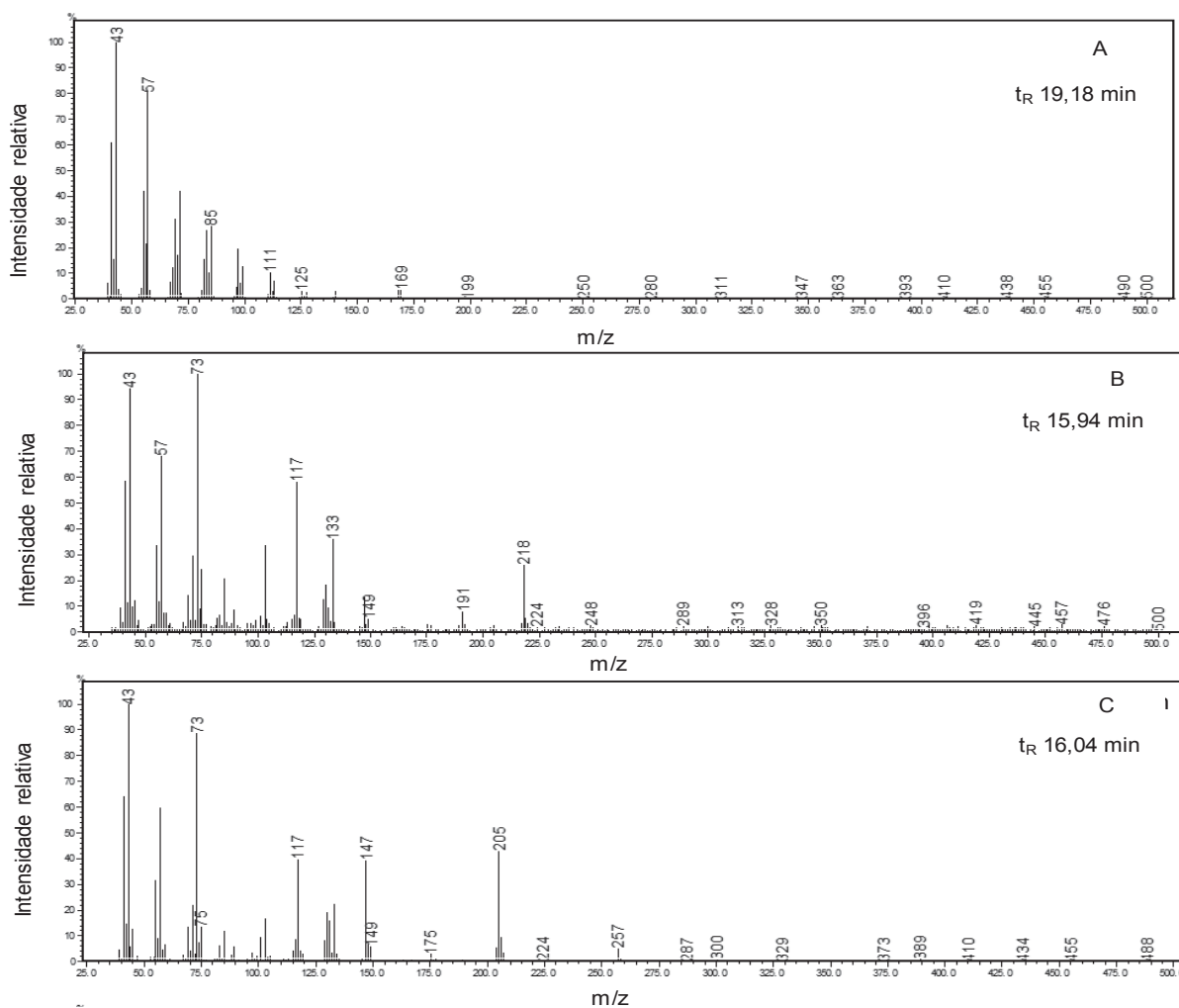
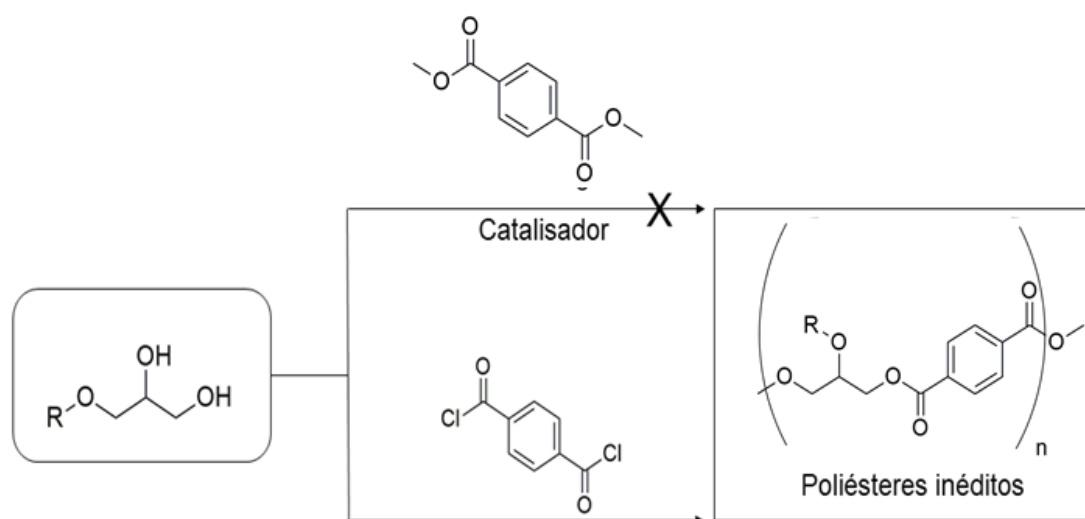


FIGURA 78. PERFIS DE FRAGMENTAÇÃO DO ÉTER DODECÍLICO (A) DOS MONODODECIL-ÉTERES DE GLICEROL NAS POSIÇÕES DO CARBONO 2-C2 (B) E DO CARBONO 1-C1 (C).

Após a realização destas etapas de caracterização, a atividade do sólido catalítico foi avaliada a partir do seu emprego na eterificação do glicerol com diferentes álcoois.

5.12 Adequação das condições reacionais para a síntese dos polímeros

Na TABELA 19 estão apresentadas as condições reacionais e os rendimentos obtidos da síntese dos polímeros a partir dos monoésteres alquílicos de glicerol por dois métodos diferentes, via térmica e método de Rose (ESQUEMA 15).



ESQUEMA 15. MÉTODOS DE SÍNTESE DOS POLIÉSTERES ORIUNDO DE MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL.

TABELA 19. CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DE POLIÉSTERES EMPREGANDO MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL COMO MONÔMEROS.

Reagentes	Condições de reação	Rendimento
MEEG + TRM	Δ até 190 °C (1h); Δ até 230 °C (1h) e 2h a 250°C sob destilação à vácuo	Carbonizado ¹
MBEG + TRM	Δ até 190 °C (1h); Δ até 220 °C (1h) e 2h a 220 °C sob destilação à vácuo	Carbonizado ¹
MHEG + TRM	Δ até 190 °C (1h); Δ até 220 °C (1h) e 1h sob destilação à vácuo	Carbonizado ¹
MEEG + CT	25 °C por 1 h	82%
MBEG + CT	25 °C por 1 h	87%
MHEG + CT	25 °C por 1 h	82%
MDEG + CT	25 °C por 1 h	84%

TRM: tereftalato de metila; CT: cloreto de tereftaloíla; MEEG: monoéter etílico de glicerol; MBEG: monoéter butílico de glicerol; MHEG: monoéter hexílico de glicerol; MDEG: monoéter dodecílico de glicerol; 1: produto carbonizado, não se obteve o rendimento.

Como pode ser visualizado na TABELA 19 as duas vias de síntese empregadas apresentaram resultados distintos. Pode-se observar que o método que utilizou condições brandas possibilitou a obtenção de rendimentos elevados, que variaram de 82% até 87%. Além disso, os materiais poliméricos foram obtidos com diferentes aspectos, como pode ser observado na FIGURA 79.

Todos os materiais obtidos pela via térmica (FIGURA 80A) apresentaram aparência de material carbonizado, quebradiço e ainda, um comportamento atípico, uma vez que foram pouco solúveis em solventes como tetraidrofurano e *N,N*-dimetilformamida. Portanto, devido à insolubilidade dos compostos não foi possível realizar alguns ensaios de caracterização como confiabilidade, como índice de hidroxila, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado líquido e cromatografia de permeação em gel.

Na FIGURA 79(B-E), nota-se que o aspecto físico dos polímeros variou conforme o tamanho do grupo alquila do monômero empregado na síntese do material foi aumentado. Ainda, foi observado que a rota que empregou o cloreto de tereftaloíla proveu materiais com diferentes aspectos. O polímero obtido do monômero MEEG apresentou-se na forma de um pó seco, desagregado e branco. O polímero de MBEG teve aspecto de um filme seco mais amarelado, porém translúcido, sugerindo a sua menor cristalinidade, além de ser mais rígido e quebradiço que os demais. O produto de MHEG se apresentou amarelado, aglutinado e muito aderente, enquanto o de MDEG foi similar, amarelado, aglutinado, todavia, menos aderente e mais elástico. Ainda, ambos os polímeros de MHEG e de MDEG formaram filmes opacos e viscosos, o que pode sugerir a elevada cristalinidade desses materiais.

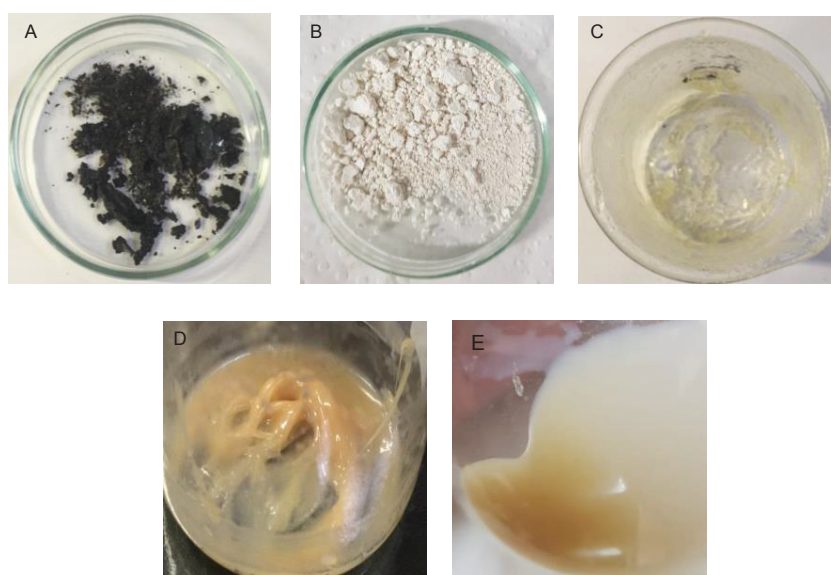
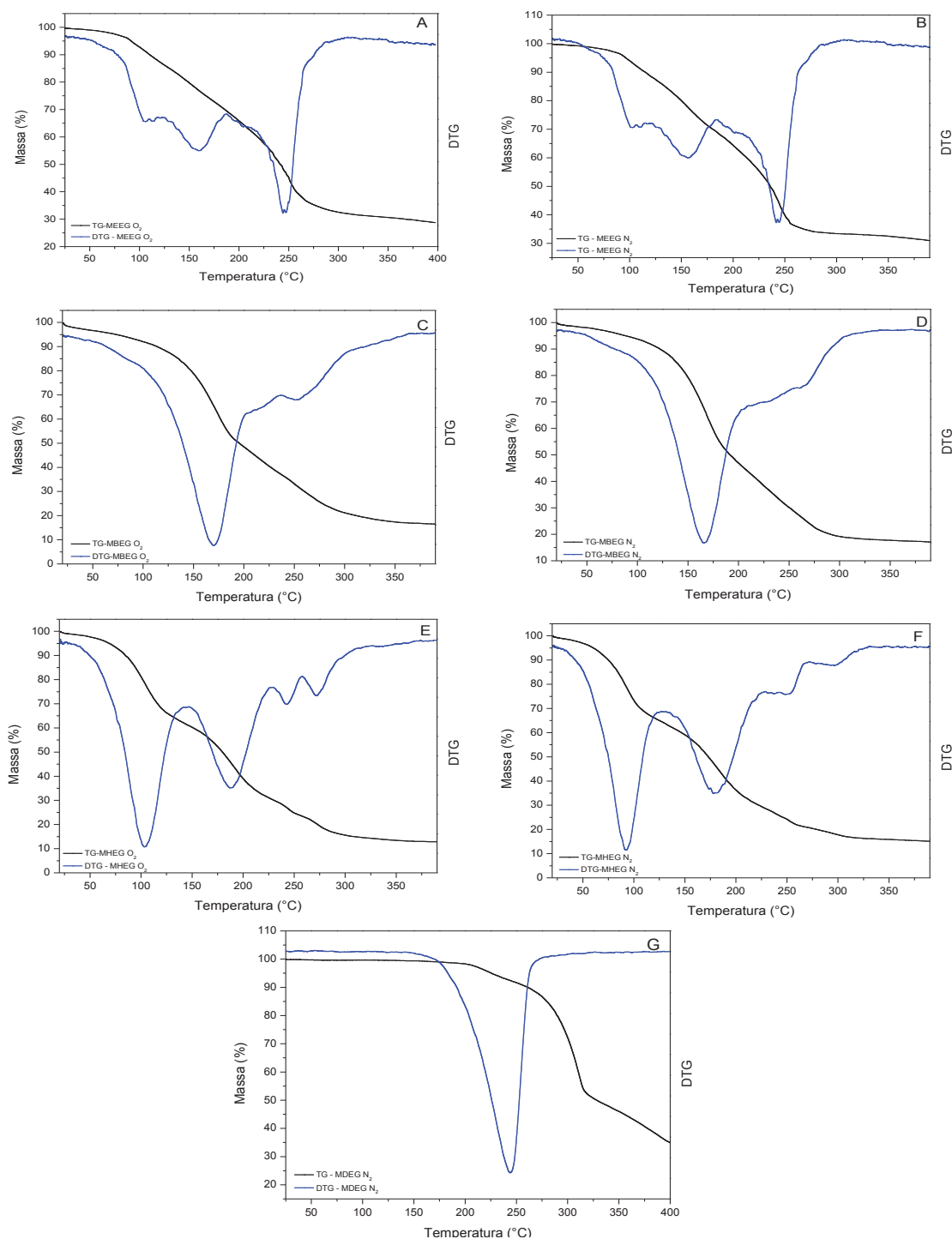


