

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CAROLINA MAJOLO SCHEID

**ESTUDO DE NANOESTRUTURAS DE TITANATO COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS APLICADOS NA SÍNTESE DE CARBONATO DE GLICEROL**

Porto Alegre

2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**ESTUDO DE NANOESTRUTURAS DE TITANATO COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS APLICADOS NA SÍNTESE DE
CARBONATO DE GLICEROL**

CAROLINA MAJOLO SCHEID
BACHARELA EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Março, 2019



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DE NANOESTRUTURAS DE TITANATO COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS APLICADOS NA SÍNTESE DE
CARBONATO DE GLICEROL**

CAROLINA MAJOLO SCHEID
BACHARELA EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). Rosane Ligabue

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre
Março, 2019

Ficha Catalográfica

S318e Scheid, Carolina Majolo

Estudo de nanoestruturas de titanato como catalisadores heterogêneos aplicados na síntese de carbonato de glicerol / Carolina Majolo Scheid . – 2019.

88 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Rosane Ligabue.

1. Catalisadores Heterogêneos. 2. Carbonato de Glicerol. 3. Nanotubos de Titanato. 4. Transesterificação. 5. Conversão de CO₂. I. Ligabue, Rosane. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Saete Maria Sartori CRB-10/1363



**Estudo de Nanoestruturas de Titanatos como
Catalisadores Heterogêneos Aplicados na Síntese de
Carbonato de Glicerol**

CANDIDATA: CAROLINA MAJOLO SCHEID

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. MICHÈLE OBERSON DE SOUZA - PGCIMAT - UFRGS

DRA. JEANE ESTELA AYRES DE LIMA - PGETEMA - PUCRS

*“É graça divina começar bem.
Graça maior é persistir na
caminhada certa. Mas a graça das
graças é não desistir nunca”.*
(Dom Hélder Câmara)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, meu irmão Artur, minha cunhada Valéria e ao meu namorado Lucas, que sempre me apoiaram e estiveram presentes em todos os momentos, não deixando desistir dos meus sonhos. Eles são a minha inspiração, minha vontade de continuar, a minha base! Amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

Entre as diversas pessoas que estiveram presentes e torceram por mim para que eu chegasse até aqui, gostaria de agradecer especialmente, algumas que foram essenciais para minha formação pessoal e profissional.

À minha orientadora, professora Rosane Ligabue, por todos os ensinamentos, desde a graduação, pela paciência e atenção. Pelo acolhimento e dedicação que têm para com seus alunos. Muito obrigada por tudo!!!

Aos meus pais, meu irmão, cunhada e namorado, pela paciência, apoio e compreensão durante meus momentos de desespero e de ausência, sempre tiveram comigo, incentivando-me e apoiando para nunca desistir. Muito obrigada por tudo!

Aos amigos (e presentes) que o LOR me deu, Wesley Monteiro, Michele Oliveira e Luísa Alban por todos os momentos compartilhados tanto em laboratório como em aula, por toda a ajuda, incentivo e risadas.

À minha amiga, companheira de *deck* Gabrielle Ritter, que em 2012 iniciou a graduação comigo, tive o prazer de trabalhar com ela no CEPAC e de ter novamente sua companhia no laboratório.

Às minhas amigas da química, em especial: Jéssica Borges, Thaís Dewitte, Débora Geremias, Bruna Ferrarezi, Nathália Nunes e Talita Freitas, pela amizade e apoio.

Aos meus colegas (e amigos) de trabalho da Coca Cola FEMSA e supervisores por todo apoio e compreensão das ausências e saídas/entradas fora do horário.

A todos os professores e funcionários da Química e do PGETEMA, por seus ensinamentos e suporte.

À professora Michèle Oberson de Souza e a Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS pelas análises de sorção-dessorção de N₂. Ao

LabCEMM/PUCRS pelos resultados de microscopia e ao LMN/PUCRS pelas análises de DRX.

À PUCRS pela sua estrutura e a CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Por fim, a todos que não citei, mas que foram importantes nessa caminhada.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	10
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE QUADROS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
LISTA DE UNIDADES	17
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Glicerol.....	23
3.2. Transformação do CO ₂ em carbonatos orgânicos.....	24
3.3. Carbonato de Glicerol.....	26
3.4. Nanotubos de Titanatos como Catalisadores	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. Materiais.....	44
4.2. Síntese de nanotubos de titanatos (TNT).....	45
4.3. Síntese do carbonato de glicerol (GC) por <i>via</i> indireta	45
4.4. Testes de Reciclos	47
4.5. Técnicas de Caracterização	48
4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	48
4.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	48
4.5.3. Difração de Raios-X (DRX).....	49
4.5.4. Isoterma de Adsorção-Dessorção de N ₂	49

4.5.5. Cromatografia Gasosa (CG)	50
4.5.6. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (¹ H-RMN)	51
4.5.7. Análise Termogravimétrica (TGA).....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1. Caracterização textural e estrutural dos nanotubos de titanatos.....	52
5.2. Reação de Transesterificação do Glicerol com DMC	58
6. CONCLUSÕES	70
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
9. APÊNDICE	88

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Rotas sintéticas de conversão de glicerol em carbonato de glicerol (Adaptado de Teng *et al.*, 2014).27
- Figura 3.2. Reação de transesterificação de glicerol com carbonato de dimetila (adaptada de Esteban *et al.*, 2015a).....32
- Figura 3.3. Resultados de conversão, rendimento e seletividade em função (a) da quantidade de catalisador empregada na reação, utilizado 20 mmols de glicerol e 40 mmols de DMC, durante 30 minutos à 75 °C e (b) do tempo em função da razão molar DMC/Glicerol, utilizando a relação molar: 1% de CaO não calcinado/Glicerol à 75 °C (Simanjuntank *et al.* 2011).....34
- Figura 3.4. Mecanismo reacional de transesterificação do glicerol com DMC, proposto por Wang *et al.*, 2019).....35
- Figura 3.5. Influência da temperatura no rendimento de GC e conversão de glicerol (Okoye *et al.*, 2016a). Relação molar DMC/Glicerol de 2:1, 3% em peso de TSP e 60 minutos de reação.....36
- Figura 3.6. (a) Influência da quantidade de catalisador na reação, utilizando as frações mássicas de 1 a 4% de TSP/Glicerol, durante 60 minutos a 70 °C e (b) influência da razão molar DMC/Glicerol, utilizando a fração mássica de 3% de TSP/Glicerol, durante 60 minutos à 70 °C (adaptado de Okoye *et al.*, 2016a).37
- Figura 3.7. Influência do tempo reacional, utilizando a fração mássica de 3% de TSP/Glicerol e razão molar 2:1 de DMC/Glicerol, à 70 °C (adaptado de Okoye *et al.*, 2016a).....38
- Figura 3.8. Representação do mecanismo de formação dos nanotubos proposto por Bavykin *et al.* (2004).....40
- Figura 3.9. Imagens de MET obtidas para amostras de (a) MgTNT, (b) KTNT, (c) BaTNT e (d) ZnTNT (adaptado de Santos-López *et al.*, 2013).41
- Figura 3.10. Imagens de DRX obtidas para TNT calcinados de 300 até 900 °C (adaptação de Yu *et al.*, 2006).....41
- Figura 4.1. Etapas de síntese do NaTNT.....45
- Figura 4.2. Sistema de síntese empregado para a produção de GC, por *via* indireta.46

Figura 5.1. Micrografias de (a) MEV-FEG de NaTNT (magnificação de 50 k). (b) MET dos nanotubos de titanato sódicos (magnificação de 440 k).	52
Figura 5.2. Micrografias de MEV-FEG obtidas para amostras de (a) NaTNT300, (b) NaTNT500, (c) NaTNT600 e (d) NaTNT700 (magnificação de 100 k)...	53
Figura 5.3. Micrografias de MET obtidas para amostras de (a) NaTNT300, (b) NaTNT500, (c) NaTNT600 e (d) NaTNT700 (magnificação de 440 k)...	54
Figura 5.4. Difratogramas obtidos para amostras de (a) NaTNT, (b) NaTNT300, (c) NaTNT500, (d) NaTNT600 e (e) NaTNT700.....	55
Figura 5.5. (a) Isoterma de Adsorção de N ₂ e (b) diâmetro de poro dos catalisadores NaTNT e NaTNT500.....	57
Figura 5.6. Curvas de (a) TG e (b) DTG dos catalisadores NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700.....	58
Figura 5.7. Resultados de conversão do glicerol e seletividade em GC na reação de obtenção de GC por <i>via</i> indireta com os catalisadores (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700 (Condições reacionais: razão molar DMC/Glicerol 2:1, 2 %mmol de catalisador em relação ao glicerol; 70-80 °C).....	62
Figura 5.8. Resultados de conversão de glicerol e seletividade em GC nos reciclos da reação de obtenção de carbonato de glicerol, por <i>via</i> indireta, com os catalisadores (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700 (Condições reacionais: razão molar DMC/Glicerol 2:1, 2%mmol de catalisador em relação ao glicerol; 70-80 °C).....	64
Figura 5.9. Micrografias de MET dos catalisadores: (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700, após as reações de reciclo (magnificação de 440 k).....	66
Figura 5.10. Proposta de mecanismo reacional para obtenção do carbonato de glicerol, por <i>via</i> indireta, utilizando NaTNT como catalisador.....	68

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1. Resultados de conversão, rendimento e seletividade obtidos por Simanjuntak *et al.* (2011).32
- Tabela 5.1. Resultados de conversão de glicerol e seletividade em carbonato de glicerol na síntese do GC variando a quantidade de catalisador (NaTNT).59
- Tabela 5.2. Resultados de conversão de glicerol e seletividade em carbonato de glicerol na síntese do GC usando diferentes catalisadores TNTs.....60

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Subprodutos, vantagens e desvantagens das rotas sintéticas de conversão de glicerol em carbonato de glicerol (adaptação de Simanjuntak <i>et al.</i> , 2011; Sonnati <i>et al.</i> , 2013; Teng <i>et al.</i> , 2014; Li <i>et al.</i> , 2015; Okoye <i>et al.</i> , 2016a; Wang <i>et al.</i> , 2019).....	28
Quadro 4.1. Relação dos reagentes, marcas, purezas.	44
Quadro 4.2. Condições utilizadas para otimização de parâmetros reacionais para a síntese de carbonato de glicerol <i>via</i> indireta.	47
Quadro 4.3. Parâmetros utilizados para a quantificação de conversão de glicerol, rendimento e seletividade de GC.	50

LISTA DE SÍMBOLOS

BET	Isoterma de Brunauer-Emmet-Teller
DMC	Carbonato de Dimetila (do inglês, <i>Dimethyl Carbonate</i>)
DMF	N,N-Dimetilformamida (do inglês, <i>N,N-Dimethylformamide</i>)
DRX	Difração de Raios-X
EC	Carbonato de Etileno (do inglês, <i>Ethylene Carbonate</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	Carbonato de Glicerol (do inglês, <i>Glycerol Carbonate</i>)
¹ H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
T _{endset}	Temperatura Final de Degradação
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TNT	Nanotubos de Titanatos (do inglês, <i>Titanate Nanotubes</i>)
T _{onset}	Temperatura Inicial de Degradação
PC	Carbonato de Propileno (do inglês, <i>Propylene Carbonate</i>)
PET	Poli(tereftalato de etileno) (do inglês, <i>Poly(ethylene terephthalate)</i>)
PG	1,2-propilenoglicol
PO	Óxido de propileno (do inglês, <i>Propylene Oxide</i>)
SC	Carbonato de estireno (do inglês, <i>Styrene Carbonate</i>)
TSP	Fosfato trissódico (do inglês, <i>Trisodium Phosphate</i>)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (do inglês, <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
ZnGly	Glicerolato de Zinco (do inglês, <i>Zinc Glycerolate</i>)

LISTA DE UNIDADES

atm	Pressão
°C, K	Temperatura
g	Massa
h, min	Tempo
kV	Tensão
mA	Corrente
m ² .g ⁻¹	Área superficial específica
μL mL, L	Volume
μm	micrometro
nm	Diâmetro dos poros
mol, mmol	Quantidade de matéria
λ	Comprimento de Onda

RESUMO

MAJOLO SCHEID, Carolina. **Estudo de nanoestruturas de titanato como catalisadores heterogêneos aplicados na síntese de carbonato de glicerol.** Porto Alegre. 2019. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O glicerol, oriundo de 10% da produção de biodiesel, vem chamando atenção nos últimos tempos devido a sua vasta aplicabilidade na indústria como para a síntese do carbonato de glicerol (GC). Entre as diversas formas de síntese do GC, uma das possibilidades é a transesterificação do glicerol com o carbonato de dimetila (*via* indireta). Porém, torna-se necessária a utilização de catalisadores para a produção de elevadas conversões e seletividade de carbonato de glicerol, como por exemplo, nanotubos de titanatos sódicos (NaTNT) que vêm se mostrando eficientes para diferentes reações (síntese de biodiesel, outros carbonatos, entre outros). Dentro do contexto de sustentabilidade, essas nanoestruturas apresentam baixo custo de produção, bem como a oportunidade de reutilização. Dentro desse contexto, os NaTNT não calcinados e calcinados em 300, 500, 600 e 700 °C foram desenvolvidos neste trabalho, com o intuito de produzir o carbonato de glicerol (*via* indireta). A avaliação morfológica e estrutural dos catalisadores revelou a mudança de nanotubos para nanobastões e a transição de fase anatase para rutilica, quando o catalisador foi calcinado a 700 °C (NaTNT700). Os catalisadores NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700 apresentaram valores de área superficial específica de 155, 88, 19 m².g⁻¹, respectivamente, bem como uma diminuição do diâmetro de poro a medida em que a temperatura de calcinação aumentou, não sendo possível determinar para o NaTNT700. Os resultados das reações catalíticas de carbonatação por *via* indireta apresentaram elevadas conversões de glicerol (≈ 99%) e seletividades em GC (≈ 100%). Além disso, o GC com alta pureza foi sintetizado como mostra a análise de ¹H-RMN.

Palavras-Chaves: Catalisadores heterogêneos, carbonato de glicerol, nanotubos de titanato, transesterificação, conversão de CO₂.

ABSTRACT

MAJOLO SCHEID, Carolina. **Study of titanate nanostructures as heterogeneous catalysts applied in the synthesis of glycerol carbonate.** Porto Alegre. 2019. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Glycerol, which comes from 10% of biodiesel production, has been attracting attention in recent times due to its wide applicability in the industry, as for the synthesis of glycerol carbonate (GC). Among the different forms of GC synthesis, an alternative is the glycerol transesterification reaction with dimethyl carbonate (indirect route). However, it is necessary to use catalysts to reach high conversions and selectivity of glycerol carbonate, such as sodium titanate nanotubes (NaTNT) which are shown to be efficient for different reactions (production of biodiesel, another carbonates, among others). Within the context of sustainability, these nanostructures present low cost of production, as well as the opportunity to perform reuse. Thus, the uncalcined and calcined NaTNTs at 300, 500, 600 and 700 ° C were developed in this work in order to produce glycerol carbonate (indirect route). The morphological and structural evaluation of the catalysts revealed the change of nanotubes to nanorods and the transition from anatase to rutilic phase, when the catalyst was calcined at 700 ° C (NaTNT700). The NaTNT, NaTNT500 and NaTNT700 catalysts show specific surface area values of 155, 88, 19 m².g⁻¹, respectively, as well as a decrease in pore diameter as the calcination temperature increased and it was not possible to determine for or NaTNT700. The results of catalytic carbonation reaction by indirect route showed high conversions of glycerol (≈ 99%) and selectivities in GC (≈ 100%). In addition, the high purity GC was synthesized as shown by ¹H-NMR analysis.

Key-words: Heterogeneous catalysts, glycerol carbonate, titanate nanotubes, transesterification, conversion of CO₂.

1. INTRODUÇÃO

O glicerol, que pode ser obtido como subproduto da produção de biodiesel, possui grande interesse industrial devido a sua utilização como matéria-prima na síntese de produtos químicos de alto valor agregado, como o carbonato de glicerol (GC) (Wang *et al.*, 2017; Granados-Reyes *et al.*, 2016). O GC é considerado um reagente verde, em virtude de ser biodegradável e de baixa toxicidade, possuir alto ponto de ebulição e reatividade química, apresentando diversas aplicações como em baterias de lítio, aditivo de combustíveis, produtos cosméticos, membrana para separação de gases, fabricação de poliuretanos, além de ser um substituinte renovável de outros carbonatos cíclicos derivados do petróleo, como os carbonatos de propileno e etileno (Algoufi *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2017; Esteban *et al.*, 2018; Tang *et al.*, 2018).

O carbonato de glicerol pode ser produzido por diferentes rotas, sendo mais utilizada a transesterificação do glicerol com carbonato de dimetila, DMC (*via* indireta) e através da conversão de CO₂ (*via* direta). Estas duas rotas possuem vantagens como a baixa toxicidade e custo de produção, gerando subprodutos de valor agregado (como o metanol, no caso da transesterificação) e não tóxicos, como a água (produzido na reação direta), sem dificuldade de separação do produto de interesse (Ochoa-Gómez *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2013). Porém, devido à possibilidade de formação de subprodutos (monoacetinas, diacetinas e glicidol) a partir das reações direta e indireta, é necessária a busca de catalisadores que tornem essas reações com elevados resultados de conversão em glicerol e seletividade em carbonato de glicerol (Algoufi *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2014; Lanejekar *et al.*, 2013; Granados-Reyes *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2018).

Diferentes tipos de catalisadores heterogêneos já foram apresentados pela literatura para a reação de transesterificação do glicerol com DMC, tais como: CaO,

MgO, CaCO₃ (Ochoa-Gómez *et al.*, 2009), óxidos mistos de Mg/Ce (Parameswaram *et al.*, 2018) e de Mg/La (Simanjuntak *et al.*, 2013), hidrocalumitas de Ca/Al (Granados-Reyes *et al.*, 2018), Na₂SiO₃ (Wang *et al.*, 2018), entre outros.

Recentemente, catalisadores nanoestruturados, como os nanotubos de titanatos, têm-se mostrados eficientes na síntese de carbonatos de dimetila e de propileno (Monteiro *et al.*, 2017; Salinas *et al.*, 2016). Estas nanoestruturas apresentam baixo custo de produção e possibilidade de reutilização sem a necessidade de purificação, além da possibilidade de modificação estrutural e morfológica (Bem *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2010). No entanto, pelo nosso conhecimento, ainda não existem trabalhos avaliando a utilização desta nanoestrutura para a conversão de glicerol em carbonato de glicerol.

Assim, o presente estudo tem como finalidade desenvolver catalisadores heterogêneos à base de nanotubos de titanato, modificando sua estrutura morfológica por meio de tratamentos térmicos e, avaliar sua atividade catalítica na síntese de carbonato de glicerol pela rota indireta.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da utilização de nanotubos de titanato sódicos (NaTNT) como catalisadores para síntese do carbonato de glicerol, por meio da transesterificação de glicerol com carbonato de dimetila (DMC) – *via* indireta.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência das temperaturas de calcinação na morfologia e atividade catalítica do NaTNT utilizados nas reações de obtenção de carbonato de glicerol por *via* indireta;
- Avaliar o desempenho do catalisador de melhor atividade na síntese de carbonato de glicerol por transesterificação, quando submetido à reciclos;
- Avaliar a influência do tempo reacional para a obtenção de carbonato de glicerol utilizando catalisadores a base de TNT e propor um mecanismo catalítico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Glicerol

O glicerol, também conhecido como glicerina ou 1,2,3-propanotriol, é um subproduto proveniente da produção do biodiesel (cerca de 10%) que vem causando problemas para os produtores em virtude de sua grande quantidade gerada (Álvarez *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2017; Florez-Rodriguez *et al.*, 2014; Ishak *et al.*, 2016). Este fato, somado à questão de que o biodiesel se torna cada vez mais atrativo, devido ao seu baixo custo de produção e sustentabilidade, ser um substituinte de fontes não renováveis, obtido por meio da transesterificação de óleo residual de vegetais ou animais (Austin *et al.*, 2018), torna necessária a busca por tecnologias que possibilitem o aproveitamento da glicerina.

A glicerina é uma matéria-prima de baixo custo de produção e pode: formar produtos de alto valor agregado (acroleína, 1,3-propanodiol e o glicidol), ser usada no desenvolvimento de biocombustíveis, ser utilizada na preparação de aditivos de combustíveis, em materiais poliméricos, em cosméticos, na indústria farmacêutica e na produção de carbonato de glicerol. Conseqüentemente, essas alternativas de utilizações são formas que contribuem com a economia do processo (Díaz-Álvarez *et al.*, 2011; Luo *et al.*, 2016a; Li *et al.*, 2013; Granados-Reyes *et al.*, 2016; Teng *et al.*, 2014).