FIGURA 79. FOTOS QUE DEMONSTRAM O ASPECTO DOS POLÍMEROS PRODUZIDOS PELA ROTA TÉRMICA (A) E DOS POLÍMEROS PRODUZIDOS PELA ROTA DO CLORETO DE TEREFTALOÍLA COM: MEEG (B), MBEG (C), MHEG (D) E MDEG (E).

A partir desses resultados, a estabilidade térmica dos monômeros foi avaliada por meio de análise termogravimétrica em atmosfera inerte (N_2) e atmosfera oxidante (ar sintético). Na FIGURA 80 são apresentados os resultados dessa análise, na qual é possível observar que os monômeros tiveram comportamento similar comparando-se as duas atmosferas estudadas. Ao analisar a curva térmica do MEEG pode-se notar dois eventos térmicos importantes, sendo no primeiro caso, em temperaturas de $107\text{ }^\circ\text{C}$ e $159\text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente em $244\text{ }^\circ\text{C}$. Na derivada da curva térmica do MBEG, o primeiro evento térmico não foi alterado em ambas as atmosferas e seu aspecto é de uma mudança de estado físico em torno de $169\text{ }^\circ\text{C}$ e $259\text{ }^\circ\text{C}$. Os eventos observados em temperaturas mais elevadas são mais evidentes em atmosfera oxidante, o que sugere a degradação do material favorecida pelo oxigênio para a formação de epóxidos e outros compostos que são desconhecidos e de pequena massa molar. Na derivada da curva térmica do MHEG ocorrem dois eventos em torno de 102 e $187\text{ }^\circ\text{C}$, o que pode estar relacionado à remoção de água e alteração do seu estado físico e, como já notado para os compostos de cadeia alquílica menor, nesse monômero também foram observados dois eventos térmicos associados à sua degradação em temperaturas mais elevadas, fenômeno favorecido em atmosfera oxidante. Ademais, ao analisar o composto de cadeia alquílica maior (MDEG), pode-se observar que a estabilidade térmica aumenta, uma vez que o primeiro evento térmico foi apenas em $241\text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, os dados evidenciam que apesar dos relatos sugerindo a estabilidade destes monômeros, foi demonstrado que o monoéter etílico de glicerol, o monoéter butílico de glicerol e o monoéter hexílico de glicerol não são estáveis em temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Desta forma, confirmou-se que a via térmica não é adequada para a síntese de poliésteres utilizando tais monoéteres como monômeros, por empregar temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, os poliésteres foram eficientemente produzidos pelo método de Rose, através do qual é possível obter os produtos com o emprego de temperaturas mais brandas (a temperatura ambiente).



TG-MEEG O_2 – termograma de monoéter etílico de glicerol sob atmosfera de O_2 ; TG-MEEG N_2 - termograma de monoéter etílico de glicerol sob atmosfera de N_2 ; TG-MBEG O_2 - termograma de monoéter butílico de glicerol sob atmosfera de O_2 ; TG-MBEG N_2 - termograma de monoéter butílico de glicerol sob atmosfera de N_2 ; TG-MHEG O_2 - termograma de monoéter hexílico de glicerol sob atmosfera de O_2 ; TG-MHEG N_2 - termograma de monoéter hexílico de glicerol sob atmosfera de N_2 ; TG-MDEG N_2 - termograma de monoéter dodecílico de glicerol sob atmosfera de N_2 . Todas as linhas em azul correspondem aos termogramas derivados para cada produto.

FIGURA 80. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL.

5.12.1 Caracterização dos polímeros

Os polímeros obtidos neste trabalho, PMEEG (poliéster do monoéter etílico de glicerol), PMBEG (poliéster do monoéter butílico de glicerol), PMHEG (poliéster do monoéter hexílico de glicerol), PMDEG (poliéster do monoéter dodecílico de glicerol), são inéditos na literatura, portanto, a caracterização detalhada desses compostos é importante para elucidar e relacionar suas estruturas e propriedades. Primeiramente, os polímeros foram caracterizados por IVTF, porque informações sobre a estrutura dos produtos podem ser obtidas por esta técnica. Os espectros estão apresentados na FIGURA 81.

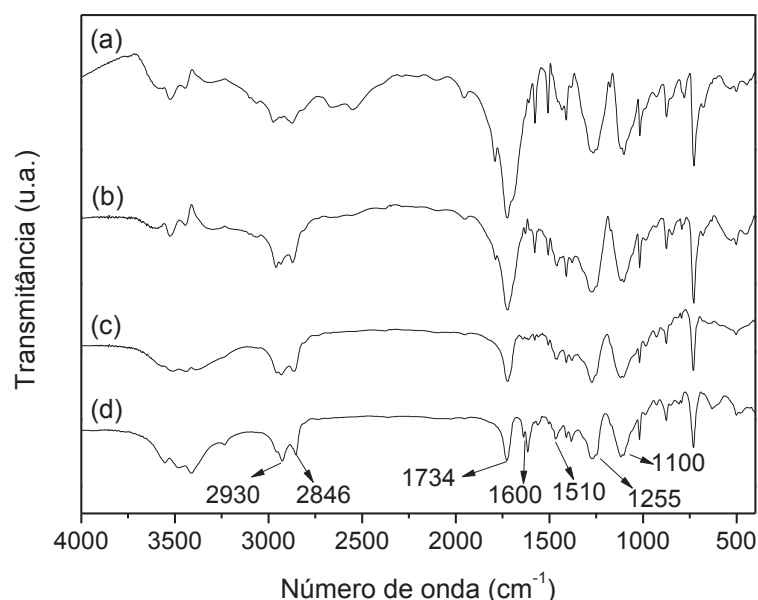


FIGURA 81. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS POLÍMEROS DERIVADOS DOS MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL. ONDE AS LETRAS MINÚSCULAS SE REFEREM AOS POLÍMEROS PMEEG (A); DE PMBEG (B); PMHEG (C) E; PMDEG (D).

Os espectros da FIGURA 81 apresentam bandas correspondentes às ligações duplas C=C de anéis aromáticos em 1600 e em 1510 cm^{-1} , provenientes da porção da molécula oriunda do cloreto de tereftaloíla. Em números de onda de 2930 e 2846 cm^{-1} são observados estiramentos C-H que correspondem às ligações em carbonos sp^3 das cadeias alifáticas derivadas dos monoéteres alquílicos de glicerol. Além disso, a formação dos produtos da esterificação foi confirmada pela presença de uma banda

alargada correspondente ao estiramento assimétrico de carbonila de éster em 1734 cm^{-1} e pela ausência de bandas na região de $1815\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$, que são associadas à carbonilas de cloretos de acila. Ainda, a formação dos ésteres foi corroborada pelos estiramentos de C-O de ésteres aromáticos pela observação das bandas alargadas em 1100 e em 1255 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2015).

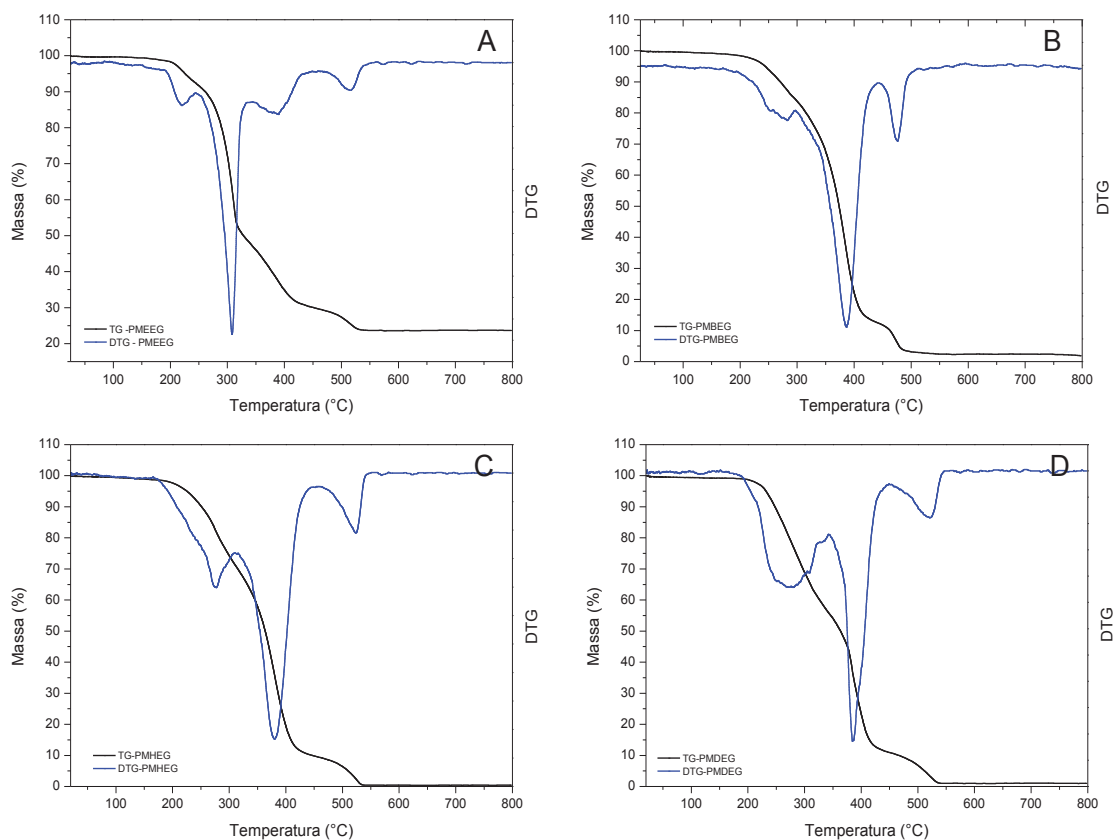
Os testes de solubilidade podem indicar parâmetros como a capacidade de inchamento do polímero em determinado solvente e neste trabalho se torna ainda mais importante por envolver polímeros inéditos na literatura. Ademais, este estudo pode revelar questões estruturais como o tipo de ligação presente no material e a presença de redes tridimensionais produzidas por ligações cruzadas. Sendo assim, o comportamento dos polímeros frente a diferentes solventes na proporção de 30 mg de polímero por mL de solvente (3% (m/V)) está apresentado na TABELA 20.

TABELA 20. SOLUBILIDADE DOS POLÍMEROS OBTIDOS PELO MÉTODO DE ROSE.

<i>Solvente</i>	PMEEG	PMBEG	PMHEG	PMDEG
Tolueno	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Solúvel	Solúvel
Clorofórmio	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Tetrahidrofurano	Pouco solúvel	Solúvel	Solúvel	Pouco solúvel
Acetona	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Acetato de etila	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Solúvel
Etanol	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Dimetilformamida	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Solúvel	Pouco solúvel

O comportamento de solubilidade dos polímeros demonstra que não foi possível obter o solvente ideal para a solubilização dos poliésteres derivados do monoéter etílico do glicerol (PMEEG) e do monoéter butílico do glicerol (PMBEG). Porém, essa particularidade pode ser explorada em diferentes campos da indústria. Ainda, independentemente da ocorrência de reticulação, frações de polímero linear podem ter sido formadas e, sendo estas solúveis em determinado solvente, resultar no comportamento denominado “pouco solúvel” (NANDI e WINTER, 2005). Assim, após esta etapa, os polímeros foram submetidos à análise termogravimétrica (ATG).

Os polímeros foram analisados pela técnica de ATG em atmosfera oxidante, que foi utilizada para fornecer resultados sobre a estabilidade térmica destes materiais (FIGURA 82).



(A) TG-PMEEG O₂ – termograma do polímero derivado do monoéter etílico de glicerol sob atmosfera de O₂; (B) TG-PMBEG O₂ – termograma do polímero derivado do monoéter butílico de glicerol sob atmosfera de O₂; (C) TG-PMHEG O₂ – termograma do polímero derivado do monoéter hexílico de glicerol sob atmosfera de O₂; (D) TG-PMDEG O₂ – termograma do polímero derivado do monoéter dodecílico de glicerol sob atmosfera de O₂. Todas as linhas em azul correspondem aos termogramas derivados para cada produto.

FIGURA 82. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS POLÍMEROS DERIVADOS DE MONOÉTERES ALQUÍLICOS DE GLICEROL.

Na FIGURA 83 é possível observar que os polímeros tiveram comportamento similar na atmosfera estudada onde apresentaram boa estabilidade térmica, uma vez que a sua degradação se iniciou apenas após 220 °C. Assim, ao analisar as curvas térmicas, pode-se dizer que a menor temperatura onde pode ser detectada uma variação de massa para todos os compostos se encontra em 200 °C, enquanto que, a menor temperatura em que pode se observar o término da variação de massa foi variável para cada material. Através da análise das curvas derivadas, pode-se notar pelo menos três valores de temperatura onde a decomposição térmica foi máxima $(dC/dt)_{\text{máx}}$ (LUCAS *et al.*, 2001).

Devido ao fato de que os polímeros expostos ao tratamento térmico podem apresentar mudanças estruturais relacionadas principalmente as rupturas em ligações químicas na cadeia principal e lateral, dois destes eventos térmicos devem ser evidenciados. O primeiro evento importante, em temperatura de 370 °C é referente à degradação térmica das ligações éster do poliéster, como já relatada na literatura por (ABDERRAHIM *et al.*, 2016; MUNIZ-WYPYCH, 2016; FERREIRA *et al.*, 2017).

Outro evento térmico importante é observado acima de 400 °C, o qual tem relação com a presença das cadeias laterais de diferentes tamanhos que estão ligadas à cadeia principal do polímero. MIGHANI *et al.* (2015) notaram que diferentes cadeias alquílicas presentes na estrutura dos poliésteres podem afetar a sua estabilidade. O fato de o rompimento das ligações de cadeias laterais ocorrer em temperaturas mais elevadas é devido à conhecida estabilidade das ligações éter em relação a ligações éster. No caso deste trabalho, ao analisar compostos de cadeia alquílica maior, pode-se observar que a estabilidade térmica aumenta, uma vez que a sua degradação pode estar na faixa de 550 °C. Entretanto, a complexidade das reações envolvidas nestas etapas é governada por mecanismos desconhecidos, o que dificulta a sua elucidação (ABDERRAHIM *et al.*, 2016).

Os materiais poliméricos em solução foram também analisados através de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN de ^{13}C) (FIGURA 83) e a sua formação foi confirmada pelo uso de DEPT 135 (FIGURA 84).

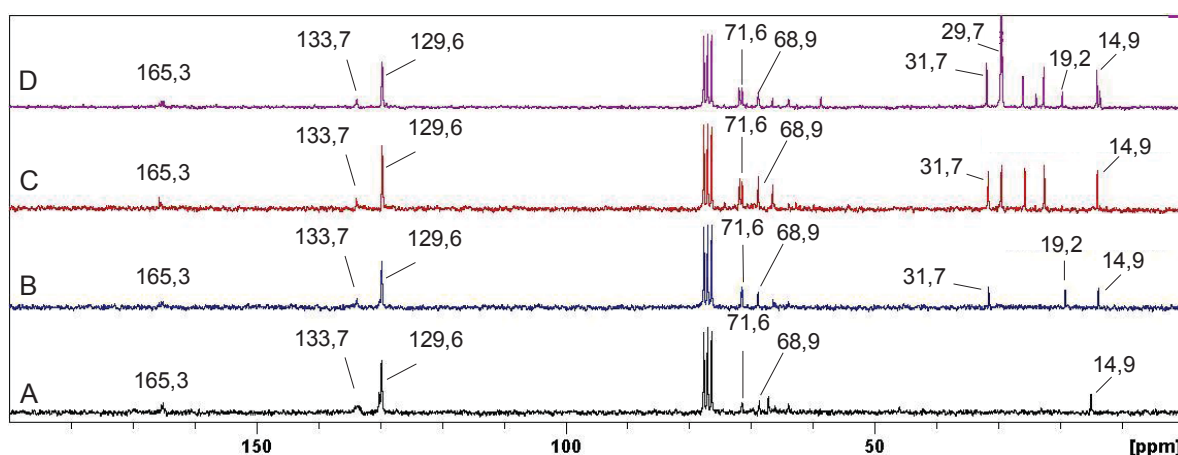


FIGURA 83. ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS. AS LETRAS MAIÚSCULAS CORRESPONDEM AOS POLIÉSTERES PMEEG (A), PMBEG (B), PMHEG (C) E PMDEG (D).

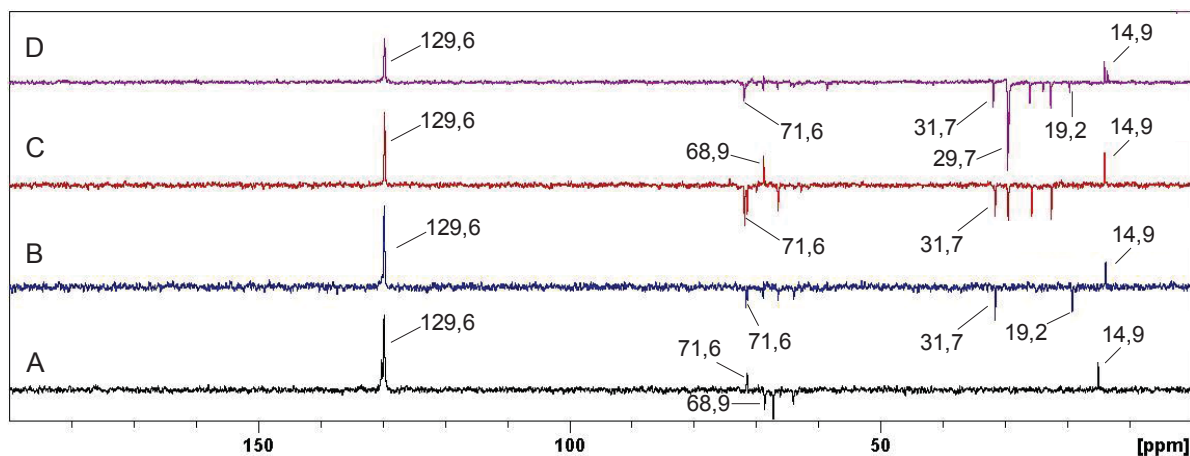


FIGURA 84. ESPECTRO DE DEPT 135 DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS. ONDE AS LETRAS MAIÚSCULAS CORRESPONDEM AOS POLIÉSTERES PMEEG (A), PMBEG (B), PMHEG (C) E PMDEG (D).

Na FIGURA 84 está representada uma proposta de assinalamento dos carbonos para os compostos analisados, sendo que na TABELA 21 constam os seus respectivos deslocamentos químicos.

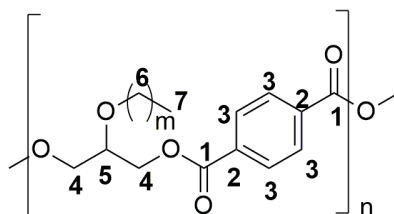


FIGURA 85. PROPOSTA DA UNIDADE REPETITIVA PRESENTE NA COMPOSIÇÃO DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS. ONDE M CORRESPONDE AO NÚMERO DE CARBONOS DA CADEIA HIDROCARBÔNICA DA PORÇÃO MONOÉTER DO POLÍMERO. E N CORRESPONDE AO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO.

TABELA 21. DESLOCAMENTOS QUÍMICOS E ATRIBUIÇÕES DOS PRINCIPAIS SINAIS OBTIDOS NOS ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS.

δ (ppm)	C*
14,9	7
19,2-31,7	6
68,9	5
71,6	4
129,6	3
133,7	2
165	1

* As atribuições referem-se à estrutura química apresentada na FIGURA 85.

Os espectros de RMN de ^{13}C de todos os polímeros apresentaram sinais que foram confirmados por DEPT 135. Foi observado um sinal com deslocamento químico de 14,9 ppm referente ao grupamento CH_3 terminal da cadeia alifática do grupo alquila oriundo do monoéter em cada polímero. Sinais na região de 19,4 até 31,7 ppm também foram identificados, os quais são atribuídos aos carbonos CH_2 das cadeias alifáticas pendentes provenientes das frações dos monoéteres de glicerila presentes nas unidades repetitivas dos poliésteres, e foi possível constatar o aumento na abundância desses sinais à medida que a cadeia desta porção da molécula aumentava (de C4 até C12). Em 68,9 ppm foi observado o carbono CH ligado ao oxigênio que pertencia ao glicerol que foi eterificado. Quanto a confirmação da presença da porção oriunda do cloreto de tereftaloíla, constatou-se o deslocamento químico de 129 ppm que foi associado aos carbonos CH do anel aromático. O sinal em 133 ppm foi atribuído ao carbono do anel aromático ligado as carbonilas e o sinal em 165 ppm foi associado ao carbono carbonílico. Além disso, a espectroscopia de RMN permitiu a confirmação da ocorrência de esterificação entre o monoéter alquílico de glicerol e o cloreto de tereftaloíla pelo deslocamento químico de 71,6 ppm, correspondente ao carbono do monoéter diretamente ligado ao oxigênio do cloreto de acila que foi esterificado (ALVES, 2008; MUNIZ-WYPYCH, 2016).

A cromatografia de permeação em gel (CPÁG) para polímeros pode ser utilizada para verificar a pureza dos monômeros, para o acompanhamento da cinética da reação de polimerização e/ou para a obtenção de dados como a massa molar ponderal média (M_{wa}), a massa molar numérica média (M_{na}), além da distribuição de massa molar (LUCAS *et al.*, 2001). Sabendo-se disso, os produtos solúveis em tetraidrofurano, PMBEG e PMHEG, foram analisados por cromatografia de permeação em gel (86 e 87).

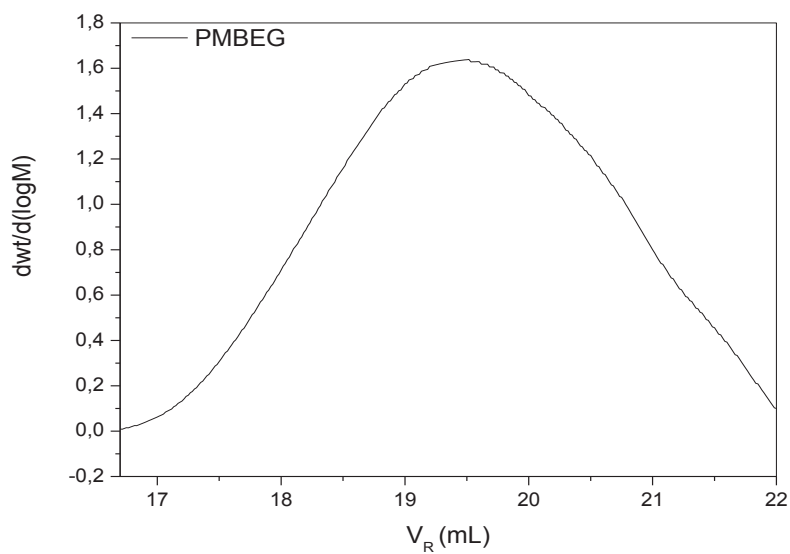


FIGURA 86. CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DO POLÍMERO OBTIDO A PARTIR DO MONÔMERO ÉTER MONOBUTÍLICO DE GLICEROL COM CLORETO DE TEREFTALOÍLA.