De acordo com Monteiro *et al.* (2018a), além da reação de transesterificação de óleos naturais, o glicerol pode ser obtido por meio de diferentes técnicas, como saponificação e hidrólise. Também relatam que sua gama de aplicabilidade está relacionada à baixa volatilidade, atoxicidade, estabilidade e, por possuir elevada viscosidade e miscibilidade em solventes polares, ter afinidade com diversos materiais, podendo ser utilizado como solvente. Além disso, pode ser utilizado como

um substituto verde para reagentes derivados do petróleo, como o carbonato de etileno e carbonato de propileno (Ochoa-Gómez *et al.*, 2011).

Pachapur *et al.* (2017) realizaram a bioconversão de glicerol bruto (proveniente da fabricação de biodiesel) em H₂, utilizando o método de fermentação de resíduos orgânicos (como rejeitos biológicos de casca de ovo). Dessa forma, utilizaram tecnologias renováveis e sustentáveis, reaproveitando materiais considerados resíduos e descartando a necessidade de uso de combustíveis fósseis, assim como contribuindo economicamente com o processo.

Luo *et al.* (2016a) estudaram a composição do glicerol bruto, bem como a sua aplicação para na conversão direta em produtos químicos e polímeros, como: 1,3-propanodiol, butanol, poliglicerol, poli(hidroxialcanoatos), acroleína e outros. E Austin *et al.* (2018), estudaram diversos métodos de sínteses de catalisadores que contribuíam com a conversão do glicerol em produtos aromáticos.

No contexto mundial, o Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel, com 5.350.036 m³ produzidos em 2018 e 446.401 m³ até o momento, sendo o Rio Grande do Sul o estado com maior quantidade gerada (1.479.467 m³ em 2018 e 119.653 m³ até o momento) (ANP, 2019; Fernandes *et al.*, 2018), justificando a busca por novas aplicações do glicerol, bem como, processos mais eficientes destes produtos obtidos a partir do glicerol.

3.2. Transformação do CO₂ em carbonatos orgânicos

Os combustíveis fósseis continuarão sendo a principal fonte de energia das próximas décadas, isso devido à limitação e elevado custo de fontes que não utilizam o carbono (Witoon, 2011; Kolle *et al.*, 2018). Por isso, a captura e armazenamento de CO₂ e a troca por combustíveis que não possuem carbono, são formas que colaboram com a redução de emissão de dióxido de carbono (Isahak *et al.*, 2015; Witoon *et al.*, 2011).

O CO₂ além de ser um dos principais gases do efeito estufa, é um recurso naturalmente abundante, facilmente disponível, atóxico e renovável (Adam *et al.*, 2013; Cuéllar-Franca *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2012; Cheng *et al.*, 2015; Kolle *et al.*, 2018). Nas últimas décadas, vários estudos têm sido realizados acerca da

conversão de CO₂, devido à economia atômica, por não gerar subprodutos e a mitigação de seus impactos por meio de sua gama de utilidades (Dai *et al.*, 2016; Isahak *et al.*, 2015; Vieira *et al.*, 2017). O dióxido de carbono é a matéria-prima base para síntese de diversos produtos de elevado valor agregado, como: metanol, ácidos carboxílicos e derivados, além de carbonatos orgânicos (Zhao *et al.*, 2015; Obst *et al.*, 2018; Song *et al.*, 2017a). No entanto, por ser uma molécula termodinamicamente estável, as reações de conversão do dióxido de carbono são endotérmicas e necessitam da utilização de catalisadores altamente efetivos para alcançar altos rendimentos (Hu *et al.*, 2013; Aquino *et al.*, 2014).

Entre os diferentes compostos orgânicos, nos quais o CO₂ pode ser convertido, estão compreendidos os carbonatos, tais como: carbonato de dimetila (DMC) (Marin *et al.*, 2016; Marciniak *et al.*, 2019), carbonato de estireno (SC) (Ravi *et al.*, 2015; Rehman *et al.*, 2018) carbonato de propileno (PC) (Adeleye *et al.*, 2014; Monteiro *et al.*, 2017) e carbonato de glicerol (GC) (Li *et al.*, 2015), foco de estudo deste trabalho.

Em consequência dos problemas relacionados com as condições operacionais (elevadas temperatura e pressão) da síntese por *via* direta, assim como baixos rendimentos, uma das formas para obtenção de carbonatos orgânicos é explorar diferentes fontes de CO₂. O interesse pela produção desses diversos carbonatos está relacionado com sua ampla aplicabilidade, como por exemplo: na produção de plásticos de engenharia – policarbonatos (devido à sua alta resistência ao impacto e ser um material transparente) e poliuretanos (sendo o carbonato, um reagente importantíssimo e substituinte de fosgênio na produção de poliuretanos, possibilitando a redução de impactos ambientais), solventes orgânicos e eletrolíticos, aditivos de combustíveis (contribuindo com o aumento da octanagem) (Sakakura *et al.*, 2009; Honda *et al.*, 2010; Montoya *et al.*, 2015). Os carbonatos orgânicos são bons reagentes verdes, pois possuem estruturas simples, baixas viscosidade e toxicidade, elevada polaridade e de fácil degradabilidade, bem como sua capacidade de suprir as necessidades de reagentes perigosos, de forma seletiva e com até mais eficiência (Ishak *et al.*, 2016; Tamboli *et al.*, 2017; Tan *et al.*, 2018).

Kumar *et al.* (2015) realizaram estudos para síntese do carbonato de dimetila por meio da transesterificação de carbonato de propileno com metanol, utilizando como catalisador óxidos mistos a base de Ce e La. Posteriormente, Kumar *et al.* (2017), também avaliaram a síntese do DMC, porém utilizando catalisadores compostos por óxidos mistos de Ce e Zn com agentes quelantes distintos (ácido cítrico, ácido oxálico e ácido tartárico).

Liu *et al.* (2017), realizaram estudos de síntese de carbonato de propileno, a partir de 1,2-propilenoglicol (PG) e ureia, em um reator de batelada, no qual foi avaliado o desempenho de diversos catalisadores a base de óxidos mistos (Zn-Ca-Al) quanto a sua composição, quantidade e basicidade, temperatura e tempo reacional, relação molar entre PG e ureia. Os resultados obtidos em seletividade e rendimento foram de 98,4% e 90,8%, respectivamente. Porém, esta reação produz amônia como subproduto, e para sua rápida remoção foi avaliado um sistema no qual examinaram meios de extração como utilização de pressão reduzida e aplicando purgas de N₂ para mudar o equilíbrio reacional no sentido da formação de carbonato de propileno.

Dentro do contexto de carbonatos cíclicos, o carbonato de glicerol vem sendo muito estudado nos últimos tempos, devido ao seu interesse comercial e ambiental, o qual será abordado no item a seguir, suas aplicações, rotas sintéticas, mecanismos e sistemas catalíticos aplicados.

3.3. Carbonato de Glicerol

O carbonato de glicerol (GC) possui características interessantes, sendo considerado como uma alternativa verde para diversas aplicações industriais, o que o torna um dos produtos químicos de maior importância entre aqueles derivados do glicerol, pois apresenta baixa toxicidade e inflamabilidade, é biodegradável e contém elevado ponto de ebulição (Ramesh *et al.*, 2017). Esta propriedade o torna um bom intermediário na síntese de polímeros, bem como componente na obtenção de membranas utilizadas para separação de gases, solvente polar e surfactantes. Ainda, é empregado em revestimentos ou na fabricação de espumas de poliuretano, assim como na produção de glicidol (usado em resinas, plásticos, indústria têxtil, farmacêutica e de cosméticos), aditivos em baterias de lítio e inúmeras outras

finalidades (Algoufi *et al.*, 2017; Granados-Reyes *et al.*, 2017; Lanjekar *et al.*, 2013.; Song *et al.*, 2017b).

Conforme estudos feitos por Sonnati *et al.* (2013), o carbonato de glicerol pode ser obtido através de diferentes rotas sintéticas (Figura 3.1) por meio da conversão direta ou indireta do glicerol. Dentre elas, as principais são: a carbonatação – reação direta entre o glicerol e o CO_2 (*via* direta), sendo esta uma reação com baixas conversões (< 36%) (Li *et al.*, 2015), devido à elevada estabilidade da molécula do dióxido de carbono (Ochoa-Gómez *et al.*, 2012). E a transesterificação (*via* indireta) – na qual ocorre a reação entre álcoois e fontes de carbonatos, como o carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetila (DMC), entre outros (Lee *et al.*, 2017).

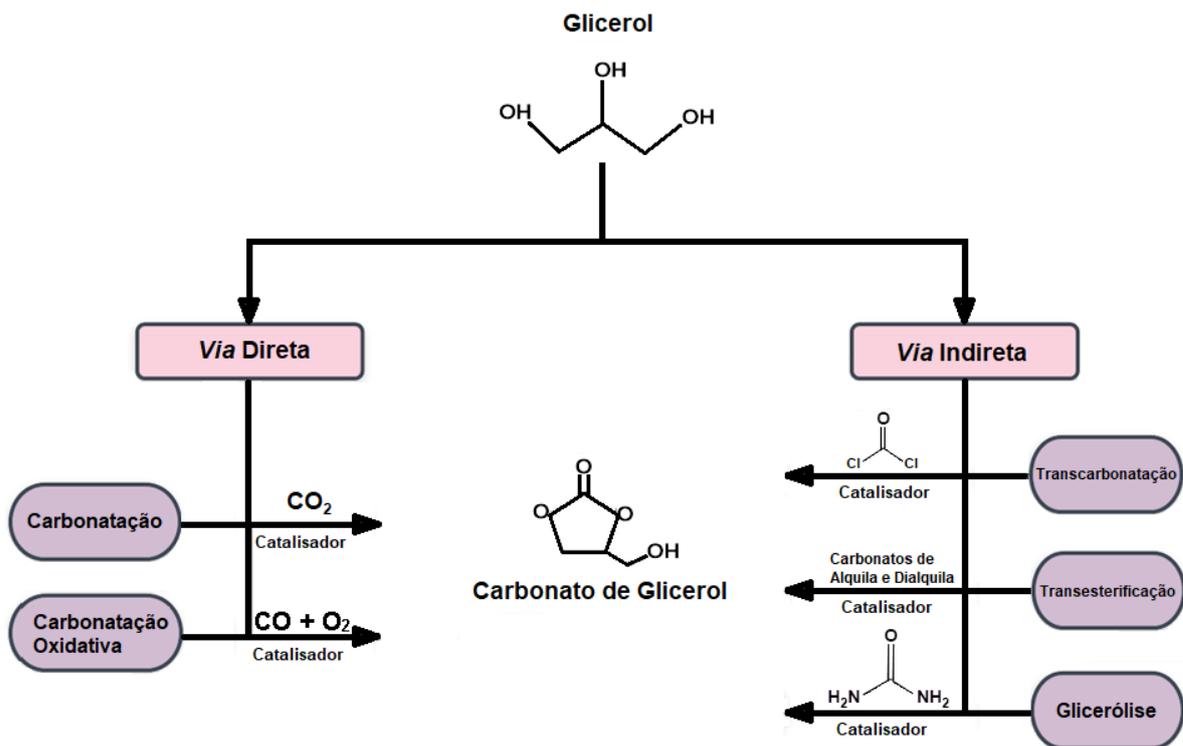


Figura 3.1. Rotas sintéticas de conversão de glicerol em carbonato de glicerol (Adaptado de Teng *et al.*, 2014).

Devido aos fatores apresentados no Quadro 3.1 (formação de subprodutos, vantagens e desvantagens), a carboxilação de glicerol com dióxido de carbono é uma *via* de síntese direta e considerada verde, pois transforma duas matérias-primas de baixo custo, em um produto de elevado valor agregado como o carbonato de glicerol, na qual gera apenas água como subproduto, economizando energia no

sistema e reduzindo a geração de resíduos (Aresta *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2018). Porém, esta reação é complexa devido à alta viscosidade do glicerol, bem como, a estabilidade química da molécula de CO₂ que, por sua vez, leva a uma reação com baixos índices de conversão de glicerol, bem como de seletividade e rendimentos em GC. Além disso, a presença de água no meio reacional dificulta o deslocamento de equilíbrio da reação, além da possibilidade de desativar o catalisador. Dessa forma, o uso de agentes dessecantes, como por exemplo, a acetonitrila, é relatada pela literatura (Li *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2018). Apesar de formar acetinas como subprodutos, ainda sim é um processo vantajoso, pois também são produtos de valor agregado, que podem ser aproveitados para outros fins, como por exemplo: monoacetinas que podem ser usadas como solventes para diversos corantes e aditivos para combustíveis e diacetinas que são aplicadas na fabricação de explosivos, redutores da viscosidade de combustíveis, entre outras utilidades (Li *et al.*, 2013).

Quadro 3.1. Subprodutos, vantagens e desvantagens das rotas sintéticas de conversão de glicerol em carbonato de glicerol (adaptação de Simanjuntak *et al.*, 2011; Sonnati *et al.*, 2013; Teng *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015; Okoye *et al.*, 2016a; Wang *et al.*, 2019).

Rota Sintética	Subprodutos*	Vantagens	Desvantagens
Carbonatação (<i>via</i> direta).	Água e possível formação de glicidol; Formação de acetinas (proveniente do agente dessecante, como acetonitrila).	Reação livre de solventes.	Condições reacionais rigorosas; Reações com baixas conversões de glicerol (< 40%), seletividade (< 55%) e rendimentos (< 15%) de GC; Necessidade de um agente dessecante para evitar a formação de água.
Carbonatação Oxidativa (<i>via</i> direta).	Não gera subproduto.	Reação livre de solventes.	Condições reacionais rigorosas; Toxicidade e dificuldade de manuseio do CO.
Transcarbonatação	Ácido clorídrico	Reação com elevados	Necessidade de utilização

(<i>via</i> indireta)		rendimentos de GC (90%); Condições reacionais mais brandas.	de fosgênio como reagente, que é altamente tóxico.
Transesterificação (<i>via</i> indireta)	Etilenoglicol, propilenoglicol, metanol, etanol; Possível formação de glicidol.	Reação com bons resultados de conversão de glicerol (< 95,5%), rendimentos (< 94%) e seletividade (100%) em GC; Fácil separação do subproduto; Condições reacionais mais brandas; Rota mais utilizada para a conversão de glicerol em GC.	Possível degradação do carbonato de glicerol, formando glicidol como subproduto.
Glicerólise (<i>via</i> indireta)	Amônia	Utilizam apenas reagentes de base biológica.	Formação de subproduto tóxico; Dificuldade de separação do subproduto; Necessidade de elevada temperatura durante as reações.

*Os subprodutos formados dependem da fonte de carbonato utilizado na reação.

Estudos com diferentes catalisadores heterogêneos que possuem boa eficiência na ativação do glicerol foram relatados nos últimos tempos (Rubio-Marcos *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2012). Park *et al.* (2017) realizaram estudos catalíticos, da reação por via direta, com óxidos mistos a base de lantânio e zinco ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{ZnO}$), preparados por dois métodos diferentes. No primeiro método, o catalisador foi sintetizado de maneira tradicional, através da co-precipitação e posterior calcinação, gerando nanopartículas aglomeradas. No segundo método, foram preparados por meio da combustão de etilenoglicol com metanol, empregando como material de partida o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esses

catalisadores foram chamados de CLZ-x ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ com estrutura hexagonal) e NLZ-x ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ com estrutura monoclinica), respectivamente, na qual “x” representa relação atômica de La e Zn. O grupo relata que o desempenho catalítico entre os dois foi completamente distinto. Quando empregado o CLZ, obtiveram-se resultados maiores para conversão de glicerol (< 38%) e menores de seletividade em GC (< 31,1%). Por sua vez, ao aplicar o NLZ obteve-se o inverso. Isso foi explicado pela força e quantidade de sítios básicos de Brønsted presentes em CLZ-1 e NZL-1 que são mais elevados e favorecem a ativação do CO_2 , quando comparados com o CLZ-0,25 e o NLZ-0,25. Além disso, o uso dos catalisadores de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{ZnO}$ na reação de glicerol com dióxido de carbono é caracterizada por duas etapas em cada fase sólida, onde na primeira ocorre a conversão do glicerol em glicerolato de zinco (ZnGly) e água, quando reagido com o óxido de zinco. No passo seguinte, acontece a formação do GC após a adição do CO_2 à espécie ZnGly. Com isso, a conversão e a seletividade estão diretamente relacionadas com a quantidade de glicerolato de zinco formada. No caso do NZL, a formação de ZnGly é pequena sendo considerada apenas um intermediário de duração reduzida na reação, acarretando na maior seletividade em GC, situação contrária do CZL.

Li *et al.* (2013) também realizaram pesquisas com esse catalisador, porém alternando sua razão atômica La:Zn em 0,125, 0,25 e 2 (LZ-x) e investigaram a influência da temperatura de calcinação (de 500 a 800 °C) para LZ-0,25, comparando-o com CaO e hidrocalcitas de Mg-Al. Os resultados mostraram boa atividade catalítica do LZ-0,25 em reações para produção de GC por meio da conversão direta do glicerol com dióxido de carbono. O grupo observou que o aumento da razão atômica acarreta na elevação da área superficial específica e que essa, por sua vez, pode ampliar a exposição de locais mais ativos e melhorar a atividade catalítica do material. Esse desempenho foi observado até quando aplicado a razão LZ-0,25, onde foi observado maior conversão de glicerol (30,3%) e rendimento em GC (14,3%). Após, ocorre um decréscimo da atividade catalítica, pois mesmo o número de sítios básicos sendo superiores, o responsável pela ativação do glicerol é o óxido de zinco que se encontra em quantidade reduzida.

Na literatura encontram-se estudos que avaliam as temperaturas de calcinação e observou-se que o catalisador não calcinado é menos eficiente, devido

ao elevado teor de água existente na estrutura cristalina, colaborando com a hidrólise da acetonitrila e gerando mais subprodutos (acetinas). Com o processo de calcinação, ocorre a expansão do diâmetro dos poros e o aumento do tamanho médio do grão de ZnO à medida que a área superficial específica diminui, fazendo com que os sítios ativos do catalisador fiquem menos expostos, reduzindo também seu desempenho na produção de GC. Além disso, os catalisadores CaO e da hidrocalcita de Mg-Al não apresentam atividade catalítica para a produção de carbonato de glicerol. O primeiro apresenta uma elevada basicidade desfavorecendo a ativação do CO₂ e o segundo não tem capacidade de ativar o glicerol, dificultando a reação. Conclui-se então que existe a necessidade de balanço entre os sítios ácidos e básicos do catalisador, a fim de ativar a molécula do CO₂, bem como, o glicerol (Li *et al.*, 2013).

Li *et al.* (2015) realizaram outro estudo para síntese de carbonato de glicerol a partir de glicerol e CO₂ utilizando os mesmos métodos descritos anteriormente, porém, envolvendo a troca de íons por ânions halogenados (F⁻, Cl⁻, Br⁻) em catalisadores à base de Zn-Al-La (razão atômica de 4:1:1), os quais foram denominados por CHT-x (onde “x” representa o halogênio empregado) que sofreram um processo de calcinação (500 °C). Os resultados mostraram que tanto as áreas superficiais quanto o volume e o raio dos poros cresceram assim que foram inseridos os ânions de halogênio, contribuindo com a melhora da atividade catalítica, tendo com CHT-Cl o melhor comportamento. Além disso, segundo os autores, o desempenho dos catalisadores pode estar relacionado com a quantidade de zinco presente na superfície e sua energia de ligação que aumenta quando as amostras apresentam os ânions de halogênio, como também a basicidade superficial influencia a seletividade em carbonato de glicerol.

Dentre as conversões por *via* indireta, a reação de transesterificação foi um meio não tóxico encontrado pelos pesquisadores para a obtenção do carbonato de glicerol, que vem sendo bastante utilizado até o momento (Esteban *et al.*, 2015a). Segundo Ishak *et al.* (2016), a transesterificação de glicerol com carbonatos de dialquilos, é o recurso mais interessante, pois além de ser considerada uma síntese verde, seus requisitos operacionais são menos rigorosos, como aplicações de temperaturas mais baixas em pressão atmosférica com auxílio de catalisadores de

caráter básico, no qual ativam a molécula do glicerol por meio de desprotonação, formando o GC e resultando em elevados rendimentos e conversões em pouco tempo de reação.