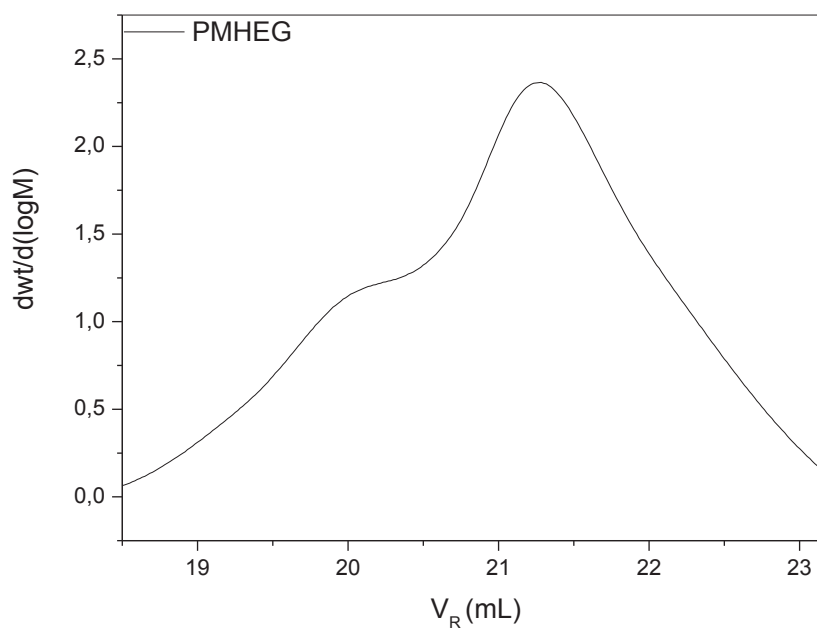


FIGURA 87. CROMATOGRAMA DE PERMEAÇÃO EM GEL DO POLÍMERO OBTIDO A PARTIR DO MONÔMERO ÉTER MONOHEXÍLICO DE GLICEROL COM CLORETO DE TEREFTALOÍLA.

Nas FIGURAS 86 e 87, é possível observar a distribuição de massas molares nos polímeros. Assim, o índice de dispersividade destes compostos foi calculado e encontrou-se valores de 1,21 e 1,35, o que indica que apesar da cinética de polimerização afetar a produção de compostos monodispersos, a reação de policondensação foi controlada e produziu-se polímeros de massas molares médias aparentes (M_{wa}) homogêneas e de estrutura bem definida, uma vez que padrões cromatográficos de CPÁG apresentam índice de dispersividade entre 1,0 -1,10 (SHEU, 2001; MALERE e LONA, 2017).

No caso dos polímeros insolúveis em THF, PMEEG e PMDEG, somente o índice de hidroxila (OH_{id}) foi utilizado na determinação da massa molar numérica média aparente (M_{na}) e, nos demais casos, os dados de índice de hidroxila foram comparados com os obtidos pela técnica de CPÁG. Os valores de M_{na} obtidos por índice de hidroxilas estão contidos na TABELA 22.

TABELA 22. VALORES DE MASSA MOLAR NUMÉRICA MÉDIA (MN) DETERMINADOS ATRAVÉS DO ÍNDICE DE HIDROXILA.

Polímero	Índice de hidroxila
PMEEG	1280
PMBEG	2200
PMHEG	1130
PMDEG	1370

Ao comparar-se os dados de M_{na} obtidos por CPÁG com os determinados por índice de hidroxila, pode-se perceber que as duas técnicas permitiram a obtenção de resultados similares. Além disso, polímeros de M_{wa} maiores foram obtidos conforme diminuiu-se o tamanho da cadeia alquílica do monômero, isto porque, cadeias alquílicas maiores afetam a cinética da reação e tornam as hidroxilas livres nucleófilos piores, quando empregados na condensação com o cloreto de tereftaloíla.

Os resultados de cromatografia, calculados através da análise dos volumes de eluição e pelo uso da curva de calibração, resultaram em M_{na} dos polímeros sintetizados de 2140 g mol⁻¹ para o PMBEG e de 1030 g mol⁻¹ para o PMHEG. Enquanto que, a M_{wa} dos PMEEG e PMDEG só pode ser obtida pela técnica de OH_{id} , os quais resultaram em 1280 g mol⁻¹ e 1370 g mol⁻¹, respectivamente. Tais dados,

segundo LUCAS *et al.* (2001), podem permitir a previsão de algumas propriedades dos materiais poliméricos, conforme apresentado na TABELA 23.

TABELA 23. PROPRIEDADES RELACIONADAS COM A MASSA MOLAR PONDERAL MÉDIA DOS POLÍMEROS.

Propriedade do polímero	Efeito	
	Baixa Mw	Alta Mw
Resistência mecânica	Decresce	Aumenta
Viscosidade	Decresce	Aumenta
Tempo de processamento	Menor	Maior
Resistência química	Decresce	Aumenta

Fonte: LUCAS *et al.*, 2001.

Desta forma, pode-se observar nestes poliésteres inéditos na literatura, que diferentes cadeias hidrocarbônicas presentes nos monômeros provavelmente afetam as propriedades destes compostos, sendo que monômeros obtidos com etanol e butanol apresentaram polímeros com maior dureza, enquanto que, os obtidos com monômeros derivados do hexanol e dodecanol foram mais facilmente solubilizados e gelatinosos. Ainda, este trabalho sugere maiores estudos sobre as propriedades físicas e químicas dos poliésteres desenvolvidos nesta tese para determinar aplicações mais adequadas para estes materiais.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização da glicerina pura indicou que o teor de glicerol desse composto foi de 99,5%, o que demonstrou sua pureza. Enquanto que, a zeólita H β foi caracterizada por diversas técnicas e constatou-se que as suas propriedades estão de acordo com o previamente relatado na literatura.

A atividade catalítica destes materiais pode ser estudada em reações de eterificação do glicerol a seus respectivos éteres alquílicos, sendo, a zeólita H β aplicada como catalisador, foi estável em reações de eterificação conservando a sua estrutura, o que pode indicar sua capacidade de ser reutilizada nestas condições. Através das reações de eterificação, relacionou-se o comportamento da zeólita com a sua estrutura, onde pode-se constatar que este catalisador possui alta concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis,

As reações que empregaram sólidos catalíticos produziram monoéter dodecílico de glicerol, sendo constatados teores de até 21,5% deste composto em condições de 8 h de reação a 170 °C, 7,5% de catalisador e razão molar glicerol:dodecanol de 1:3. Porém, pode-se notar que em todas estas reações do design experimental fatorial completo formou-se também éteres simétricos do dodecanol oriundos de reações paralelas. A análise dos dados do planejamento permitiu a obtenção de um modelo para estudos destas reações de eterificação empregando H β e, foi possível observar que, o fator que mais influencia positivamente na produção de monoéter alquílico de glicerol (MEAG) é a temperatura (L) e a principal variável com efeito negativo sobre os teores de MEAG é a razão molar de glicerol:dodecanol.

Reações entre glicerol e diferentes álcoois como etanol, butanol e hexanol também foram catalisadas por H β e indicaram que o tamanho do álcool tem grande influência sobre a produção de MEAG, obtendo-se inclusive éteres de glicerol mais substituídos quando utilizou-se álcoois de cadeia hidrocarbônica curta (etanol).

Os ensaios realizados com catálise homogênea apresentaram melhores resultados em relação à heterogênea. Dentre os catalisadores empregados, o DBSA foi o que apresentou melhor atividade nestas reações e possibilitou a obtenção de 30% de MEAG em 3 h de reação. O estudo univariado das respostas foi primeiramente realizado, sendo que o DBSA possibilitou obter maiores teores de MEAG do que a

reação que empregou PTSA como catalisador. No caso da razão molar, o excesso de glicerol e de dodecanol foi testado e as reações foram comparadas quanto ao maior teor de MEAG obtido. A partir dos dados foi possível observar que a melhor razão molar é aquela que utiliza maiores quantidades de glicerol em relação ao dodecanol. Isto porque, o emprego da razão molar de 4:1 de glicerol:dodecanol possibilitou o acréscimo em 20 p. p. na produção do éter de interesse. Além disso, foi possível concluir que tempos maiores de reação do que 3 h só afetam positivamente a formação de éter dodecílico. Todos os dados foram validados estatisticamente através do teste *t de student* ANOVA, sendo possível apontar as diferenças entre os dados obtidos.

A partir do planejamento fatorial que combinou as variáveis razão molar, porcentagem de DBSA e temperatura foi possível modelar os dados experimentais com alto valor de R^2 e bom ajuste ao modelo. Ainda, a partir do gráfico de Pareto pode-se observar que a quantidade de catalisador e a temperatura foram as variáveis com efeito positivo sobre o teor de MEAG, de +5,37 p.p. e 3,57 p.p., respectivamente. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, como 160 °C, constatou-se a presença de analitos oriundos de reações paralelas em maiores concentrações do que em 130 °C, conforme observado pela análise cromatográfica. Já para a produção de éter dodecílico (EDO), o modelo também apresentou bom ajuste e a quantidade de catalisador foi a única variável com efeito positivo sobre o teor de EDO (+8,54 p.p.), enquanto que a variável RM glicerol:dodecanol apresentou efeito negativo sobre a produção deste composto, bem como a combinação das variáveis RM e Cat. (%). As demais variáveis não foram estatisticamente significativas no intervalo de confiança estudado.

A rota de Williamson e a síntese via solquetal também foram avaliadas como estratégias para a obtenção dos éteres alquílicos de glicerol com diferentes cadeias hidrocarbônicas. Os teores de monoéter etílico de glicerol, monoéter butílico de glicerol e monoéter hexílico de glicerol sintetizados pela via de Williamson foram satisfatórios e puderam ser mais facilmente purificados por destilação à vácuo. Por outro lado, a reação modelo com dodecanol, realizada através da rota de Williamson, produziu somente monoéter dodecílico de glicerol em teores de 16%, os quais foram purificados por coluna preparativa e pelo processo de winterização. A winterização apesar de ser eficiente e empregar solventes acessíveis como acetona e acetato de etila, permitiu

obter baixos rendimentos processuais, porém, este dado é inédito na literatura que trata destas questões de purificação. O monoéter dodecílico de glicerol foi obtido em teores de 85% de pureza quando empregou-se solquetal e NaH para a sua produção. Assim sendo, a obtenção e purificação dos MEAG permitiram a realização da etapa de polimerização.

A reação de polimerização em etapas levou à síntese dos politereftalatos de interesse. Pode-se observar que a via de síntese térmica, muito empregada para a síntese de poliésteres, gerou produtos carbonizados. Portanto, a via que empregou cloreto de tereftaloíla e os monômeros sintetizados neste trabalho, demonstrou ser a mais eficiente para estes compostos. Este fato foi confirmado por ATG, onde foi possível constatar que nas temperaturas utilizadas para a síntese térmica do polímero, os monômeros já se degradavam.

As caracterizações pelas técnicas de IVTF e RMN de ^{13}C confirmaram a formação dos materiais poliméricos, devido principalmente aos sinais referentes presença às ligações do tipo éster, enquanto que, a análise termogravimétrica apontou para uma elevada estabilidade destes compostos. Já a análise por cromatografia de permeação em gel dos poliésteres inéditos na literatura demonstrou que a reação para a obtenção dos polímeros foi controlada, uma vez que o seu grau de dispersividade de Massa Molar média aparente foi próximo a 1. Os poliésteres apresentaram aspectos distintos e por serem solúveis em alguns solventes, podem ser facilmente processados e aplicados na indústria.