O DMC é o reagente carbonato (fonte de CO₂) mais promissor para esse tipo de reação, pois além de ser um produto químico ecologicamente amigável, sua separação não exige alta energia, nem procedimentos severos, sendo considerado um sistema eficiente comparado com outras fontes de carbonatos de alquilos e foscênio (Okoye *et al.*, 2016a). A reação de síntese do GC por esta rota é considerada uma reação de deslocamento positivo e equilíbrio reversível, formando como subproduto apenas o metanol, como mostra a Figura 3.2. (Okoye *et al.*, 2016b). A separação e purificação do GC podem ocorrer empregando métodos simples, onde primeiro é separado o catalisador por simples filtração e, seguido da evaporação do metanol e do carbonato de dimetila em excesso, em razão de seus pontos de ebulições serem distintos (Ochoa-Gómez *et al.*, 2009; Esteban *et al.*, 2015b).

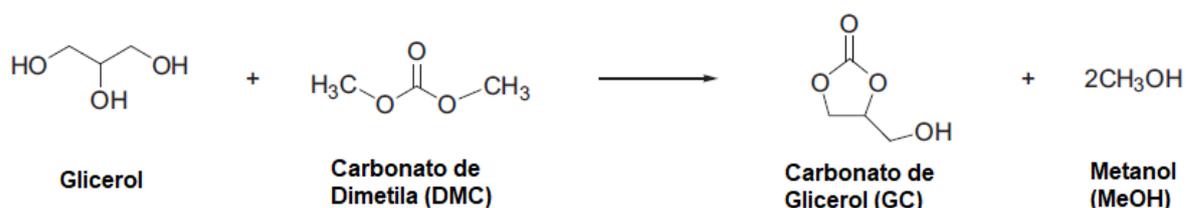


Figura 3.2. Reação de transesterificação de glicerol com carbonato de dimetila (adaptada de Esteban *et al.*, 2015a).

Simanjuntak *et al.* (2011), exploraram diferentes condições reacionais, com diversos catalisadores a base de óxidos metálicos como: ZnO, MgO, Na₂O, CaO e seus derivados. Os parâmetros aplicados foram de 40 mmols de DMC para 20 mmols de glicerol (razão molar de 2:1) e 0,2 mmol de catalisador a uma temperatura de 75 °C, num período de 30 minutos. Os resultados obtidos de conversão, rendimento e seletividade encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Resultados de conversão, rendimento e seletividade obtidos por Simanjuntak *et al.* (2011).

Entrada	Catalisador	Conversão de Glicerol (%)	Rendimento em GC (%)	Seletividade em GC (%)
1	Na ₂ O	95,5	92,6	96,9
2	CaO	91,2	90,2	98,8

3	*CaO	94,3	94,0	99,7
4	MgO	20,5	10,2	49,9
5	ZnO	0,5	0,5	100

*CaO corresponde ao resultado obtido com catalisador calcinado à 900 °C, durante 3 horas.

O óxido que obteve melhor desempenho para a conversão de glicerol foi o Na₂O (entrada 1), gerando uma conversão de glicerol de 95,5% e rendimento em GC de 92,6%. No entanto, apesar de CaO (entrada 2) possuir uma basicidade bem menor do que o primeiro, obteve-se uma quantidade semelhante de carbonato de glicerol (90,2%) e até maior quando utilizado em sua forma calcinada (entrada 3), resultando em 94,0% de rendimento. Os autores relatam que isso pode ser explicado pela facilidade de dissolução completa do óxido de cálcio calcinado em pouco tempo de reação, enquanto que sua forma natural apresentou uma pequena turbidez após o término da síntese. Também levantam a possibilidade que este resultado pode estar relacionado com a água e/ou CO₂ adsorvidos na superfície do CaO não calcinado, dificultando, assim, a dissolução. Do mesmo modo, a baixa solubilidade se mostrou muito significativa na transesterificação utilizando MgO e ZnO, pois também apresentaram baixa atividade catalítica.

A influência da quantidade de catalisador (0 a 3% de CaO em relação a molaridade de glicerol) (Figura 3.3.a) e do tempo reacional em função da razão molar DMC/Glicerol (Figura 3.3.b), também foram estudadas pelo grupo. Os maiores valores de seletividade (> 80-100%), rendimento e conversão (> 80%) foram obtidos com 0,5% do catalisador ou quantidades maiores.

Com relação ao tempo, eles observaram que nos primeiros três minutos não houve formação expressiva de GC, porém ocorre um aumento significativo em até 10 minutos de reação, indicando que pode ser o tempo necessário para que ocorra a formação de uma espécie ativa de cálcio com o glicerol, a partir do óxido de cálcio na reação. Além disso, observou-se que o tempo que leva para atingir o equilíbrio aumenta, quando é elevada a relação molar DMC/Glicerol de 2 para 6 e isso pode ser devido a limitação da interação do catalisador com o glicerol, gerada pelo excesso de carbonato de dimetila na reação.

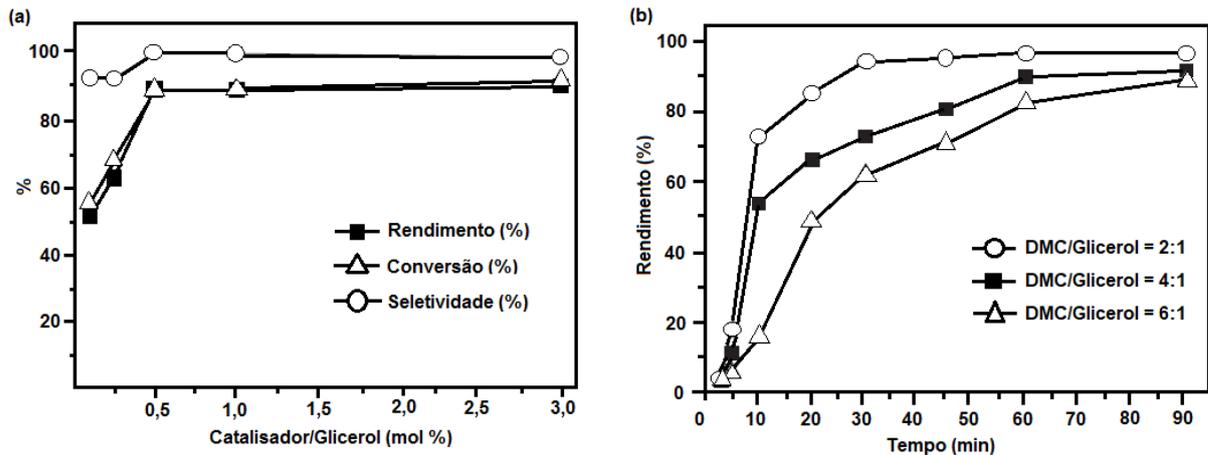


Figura 3.3. Resultados de conversão, rendimento e seletividade em função (a) da quantidade de catalisador empregada na reação, utilizado 20 mmols de glicerol e 40 mmols de DMC, durante 30 minutos à 75 °C e (b) do tempo em função da razão molar DMC/Glicerol, utilizando a relação molar: 1% de CaO não calcinado/Glicerol à 75 °C (Simanjuntank *et al.* 2011).

Wang *et al.* (2019) estudaram a reação de transesterificação do glicerol com DMC, utilizando um catalisador básico heterogêneo (composto base Na_2CO_3) obtido a partir de resíduos de fraldas descartáveis carbonizadas.

No mecanismo proposto pelo grupo (Figura 3.4), o glicerol interage com os sítios básicos do catalisador, formando o ânion gliceróxido. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do ânion gliceróxido à carbonila do DMC, levando a formação do intermediário metil gliceril carbonato e a eliminação de uma molécula de metanol. Finalmente, com auxílio dos sítios básicos disponíveis na superfície do catalisador, o produto intermediário é submetido a uma reação de ciclização que formará o carbonato de glicerol e a segunda molécula de metanol, regenerando o catalisador para um novo ciclo reacional.

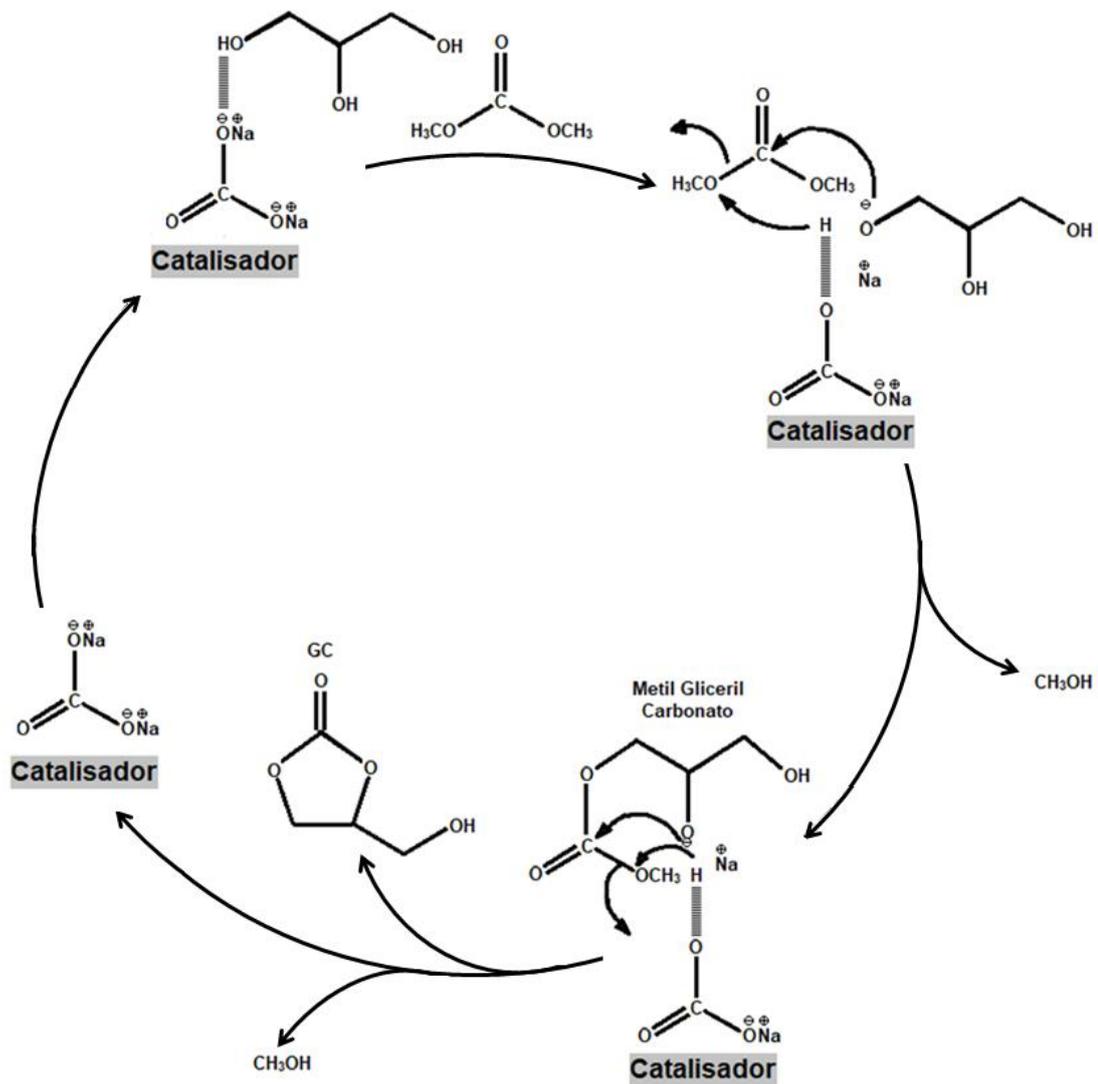


Figura 3.4. Mecanismo reacional de transesterificação do glicerol com DMC, proposto por Wang *et al.*, 2019).

Outro estudo envolvendo a reação de transesterificação do glicerol com DMC foram realizados por Okoye *et al.* (2016a), na qual sintetizaram o carbonato de glicerol mediante a carbonilação catalítica do glicerol com o carbonato de dimetila, aplicando fosfato trissódico (TSP) como catalisador heterogêneo perante a variação de diversos parâmetros reacionais, tais como: temperatura (50 a 80 °C), tempo (entre 30 e 120 minutos), proporção molar de Glicerol/DMC e Glicerol/TSP.

Os resultados de conversão em GC e rendimento do glicerol atingiram 99,3% e 99,2%, respectivamente, na temperatura de 70 °C (Figura 3.5). De acordo com os autores, esta temperatura facilita a redução da viscosidade dos reagentes (principalmente do glicerol), contribuindo para a maior miscibilidade reacional.

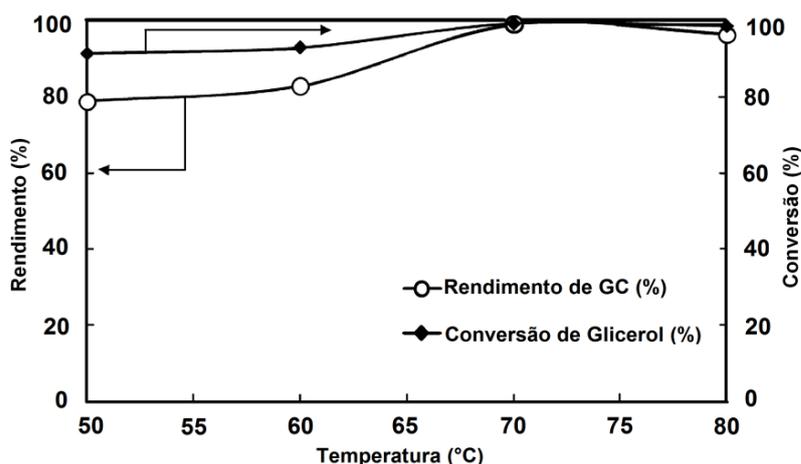


Figura 3.5. Influência da temperatura no rendimento de GC e conversão de glicerol (Okoe *et al.*, 2016a). Relação molar DMC/Glicerol de 2:1, 3% em peso de TSP e 60 minutos de reação.

Outros parâmetros analisados pelos autores foram o tipo e a quantidade de catalisador (de 0,19 a 0,76 g de TSP) utilizado nas reações, como também a importância da relação molar DMC/Glicerol. Em consequência de os catalisadores homogêneos serem de difícil separação, conduzirem a tempos elevados de reação e, muitas vezes, corroerem o reator e tubulações, neste estudo, optou-se pela aplicação de catalisadores heterogêneos que possuem sítios ativos básicos, pois eles realizam a desprotonação do grupo hidroxila (OH) do glicerol para a formação do carbonato. Os autores empregaram o TSP, como catalisador, pois este também se mostrou ativo para outras reações, como na produção de biodiesel.

A quantidade de catalisador (Figura 3.6.a) e a relação DMC/Glicerol (Figura 3.6.b) também foram avaliadas neste trabalho de Okoe *et al.* (2016a). O aumento nos valores de rendimento em GC e conversão de glicerol ocorreram com até 3% de TSP e se manteve constante quando utilizado 4% de catalisador. Contudo, foi observado que a conversão é incompleta quando utilizado a carga inferior a 3% em massa – pois os sítios ativos disponíveis são insuficientes para ativar as espécies reagentes. Já, quando empregado 3% de fosfato trissódico, foi alcançado 100% de conversão e 99,5% de rendimento. Por isso, 70 °C e 3% de catalisador foram escolhidos como as melhores condições reacionais.

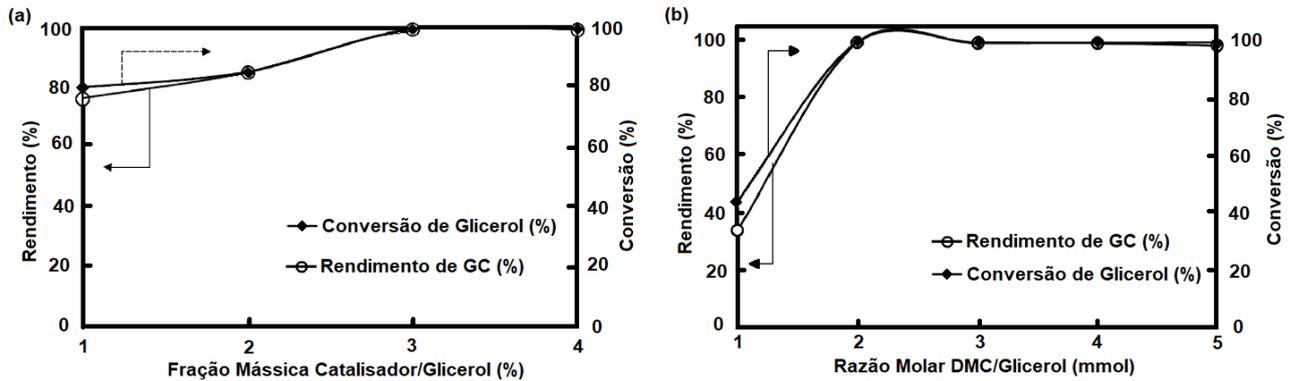


Figura 3.6. (a) Influência da quantidade de catalisador na reação, utilizando as frações mássicas de 1 a 4% de TSP/Glicerol, durante 60 minutos a 70 °C e (b) influência da razão molar DMC/Glicerol, utilizando a fração mássica de 3% de TSP/Glicerol, durante 60 minutos à 70 °C (adaptado de Okoye *et al.*, 2016a).

A importância da relação molar DMC/Glicerol, é exibida na Figura 3.6 (b). Quando a razão equimolar foi usada, resultou em conversões e rendimentos baixos (43,5% e 33,8%, respectivamente). Assim como observado por Simanjuntank *et al.* (2011), neste trabalho também foi observado que a razões molares DMC/Glicerol ≥ 2 levaram a conversões e rendimentos maiores. Este comportamento pode ser justificado pela polaridade do glicerol que pode causar uma forte adsorção nos sítios ativos do catalisador, influenciando na sua desativação. Também foi observado que a reação com carbonato de dimetila é reversível, então esse excesso se torna essencial para que ocorra o deslocamento de equilíbrio e, assim, obter um rendimento significativamente alto de carbonato de glicerol. Este resultado foi notado conforme se eleva a proporção molar de DMC/Glicerol de 1 para 2 e verifica-se um crescimento na conversão e rendimento, atingindo ambos o valor de 99,5%, mantendo-se constante até a relação 4:1. Já, a partir da relação 5:1, ocorre o decréscimo no rendimento, pois a reação atinge seu equilíbrio.

Também foi avaliada a influência do tempo num período de tempo reacional de 30 a 120 minutos (Figura 3.7). Nos primeiros 30 minutos foram alcançados 89% de conversão de glicerol e 68% de rendimento de GC e após 60 minutos, obteve-se 99,5% de conversão e rendimento, mantendo-se constantes até os 120 minutos de reação.

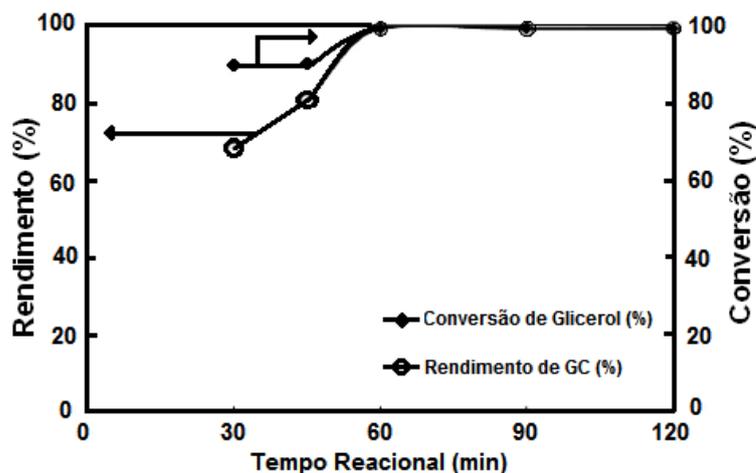


Figura 3.7. Influência do tempo reacional, utilizando a fração mássica de 3% de TSP/Glicerol e razão molar 2:1 de DMC/Glicerol, à 70 °C (adaptado de Okoye *et al.*, 2016a).

3.4. Nanotubos de Titanatos como Catalisadores

A utilização de catalisadores na síntese, por *via* indireta, do carbonato de glicerol é essencial, uma vez que contribui para um aumento dos rendimentos, em condições reacionais mais brandas (Ochoa-Gómez *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2017; Wan *et al.*, 2018). Apesar dos catalisadores homogêneos apresentarem bons resultados, eles possuem algumas limitações como: dificuldade de separação, custos elevados para preparação, possibilita a produção de substâncias tóxicas, são instáveis, entre outros fatores (Dai *et al.*, 2010; Luo *et al.*, 2016b).