7 REFERÊNCIAS

- ABDERRAHIM, B., ABDERRAHMAN, E., MOHAMED, A., AICHA, A., REDA, B., ABDESLAM, A., ISAAD, J., ABDESSELAM, T. "Synthesis and characterization of branched Polyester: thermal and microbial degradation studies", **Journal of polymer and biopolymer physics chemistry**, v. 4, p. 16–27, 2016.
- AL-SABAGH, A. M., YEHIA, F. Z., ESHAQ, G., RABIE, A. M., ELMETWALLY, A. E. "Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate", **Egyptian journal of petroleum**, v. 25, p. 53–64, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>.
- ALVES, S. "Síntese de poli(ésteres-uretanos) à base de polióis de poli(hidroxibutirato) e poli(caprolactona)". Dissertação de Mestrado, 82 f. (2008).
- ANITHA, M., KAMARUDIN, S. K., KOFLI, N. T. "The potential of glycerol as a value-added commodity", **Chemical engineering journal**, v. 295, p. 119–130, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.012>.
- ANTONIOU, M. K., DIAMANTI, E. K., ENOTIADIS, A., POLICICCHIO, A., DIMOS, K., CIUCHI, F., MACCALLINI, E., GOURNIS, D., AGOSTINO, R. G. "Methane storage in zeolite-like carbon materials", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 188, p. 16–22, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.12.030>.
- ARMAREGO, W. L. ., PERRIN, D. **Purification of laboratory chemicals**. London, Butterworth-Heinemann, (1996).
- ASDRUBALI, F., COTANA, F., ROSSI, F., PRESCIUTTI, A., ROTILI, A., GUATTARI, C. "Life cycle assessment of new oxy-fuels from biodiesel-derived glycerol", **Energies**, v. 8, n. 3, p. 1628–1643, 2015. DOI: 10.3390/en8031628.
- ATHALYE, S. K., GARCIA, R. A., WEN, Z. "Use of biodiesel-derived crude glycerol for producing eicosapentaenoic acid (EPA) by the fungus *pythium irregulare*", **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 57, p. 2739–2744, 2009.
- AYOUB, M., WEI, W. J., AHMAD, M., MATHIALAGAN, R., FARRUKH, S., DANISH, M., AND, S. U., NAQVI, S. R., "Glycerol conversion to diglycerol via etherification under microwave irradiation". **IntechOpen**, 2016. v. i. p. 11. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>.
- AZUA, A., MATA, J. A., PERIS, E., I, U. J. "Iridium NHC based catalysts for transfer hydrogenation processes using glycerol as solvent and hydrogen donor", **Organometallics**, v. 30, p. 5532–5536, 2011.
- BAGHERI, S., MUHD, N., YEHYE, W. A. "Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products", **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 41, p. 113–127, 2015.
- BÁRCIA, P. S., SILVA, J. A. C., RODRIGUES, A. E. "Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 145–163, 2005.
- BARLETTA, M., AVERSA, C., PUOPOLO, M., VESCO, S. "Extrusion blow molding of

environmentally friendly bottles in biodegradable polyesters blends", **Polymer testing**, v. 77, p. 105885, 2019.

BASAVAIHAH, K., TIRUMALA RAO, K., PRASADA RAO, A. V. "Synthesis and characterization of dodecylbenzene sulfonic acid doped tetraaniline via emulsion polymerization", **E-Journal of Chemistry**, v. 9, p. 1342–1346, 2012.

BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., LIMA, P. De. "Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas", **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BEDNAREK, M., KUBISA, P. "Polymer Chemistry Reversible networks of degradable polyesters containing weak covalent bonds", **Polymer chemistry**, 2019.

BEHR, A., EILTING, J., IRAWADI, K., LESCHINSKI, J., LINDNER, F. "Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol", **Green Chemistry**, v. 10, p. 13–30, 2008.

BEHR, A., URSCHEY, M. "Highly Selective Biphasic Telomerization of Butadiene with Glycols: Scope and Limitations", **Advanced synthesis and catalysis**, v. 345, p. 1242–1246, 2003.

BIGDELI, M. A., GHOLAMI, G., SHEIKHHOSSEINI, E. "P-dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA), a Brønsted acid-surfactant catalyst for Biginelli reaction in water and under solvent free conditions", **Chinese chemical letters**, v. 22, p. 903–906, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccl.2010.12.030>.

BOSSION, A., HEIFFERON, K. V., MEABE, L., ZIVIC, N., TATON, D., HEDRICK, J. L., LONG, T. E., SARDON, H. "Opportunities for organocatalysis in polymer synthesis via step-growth methods", **Progress in polymer science**, v. 90, p. 164–210, 2019.

BURFIELD, D. R., SMITHERS, R. H. "Desiccant Efficiency in Solvent and Reagent Drying. 7. Alcohols", **Journal of organic chemistry**, v. 48, p. 2420–2422, 1983.

CANNILLA, C., BONURA, G., FRUSTERI, L., FRUSTERI, F. "Batch reactor coupled with water permselective membrane: study of glycerol etherification reaction with butanol", **Chemical Engineering Journal**, v. 282, p. 187–193, 2015.

CASAS, A. "Effects of yriacetin on biodiesel quality", **Energy & Fuels**, v. 24, p. 4481–4489, 2010. DOI: 10.1021/ef100406b.

CELDEIRA, P. A., GONÇALVES, M., FIGUEIREDO, F. C. A., BOSCO, S. M. D., MANDELLI, D., CARVALHO, W. A. "Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol", **Applied Catalysis A: General**, v. 478, p. 98–106, 2014.

CHERKASOV, N., VAZHNOVA, T., LUKYANOV, D. B. "Quantitative infra-red studies of Brønsted acid sites in zeolites : case study of the zeolite mordenite", **Vibrational spectroscopy**, n. 83, p. 170–190, 2016.

CHRISTOPH, R., SCHMIDT, B., STEINBERNER, U., DILLA, W., KARINEN, R., "Glycerol". In: WILEY-VCH (Org.), **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, Weinheim, [s.n.], 2006. p. 67–82. DOI: 10.1002/14356007.a12.

CINTAS, P., TAGLIAPIETRA, S., GAUDINO, E. C., PALMISANO, G., CRAVOTTO, G. "Glycerol: solvent and building block of choice for microwave and ultrasound irradiation procedures", **Green Chemistry**, v. 16, p. 1056–1065, 2014.

CLAYDEN, J., GREEVES, N., WARRER, S. **Organic chemistry**. Mexico city, Oxford University Press, (2012).

COATES, J. "Vibrational spectroscopy: Instrumentation for infrared and Raman spectroscopy", **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 33, p. 267–425, 1998.

CORDEIRO, C. S., ROSA, F., WYPYCH, F., RAMOS, P. "Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)", **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

CORMA, A. "Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions", **Chemical Reviews**, v. 95, p. 559–614, 1995.

CORMA, Avelino. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", **Chemical reviews**, v. 97, p. 2373–2419, 1997.

DA SILVA, C. R. B., GONÇALVES, V. L. C., LACHTER, E. R., MOTA, C. J. A. "Etherification of glycerol with benzyl alcohol catalyzed by solid acids", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 201–204, 2009.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo, Blucher, (2012).

DANIELS, C. A. **Polymers: structure and properties**. New York, Springer, (1989).

DE A. MEDEIROS, M., DE C. REZENDE, J., ARAÚJO, M. H., LAGO, R. M. "Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol", **Polimeros**, v. 20, p. 188–193, 2010.

DE CARVALHO, A. R. **Utilização de glicerol na reciclagem química de pet visando a produção de poliésteres sulfonados**. Dissertação de Mestrado, 98 f. (2011).

DHUMAL, S. S., NAIR, V. S., HASYAGAR, U. K. **METHODS FOR PREPARING GLYCEROL TERT-BUTYL ETHERS FIELD**. India, PCT. , 2016

DÍAZ-ÁLVAREZ, A., CADIerno, V. "Glycerol: A promising green solvent and reducing agent for metal-catalyzed transfer hydrogenation reactions and nanoparticles formation", **Applied Sciences**, v. 3, n. 1, p. 55–69, 2013.

DUTTA, D., JYOTI, B., SAIKIA, L., GOPAL, M., SENGUPTA, P., KUMAR, D. "Applied clay science synthesis and catalytic activity of Ni^o-acid activated montmorillonite nanoparticles", **Applied clay science**, v. 53, n. 4, p. 650–656, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.018>.

EL-SADEK, B. M. "Synthesis of selected Gemini Surfactants: Surface , biological activity and corrosion efficiency against hydrochloric acid medium", **Pelagia Research Library**, v. 2, n. 3, p. 125–137, 2011.

ELIZABETE F. LUCAS; BRUNA G. SOARES; ELIZABETH E. C. MONTEIRO. **Lucas, Soares, Monteiro - 2001 - Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro, E-papers, (2001).

EMEIS, C. A. "Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of Pyridine adsorbed on solid acid catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 141, p. 347–354, 1993. .

ESTEVEZ, R., LOPEZ-PEDRAJAS, S., LUNA, D., BAUTISTA, F. M. "Microwave-

assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates", **Applied catalysis B: environmental**, v. 213, p. 42–52, 2017.

FAKIROV, S. "Nano- and microfibrillar single-polymer composites: A Review", **Macromolecular materials**, v. 298, p. 9–32, 2013.

FAN, Z, ZHAO, Y., PREDA, F., CLACENS, J., SHI, H., WANG, L., FENG, X., CAMPO, F. De. "Preparation of bio-based surfactants from glycerol and dodecanol by direct etherification", **Green chemistry**, v. 17, p. 882–892, 2015.

FAN, Zhaoyu, ZHAO, Y., PREDA, F., CLACENS, J. M., SHI, H., WANG, L., FENG, X., DE CAMPO, F. "Preparation of bio-based surfactants from glycerol and dodecanol by direct etherification", **Green Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 882–892, 2015. DOI: 10.1039/c4gc00818a.

FANG, W., WANG, S., LIEBENS, A., DE CAMPO, F., XU, H., SHEN, W., PERA-TITUS, M., CLACENS, J. M. "Silica-immobilized Aquivion PFSA superacid: application to heterogeneous direct etherification of glycerol with n-butanol", **Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 3980–3990, 2015.

FERREIRA, M. V. F., NEVES, A. C. C., OLIVEIRA, C. G. de, LOPES, F. P. D., MARGEM, F. M., VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N. "Thermogravimetric characterization of polyester matrix composites reinforced with eucalyptus fibers", **Journal of materials research and technology**, v. 6, p. 396–400, 2017.

FINN, M., RIDENOUR, J. A., HELTZEL, J., CAHILL, C., VOUTCHKOVA-KOSTAL, A. "Next-Generation water-soluble homogeneous catalysts for conversion of glycerol to lactic Acid", **Organometallics**, v. 37, p. 1400–1409, 2018.

FUOCO, T., FINNE-WISTRAND, A. "Synthetic approaches to combine the versatility of the thiol chemistry with the degradability of aliphatic polyesters synthetic approaches to combine the versatility of the aliphatic polyesters", **Polymer Reviews**, v. 60, p. 86–113, 2020. DOI: 10.1080/15583724.2019.1625059.

GALY, N., NGUYEN, R., BLACH, P., SAMBOU, S., LUART, D., LEN, C. "Glycerol oligomerization in continuous flow reactor", **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 51, p. 312–318, 2019.

GARCÍA, J. I., PIRES, E., ALDEA, L., LOMBA, L., PERALESC, E., GINER, B. "Ecotoxicity studies of glycerol ethers in *Vibrio fischeri*: checking the environmental impact of glycerol-derived solvents", **Green Chemistry**, v. 17, p. 4326–4333, 2015.

GAUDIN, P., JACQUOT, R., MARION, P., POUILLOUX, Y., JÉRÔME, F. "Acid-catalyzed etherification of glycerol with long-alkyl-chain alcohols", **ChemSusChem**, v. 4, p. 719–722, 2011a.

GAUDIN, P., JACQUOT, R., MARION, P., POUILLOUX, Y., JÉRÔME, F. "Homogeneously-catalyzed etherification of glycerol with 1-dodecanol", **Catalysis Science and Technology**, n. 4, p. 616–620, 2011b.

GOETHALS, E. J. **Telechelic polymer: preparation and application**. Florida, CRC Press, (2017).

GOMES, G. J. Estudo experimental e teórico de zeólitas h-beta e h-zsm-5 na produção

de ésteres alquílicos estudo experimental e teórico de zeólitas h-beta e h-zsm-5 na produção de ésteres alquílicos. Dissertação de Mestrado, 102 f. (2016).

GONZÁLEZ, 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.

GU, Y., AZZOUZI, A., POUILLOUX, Y., JÉRÔME, 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.

GU, Y., BARRAULT, J., JEROME, F. "Glycerol as an efficient promoting medium for organic", **Advanced synthesis & catalysis**, v. 350, p. 2007–2012, 2008.

GUTOWSKA, I., MACHOY, Z., MACHALIŃSKI, B. "The role of bivalent metals in hydroxyapatite structures as revealed by molecular modeling with the HyperChem software", **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 75, p. 788–793, 2005.

HANSEN, C. F. A., HERNANDEZ, A. A., MULLAN, B. P. B., MOORE, K. B., KING, R. H. C. "A chemical analysis of samples of crude glycerol from the production of biodiesel in Australia, and the effects of feeding crude glycerol to growing- finishing pigs on performance , plasma metabolites and meat quality at slaughter", **Animal Production Science**, p. 154–161, 2009.

HAO, W., ZHANG, W., GUO, Z., MA, J., LI, R. "Mesoporous beta zeolite catalysts for benzylolation of naphthalene: effect of pore structure and acidity", **Catalysts**, v. 8, n. 11, 2018. .

HU, S., LUO, X., WAN, C., LI, Y. "Characterization of crude glycerol from biodiesel plants", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 23, p. 5915–5921, 2012. .

IKIZER, B., OKTAR, N., DOGU, T. "Etherification of glycerol with C4 and C5 reactive olefins", **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 570–577, 2015. .

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo, Instituto Adolfo Lutz, (2008).

IONESCU, M., PETROVI, Z. S. "On the Mechanism of Base-Catalyzed Glycerol Polymerization and Copolymerization", **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 120, p. 1–9, 2018.

IONESCU, M., PETROVIĆ, Z. S., WAN, X. "Primary hydroxyl content of soybean polyols", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 5, p. 465–473, 2008.

ISLAM, A., TAUFIQ-YAP, Y. H., CHU, C., CHAN, E., RAVINDRA, P. "Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 91, n. 1–2, p. 131–144, 2012.

JACOBS, P. A., BEYER, H. K., VALYON, J. "Properties of the end members in the Pentasil-family of zeolites: characterization as adsorbents", **Zeolites**, v. 1, n. 3, p. 161–168, 1981.

JAWORSKI, M. A., RODRÍGUEZ VEGA, S., SIRI, G. J., CASELLA, M. L., ROMERO

SALVADOR, A., SANTOS LÓPEZ, A. "Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 36–43, 2015.

JÉROME, F., POUILLOUX, Y., BARRAULT, J. "Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block", **ChemSusChem**, v. 1, n. 7, p. 586–613, 2008.

JIA, G., MA, W., HE, B., SUN, Y., LIU, L. "Comparative study on catalytic dehydration of glycerol with alcohols", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 4, p. 851–858, 2019.

JIANG, X. C., ZHOU, C. H., TESSER, R., DI SERIO, M., TONG, D. S., ZHANG, J. R. "Coking of catalysts in catalytic glycerol dehydration to acrolein", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 32, p. 10736–10753, 2018.

JOHNSON, E. B. G., ARSHAD, S. E. "Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review", **Applied clay science**, v. 97–98, p. 215–221, 2014.

JONES, R. G., KAHOVEC, A., STEPTO, R., WILKS, E. S. **Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature**. Cambridge, Royal Society of Chemistry, (2008).

KARINEN, R. S., KRAUSE, A. O. I. "New biocomponents from glycerol", **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 128–133, 2006.

KLEPÁČOVÁ, K., MRAVEC, D., BAJUS, M. "Tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins", **Applied Catalysis A: General**, v. 294, n. 2, p. 141–147, 2005.

KUBOTA, M., SAKAMOTO, A., KOMATSU, M., MAENO, K., MASUYAMA, A. "Selective preparation of monobenzyl glyceryl ethers by the condensation reaction of glycerol with benzyl alcohols in the presence of zeolite catalysts", **Journal of Oleo Science**, v. 63, n. 10, p. 1057–1062, 2014.

LARI, G. M., PASTORE, G., HAUS, M., DING, Y., PAPADOKONSTANTAKIS, S., MONDELLI, C., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery", **Energy and Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1012–1029, 2018.

LARRAÑAGA, A., LIZUNDIA, E. "A review on the thermomechanical properties and biodegradation behaviour of polyesters", **European Polymer Journal**, v. 121, p. 109296, 2019.

LATYSHEV, N. A., ERMAKOVA, S. P., ERMOLENKO, E. V, IMBS, A. B., KASYANOV, S. P., SULTANOV, R. M. "1 -O- alkylglycerols from the hepatopancreas of the crab *Paralithodes camtschaticus*, liver of the squid *Beryteuthis magister*, and liver of the skate *Bathyraja parmifera*, and their anticancer activity on human melanoma cells", **Journal of Food Biochemistry**, p. 1- 7., 2019.

LEE, A. F., BENNETT, J. A., MANAYIL, J. C., WILSON, K., LEE, A. F. "Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification", **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7887–7916, 2014.

LEMO, C. O. T., RADE, L. L., BARROZO, M. A. d. S., CARDOZO-FILHO, L., HORI, C. E. "Study of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under high pressure", **Fuel Processing Technology**, v. 178, p. 1–6, 2018.

LIDSTROM, P., TIERNEY, J., WATHEY, B., WESTMAN, J. "Microwave assisted

- organic synthesis-a review", **Tetrahedron**, v. 57, n. 589, p. 9225–9283, 2001.
- LOWELL, S., SHIELDS, J. E., THOMAS, M. A., QUANTACHROME, M. T. **Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area, Pore Size and Density**. New York, Kluwer Academic Publishers, (2004).
- MALERE, C. P. R., LONA, L. M. F. "An alternative route to produce standards for gel permeation chromatography using nitroxide mediated polymerization", **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 283–293, 2017.
- MANABE, K., SUN, X. "Dehydration reactions in water . surfactant-type Brønsted acid-catalyzed direct esterification of carboxylic acids with alcohols in an emulsion system", p. 10101–10102, 2001.
- MANIASSO, N. "Ambientes micelares em química analítica", **Quimica Nova**, v. 24, p. 87–93, 2001.
- MANJUNATHAN, P., MARADUR, S. P., HALGERI, A. B., SHANBHAG, G. V. "Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 47–54, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.028>.
- MCKEEN, L. **The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers**. 4. ed. Salt Lake, William Andrew, (2019).
- MEI, J., BAO, Z. "Side chain engineering in solution-processable conjugated polymers", **Chemistry of Materials**, v. 26, p. 604–615, 2014.
- MEIJER, H. E. H., GOVAERT, L. E. "Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties", **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 915–938, 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.
- MIGHANI, H., FATHOLLAHI, E., GHAEMY, M. "Synthesis and characterization of novel polyester containing Schiff-base unit", **Polimeros**, v. 25, p. 447–450, 2015.
- MONTEIRO, M. R., KUGELMEIER, C. L., PINHEIRO, R. S., BATALHA, M. O., DA SILVA CÉSAR, A. "Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109–122, 2018.
- MORRISON, R. T., BOYD, R. N. **Organic chemistry**. United States, Prentice Hall, (1992).
- MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A. D., GONÇALVES, V. L. C. "Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel", **Quimica Nova**, v. 32, p. 639–648, 2009.
- MUKBANIANI, O. V., ABADIE, M. J. M., TATRISHVILI, T. **Chemical engineering of polymers: production of functional and flexible materials**. Georgia, Apple Academic Press, (2017).

MÜLLER, R. J., KLEEBERG, I., DECKWER, W. D. "Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents", **Journal of Biotechnology**, v. 86, p. 87–95, 2001.

MUNIZ-WYPYCH, A. S. **DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS BIFUNCIONAIS DE AÇÃO ANTIOXIDANTE E ANTICONGELANTE PARA BODIESEL**. (2016). 131 f. (2016).

MURTHY, N., WILSON, S., SY, J. . **Biodegradation of polymers**. Califórnia, Elsevier, (2012).

NDA-UMAR, U. I., RAMLI, I., TAUFIQ-YAP, Y. H., MUHAMAD, E. N. "An overview of recent research in the conversion of glycerol into biofuels, fuel additives and other bio-based chemicals", **Catalysts**, v. 9, p. 1–47, 2019.

NEWSAM, J. M., TREACY, M. M. J., KOETSIER, W. T., GRUYTER, C. B. De. "Structural Characterization of Zeolite Beta", **Proceedings of the royal society: A**, v. 420, p. 375–405, 1988.

O'REILLY, K. T., MOIR, M. E., TAYLOR, C. D., SMITH, C. A., HYMAN, M. R. "Hydrolysis of tert-Butyl methyl ether (MTBE) in dilute aqueous acid", **Environmental science and technology**, v. 35, n. 19, p. 3954–3961, 2001.

OLIVEIRA, A. R. dos S. Utilização de co-produtos do biodiesel na reciclagem. Dissertação de Mestrado, 113 f. (2008).

OSATIASHTIANI, A., PUÉRTOLAS, B., OLIVEIRA, C. C. S., MANAYIL, J. C., BARBERO, B., ISAACS, M., MICHAILOF, C., HERACLEOUS, E., PÉREZ-RAMÍREZ, J., LEE, A. F., WILSON, K. "On the influence of Si : Al ratio and hierarchical porosity of FAU zeolites in solid acid catalysed esterification pretreatment of bio-oil", **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, p. 331–342, 2017.

PALKOVITS, R., NIEDDU, I., KLEIN GEBBINK, R. J. M., WECKHUYSSEN, B. M. "Highly active catalysts for the telomerization of crude glycerol with 1,3-butadiene", **ChemSusChem**, v. 1, n. 3, p. 193–196, 2008.

PARIENTE, S., TANCHOUX, N., FAJULA, F. "Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts", **Green Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1256–1261, 2009.

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, n. 1–2, p. 130–138, 2010.

PARVULESCU, A. N., MORES, D., STAVITSKI, E., TEODORESCU, C. M., BRUIJNINCX, P. C. A., GEBBINK, R. J. M. K., 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, n. 30, p. 10429–10439, 2010.

PAVIA, D., LAMPMAN, G., KRIZ, G., VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. Washington, Cengage Learning, (2015).

PINTO, B. P., DE 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.

QUISPE, C. A. G., CORONADO, C. J. R., CARVALHO, J. A. "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

RAMACHANDRAN, K. I., DEEPA, GOPAKUMAR, NAMBOORI, K. **Computational Chemistry and Molecular Modeling**. Berlin, Springer, (2008).

RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A., OCHOA-GÓMEZ, J. R., FERNÁNDEZ-SANTOS, M., GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O., ALONSO-VICARIO, A., TORRECILLA-SORIA, J. "Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol at high glycerol concentration", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 14, p. 6270–6278, 2010. DOI: 10.1021/ie1001586.

REZENDE, M. J. C., PINTO, A. C. "Esterification of fatty acids using acid-activated Brazilian smectite natural clay as a catalyst", **Renewable Energy**, v. 92, p. 171–177, 2016.

ROGERS, M. E., LONG, T. E. **Synthetic Methods in Step-Growth Polymers**. New Jersey, Wiley & Sons, (2003).

ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A. "Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem", **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121–132, 2009.

RORRER, J., HE, Y., TOSTE, F. D., BELL, A. T. "Mechanism and kinetics of 1-dodecanol etherification over tungstated zirconia", **Journal of catalysis**, v. 354, p. 13–23, 2017.

ROSE, N. C. "Preparation of Terephthaloyl Chloride", **Journal of Chemical Education**, v. 44, p. 967, 1933.

RUPPERT, A. M., MEELDIJK, J. D., KUIPERS, B. W. M., ERNÉ, B. H., WECKHUYSEN, B. M. "Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: New mechanistic aspects and related colloidal particle formation", **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 7, p. 2016–2024, 2008.

RUPPERT, A. M., PARVULESCU, A. N., ARIAS, M., HAUSOUL, P. J. C., BRUIJNINCX, P. C. A., KLEIN GEBBINK, R. J. M., WECKHUYSEN, 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, n. 2, p. 251–259, 2009.

SAMOILOV, V. O., RAMAZANOV, D. N., NEKHAEV, A. I., MAXIMOV, A. L., BAGDASAROV, L. N. "Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives", **Fuel**, v. 172, p. 310–319, 2016.

SANSEVERINO, A. M. "Microondas em síntese orgânica", **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.

SATYARTHI, J. K., SRINIVAS, D., RATNASAMY, P. "Influence of Surface Hydrophobicity on the Esterification of Fatty Acids over Solid Catalysts", **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2154–2161, 2010.

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.

SEQUINEL, R. **Caracterização físico-química da glicerina proveniente de usinas de biodiesel e determinação de metanol residual por CG com amostragem por Headspace estático**. Tese de Doutorado, 104 f. (2013).

SERJEANT, E. P., DEMPSEY, B. **Ionisation constants of organic acids in aqueous solution**. Oxford, Pergamon Press, (1979).

SHAH, V. M., HARDY, B. J., STERN, S. A. "Solubility of carbon dioxide, methane, and propane in silicone polymers: Effect of polymer side chains", **Journal of polymer science part B: Polymer physics**, v. 30, p. 1185–1185, 1992.

SHEU, W. S. "Molecular weight averages and polydispersity of polymers", **Journal of chemical education**, v. 78, p. 554–555, 2001.

SIVASANKARAN, C., RAMANUJAM, P. K., MANI, B., BALASUBRAMANIAN, J. "Recent progress on transforming crude glycerol into high value chemicals : a critical review", **Biofuels**, v. 7269, p. 309–314, 2016.