Já os catalisadores heterogêneos apresentam características interessantes, como: maior estabilidade térmica e vida útil mais longa (de modo geral), fácil separação proporcionando sua reutilização, baixo custo de fabricação e processo livre de solventes (Adeleye *et al.*, 2014; Adeleye *et al.*, 2015; Saada *et al.*, 2018). Muitos desses catalisadores utilizados são constituídos por um suporte inorgânico nanoestruturado, modificados com metais de transição, complexos de metais ou organometálicos (Umdu *et al.*, 2012; Marciniuk, *et al.*, 2014; Gomes *et al.*, 2018; Cui *et al.*, 2019; Oh *et al.*, 2019). Entre as possíveis nanoestruturas, os titanatos têm se mostrado bastante promissores como catalisadores para diversas reações como: produção de biodiesel, conversão de CO₂ em CH₄, síntese de carbonatos (DMC e PC), despolimerização de PET, epoxidação de estireno, entre outras (Hernández-

Hipólito *et al.*, 2015; Parayil *et al.*, 2015; Salinas *et al.*, 2016; Monteiro *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2017).

Os nanotubos de titanatos (TNT) são nanoestruturas de titanatos produzidas a partir de nanopartículas de TiO_2 e possuem estrutura com grande área superficial específica – de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ até $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Kukovecz *et al.*, 2016). Outras nanoestruturas de titanatos também podem ser obtidas como: fitas, bastões, fios, entre outros (Ou *et al.*, 2007; Bem *et al.*, 2012; Monteiro *et al.*, 2017). Em consequência destas particularidades, do baixo custo de fabricação e de suas diversas aplicações, como em baterias, adsorção e detecção de gás, captura de hidrogênio, fotocatalise, catálise, entre outros (Zhou *et al.*, 2010), este nanomaterial vem recebendo grande atenção.

O TNT pode ser produzido por diferentes métodos como: eletroquímico (oxidação anódica) e hidrotérmico alcalino. Sendo este último, descrito pela primeira vez por Kasuga *et al.* (1998) e o mais estudado até o momento. Os TNT possuem estrutura cristalina na fase anatase, morfologia mesoporosa e boas características de troca iônica (Bavykin *et al.*, 2007; Ou *et al.*, 2007; Turki *et al.*, 2013). Os metais alcalinos e de transição ficam dispostos em suas paredes que apresentam estrutura de multicamadas, compondo-se de TiO_6 octaédrico, com íons de sódio situados entre suas camadas, gerando elevada mobilidade, ou ainda, com prótons sendo adsorvidos nas camadas (Bavykin *et al.*, 2007; Bem *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2005; Zhou *et al.*, 2010).

O método hidrotérmico consiste na reação de nanopartículas de TiO_2 com uma solução aquosa de NaOH 10 mol.L^{-1} em temperaturas elevadas ($130\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$) e longos tempos (por exemplo, 72 horas). O produto branco resultante dessa reação é purificado, realizando-se lavagens ácidas ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 ou HCl), gerando nanotubos protonados, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ou com água deionizada constituindo nanotubos com alto teor de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Bem *et al.*, 2012; Dong *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2014; Papa *et al.*, 2009). Contudo, alguns fatores influenciam diretamente nas características morfológica e estrutural dos nanotubos, como: temperatura e tempo reacional, fase do TiO_2 e a concentração do hidróxido de sódio (Yuan *et al.*, 2004; Cho *et al.*, 2016; Sallem *et al.*, 2017).

De acordo com Wang *et al.* (2010), a formação dos nanotubos é decorrente do desenvolvimento de estruturas lamelares e em camadas obtidas ao reagir dióxido de titânio (fase anatase) com a solução aquosa de NaOH concentrado. Essas lamelas possuem tamanhos desiguais, o qual produz uma elevada energia superficial e seu curvamento auxilia na redução desta energia (Figura 3.8), fazendo com que as extremidades da folha se liguem, produzindo a estrutura tubular (Bavykin *et al.*, 2004; Cho *et al.*, 2016).

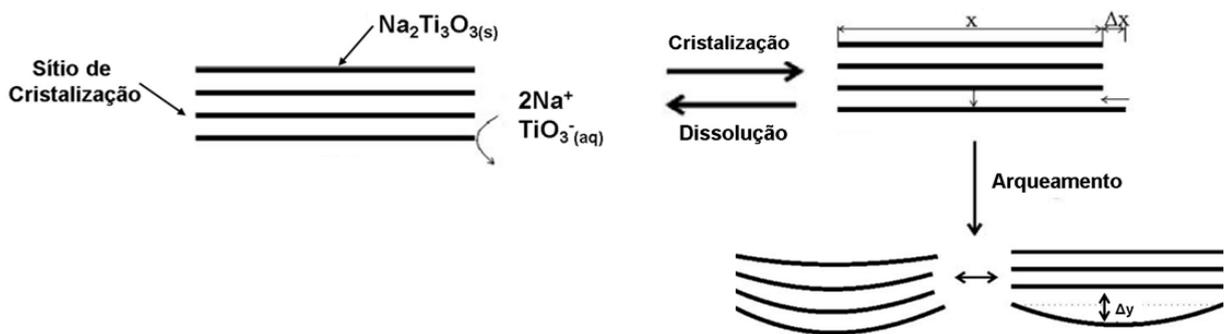


Figura 3.8. Representação do mecanismo de formação dos nanotubos proposto por Bavykin *et al.* (2004).

A possibilidade de troca iônica foi estudada por Santos-López *et al.* (2013), que prepararam nanotubos de titanatos impregnados com diferentes metais (Ba, K, Mg, Na e Zn) a fim de analisar suas respectivas basicidades, sem alterar suas características estruturais e morfológicas. Os diferentes TNT foram sintetizados através da impregnação dos nanotubos de titanatos de sódio (NaTNT) com uma solução aquosa dos sais de nitrato com os respectivos metais. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 3.9) mostrou que as estruturas cristalinas dos nanotubos não tiveram alteração visível em função do tipo de metal incorporado.

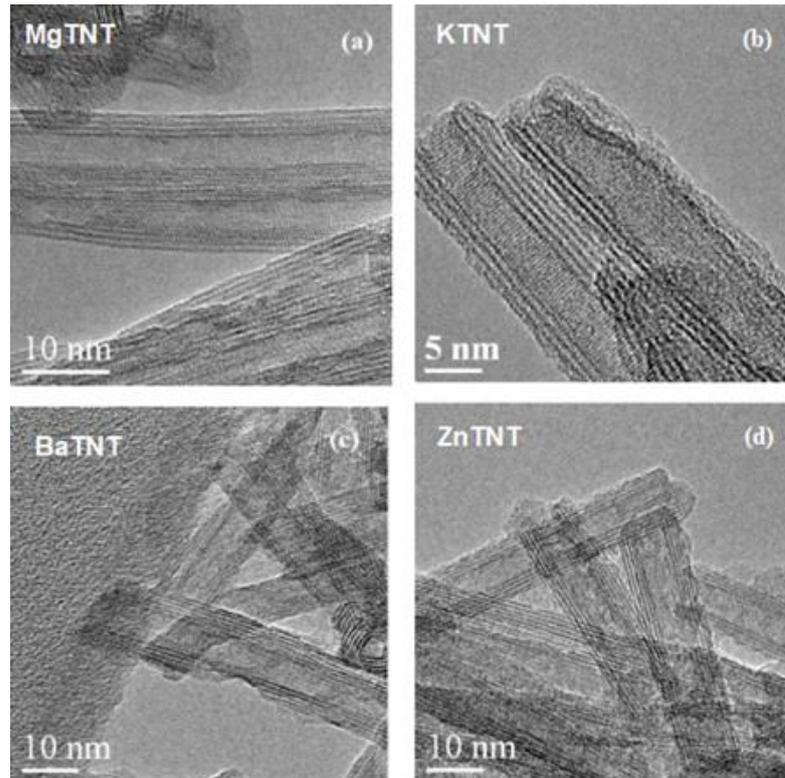


Figura 3.9. Imagens de MET obtidas para amostras de (a) MgTNT, (b) KTNT, (c) BaTNT e (d) ZnTNT (adaptado de Santos-López *et al.*, 2013).

Yu *et al.* (2006) analisaram as modificações de estruturas de fase morfológicas e área superficial específica do TNT causadas após os mesmos serem calcinados em diferentes temperaturas (300 a 900 °C), com finalidade de aplicação em fotocatalise. As análises de difração de raios-X (DRX) (Figura 3.10) indicam melhora na cristalinidade (aumento da intensidade e afinamento dos sinais) até 600 °C pertencentes à fase anatase do dióxido de titânio.

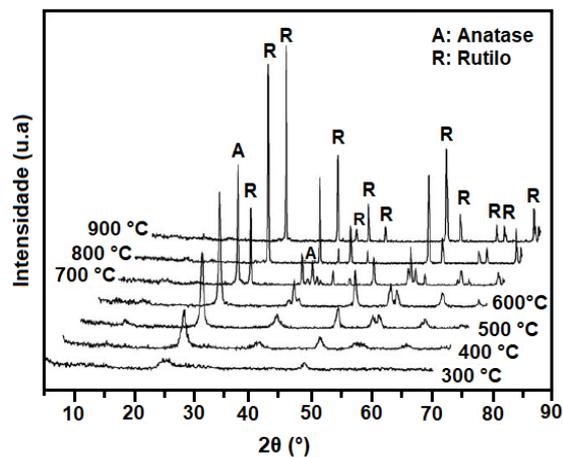


Figura 3.10. Imagens de DRX obtidas para TNT calcinados de 300 até 900 °C (adaptação de Yu *et al.*, 2006).

A partir de 700 °C verificou-se o início da transição de fase cristalina anatase para rutilo e a partir de 800 °C predomina a rutilica. Além disso, foi notado que para essa alteração acontecer, depende do tamanho de partícula do nanotubo, bem como da desidratação do nanotubo (perda de grupos OH), causador da diminuição da distância interlamelar e mudança estrutural de nanotubos para nanofios (Zhang *et al.*, 2008). Também, foi percebido que ao elevar a temperatura de calcinação de 400 à 600 °C, houve um aumento na área superficial específica, porém ocorre um decréscimo a partir de 700°C, ocasionada pela mudança de fase observada anteriormente. Ainda, foi percebido que a atividade fotocatalítica está diretamente ligada com a área superficial específica do material.

Liu *et al.* (2014), buscaram compreender os estados intermediários e analisaram as técnicas de síntese dos nanotubos de titanato para uma possível descrição de seu mecanismo de reação. Os autores ainda realizam uma revisão dos parâmetros que atuam na formação dos TNTs, relatam suas características físico-químicas e aplicações catalíticas de suas estruturas normal e modificada, empregados como fotocatalisadores para fotodegradação de poluentes, oxidação seletiva, entre outros. Já, Camposeco *et al.* (2016), analisaram a síntese (utilizando a metodologia de tratamento hidrotérmico, de Kasuga *et al.*, 1998), caracterização e atividade fotocatalítica de diferentes nanoestruturas compostas por dióxido de titânio (nanotubos, nanofitas, nanofios e nanopartículas). No estudo, feito com intuito de avaliar a degradação de poluentes orgânicos, foi percebido que a área superficial específica, mudança estrutural e morfológica, influenciam diretamente na degradação fotocatalítica.

Da mesma forma, Sandoval *et al.* (2017) investigaram o resultado do teor residual de sódio em TNT na adsorção e fotodegradação total do corante azul de metileno comercial, a fim de remover corantes encontrados em efluentes no tratamento de águas residuais. Zhu *et al.* (2018), também utilizaram as nanoestruturas de titanatos como adsorventes, porém, avaliaram a remoção de urânio (VI) por meio de experimentos onde realizaram uma simulação de água do mar.

A ampla aplicabilidade dos nanotubos de titanato também foi mostrada por Gomes *et al.* (2018), que avaliaram tanto os TNTs puros, quanto os modificados

com outros metais (Co, Ni, Pt), em reações de acetalização de glicerol com acetona, no qual, os catalisadores têm a função de alcançar os sítios ácidos ativos, por meio de sua área superficial específica elevada ou poros disponíveis para a formação dos produtos de interesse.

Hernández-Hipólito *et al.* (2014) realizaram estudos utilizando a reação de transesterificação de óleo de soja com metanol e NaTNT como catalisador, variando diferentes parâmetros: efeito de carga do catalisador, razão molar Metanol/Óleo, temperatura e tempo reacional, na qual obtiveram ótimo rendimento de biodiesel (97-100%) quando praticado durante 8 horas, com 1-2% em peso de catalisador e razão molar de 40:1. Também foi percebido que, ao aumentar a temperatura de reação de 100 °C para 120 °C, as demais condições podem ser reduzidas para 1% em peso de NaTNT e 20:1 de razão molar Metanol/Óleo, além de aumentar o rendimento para 99-100%. Também foi verificado que o NaTNT possui outras vantagens, como: melhor atividade catalítica, não necessitam de pré-tratamento térmico e elevada temperatura de ativação, bem como podem ser reutilizados diversas vezes, sem diminuição acentuada na atividade, quando comparado com outros catalisadores básicos, como: CaO e MgO.

Assim, este trabalho pretende avaliar a eficiência dos nanotubos de titanato como catalisadores na conversão de carbonato de glicerol, por meio da reação de transesterificação do glicerol com o carbonato de dimetila. Além disso, a possibilidade de modificação das nanoestruturas de titanatos pode levar a uma melhora no seu desempenho catalítico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As reações descritas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da Escola de Ciências da PUCRS. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN) e Laboratório de Cromatografia da Escola de Ciências da PUCRS bem como, no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear e no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM), da PUCRS. As análises de adsorção-dessorção de N₂ foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.1. Materiais

Os reagentes utilizados nas reações, análises e outras informações pertinentes estão compreendidos no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Relação dos reagentes, marcas, purezas.

Reagentes	Marca	Pureza
Carbonato de Glicerol	Sigma Aldrich	99%
Glicerol	Êxodo Científica	P.A
Metanol	Anidrol	P.A
Dióxido de Titânio*	JB Química	98%
Hidróxido de Sódio	Vetec	99%
Carbonato de Propileno	Huntsman	99%
N,N-Dimetilformamida (DMF)	Neon	P.A
Dimetilsulfóxido Hexadeuterado	Sigma Aldrich	99%
Carbonato de Dimetila	Sigma Aldrich	99%

* Seco sob vácuo (100 °C, 6 h).

4.2. Síntese de nanotubos de titanatos (TNT)

Os TNT foram preparados conforme uma adaptação do método hidrotérmico, descrito por Kasuga *et al.* (1998), na qual 1,5 g (18,8 mmols) de TiO_2 , previamente seco, foi pesado em um copo de béquer e adicionado 120 mL de NaOH 10 mol.L⁻¹. A mistura ficou sob agitação durante uma hora, à temperatura ambiente, e após esse tempo a mesma foi vertida para um reator autoclave de aço inoxidável, com um copo de teflon, no qual ficou por 72 horas reagindo a uma temperatura de 135 °C. Por fim, o precipitado branco formado foi lavado com água destilada até que a água de lavagem alcançasse um pH aproximado de 7,0 e seco durante 24 horas à 85 °C. A Figura 4.1 apresenta uma ilustração das etapas de síntese do nanotubo de titanato sódico (NaTNT).

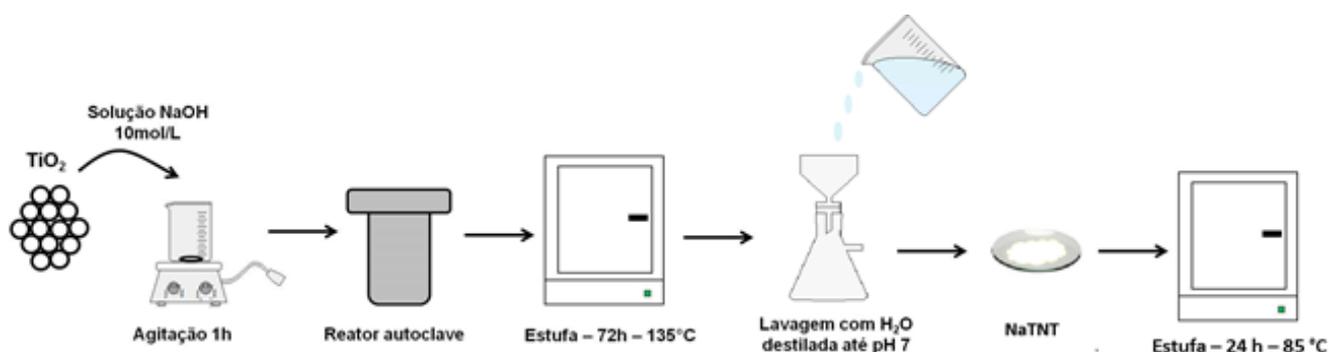


Figura 4.1. Etapas de síntese do NaTNT.

Posteriormente, foi realizada a calcinação do NaTNT, em uma mufla SANCHIS, em diferentes temperaturas (300, 500, 600 e 700 °C) – denominados como: NaTNT300, NaTNT500, NaTNT600 e NaTNT700, respectivamente – para avaliar a influência dessas temperaturas na atividade catalítica do TNT na síntese do carbonato de glicerol.

4.3. Síntese do carbonato de glicerol (GC) por *via* indireta

A reação de transesterificação de glicerol com carbonato de dimetila foi uma adaptação do método empregado por Simanjuntak *et al.* (2011). Primeiramente, foram adicionados, em um balão de fundo redondo de duas bocas (Figura 4.2), 20 mmols de glicerol, 40 mmols de DMC e 0,40 mmols (2% em relação ao glicerol) de catalisador previamente preparado. O balão foi conectado a um condensador de

bolas e um termopar, para o controle da temperatura. A reação foi mantida sob agitação magnética constante durante 1 hora e 30 minutos, a 70-80 °C. Após o término da reação, a mistura líquida reacional foi transferida para um béquer e deixada em repouso para separação do catalisador. Logo em seguida, essa mistura reacional foi separada e filtrada em filtro de membrana de politetrafluoretileno hidrofílico (FILTRILO) com tamanho de poro de 0,45 μm para eliminar algum resíduo de catalisador. Por último, a mistura reacional foi armazenada em *ependorfes*. A quantificação do produto carbonato de glicerol foi realizada por cromatografia gasosa.



Figura 4.2. Sistema de síntese empregado para a produção de GC, por *vía* indireta.

Para a otimização dos parâmetros reacionais utilizados na reação de transesterificação do Glicerol com DMC, foi analisado a influência de diversos fatores como: porcentagem molar de catalisador (NaTNT), em relação ao glicerol e tipo de catalisador a base de nanotubos de titanatos (puro e nas formas calcinadas). As condições utilizadas foram resumidas no Quadro 4.2.

Quadro 4.2. Condições utilizadas para otimização de parâmetros reacionais para a síntese de carbonato de glicerol *via* indireta.

Catalisador	Quantidade de Catalisador (%mmol)
NaTNT	0,5
	1
	2
	3
NaTNT300	2
NaTNT500	2
NaTNT600	2
NaTNT700	2

Todas as reações ocorreram no mesmo tempo reacional de 90 minutos, com razão molar 2:1 entre DMC/Glicerol.

4.4. Testes de Reciclos

Após a etapa de otimização dos parâmetros, foram selecionados os dois melhores catalisadores calcinados (NaTNT500 e NaTNT700), além de NaTNT, para realizar os reciclos da transesterificação do glicerol com o carbonato de dimetila. Para isso, foram testados até o quarto reciclo do TNT.

Ao final de cada reação, o produto gerado foi separado do catalisador, por meio de centrifugação, para possibilitar o reuso do mesmo. Logo em seguida, o GC formado foi filtrado da mesma maneira como descrito anteriormente, para garantir que não houvesse resquícios de catalisador durante as análises posteriores. Os produtos gerados das reações de reciclo foram quantificados por cromatografia gasosa. Além disso, foi realizado análise da estrutura química do produto formado no quarto reciclo, quando utilizado NaTNT500 como catalisador, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear de próton, para verificar a formação de subprodutos.

Os catalisadores (NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700), após serem separados do produto, foram inseridos novamente no reator (sem prévia purificação), juntamente com o glicerol e DMC, para nova síntese (conforme descrito no item 4.3). Ao final do quarto reciclo, foi separado do produto formado, lavado cinco vezes com etanol e levado à estufa para secagem, durante 24 horas aos 85 °C. Esse procedimento teve como objetivo a recuperação do catalisador para realizar uma análise morfológica final, usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

4.5. Técnicas de Caracterização

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) foi empregada para avaliar a morfologia dos catalisadores preparados. Em consequência das amostras não serem condutoras de energia, as mesmas foram colocadas em porta amostras (*stubs*) recobertos de carbono. As análises foram realizadas usando uma tensão de 10 kV. As imagens foram adquiridas por meio do equipamento FEI Inspect F50 na condição de elétrons secundários (SE), localizado no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM), da PUCRS.