SLININGER, P. J., BOTHAST, R. J., SMILEY, K. "Production of 3-hydroxypropionaldehyde from glycerol", **Applied and Environmental Microbiology**, v. 46, n. 1, p. 62–67, 1983. DOI: 10.1128/aem.46.1.62-67.1983.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. New Jersey, Wiley-Blackwell, (2006).

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: An introduction**. New York, Oxford University Press, (1999).

STILLWELL, W. **An Introduction to Biological Membranes: Composition, Structure and Function**. London, Academic Press, (2016).

SUN, L., SUN, N., BAI, L., AN, X., LIU, B., SUN, C., FAN, L., WEI, C., HAN, Y., YU, M., LIN, J., LU, D., WANG, N., XIE, L., SHEN, K., ZHANG, X., XU, Y., CABANILLAS-GONZALEZ, J., HUANG, W. "Alkyl-chain branched effect on the aggregation and photophysical behavior of polydiaryluorenes toward stable deep-blue electroluminescence and efficient amplified spontaneous emission", **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 11, p. 1959–1964, 2019.

SUPRUN, W., LUTECKI, M., HABER, T., PAPP, H. "Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, n. 1–2, p. 71–78, 2009.

SUTTER, M., DAYOUB, W., MÉTAY, E., RAOUL, Y., LEMAIRE, M. "1-O-alkyl (di)glycerol ethers synthesis from methyl esters and triglycerides by two pathways: catalytic reductive alkylation and transesterification/reduction", **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 786–797, 2013.

SUTTER, M., DAYOUB, W., MÉTAY, E., RAOUL, Y., LEMAIRE, M. "Selective synthesis of 1-O-Alkyl(poly)glycerol ethers by catalytic reductive alkylation of carboxylic acids with a recyclable catalytic system", **ChemSusChem**, v. 5, n. 12, p. 2397–2409, 2012.

SUTTER, M., DAYOUB, W., MØTAY, E., RAOUL, Y., LEMAIRE, M. "Selective Synthesis of 1- O -Alkyl (poly) glycerol Ethers by Catalytic Reductive Alkylation of

Carboxylic Acids with a Recyclable Catalytic System", v. 08, p. 2397–2409, 2012. DOI: 10.1002/cssc.201200447.

SUTTER, M., SILVA, E. Da, DUGUET, N., RAOUL, Y., ME, E., LEMAIRE, M. "Glycerol Ether Synthesis: A Bench Test for Green Chemistry Concepts and Technologies", **Chemical reviews**, v. 115, p. 8609–8651, 2015.

TAVOR, D., SHEVIEV, O., DLUGY, C., WOLFSON, A. "Transfer hydrogenations of benzaldehyde using glycerol as solvent and hydrogen source", **NRC Research Press**, v. 308, p. 305–308, 2010.

ÜLGEN, A. "Conversion of glycerol to the valuable intermediates acrolein and allyl alcohol in the presence of heterogeneous catalysts", **2013**, p. 1–120, 2009. DOI: 10.1007/s10562-009-9923-0.

VEIGA, P. M., GOMES, A. C. L., VELOSO, C. de O., HENRIQUES, C. A. "Etherification of different glycols with ethanol or 1-octanol catalyzed by acid zeolites", **Molecular Catalysis**, v. 458, p. 261–271, 2018.

VELUTURLA, S., ARCHNA, N., SUBBA RAO, D., HEZIL, N., INDRAJA, I. S., SPOORTHI, S. "Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review", **Biofuels**, v. 9, n. 3, p. 305–314, 2018.

VINÇON-LAUGIER, A., CRAVO-LAUREAU, C., GROSSI, V. "Selective preservation among bacterial alkyl glycerol ether lipid structures during long term oxic and anoxic incubation", **Organic Geochemistry**, v. 125, p. 24–28, 2018.

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. "United States Patent Office", p. 1–6, 1967.

WALKER, Y. C. T. H. "Biomass and lipid production of heterotrophic microalgae *Chlorella protothecoides* by using biodiesel-derived crude glycerol", p. 1973–1983, 2011. DOI: 10.1007/s10529-011-0672-y.

WANG, W., ZHANG, W., CHEN, Y., WEN, X., LI, H., YUAN, D., GUO, Q., REN, S., PANG, X., SHEN, B. "Mild-acid-assisted thermal or hydrothermal dealumination of zeolite beta, its regulation to Al distribution and catalytic cracking performance to hydrocarbons", **Journal of Catalysis**, v. 362, p. 94–105, 2018.

WILKINSON, L. "Revising the Pareto Chart Statistical Computing and Graphics", **The American Statistician**, v. 1305, n. 2006, p. 3–6, 2012.

WOLFSON, A., DLUGY, C., SHOTLAND, Y., TAVOR, D. "Glycerol as solvent and hydrogen donor in transfer hydrogenation – dehydrogenation reactions", **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 43, p. 5951–5953, 2009.

WOODARD, L. N., GRUNLAN, M. A. "Hydrolytic Degradation and Erosion of Polyester Biomaterials Lindsay", **ACS Macro letters**, v. 7, p. 976–982, 2018.

YAMAGUCHI, S., BABA, T. "A novel strategy for biomass upágrade: Cascade approach to the synthesis of useful compounds via C-C Bond formation using biomass-derived sugars as carbon nucleophiles", **Molecules**, v. 21, n. 7, p. 1–19, 2016.

YOKOTA, M., YAHAGI, S., TOKUDOME, Y., MASAKI, H. "Chimyl alcohol suppresses

PÁGE 2 synthesis by human epidermal keratinocytes through the activation of PPAR- γ ", **Journal of oleo science**, v. 462, n. 4, p. 455–462, 2018.

YOKOZAWA, T., OHTA, Y. "Transformation of step-Growth polymerization into living chain-Growth polymerization", **Chemical Reviews**, v. 116, n. 4, p. 1950–1958, 2016. .

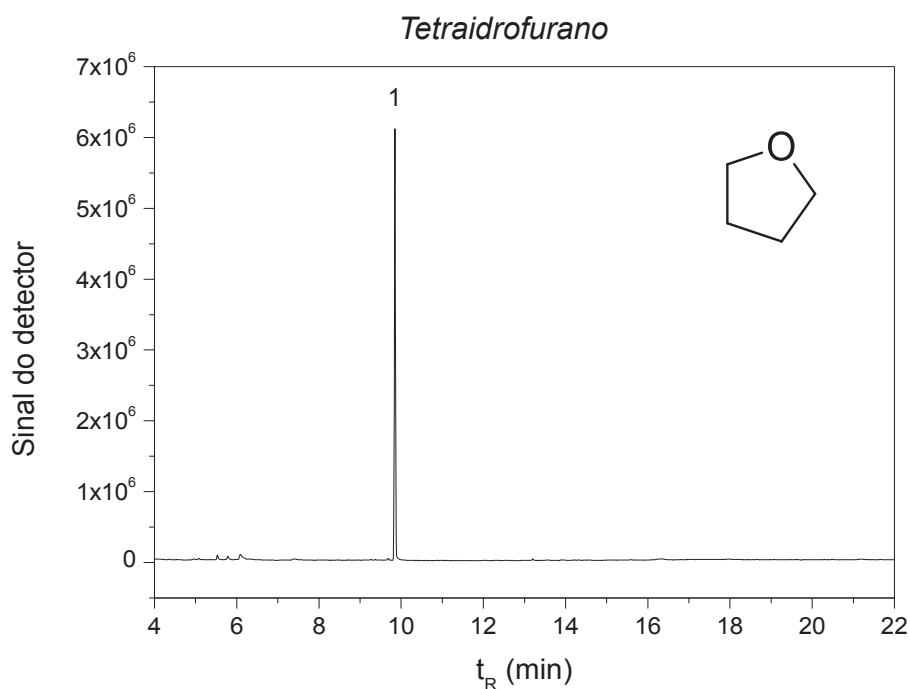
ZANIN, M., MANCINI, S. D. Resíduos Plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia. São Paulo, Edufscar, (2015).

ZEOLYST. **Safety data sheet of CP814E**. . Kansas, [s.n.], 2016. Disponível em: Zeolyst International.

ZHANG, K., OSTRAT, M. L. "Innovations in hierarchical zeolite synthesis", **Catalysis Today**, v. 264, p. 3–15, 2016.

ZHAO, J., YIN, Y., LI, Y., CHEN, W., LIU, B. "Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates", **Chemical Engineering Journal**, v. in press, p. 29, 2015.

ZHOU, X., WANG, C., FANG, C., YU, R., LI, Y., LEI, W. "Structure and thermal properties of various alcoholysis products from waste poly(ethylene terephthalate)", **Waste Management**, v. 85, p. 164–174, 2019.

ANEXO I. Cromatogramas dos reagentes

S1. CROMATOGRAMA DO SOLVENTE TETRAHIDROFURANO UTILIZADO EM ANÁLISES. PICO 1- ESTABILIZANTE DI-TERC-BUTIL-METIL FENOL (BHT).

Informações técnicas:

Ponto de ebulição: 66 °C

Densidade: 889 kg/m³

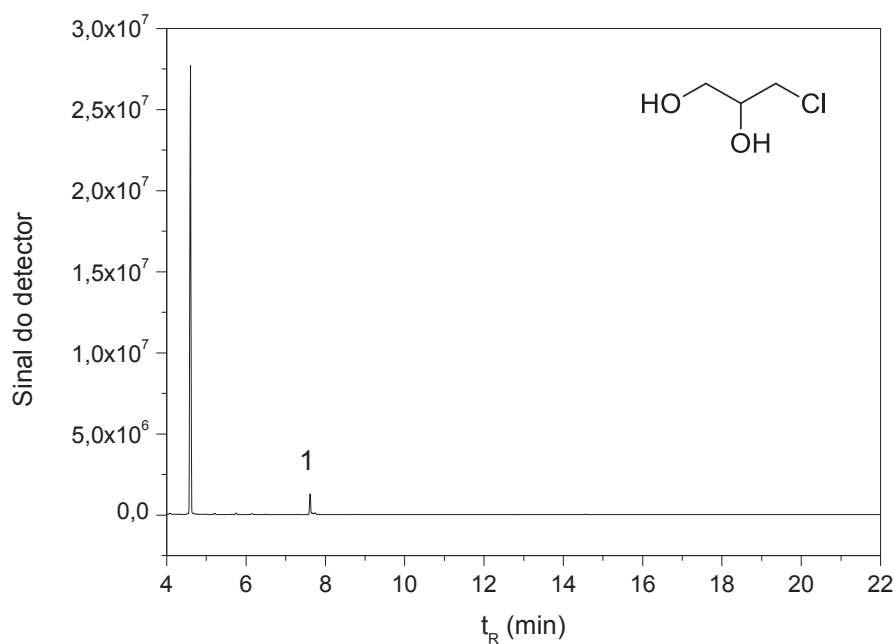
Fórmula: C₄H₈O

Massa molar: 72,11 g/mol

Ponto de fusão: -108,4 °C

Nome pela IUPAC: Oxolane

Marca: Tedia

Cloreto de glicerila

S2. CROMATOGRAMA DO REAGENTE CLORETO DE GLICERILA. PICO 1- IMPUREZA.