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A aplicação da microscopia eletrônica de transmissão (MET) teve como finalidades examinar a formação das paredes internas dos TNT, e também a possível modificação de sua morfologia quando realizado o tratamento térmico em diferentes temperaturas. Bem como para a análise dos catalisadores após as reações de reciclo, para verificar se ocorreu alguma alteração morfológica.

As imagens foram adquiridas em um equipamento FEI, modelo Tecnai G2 T20, localizado no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM), da PUCRS. As amostras foram suspensas em acetona, ficaram em um banho de ultrassom durante 5 minutos, e, por fim, foram colocadas em *grids* de cobre com filme de carbono (300 mesh).

4.5.3. Difração de Raios-X (DRX)

Para analisar a estrutura cristalina dos catalisadores, foi aplicada a técnica de DRX. Todos os materiais foram examinados sob forma de pó em um difratômetro Shimadzu XDR 7000, radiação $\text{CuK}\alpha$ operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura do 2θ de 5° a 70° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos. O equipamento está localizado no Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN) da Escola de Ciências da PUCRS.

O suporte interpretativo para o fenômeno de difração é uma relação geométrica denominada como Lei de Bragg. Por meio dessa regra, é possível investigar os máximos de difração através do feixe de raios X incidido de um determinado comprimento de onda (λ). Assim, é viável verificar os máximos de difração e dessa forma, alcançar as distâncias interplanares conforme a equação 4.2.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \text{sen}\theta_{hkl}} \quad (4.2)$$

Onde, hkl são os índices de Miller relacionados ao plano cristalográfico de difração em estudo, d é o espaçamento interplanar dos planos que provocam interferência construtiva, n representa o número inteiro que determina a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda e θ_{hkl} é o ângulo entre o plano (hkl) e a direção do feixe incidente.

4.5.4. Isoterma de Adsorção-Dessorção de N_2

Para a determinação da área superficial específica dos catalisadores NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700, foi empregado a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio usando um método volumétrico a 77 K (-196°C) em um aparelho *Micromeritics Instruments Corporation*, modelo TriStar II 302 V1.03, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram colocadas sob vácuo por 24 horas a uma temperatura de 120°C e, posteriormente, as isotermas foram medidas no intervalo de pressão absoluta de N_2 de 0,010 a 1,05 atm, durante 6 horas. A área superficial específica foi calculada utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET).

4.5.5. Cromatografia Gasosa (CG)

Para avaliar a conversão de glicerol e a seletividade em carbonato de glicerol por meio da reação de transesterificação de glicerol com DMC, foi empregada a técnica de cromatografia gasosa, no qual foi utilizado N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente e carbonato de propileno (PC) como padrão externo devido ao posicionamento de seus picos não estarem localizados no mesmo lugar que outros de interesse (DMC, glicerol e carbonato de glicerol).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu GC – 14B equipado com um detector de ionização por chama e a coluna composta por fase estacionária de polietilenoglicol (HP INNOWAX), com 30 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. As condições aplicadas nas análises são apresentadas no Quadro 4.3.

As amostras foram preparadas em balões volumétricos de 5 mL, contendo 40 µL do produto formado, 25 µL de padrão externo (PC) e N,N-Dimetilformamida (DMF), utilizado como solvente e o volume de injeção foi de 1 µL.

Quadro 4.3. Parâmetros utilizados para a quantificação de conversão de glicerol, rendimento e seletividade de GC.

Parâmetros	Carbonato de Glicerol
Temperatura do Injetor	260 °C
Temperatura do detector	280 °C
Temperatura inicial da coluna	40 °C (2 minutos)
Temperatura final da coluna	250 °C (8 minutos)
Rampa de aquecimento	25 °C.min ⁻¹
Split	15
Gás de arraste	Hélio
Fluxo do gás de arraste	10 mL.min ⁻¹

A conversão do glicerol e a seletividade em carbonato de glicerol foram calculadas com base nas Equações 4.4 e 4.5, descritas abaixo.

$$\text{Conversão de Glicerol (\%)} = \frac{\text{Glicerol}_{\text{Inicial}} (\text{mol}) - \text{Glicerol}_{\text{Não Reagido}} (\text{mol})}{\text{Glicerol}_{\text{Inicial}} (\text{mol})} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Seletividade em GC (\%)} = \frac{GC_{\text{Formado}} (\text{mol})}{Glicerol_{\text{Inicial}} (\text{mol}) - GC_{\text{Formado}} (\text{mol})} \times 100 \quad (4.5)$$

4.5.6. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (¹H-RMN)

Para identificar o produto majoritário formado (carbonato de glicerol) obtido através da reação de transesterificação do glicerol com DMC, foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear de próton (¹H-RMN). Para isso, foi utilizando um espectrofotômetro Bruker, modelo 600 MHz, localizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da PUCRS. As amostras, contendo aproximadamente 20 mg, foram solubilizadas em cerca de 1 mL de solvente (dimetilsulfóxido hexadeuterado – DMSO-d₆), em um tubo de 5 mm de diâmetro. Para a análise dos resultados, os espectros de ¹H-RMN foram comparados com os espectros obtidos das análises dos padrões de todos os possíveis produtos presentes nas amostras (GC, glicerol, DMC, metanol e DMSO-d₆).

4.5.7. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a análise de estabilidade térmica dos catalisadores NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700, bem como avaliação dos produtos formados foi usado a técnica de termogravimetria, na qual foi utilizado um equipamento SDT, modelo Q600 da TA Instruments, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais, da Escola de Ciências da PUCRS. As condições utilizadas foram de uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 800 °C, sob atmosfera de N₂. As amostras que foram analisadas na caracterização possuíam aproximadamente 10 mg e estavam em sua forma sólida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados em duas partes, nas quais a primeira contém a caracterização dos nanotubos de titanatos e a segunda parte é composta pelos resultados obtidos pelo desempenho catalítico do NaTNT (formas calcinadas e não calcinada) na síntese de carbonato de glicerol, por intermédio da transesterificação do glicerol com DMC.

5.1. Caracterização textural e estrutural dos nanotubos de titanatos

A análise da morfológica dos nanotubos NaTNT foi realizada por meio das técnicas de MEV-FEG e MET, como mostram a Figura 5.1.

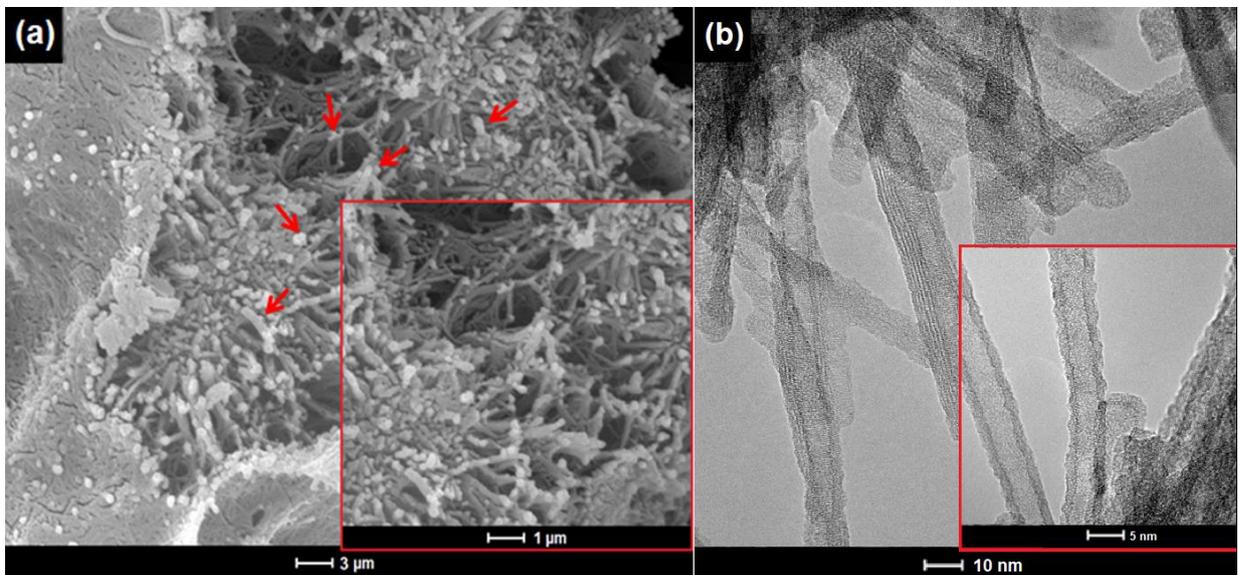


Figura 5.1. Micrografias de (a) MEV-FEG de NaTNT (magnificação de 50 k). (b) MET dos nanotubos de titanato sódicos (magnificação de 440 k).

Os nanotubos de titanatos sintetizados exibem uma estrutura de tubos alongados e aglomerados entre si (Figura 5.1.a), similar ao encontrado pela literatura (Monteiro *et al.*, 2016). Na Figura 5.1 (a), foi possível ver a formação da cavidade e das paredes. Assim como em estudos anteriores, é possível observar

que as paredes são formadas por pelo menos três folhas empilhadas. O diâmetro externo dos nanotubos de titanatos sintetizados é de aproximadamente $8,5 \pm 0,5$ nm, semelhante ao descrito pela literatura (Santos-Lopés *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2016; Monteiro *et al.*, 2017).

Também foi avaliado a estrutura morfológica dos nanotubos de titanato após o tratamento térmico de calcinação em diferentes temperaturas (300, 500, 600 e 700 °C), com intuito de verificar a possibilidade de mudança da morfologia de nanotubo para outra estrutura, conforme a literatura indica que ocorre (Yu *et al.*, 2006). Assim, foram realizadas as análises de MEV-FEG (Figura 5.2) e MET (Figura 5.3), bem como as análises feitas por Difração de Raios-X (DRX) (Figura 5.4), a fim de avaliar as fases cristalinas presentes.

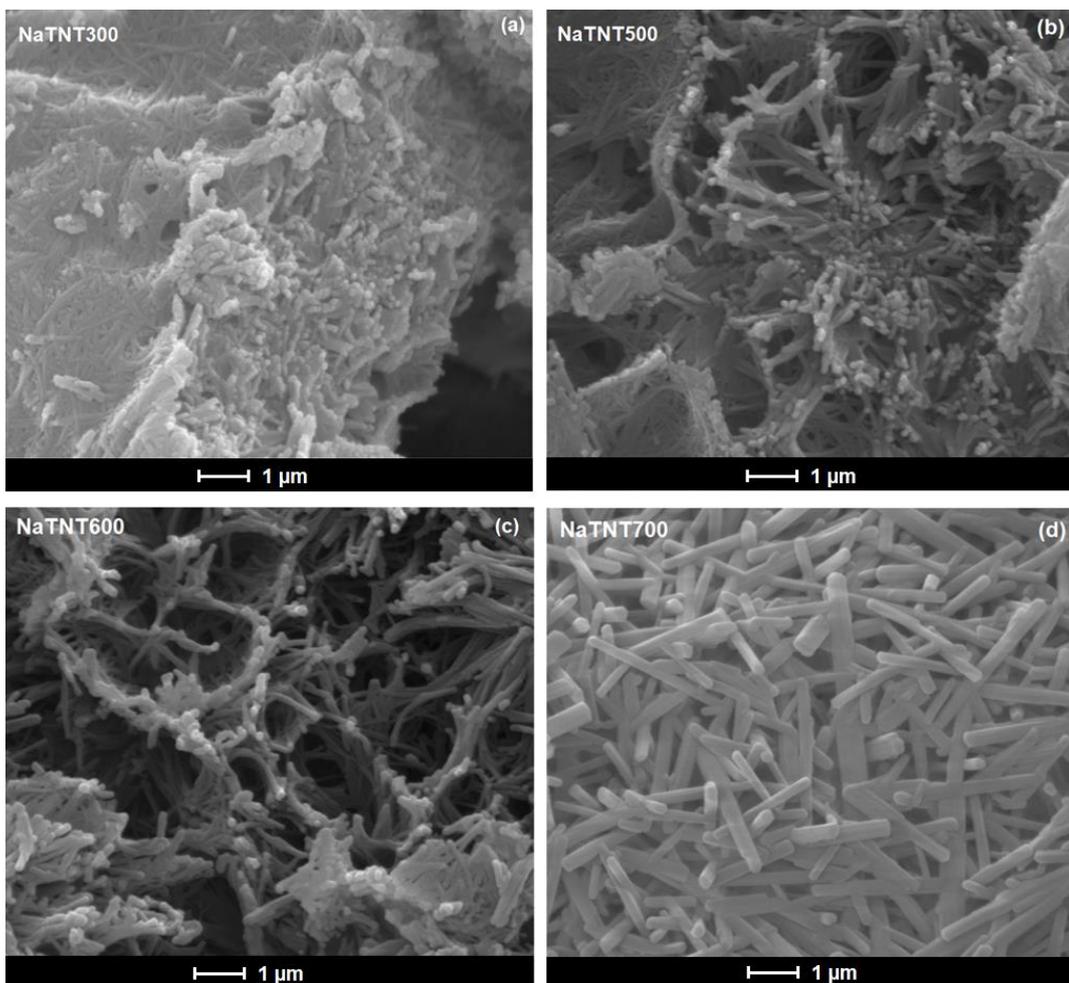


Figura 5.2. Micrografias de MEV-FEG obtidas para amostras de (a) NaTNT300, (b) NaTNT500, (c) NaTNT600 e (d) NaTNT700 (magnificação de 100 k).

Os tubos alongados e aglomerados apresentados pelo NaTNT300 e NaTNT500 (Figuras 5.2.a e 5.2.b, respectivamente), transformam-se gradativamente em fitas, na mistura apresentada no NaTNT600 (Figura 5.2.c), obtendo-se bastões no NaTNT700 (Figura 5.2.d). Essas modificações ficam ainda mais evidentes nas imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de Transmissão, apresentadas na Figura 5.3.

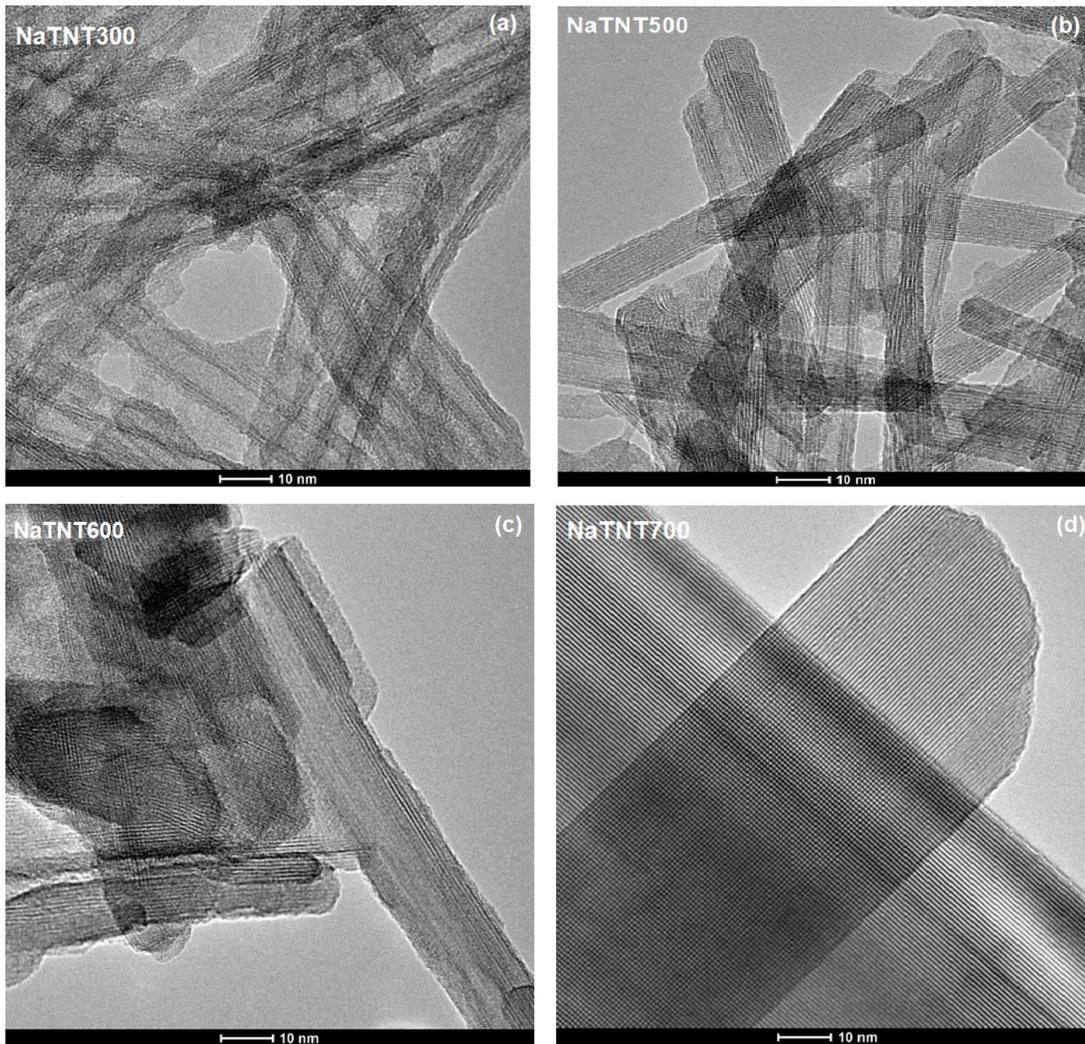


Figura 5.3. Micrografias de MET obtidas para amostras de (a) NaTNT300, (b) NaTNT500, (c) NaTNT600 e (d) NaTNT700 (magnificação de 440 k).

A transformação de tubos para bastões (Figura 5.3), ocorre pela diminuição de cavidade (diâmetro interno) à medida que a temperatura de calcinação dos nanotubos de titanatos vai aumentando de 300 a 600 °C (atingindo um diâmetro externo de 12 ± 1 nm para NaTNT600) (Figuras 5.3.a, b e c, respectivamente),

assim como o desaparecimento por completo da cavidade em 700 °C, apresentando $38,3 \pm 0,3$ nm de largura (Figura 5.3.d), similar ao observado por Monteiro (2019).

Essa transformação estrutural está relacionada com a mudança de fase da estrutura cristalina de anatase para rutilica, como foi descrito anteriormente por Yu *et al.* (2006) (item 3.4). A Figura 5.4. apresenta os difratogramas dos NaTNT em sua forma não calcinada, assim como as formas calcinadas de 300 à 700 °C.

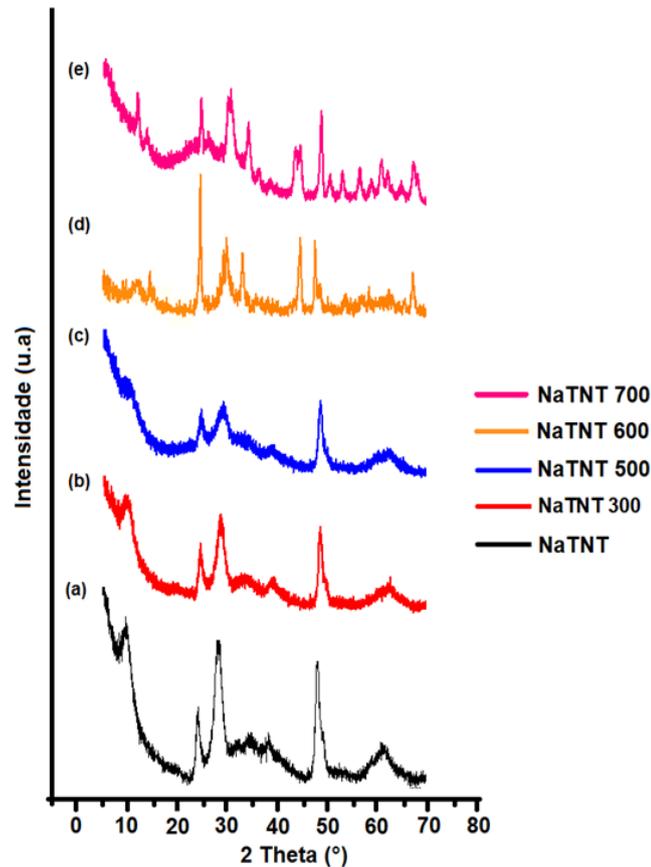


Figura 5.4. Difratogramas obtidos para amostras de (a) NaTNT, (b) NaTNT300, (c) NaTNT500, (d) NaTNT600 e (e) NaTNT700.

Na Figura 5.4.(a), os picos detectados em $2\theta \approx 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 48^\circ$ e 62° são referentes aos titanatos lamelares, característicos de nanotubos de titanatos. O pico em $2\theta = 10^\circ$ está relacionado com a distância interlamelar (0,87 nm) e o pico de intensidade menor entre 30° e 61° , caracteriza os íons de Na^+ que se encontram entre as lamelas (Chen *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2013; Xiong *et al.*, 2010; Lima *et al.*, 2019).

Para o NaTNT300 (Figura 5.4.b), além de permanecer a distância interlamelar, não foi notado nenhuma mudança significativa indicando a conservação da estrutura cristalina na fase anatase. No entanto, para o NaTNT500 (Figura 5.4.c), observa-se uma diminuição nas intensidades de alguns picos principalmente do pico em $2\theta = 10^\circ$, que corresponde a distância interlamelar (diminuindo para 0,84 nm), porém o difratograma apresenta ainda majoritariamente os picos correspondentes a fase anatase relacionada à morfologia tubular (Figura 5.3.b). Conforme ocorre o aumento na temperatura de calcinação (600 e 700 °C), é possível perceber a diminuição significativa do pico em $2\theta = 10^\circ$ (Figuras 5.4.d e 5.4.e), a distância interlamelar decresce para 0,73 nm (valor atribuído para NaTNT600 e NaTNT700) no qual ocorre liberação das moléculas de água, aprisionadas entre as camadas, fazendo com que ocorra a contração das folhas e, por conseguinte, a redução da distância interlamelar. Além disso, à medida que a temperatura é elevada para 600 °C (Figura 5.4.d), inicia a transformação de fase anatase para rútilica, como consequência os picos no difratograma referentes à anatase diminuem no NaTNT700 (Figura 5.4.e), fazendo com que predomine a fase rútilica (Turki *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2016).

Erjavec *et al.* (2015) comentam que essa diferença de estrutura de fase dos nanotubos de titanatos calcinados está relacionado com diversos requisitos de preparo: condições reacionais e tratamento térmico aplicado, adição de aditivos, tamanho de partículas e morfologia dos cristais. A partir da análise de DRX, observam que os nanotubos de titanatos não calcinados e calcinados até 300 °C são semelhantes. Também observaram a diminuição do pico de difração $2\theta = 10^\circ$ à medida que aumenta a temperatura de calcinação. Além disso, observaram a modificação gradativa da fase de anatase para rútilica dos nanotubos de titanatos calcinados até TNT700.

Também foi possível avaliar outras características morfológicas importantes dos nanotubos, bem como confirmar os resultados encontrados pelas análises anteriores, por meio das isotermas de adsorção de N_2 , conforme pode ser visto na Figura 5.5.

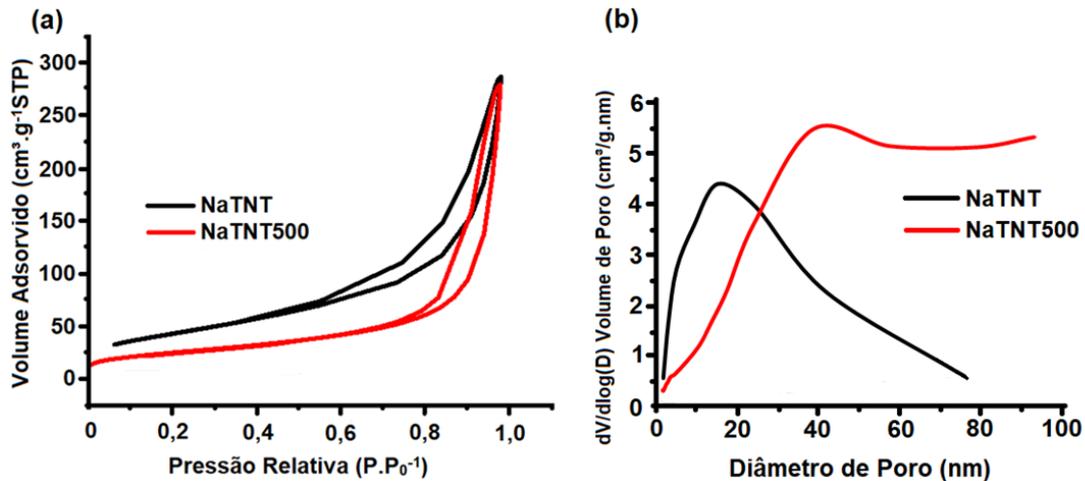


Figura 5.5. (a) Isoterma de Adsorção de N_2 e (b) diâmetro de poro dos catalisadores NaTNT e NaTNT500.

Na Figura 5.5.(a), indica que as curvas de adsorção dos NaTNT e NaTNT500 são características de isotermas do tipo IV, com um ciclo de histerese (H3), que acontece em $P.P_0^{-1} = 1$, aproximadamente, revelando a existência de mesoporos (de 2 a 50 nm), bem como macroporos (> 50 nm). Quando a temperatura de calcinação é elevada para 700 °C, a redução é ainda maior, ocasionando a impossibilidade de observar a distribuição do tamanho de poro, devido à limitação da técnica. Conforme a Figura 5.5. (b), a amostra de NaTNT apresenta um tamanho de poros médio em torno de 20 nm relacionado aos aglomerados dos nanotubos. Para o NaTNT500 ainda é obtido uma curva de diâmetro de poros, porém o tamanho de poro médio passa para 40 nm aproximadamente. Além disso, ao elevar a temperatura de calcinação, ocorre a redução da área superficial específica dos catalisadores ($155 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para NaTNT; $88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para NaTNT500; $19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para NaTNT700, sendo essas calculadas pelo método de BET). Em um trabalho anterior do nosso grupo, foi observado que além da redução da área superficial específica, os nanotubos calcinados têm uma redução na quantidade de grupos hidroxilas e, também na concentração de sítios ácidos na superfície dos nanotubos (Monteiro, 2019), volume total e distribuição de tamanho de poro. (Yu *et al.*, 2006; Erjavec *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2016; Camposeco *et al.*, 2016; Monteiro *et al.*, 2017; Lima, 2018; Monteiro, 2019).

Os catalisadores NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700 também foram analisados pela técnica de TGA, conforme mostra a Figura 5.6.

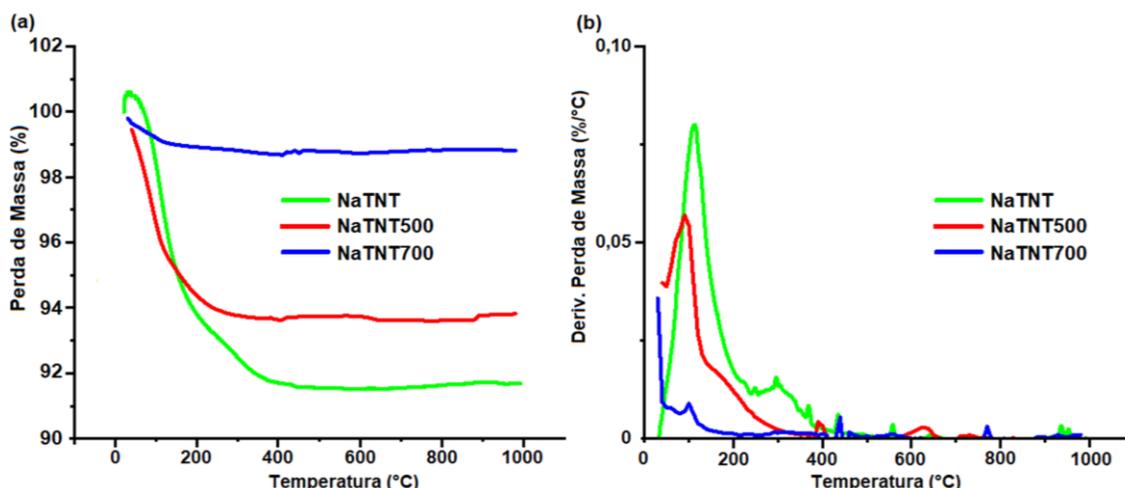


Figura 5.6. Curvas de (a) TG e (b) DTG dos catalisadores NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700.

A Figura 5.6.a mostra que a perda de massa do NaTNT700 é muito pequena ($\approx 1,0\%$) quando comparado aos outros catalisadores, NaTNT e NaTNT500 (8,9 e 5,8%, respectivamente), tendo como temperaturas para essa redução de massa máxima entre 95 e 110 °C (Figura 5.6.b). Esta perda está relacionada com a dessorção de grupos hidroxilas superficiais e água presente nas camadas intermediárias dos nanotubos, evidenciando a mudança morfológica de tubo para bastão, devido a transformação de fase anatase-rútilico (Chen *et al.*, 2016; Erjavec *et al.*, 2015). Estas ocorrências corroboram com os resultados encontrados anteriormente na literatura, que as análises realizadas por meio da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) mostram que houve diminuição significativa nas bandas referentes às vibrações dos grupos hidroxilas adsorvidos na superfície, bem como, dos grupos H-O-H localizados nas intercamadas conforme a temperatura de calcinação aumenta (Hernández-Hipólito *et al.*, 2015; Monteiro *et al.*, 2017; Monteiro *et al.*, 2018b; Chen *et al.*, 2016; Monteiro, 2019).

5.2. Reação de Transesterificação do Glicerol com DMC

Os resultados retratados neste item são provenientes do estudo da avaliação da eficiência catalítica dos nanotubos de titanatos (formas calcinadas e não calcinada) na síntese de carbonato de glicerol por *via* indireta.

A Tabela 5.1 exhibe os resultados de conversão de glicerol e seletividade em carbonato de glicerol, obtidos através da reação por *via* indireta, em função da

quantidade de catalisador (NaTNT) usada. A quantidade de catalisador, que levou aos melhores valores de conversão e seletividade, foi para as nanoestruturas de NaTNT calcinadas e não calcinada (Tabela 5.2).

Tabela 5.1. Resultados de conversão de glicerol e seletividade em carbonato de glicerol na síntese do GC variando a quantidade de catalisador (NaTNT).

Entrada	Quantidade de catalisador (%mmol)	Conversão de Glicerol (%)	Seletividade em GC (%)
1	0,5	94	91
2	1	99	81
3	2	97	98
4	3	96	79

Condições reacionais: razão molar DMC/Glicerol 2:1, 70-80 °C e tempo reacional de 90 minutos.

Com base nos resultados obtidos na Tabela 5.1., a quantidade de catalisador escolhida foi 2 %mmol de NaTNT em relação ao glicerol. Foi estabelecido esse valor (Entrada 3), pois ainda que não seja o melhor resultado de conversão de glicerol (97%), como obtido para 1 %mmol (99% - Entrada 2), quando utilizado 2 %mmol, obteve-se maior seletividade (> 95%) do que obtido com as demais quantidades. A partir desses resultados, foi utilizado 2 %mmol de catalisador em relação ao glicerol nas demais sínteses de carbonato de glicerol por *via* indireta e investigado qual das nanoestruturas (calcinadas e não calcinada) melhor se adapta para as reações (Tabela 5.2). Além disso, os resultados obtidos foram mais satisfatórios do que os obtidos por Simanjuntank *et al.* (2011), que utilizaram entre 0,25 e 3 %mmol de CaO não calcinado, como catalisador, levando a conversões de glicerol \leq 90% em 30 minutos de reação.

Um estudo feito por Okoye *et al.* (2016a) mostrou ser necessário um excesso de DMC para que ocorra o deslocamento de equilíbrio reacional, devido a possível desativação do catalisador, causado pelo glicerol, quando utilizado a razão molar DMC/Glicerol 1:1. A proporção de DMC/Glicerol de 2:1 levou a melhores resultados de conversão de glicerol e rendimento de GC (99,5%). Contudo, para valores acima de 4:1, observou-se uma diminuição da conversão e seletividade. Desta forma, neste trabalho, optou-se por usar a razão de DMC/Glicerol = 2:1 em todas as

reações, levando em conta o uso do menor excesso possível de carbonato de dimetila em relação ao glicerol.

Tabela 5.2. Resultados de conversão de glicerol e seletividade em carbonato de glicerol na síntese do GC usando diferentes catalisadores TNTs.

Entrada	Catalisador	Conversão de Glicerol (%)	Seletividade em GC (%)
1	NaTNT	96,8	97,8
2	NaTNT300	93,1	78,8
3	NaTNT500	97,5	100
4	NaTNT600	96,9	77,6
5	NaTNT700	98,1	100

Condições reacionais: razão molar DMC/Glicerol 2:1, 2% de catalisador em relação ao glicerol; 70-80 °C; tempo reacional de 90 minutos.

Todos os catalisadores NaTNT (forma não calcinada e calcinadas) apresentam altos valores de conversão de glicerol (> 90%), como mostra a Tabela 5.2. Os melhores resultados (> 95% de conversão de glicerol) foram obtidos com NaTNT, NaTNT500, NaTNT600 e NaTNT700 (entradas 1, 3, 4 e 5, da Tabela 5.2), entretanto, os melhores valores de seletividade em GC (100%) foram obtidos com NaTNT500 e NaTNT700 (entradas 3 e 5, da Tabela 5.2).

Conforme pôde ser visto na Tabela 5.2, os nanotubos de titanato têm-se mostrado bastante promissores para essa síntese, apresentando os melhores resultados com o NaTNT700, chegando a 98,1% de conversão de glicerol e 100% de seletividade em carbonato de glicerol. Estes resultados são melhores do que aqueles obtidos (conversão = 95,5% e seletividade = 96,9%) por Simanjuntak *et al.* (2011).

Hu *et al.* (2015), também realizaram estudos variando a temperatura de calcinação (500-900 °C) do catalisador (óxidos mistos de KNO₃/CaO), utilizando condições reacionais similares as aplicadas nesse trabalho (70 °C, tempo reacional de 2 horas). Observaram que a temperatura de calcinação apresenta um efeito importante na seletividade em GC, além de obter um aumento na conversão de glicerol de 98,5% em 500°C para 99% a 900 °C. Segundo os autores, esse aumento de atividade catalítica na reação do glicerol com DMC está diretamente relacionado

com a temperatura de calcinação, levando ao aumento da concentração de sítios básicos disponíveis (Hu *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2019);

A partir dos resultados mostrados na Tabela 5.2, optou-se por continuar os estudos com os catalisadores NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700, realizando estudos em função do tempo reacional (15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos) (Figura 5.7) e os reciclos (Figura 5.8).

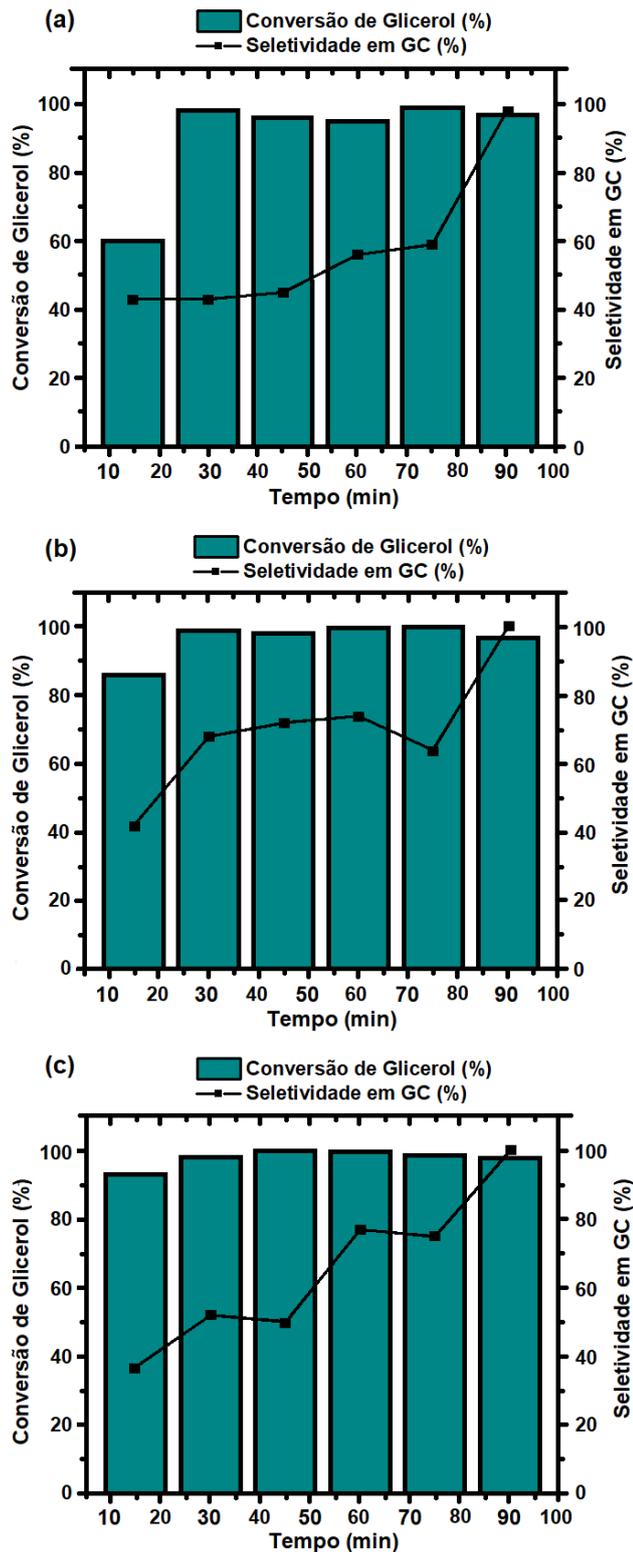


Figura 5.7. Resultados de conversão do glicerol e seletividade em GC na reação de obtenção de GC por *via* indireta com os catalisadores (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700 (Condições reacionais: razão molar DMC/Glicerol 2:1, 2 %mmol de catalisador em relação ao glicerol; 70-80 °C).

Na Figura 5.7., foi possível perceber comportamentos semelhantes entre os três catalisadores, porém o NaTNT (Figura 5.7.a) apresenta uma ativação do

catalisador mais lenta (ocorre aos 30 minutos de reação), comparado com NaTNT500 (Figura 5.7.b) e NaTNT700 Figura 5.7(c). Esse desempenho pode estar relacionado com diversos fatores, tais como: diâmetro externo do NaTNT (0,87 nm), distribuição de tamanho de poro e concentração das ligações Ti-OH e Ti-O (37 e 43%, respectivamente), na qual são maiores quando comparados com os demais catalisadores. Além disso, a área superficial específica do NaTNT é maior ($155 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) quando comparada com os demais catalisadores ($88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para NaTNT500 e $19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para NaTNT700), o que tornaria um catalisador mais eficiente para a conversão de glicerol em GC. Porém, de acordo com estudos realizados por Monteiro (2019), conforme ocorre o aumento da temperatura de calcinação, verifica-se uma elevação na concentração de Ti^{+2} (20% para NaTNT, 26% para NaTNT500 e 28% para NaTNT700) e uma diminuição na concentração de Ti^{+4} (80% para NaTNT, 74% para NaTNT500 e 72% para NaTNT700), consequentemente reduzindo a acidez dos catalisadores e melhorando o desempenho catalítico para esta reação (Chen *et al.*, 2016; Li *et al.* 2013; Li *et al.*, 2015).

Esse efeito da atividade catalítica em função da área superficial específica e basicidade do catalisador também foram observados por Wang (2017) quando utilizaram diferentes silicatos como catalisadores, na reação por *via* indireta. O grupo concluiu que atividade catalítica depende principalmente da basicidade do catalisador e não da área superficial específica, pois relata que obtiveram melhores resultados de conversão de glicerol (97,7%) e seletividade em GC (94%) quando a basicidade foi maior ($12,1 \text{ mmol.g}^{-1}$) e área superficial específica menor ($1,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), do que no caso contrário, onde obtiveram 66,5% de conversão de glicerol e 63% de seletividade em carbonato de glicerol, quando área superficial específica resultou em $56,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $2,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ de basicidade.

A influência do tempo reacional para conversão de glicerol, por *via* indireta, também foi avaliada por Simanjuntank *et al.* (2013), na qual analisaram a faixa de 30 a 240 min ($85 \text{ }^\circ\text{C}$), com uma relação molar de DMC/ Glicerol 2:1 e 5% de catalisador em peso de glicerol e à medida em que o tempo aumenta de 30 para 90 minutos, ocorreu um aumento na conversão de glicerol, alcançando o equilíbrio em 90 minutos, já a seletividade diminui levemente após aos 90 min, devido ao alcance de equilíbrio, durante aquele período.