Informações técnicas:

Fórmula: C₃H₇ClO₂

Massa molar: 110,539 g/mol

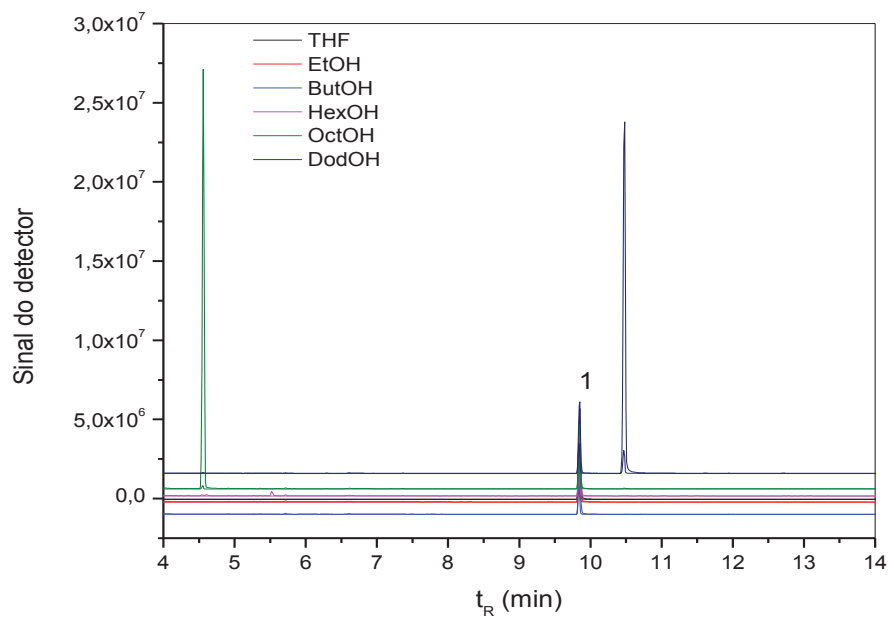
Densidade: 1,32 g/cm³

Ponto de ebulição: 213 °C (415 °F; 486 K)

Ponto de fusão: -40 °C

Nome pela IUPAC: 3-Cloropropano-1,2-diol

Marca: Sigma-Aldrich

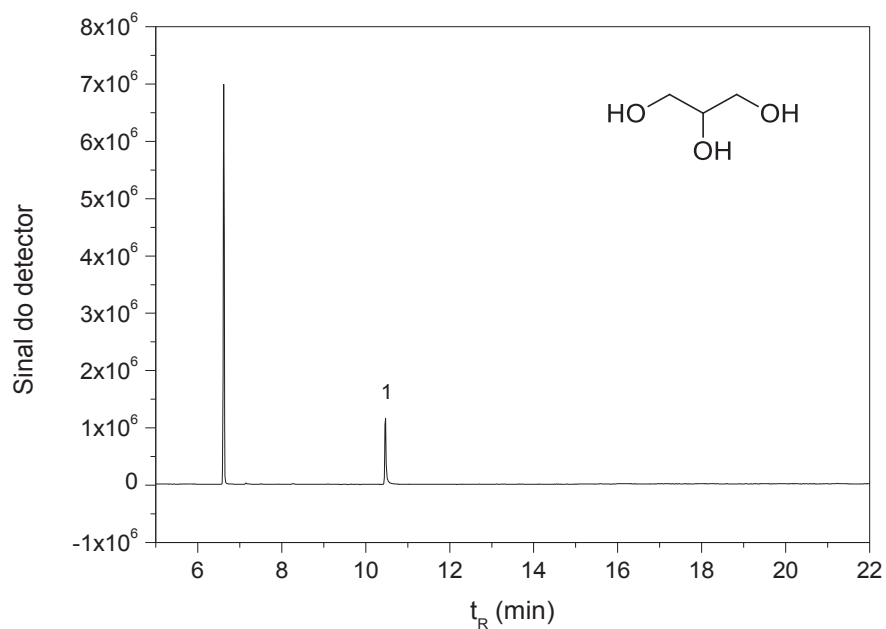
Etanol, butanol, hexanol, octanol e dodecanol

S3. CROMATOGRAMAS DOS ÁLCOOIS UTILIZADOS COMO REAGENTES NESTE TRABALHO. PICO 1- IMPUREZA DI-TERC-BUTIL-METIL FENOL (BHT).

Informações técnicas dos álcoois

Álcool	Massa molar (g mol^{-1})	Fórmula	Densidade (g cm^{-3})	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Marca
<i>Etanol</i>	46,06	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0,789	78,35	-114,3	Neon
<i>Butanol</i>	74,12	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,810	118	-89	Neon
<i>Hexanol</i>	102,17	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	0,813	158	-46,7	Neon
<i>Dodecanol</i>	186,34	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	0,831	259	24	Sigma- Aldrich

Glicerol



S4. CROMATOGRAMA DO GLICEROL GRAU ANALÍTICO UTILIZADO NESTE TRABALHO. PICO 1-IMPUREZA.

Informações técnicas:

Fórmula: $C_3H_8O_3$

Massa molar: 92,09382 g/mol

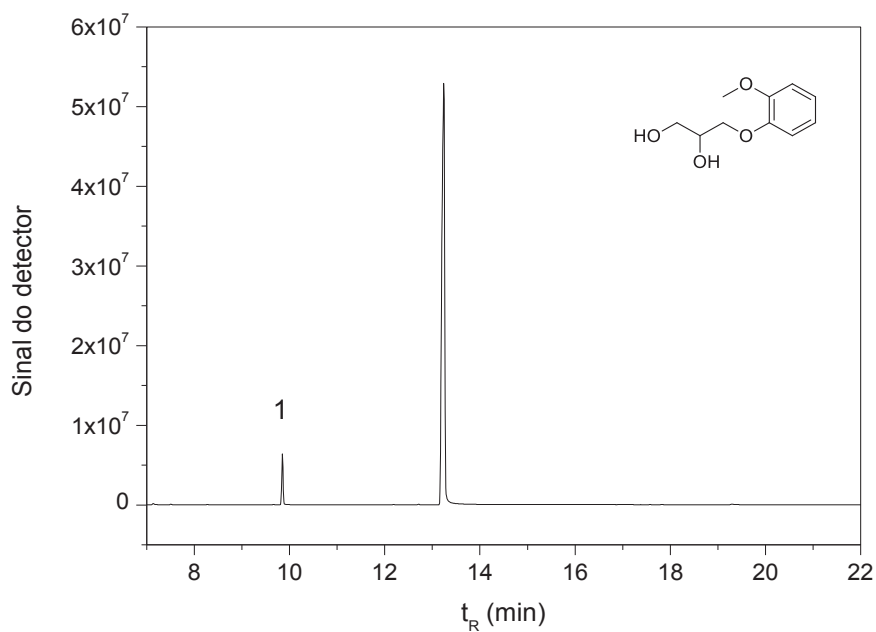
Densidade: 1,26 g/cm³

Ponto de ebulição: 290 °C

Ponto de fusão: 7,8 °C

Nome pela IUPAC: Propano-1,2,3-triol

Marca: Sigma-Aldrich

Guaiacol éter de glicerol

S5. CROMATOGRAMA DO ÉTER GUAIACOL GLICEROL DE GRAU ANALÍTICO UTILIZADO NESTE TRABALHO. PICO 1- IMPUREZA.

Informações técnicas

Fórmula: $C_{10}H_{14}O_4$

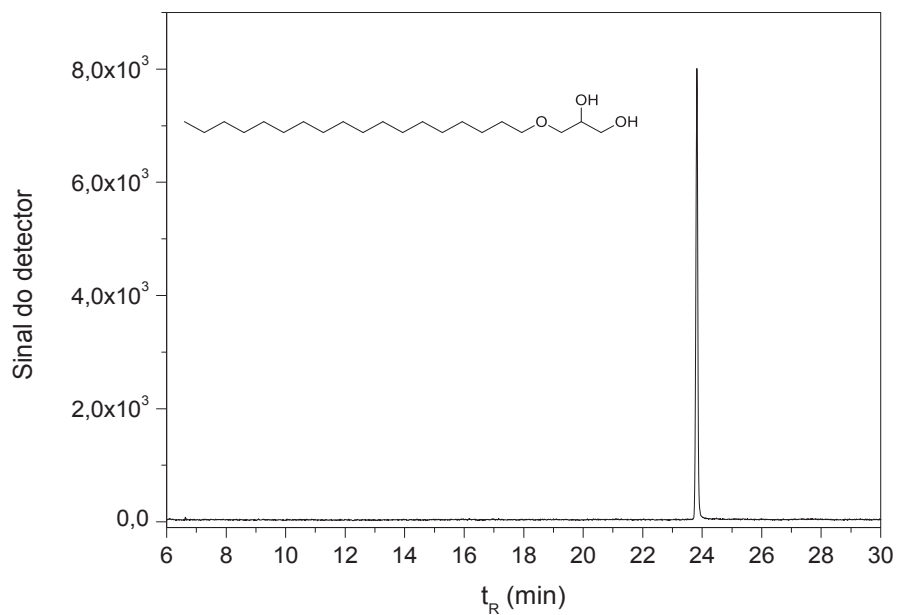
Massa molar: 198.22g/mol

Ponto de ebulição: 215 °C (19 mmHg)

Ponto de fusão: 77-81 °C

Nome pela IUPAC: 3-(o-Methoxyphenoxy)-1,2-propanediol

Marca: Merck

Padrão álcool batílico

S6. CROMATOGRAMA DO ÁLCOOL BATÍLICO USADO COMO PADRÃO NESTE TRABALHO.

Informações técnicas:

Fórmula: C₂₁H₄₄O₃

Massa molar: 344.57 g/mol

Ponto de ebulição: 471.1 °C

Ponto de fusão: 70.5–71.0°C

Nome pela IUPAC: 1,2-Propanediol,3-(octadecyloxy)-

Marca: Sigma- Aldrich

ANEXO II - Tabelas de solubilidade

Teste de solubilidade do éter glicerílico de guaiacol												
Solventes	Volume 1 mL			Volume 2 mL			Volume 3 mL					
	Quente	T.Amb	Frio	Quente	T.Amb	Frio	Quente	T.Amb	Frio			
Água	SQ	ISTA	ISF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF			
MeOH	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF			
EtOH	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF			
Acetona	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF			
Acetato de etila	SQ	ISTA	ISF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF			
Clorofórmio	SQ	PSOL	ISF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF			
DCM	SQ	PSOL	ISF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF			
Éter etílico	SQ	PSOL	ISF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF			
Tolueno	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISF			

STA – Solúvel à temperatura ambiente, ISTA – Insolúvel à temperatura ambiente, SQ – Solúvel a quente, ISQ – Insolúvel a quente, SF – Solúvel a frio, ISF – Insolúvel a frio, P – Parcialmente solúvel.

Teste de solubilidade do monoéter alquílico de glicerol (C18)												
Solventes	Volume 1 mL			Volume 2 mL			Volume 3 mL					
	Quente	T.Amb	Frio	Quente	T.Amb	Frio	Quente	T.Amb	Frio			
Água	ISQ	ISTA	ISF	ISQ	ISTA	ISF	ISQ	ISTA	T.Amb	Frio	ISF	
MeOH	SQ	ISTA	ISF	SQ	PSTA	ISF	SQ	PSTA	ISF	ISF	ISF	
Acetona	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISTA	ISF	ISF	
DCM	SQ	STA	ISF	SQ	STA	ISF	SQ	STA	STA	ISF	ISF	
Clorofórmio	SQ	STA	PSF	SQ	STA	PSF	SQ	STA	STA	SF	SF	
Acetato de etila	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISTA	ISF	ISF	
Éter etílico	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	STA	ISF	ISF	
Hexano	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISF	SQ	ISTA	ISTA	ISF	ISF	

STA – Solúvel à temperatura ambiente, ISTA – Insolúvel à temperatura ambiente, SQ – Solúvel a quente, ISQ – Insolúvel a quente, SF – Solúvel a frio, ISF – Insolúvel a frio, P – Parcialmente solúvel.

Teste de solubilidade do cloreto de glicerila											
Solventes	Volume 1 mL				Volume 2 mL				Volume 3 mL		
	Quente	T.Amb	Frio		Quente	T.Amb	Frio		Quente	T.Amb	Frio
Água	SQ	STA	SF		SQ	STA	SF		SQ	STA	SF
MeOH	SQ	STA	SF		SQ	STA	SF		SQ	STA	SF
Acetona	SQ	STA	SF		SQ	STA	SF		SQ	STA	SF
DCM	SQ	STA	PSF		SQ	STA	PSF		SQ	STA	PSF
Clorofórmio	SQ	STA	SF		SQ	STA	SF		SQ	STA	SF
Acetato de etila	SQ	STA	SF		SQ	STA	SF		SQ	STA	SF
Éter etílico	SQ	STA	SF		SQ	STA	SF		SQ	STA	SF
Hexano	ISQ	ISTA	ISF		ISQ	ISTA	ISF		ISQ	ISTA	ISF
Tolueno	SQ	STA	PSF		SQ	STA	PSF		SQ	STA	PSF

STA – Solúvel à temperatura ambiente. ISTA – Insolúvel à temperatura ambiente, SQ – Solúvel a quente, ISQ – Insolúvel a quente
 SF – Solúvel a frio, ISF – Insolúvel a frio, P – Parcialmente solúvel.

Teste de solubilidade do dodecanol											
Solventes	Volume 1 mL			Volume 2 mL			Volume 3 mL				
	Quente	T.Amb	Frio	Quente	T.Amb	Frio	Quente	T.Amb	Frio		
Água	ISQ	ISTA	ISF	ISQ	ISTA	ISF	ISQ	ISTA	ISF		
MeOH	SQ	PSTA	ISF	SQ	PSTA	ISF	SQ	PSTA	ISF		
Acetona	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF		
DCM	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF		
Clorofórmio	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF		
Acetato de etila	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF		
Éter etílico	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF		
Hexano	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF		
Tolueno	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF	SQ	STA	SF		

STA – Solúvel à temperatura ambiente, ISTA – Insolúvel à temperatura ambiente, SQ – Solúvel a quente, ISQ – Insolúvel a quente
 SF – Solúvel a frio, ISF – Insolúvel a frio, P – Parcialmente solúvel.