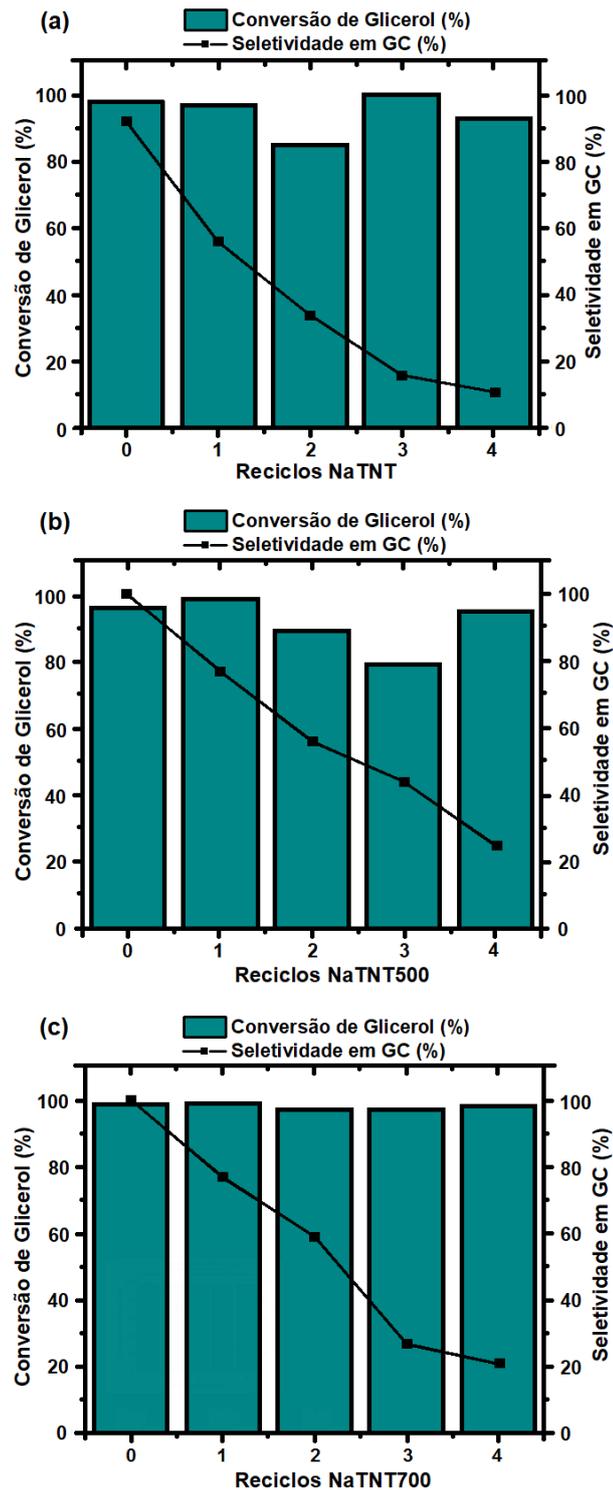


Figura 5.8. Resultados de conversão de glicerol e seletividade em GC nos ciclos da reação de obtenção de carbonato de glicerol, por *via* indireta, com os catalisadores (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700 (Condições reacionais: razão molar DMC/Glicerol 2:1, 2%mmol de catalisador em relação ao glicerol; 70-80 °C)

Na Figura 5.8., foi possível verificar que entre os três catalisadores, os melhores resultados obtidos foram para NaTNT700 (Figura 5.8.c), no qual a

estabilidade de conversão foi mantida, porém ocorreu uma queda na seletividade de GC, ao passo que a reutilização do mesmo ia acontecendo. Esse comportamento semelhante de seletividade em carbonato de glicerol ocorreu na Figura 5.8. (a), quando utilizado NaTNT, porém com resultados mais baixos, no qual os valores obtidos para a reação de partida (denominada reciclo 0) foram de 92% de seletividade em GC e, para a reação com NaTNT700 foram de 100%. Bem como no último reciclo (reciclo 4), para NaTNT alcançou 11% e para NaTNT700 de 21%. Este resultado está relacionado com o tempo de necessário para ativação do catalisador, como comentado anteriormente, assim como a mudança de morfológica (de tubo para bastão) e de estrutura cristalina (anatase para rutilica) entre eles. Em seguida, ocorre um declínio de seletividade até o terceiro reciclo e permanece quase constante no quarto reciclo. Quando é empregado NaTNT500 (Figura 5.8.b), ocorre uma leve variação conversão de glicerol durante os reciclos e uma seletividade em carbonato de glicerol de 97% com um decréscimo constante a medida que é reutilizado o catalisador, chegando à uma seletividade de 25% no quarto reciclo.

Esse decréscimo de seletividade em carbonato de glicerol pode estar relacionado com a formação de subprodutos como o glicidol, a qual foi relatado anteriormente por Okoye *et al.* (2016a) e encontrado alguns sinais no espectro de $^1\text{H-RMN}$ do quarto reciclo de NaTNT 500 que podem pertencer ao glicidol (sinal em $\delta_{\text{H}} = 4,83$ ppm e regiões entre $\delta_{\text{H}} = 3,60$ ppm e $\delta_{\text{H}} = 3,33$ ppm). Sua formação pode ocorrer a partir da decomposição do GC, bem como na diminuição dos sítios básicos presentes nos catalisadores, por meio da lixiviação causada pelo metanol, que ocorre ao longo das reações (Hu *et al.*, 2015; Okoye *et al.*, 2016a; Shah *et al.*, 2015).

Após o quarto reciclo, foi feita uma avaliação da estrutura dos catalisadores utilizando MET (Figura 5.9), bem como a análise da estrutura química do produto formado, quando utilizado NaTNT500 como catalisador, por meio de $^1\text{H-RMN}$ para verificar se a baixa seletividade em GC é causada pela formação de outro subproduto como o glicidol, como visto por Okoye *et al.* (2016a), ou sendo o resultado da desativação do catalisador.

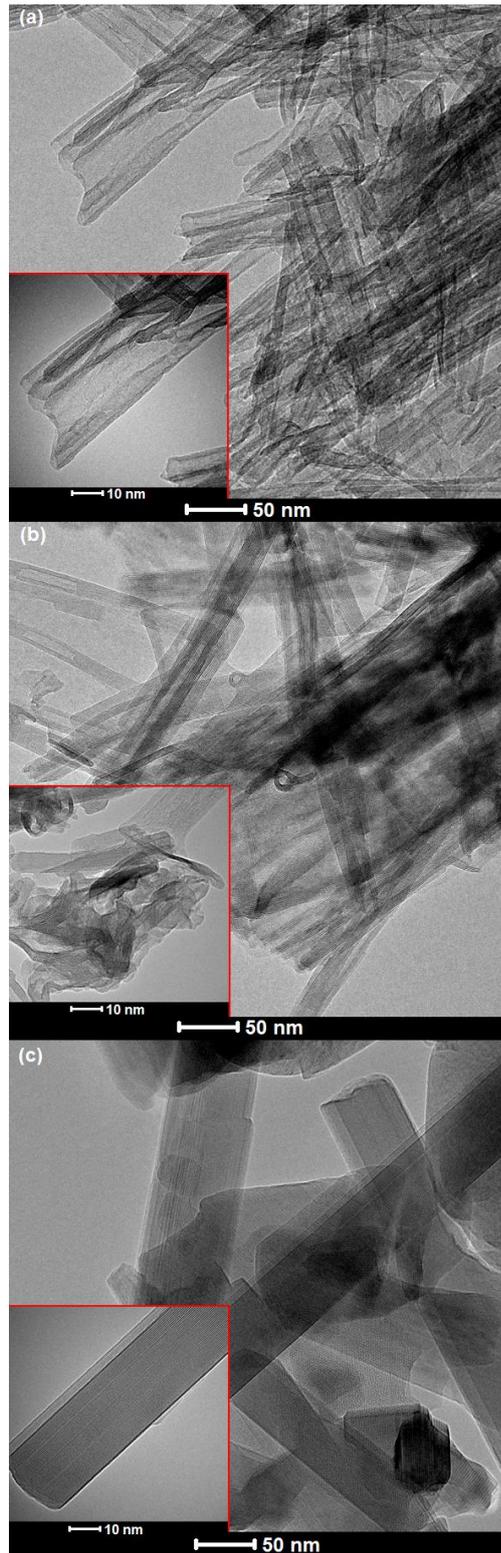


Figura 5.9. Micrografias de MET dos catalisadores: (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700, após as reações de reciclo (magnificação de 440 k).

Ao analisar as micrografias apresentadas na Figura 5.9, é possível observar que o processo de reciclo levou a uma desestruturação dos catalisadores NaTNT, NaTNT500 (Figuras 5.9.a e b, respectivamente). Para NaTNT (Figura 5.9.a), a

estrutura de tubo deixa de ser bem definida como mostrado anteriormente, nas micrografias de MEV e TEM (item 5.1), na qual as folhas de multicamadas não são mais perceptíveis, como em seu formato inicial. Da mesma forma, pode ser visto na Figura 5.9 (b), na qual as estruturas bem definidas, agora, apresentam um aglomerado de multicamadas soltas e algumas com aparência de fita, podendo ser uma possibilidade de explicação para o decréscimo de seletividade, devido a desestruturação do material. Já o NaTNT700 (Figura 5.9.c), é possível observar uma leve desestruturação do catalisador, porém ainda mantém o formato de bastão após os reciclos.

A confirmação da formação do carbonato de glicerol, obtido por meio da transesterificação do glicerol com DMC, foi realizada através da análise da estrutura química por meio da técnica de $^1\text{H-RMN}$ – Ressonância Magnética Nuclear de Próton. Os sinais no espectro de $^1\text{H-RMN}$ de GC obtido (Apêndice A) apresentaram os sinais designados como: a' referente ao próton do grupo $-\text{OH}$ do carbonato de glicerol ($\delta_{\text{H}} = 5,27$ ppm, s, 1H), b' ($\delta_{\text{H}} = 4,50$ ppm, t, 1H) e d' ($\delta_{\text{H}} = 3,65$ ppm, m, 2H e $\delta_{\text{H}} = 3,52$ ppm, dd, 1H) são atribuídos aos metilenos ($-\text{CH}_2-$) e c' referente ao próton de $-\text{CH}-$ ($\delta_{\text{H}} = 4,80$ ppm, qd, 1H) do GC. Os sinais e' ($\delta_{\text{H}} = 4,11$ ppm, s, 1H) corresponde aos prótons do grupo metila e f' ($\delta_{\text{H}} = 3,17$ ppm, s, 1H) ao próton do grupo $-\text{OH}$ do MeOH. Além disso, é possível identificar o sinal característico do DMC ($\delta_{\text{H}} = 3,70$ ppm) que é um reagente usado em excesso, bem como, um sinal em $\delta_{\text{H}} = 3,35$ ppm atribuído ao deslocamento químico do DMSO- d_6 (solvente deuterado) e um sinal em $\delta_{\text{H}} = 3,35$ ppm corresponde à água residual (Shah *et al.*, 2015; Kaur *et al.*, 2018; Roschat *et al.*, 2018). Além disso, foi analisado a estrutura química do produto formado da reação de reciclo 4, quando utilizado NaTNT500 como catalisador, na qual foi possível verificar que o produto majoritário permanece sendo o carbonato de glicerol, porém, com o aparecimento de sinais de menor intensidade, que foram identificados como sendo do composto glicidol (sinal em $\delta_{\text{H}} = 4,83$ ppm e regiões entre $\delta_{\text{H}} = 3,60$ ppm e $\delta_{\text{H}} = 3,33$ ppm). A formação de subprodutos como o glicidol também foi verificado por Okoye *et al.* (2016a). Além disso, são identificados picos pertencentes ao glicerol não convertido, causado pela desativação do catalisador, explicando a baixa seletividade em GC visto na Figura 5.8 (c).

A partir dos resultados mostrados neste trabalho, foi proposto um possível mecanismo reacional de transesterificação do glicerol com o DMC (Figura 5.10). O catalisador NaTNT, que possui sítios ácidos ativos em sua estrutura, ao interagir com o glicerol, irá desprotonar o OH presente no glicerol (1), formando um nucleófilo (ânion gliceróxido) (2). Logo em seguida, ocorre um ataque nucleofílico do ânion ao carbono da carbonila presente no DMC, levando a formação do metil gliceril carbonato como intermediário e a eliminação de uma molécula de metanol (3). Por fim, o intermediário é submetido a uma reação de ciclização, na qual formará o carbonato de glicerol, além da segunda molécula de metanol, e restituirá o TNT para um novo ciclo reacional (4).

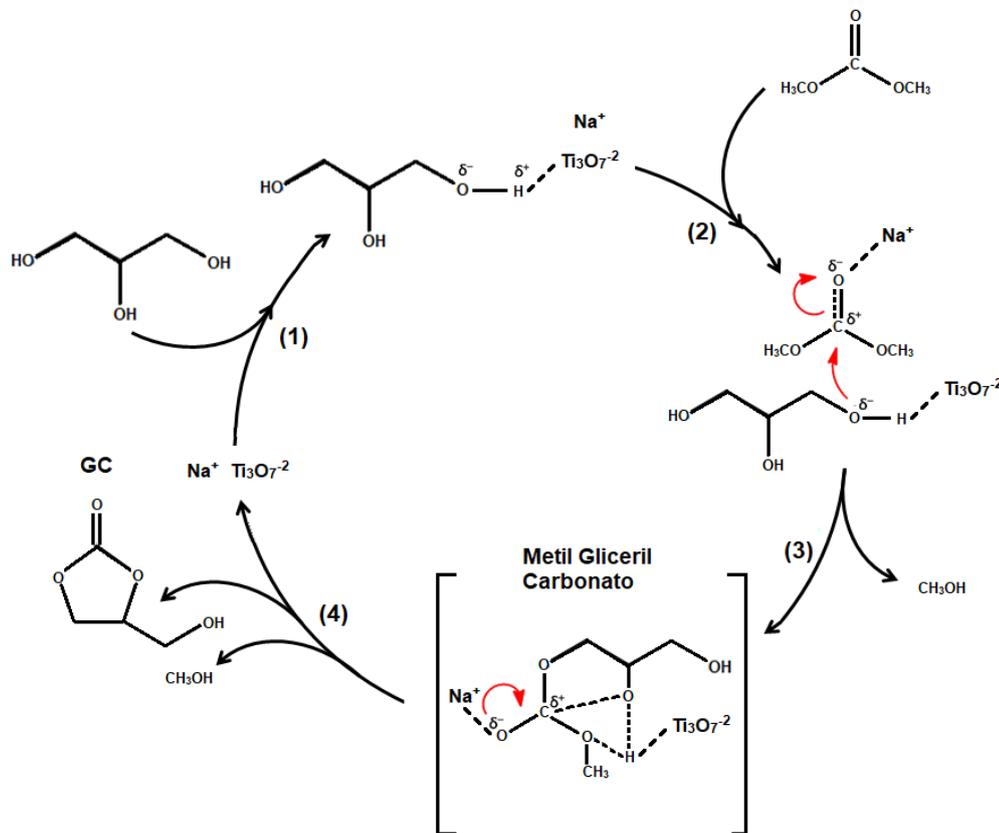


Figura 5.10. Proposta de mecanismo reacional para obtenção do carbonato de glicerol, por *via* indireta, utilizando NaTNT como catalisador.

Como foi observado nos estudos realizados nesse trabalho, pode ocorrer a possibilidade de formação de glicidol como subproduto, além do MeOH, devido a decomposição do GC. Ao passo que os ciclos vão sendo realizados, pode ocorrer uma diminuição dos sítios ativos do catalisador por contaminação ou desativação, levando a diminuição da eficiência catalítica, como relatado por Okoye *et al.*, 2016a.

Além disso, a proposta desse mecanismo reacional foi também avaliada baseando-se no comportamento dos nanotubos de titanato sódicos, quando utilizados como catalisadores em conversões semelhantes como em outros carbonatos e na despolimerização do Poli(tereftalato de etileno) (PET), já propostos anteriormente. Segundo Lima *et al.* (2019), o NaTNT é formado por $Ti_3O_7^{-2}$ (uma base de Brønsted), que atua desprotonando o etilenoglicol, formando um bom nucleófilo. Os sítios ácidos de Lewis (Na^+ ou H^+), presentes no catalisador, podem formar uma espécie receptor-doadora de prótons com oxigênio carbonílico da cadeia de PET. Dessa forma, o oxigênio do grupo hidroxila do etilenoglicol apresenta uma nucleofilicidade maior para atacar o carbono carbonílico presente na cadeia do PET que, por sua vez, provoca a quebra da cadeia de PET, formando cadeias menores e regenerando o catalisador. Para a reação de transesterificação do glicerol com o DMC, o catalisador também atuará desprotonando o OH presente no glicerol, formando um bom nucleófilo (ânion gliceróxido) que irá atacar carbono da carbonila presente no DMC, formando o intermediário que sofrerá uma reação de ciclização para a formação do GC e regenerando o catalisador.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram preparados catalisadores heterogêneos a base de nanotubos de titanatos, alterando suas estruturas, mediante tratamentos térmicos (NaTNT, NaTNT300, NaTNT500, NaTNT600 e NaTNT700) e utilizados na obtenção de carbonato de glicerol, por meio da reação de transesterificação do glicerol com carbonato de dimetila (*via* indireta). Desta forma, as principais conclusões obtidas foram:

- Nanotubos de titanatos com elevado teor de sódio (NaTNT) e área superficial específica de $155 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poro de 20 nm foram sintetizados com êxito;
- A temperatura de calcinação de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ promoveu a mudança morfológica de nanotubos para nanobastões (NaTNT700) e mudança de fase anatase para rutilica;
- O NaTNT calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentou uma menor área superficial específica ($88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e um aumento no tamanho médio de poro (40 nm). Contudo, o NaTNT calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou a menor área superficial específica ($19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e não possui uma distribuição de poros definida;
- Os catalisadores NaTNT500 e NaTNT700 apresentaram os melhores desempenhos catalíticos na reação de transesterificação do glicerol à carbonato de glicerol com conversões de glicerol igual a 97,5% e 98,1%, respectivamente, bem como 100% de seletividades em GC;
- O catalisador NaTNT700 mostrou o melhor desempenho catalítico no teste de reciclo, mas após dois reciclos, a seletividade em GC diminuiu para $\approx 60\%$ mesmo mantendo alta conversão de glicerol ($> 90\%$). Este comportamento

pode estar associado à desativação do catalisador e a decomposição do GC formado, bem como o início da formação de glicícol.

De forma geral, o estudo indica que os NaTNT calcinados (principalmente NaTNT700) são bastante promissores para a reação de obtenção do carbonato de glicerol, a partir da transesterificação do glicerol por *via* indireta.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complemento do estudo realizado neste trabalho, as propostas sugeridas são:

- Avaliar a influência dos nanotubos de titanatos com diferentes metais na atividade catalítica do TNT, utilizados na reação de obtenção do GC por *via* indireta;
- Síntese do carbonato de glicerol utilizando glicerol bruto, por meio da reação indireta e com o sistema TNT de melhor desempenho;
- Avaliar a obtenção de carbonato de glicerol utilizando glicerol bruto, por meio da reação indireta e com o sistema TNT de melhor desempenho;
- Utilizar os nanotubos de titanatos para a síntese de biodiesel e reutilizá-los para a conversão do glicerol formado em GC;
- Síntese do carbonato de glicerol por meio da conversão de CO₂ (*via* direta).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, F.; Batagarawa, M. S. Tetramethylguanidine–silica nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for the synthesis of cyclic propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 164-171, 2013.

ADELEYE, I. A.; Patel, D.; Niyogi, D.; Saha, B. Efficient and Greener Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide and Propylene Oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 18647–18657, 2014.

ADELEYE, I. A.; Kellici, S.; Heil, T.; Morgan, D.; Vickers, M.; Saha, B. Greener synthesis of propylene carbonate using graphene-inorganic nanocomposite catalysts. **Catalysis Today**, v. 256, p. 347-357, 2015.

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

ALGOUFI, Y. T.; Kabir, G.; Hameed, B. H. Synthesis of glycerol carbonate from biodiesel by-product glycerol over calcined dolomite. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 179-187, 2017.

ÁLVAREZ, M. G.; Plísková, M.; Segarra, A. M.; Medina, F.; Figueras, F. Synthesis of glycerol carbonates by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrotalcites as catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.113-114, p. 212-220, 2012.

AQUINO, A. S.; Bernard, F. L.; Vieira, M. O.; Borges, J. V.; Rojas, M. F.; Vecchia, F. D.; Ligabue, R. A.; Seferin, M.; Menezes, S.; Einloft, S. A new approach to CO₂ capture and conversion using imidazolium based-ionic liquids as sorbent and

catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 2251-2257, 2014.

ARESTA, M.; Dibenedetto, A.; Nocito, F.; Pastore, C. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 257, p. 149-153, 2006.

AUSTIN, D.; Wang, A.; He, P.; Qian, H.; Zeng, H.; Song, H. Catalytic valorization of biomass derived glycerol under methane: Effect of catalyst synthesis method. **Fuel**, v. 216, p. 218-226, 2018.

BAVYKIN, D. V.; Parmon, V. N.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. **Journal of Material Chemistry**, v. 14, p. 3370-3377, 2004.

BAVYKIN, D. V.; Walsh, F. C. Kinetics of Alkali Metal Ion Exchange into Nanotubular and Nanofibrous Titanates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 14644-14651, 2007.

BEM, V.; Neves, M. C.; Nunes, M. R.; Silvestre, A. J.; Monteiro, O. C. Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 50-56, 2012.

BRASIL, **ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Dados Estatísticos, Produção de Biocombustíveis, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>, acessado em: 03/03/2019.

CAMPOSECO, R.; Castillo, S.; Navarrete, J.; Gomez, R. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 266, p. 90-101, 2016.

CHEN, Q.; Zhou, W.; Du, G.; Peng, L. M. Trititanate Nanotubes Made Via a Single Alkali Treatment. **Advanced Materials**, v. 14, p. 1208-1211, 2002.

CHEN, A.; Zhao, T.; Gao, H.; Chen, L.; Chen, J.; Yu, Y. Titanate nanotube-promoted chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate: a combined experimental and

computational study. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p 780-790, 2016.

CHENG, W.; Xiao, B.; Sun, J.; Dong, K.; Zhang, P.; Zhang, S.; Ng, F. T. T. Effect of hydrogen bond of hydroxyl-functionalized ammonium ionic liquids on cycloaddition of CO₂. **Tetrahedron Letters**, v. 56, p. 1416-1419, 2015.

CHO, S. H.; Nguyen, H. H.; Gyawali, G.; Son, J.; Sekino, T.; Joshi, B.; Kim, S. H.; Jo, Y. H.; Kim, T. H.; Lee, S. W. Effect of microwave-assisted hydrothermal process parameters on formation of different TiO₂ nanostructures. **Catalysis Today**, v. 266, p. 46-52, 2016.

CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; Azapagic, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82-102, 2015.

CUI, W. G.; Zhang, G. Y.; Hu, T. L.; Bu, X. H. Metal-organic framework-based heterogeneous catalysts for the conversion of C1 chemistry: CO, CO₂ and CH₄. **Coordination Chemistry Review**, v. 387, p. 79-120, 2019.

DAI, W.; Chen, L.; Yin, S.; Luo, S.; Au, C. 3-(2-Hydroxyl-Ethyl)-1-Propylimidazolium Bromide Immobilized on SBA-15 as Efficient Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates via the Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides. **Catalysis Letters**, v. 135, p. 295-304, 2010.

DAI, W.; Zhang, Y.; Tan, Y.; Luo, X.; Tu, X. Reusable and efficient polymer nanoparticles grafted with hydroxyl-functionalize phosphonium-based ionic liquid catalyst for cycloaddition of CO₂ with epoxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 514, p. 43-50, 2016.

DÍAZ-ÁLVAREZ, A. E.; Francos, J.; Barreira, B. L.; Crochet, P.; Cadierno, V. Glycerol, and derived solvents: new sustainable reaction media for organic synthesis. **Chemical Communications**, v. 47, p. 6208-6227, 2011.

DONG, P.; Liu, B.; Wang, Y.; Guo, L.; Huang, Y.; Yin, S. A Study on the H₂Ti₃O₇ Sheet-Like Products During the Formation Process of Titanate Nanotubes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, p. K183-K186, 2011.

ERJAVEC, B.; Kaplan, R.; Pintar, A. Effects of heat and peroxide treatment on photocatalytic activity of titanate nanotubes. **Catalysis Today**, v. 241, p. 15-24, 2015.

ESTEBAN, J.; Domínguez, E.; Ladero, M.; Garcia-Ochoa, F. Kinetics of the production of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxide, a highly active catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 243-251, 2015a.

ESTEBAN, J.; Funte, E.; Blanco, A.; Ladero, M.; Garcia-Ochoa, F. Phenomenological kinetic model of the synthesis of glycerol carbonate assisted by focused beam reflectance measurements. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 434-443, 2015b.

ESTEBAN, J.; Vorholt, A. J. Obtaining glycerol carbonate and glycols using thermomorphic systems based on glycerol and cyclic organic carbonates: Kinetic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 63, p. 124-132, 2018.

FERNANDES, C. H. M.; Yamasaki, M. M.; Silva, F. L.; Vasconcelos, V. M.; Rocha, R. S.; Lanza, R. V.; Castilho, M.; Dall'Óglio, E. L.; Terezo, A. J. Tratamento eletroquímico de efluente da produção de biodiesel usando um eletrodo do tipo ADE: $Ti/IrO_2-Nb_2O_5$. **Química Nova**, v. 41, p. 17-22, 2018.

FLOREZ-RODRIGUEZ, P. P.; Pamphil-Adrián, A. J.; Passos, F. B. Glycerol conversion in the presence of carbon dioxide on alumina supported nickel catalyst. **Catalysis Today**, v. 237, p. 38-46, 2014.

GOMES, I. S.; Carvalho, D. C.; Oliveira, A. C.; Rodríguez-Castellón, E.; Tehuacanero-Cuapa, S.; Freire, P. T. C.; Filho, J. M.; Saraiva, G. D.; Sousa, F. F.; Lang, R. On the reasons for deactivation of titanate nanotubes with metals catalysts in the acetalization of glycerol with acetone. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1927-1942, 2018.

GRANADOS-REYES, J.; Salagre, P.; Cesteros, Y. CaAl-layered double hydroxides as active catalysts for the transesterification of glycerol to glycerol carbonate. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 216-222, 2016.

GRANADOS-REYES, J.; Salagre, P.; Cesteros, Y. Effect of the preparation conditions on the catalytic activity of calcined Ca/Al-layered double hydroxides for the synthesis of glycerol carbonate. **Applied Catalysis A: General**, v. 536, p. 9-17, 2017.

GRANADOS-REYES, J.; Salagre, P.; Cesteros, Y. Boosted selectivity towards glycerol carbonate using microwaves vs conventional heating for the catalytic transesterification of glycerol. **Applied Clay Science**, v. 156, p. 110-115, 2018.

GUO, L.; Hu, J.; Zhang, J.; Du, X. The role of entanglement concentration on the hydrodynamic properties of potato and sweet potato starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 1-8, 2016.

HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P.; García-Castillejos, M.; Martínez-Klimova, E.; Juárez-Flores, N.; Gómez-Córtés, A.; Klimova, T, E. Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst. **Catalysis Today**, v. 220-222, p. 4-11, 2014.

HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P.; Juárez-Flores, N.; Martínez-Klimova, E.; Gómez-Córtés, A.; Bokhimi, X.; Escobar-Alarcón, L.; Klimova, T, E. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodiumtitanate nanotubes doped with potassium. **Catalysis Today**, v. 250, p. 187-196, 2015.

HONDA, M.; Kuno, S.; Begum, N.; Fujimoto, K.; Suzuki, K.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Catalytic synthesis of dialkyl carbonate from low pressure CO₂ and alcohols combined with acetonitrile hydration catalyzed by CeO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 384, p. 165-170, 2010.

HU, B.; Guild, C.; Suib, S. L. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 18-27, 2013.

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

ISAHAK, W. N. R. W.; Ramli, Z. A. C.; Hisham, M. W. M.; Yarmo, M. A. The formation of a series of carbonates from carbon dioxide: Capturing and utilization.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 47, p. 93-106, 2015.

ISHAK, Z. I.; Sairi, N. A.; Alias, Y.; Aroua, M. K. T.; Yusoff, R. Production of glycerol carbonate from glycerol with aid of ionic liquid as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 297, p. 128-138, 2016.

KASUGA, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K.; Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, v. 14, p. 3160-3163, 1998.

KAUR, A.; Prakash, K.; Ali, A. ¹H-NMR assisted quantification of glycerol carbonate in the mixture of glycerol and glycerol carbonate. **Talanta**, v. 178, 1001-1005, 2018.

KIM, D.; Park, K.; Kim, M.; Kang, D.; Yang, J.; Park, D. Synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol using polymer-supported metal containing ionic liquid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 473, p. 31-40, 2014.

KOLLE, J. M.; Sayari, A. Substrate dependence on the fixation of CO₂ to cyclic carbonates over reusable porous hybrid solids. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, p. 564-574, 2018.

KUKOVECZ, A.; Kordás, K.; Kiss, J.; Kónya, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. **Surface Science Reports**, v. 71, p. 473-546, 2016.

KUMAR, P.; Srivastava, V. C.; Mishra, I. M. Synthesis and characterization of Ce–La oxides for the formation of dimethyl carbonate by transesterification of propylene carbonate. **Catalysis Communications**, v. 60, p. 27-31, 2015.

KUMAR, P.; Srivastava, V. C.; Mishra, I. M. Synthesis of dimethyl carbonate by transesterification reaction using ceriazinc oxide catalysts prepared with different chelating agents. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 275-281, 2017.

LANJEKAR, K.; Rathod, V. K. Utilization of glycerol for the production of glycerol carbonate through greener route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1231-1236, 2013.

LEE, Y.; Lee, J. H.; Yang, H. J.; Jang, M.; Kim, J. R.; Byun, E.; Lee, J.; Na, J.; Kim, S.

W.; Park, C. Efficient simultaneous production of biodiesel and glycerol carbonate via statistical optimization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 49-53, 2017.

LI, H.; Gao, D.; Gao, P.; Wang, F.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. The synthesis of glycerol carbonate from glycerol and CO₂ over La₂O₂CO₃-ZnO catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, p. 2801-2809, 2013.

LI, H.; Xin, C.; Jiao, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Li, L.; Wei, W.; Sun, Y. Direct carbonylation of glycerol with CO₂ to glycerol carbonate over Zn/Al/La/X (X = F, Cl, Br) catalysts: The influence of the interlayer anion. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 402, p. 71-78, 2015.

LIMA, G. R.; Monteiro, W. F.; Ligabue, R.; Santana, R. M. C. Titanate Nanotubes as New Nanostructured Catalyst for Depolymerization of PET by Glycolysis Reaction. **Materials Research**, v. 20, p.588-595, 2017.

LIMA, G. R. **Despolimerização de Pet por Glicólise Catalisada por Nanotubos de Titanatos**. Porto Alegre. 2018. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais). Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

LIMA, G. R.; Monteiro, W. F.; Scheid, C. M.; Ligabue, R. A.; Santana, R. M. Evaluation of Sodium/Protonated Titanate Nanotubes Catalysts in Virgin and Post Consumer PET Depolymerization. **Catalysis Letters**, *Epub* (DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02724-8>), 2019.

LIU, W.; Sun, W.; Borthwick, A. G. L.; Ni, J. Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 319-328, 2013.

LIU, N.; Chen, X.; Zhang, J.; Schwank. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 225, p. 34-51, 2014.

LIU, S.; Sun, S.; Tian, X.; Sun, P.; Zhang, S.; Yao, Z. Zn–Ca–Al mixed oxide as efficient catalyst for synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propylene glycol. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 609-616, 2017.

LIU J.; Li, Y.; Liu, H.; He, D. Transformation of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate over CeO₂ – ZrO₂ solid solution – effect of Zr doping. **Biomass and Bioenergy**, v. 118, p. 71-83, 2018.

LU, X.; Darensbourg, D. J. Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 1462-1484, 2012.

LUO, X.; Ge, X.; Cui, S.; Li, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 144-154, 2016a.

LUO, S.; Fan, G.; Luo, M.; Li, J.; Song, G. Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and CO₂ over ZnBr₂ supported on MCM-41—Coated magnetic Fe₃O₄. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 14, p. 23-30, 2016b.

MARCINIAK, A. A.; Alves, O. C.; Appel, L. G.; Mota, C. J. A. Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂: Role of copper as dopant and the use of methyl trichloroacetate as dehydrating agent. **Journal of Catalysis**, v. 371, p. 88-95, 2019.

MARCINIUK, L. L.; Hammer, P.; Pastore, H. O.; Schuchardt, U.; Cardoso, D. Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions. **Fuel**, v. 118, p. 48-54, 2014.

MARIN, C. M.; Li, L.; Bhalkikar, A.; Doyle, J. E.; Zeng, X. C.; Cheung, C. L. Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 340, p. 295-301, 2016.

MONTEIRO, W. F.; Santos, C. A. B.; Einloft, S.; Oberson, M.; Carone, C. L. P.; Ligabue, R. Preparation of modified titanate nanotubes and Its applications in polyurethane nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v. 368, p. 93-97, 2016.

MONTEIRO, W. F.; Vieira, M. O.; Aquino, A. S.; Souza, M. O.; Lima, J. Einloft, S.;

Ligabue, R. CO₂ conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires. **Applied Catalysis A: General**, v. 544, p. 46-54, 2017.

MONTEIRO, W. F. **Desenvolvimento de Catalisadores Nanoestruturados a Base de Nanotubos de Titanatos Aplicados a Conversão de CO₂ e CH₄**. Porto Alegre. 2019. 176p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MONTEIRO, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Pinheiro, R. S.; Batalha, M. O.; César, A. S. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109-122, 2018a.

MONTEIRO, W. F. Santos, C. A. B.; Hoffmann, M. S.; Carone, C. L.P.; Einloft, S. M. O.; Souza, M. O.; Ligabue, R. A. Modified Titanate Nanotubes for the Production of Novel Aliphatic Polyurethane Nanocomposites. **Polymer Composites**, *Epub* (DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.25038>), 2018b.

MONTOYA, C. A.; Paninho, A. B.; Felix, P. M.; Zakrzewska, M. E.; Vital, J.; Najdanovic-Visak, V.; Nunes, A. V. M. Styrene carbonate synthesis from CO₂ using tetrabutylammonium bromide as a non-supported heterogeneous catalyst phase. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 100, p. 155-159, 2015.

OBST, M.; Pavlovic, L.; Hopmann, K. H. Carbon-carbon bonds with CO₂: Insights from computational studies. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 864, p. 115-127, 2018.

OCHOA-GÓMEZ, J. R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Maestro-Madurga, B.; Pesquera-Rodríguez, A.; López-Ramírez, C.; Lorenzo-Ibarreta, L.; Torrecilla-Soria, J.; Villarán-Velasco, M. C. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, p. 315-324, 2009.

OCHOA-GÓMEZ, J. R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Ramírez-López, C. A.; Nieto-Mestre, J.; Maestro-Madurga, B.; Belsué, M. Synthesis of glycerol carbonate from 3-chloro-1,2-propanediol and carbon dioxide using triethylamine as both solvent

and CO₂ fixation-activation agent. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 505-511, 2011.

OCHOA-GÓMEZ, J. R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Ramírez-López, C. A.; Belsué, M. A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical. **Organic Process Research & Development**, v. 16, p. 389-399, 2012.

OH, W. D.; Lim, T. T. Design and application of heterogeneous catalysts as peroxydisulfate activator for organics removal: An overview. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 110-133, 2019.

OKOYE, P.U.; Abdullah, A. Z.; Hameed, B. H. Glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate using trisodium phosphate. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 68, p. 51-58, 2016a.

OKOYE, P. U.; Hameed, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 558-574, 2016b.

OU, H.; Lo, S. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 179-191, 2007.

PACHAPUR, V. L. Das, R. K.; Brar, S. K.; Bihan, Y. L.; Buelna, G. Valorization of crude glycerol and eggshell biowaste as media components for hydrogen production: A scale-up study using co-culture system. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 386-394, 2017.

PAPA, A.; Millot, N.; Saviot, L.; Chassagnon, R.; Heintz, O. Effect of Reaction Parameters on Composition and Morphology of Titanate Nanomaterials. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 12682-12689, 2009.

PARAYIL, S. K.; Razzaq, A.; Park, S.; Kim, H. R. Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 205-113, 2015.

PARAMESWARAM, G.; Rao, P. S. N.; Srivani, A.; Rao, G. N.; Lingaiah, N. Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate. **Molecular Catalysis**, v. 451, p. 135-142, 2018.

PARK, J. Choi, J. S.; Woo, S. K.; Lee, S. D.; Cheong, M.; Kim, H. S.; Lee, H. Isolation and characterization of intermediate catalytic species in the Zn-catalyzed glycerolysis of urea. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 35-40, 2012.

PARK, C.; Phu-Nguyen, H.; Shin, E. W. Glycerol carbonate with CO₂ and La₂O₂CO₃/ZnO catalysts prepared by two different methods: Preferred reaction route depending on crystalline structure. **Molecular Catalysis**, v. 435, p. 99-109, 2017.

RAMESH, S.; Debecker, D. P. Room temperature synthesis glycerol carbonate catalyzed by spray dried sodium aluminate microspheres. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 102-105, 2017.

RAVI, S.; Roshan, R.; Tharun, J.; Kathalikkattil, A. C.; Park, D. W.; Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 as catalyst for styrene carbonate synthesis from CO₂ and styrene oxide at moderate reaction conditions. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 10, p. 88-94, 2015.

REHMAN, A.; Fernández, A. M. L.; Resul, M. F. M. G.; Harvey, A. Kinetic investigations of styrene carbonate synthesis from styrene oxide and CO₂ using a continuous flow tube-in-tube gas-liquid reactor. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p.341-349, 2018.

ROCHAT, W.; Phewphong, S.; Kaewpuang, T.; Promarak, V. Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 13909-13915, 2018.

RUBIO-MARCOS, F.; Calvino-Casilda, V.; Bañares, M. A.; Fernandez, J. F. Novel hierarchical Co₃O₄/ZnO mixtures by dry nanodispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 275, p. 288-29, 2010.

SAADA, R.; AboElazayem; Kellici, S.; Heil, T.; Morgan, D.; Lampronti, G. I.; Saha, B. Greener synthesis of dimethyl carbonate using a novel tin-zirconia/graphene

nanocomposite catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 451-462, 2018.

SAKAKURA, T.; Kohno, K. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. **Chemical Communications**, v. 11, p. 1312-1330, 2009.

SALINAS, D.; Guerrero, S.; Cross, A.; Araya, P.; Wolf, E. E. Potassium titanate for the production of biodiesel. **Fuel**, v. 166, p. 237-244, 2016.

SALLEM, F.; Chassagnon, R.; Megriche, A.; Maaoui, M. E.; Millot, N. Effect of mechanical stirring and temperature on dynamichydrothermal synthesis of titanate nanotubes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 785-796, 2017.

SANDOVAL, A.; Hernández-Ventura, C.; Klimova, C. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, v. 198, p. 22-30, 2017.

SANTOS-LÓPEZ, I. A.; Handy, B. E.; García-de-León, R. Titanate nanotubes as support of solid base catalyst. **Thermochimica Acta**, v. 567, p. 85-92, 2013.

SHAH, P. N.; Kim, M.; Huang, Z.; Jayamanna, M.; Kokil, A.; Pine, A.; Kaltsas, J.; Jahngen, E.; Ryan, D. K.; Yoon, S.; Kovar, R. F.; Lee, Y. Environmentally benign synthesis of vinyl ester resin from biowaste glycerin. **RSC Advances**, v. 5, p. 38673-38679, 2015.

SIMANJUNTAK, F. S. H.; Kim, T. K.; Lee, S. D.; Ahn, B. S.; Kim, H. S.; Lee, H. CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species. **Applied Catalysis A: General**, v. 401, p. 220-225, 2011.

SIMANJUNTAK, F. S. H.; Widayaya, V. T.; Kim, C. S.; Ahn, B. C.; Kim, Y. J.; Lee, H. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using magnesium–lanthanum mixed oxide catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 84, p. 265-270, 2013.

SONG, Q.; Zhou, Z.; He, L. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. **Green Chemistry**, v. 19, p. 3707-3728, 2017a.

SONG X.; Wu, Y.; Cai, F.; Pan, D.; Xiao, G. High-efficiency and low-cost Li/ZnO catalysts for synthesis of glycerol carbonate from glycerol transesterification: The role of Li and ZnO interaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 77-85, 2017b.

SONNATI, M. O.; Amigoni, S.; Givenchy, E. P. T.; Darmanin, T.; Choulet, O.; Guittard, F. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. **Green Chemistry**, v. 15, p. 283-306, 2013.

TAMBOLI, A. H.; Chaugule, A. A.; Kim, H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 530-544, 2017.

TAN, H.; Wang, Z.; Xu, Z.; Sun, J.; Xu, Y.; Chen, Q.; Chen, Y.; Guo, G. Review on the synthesis of dimethyl carbonate. **Catalysis Today**, v. 316, p. 2-12, 2018.

TANG, Y.; Xue, Y. Y.; Li, Z.; Yan, T.; Zhou, R.; Zhang, Z. Heterogeneous synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by LiCl/CaO. **Journal of Saudi Chemical Society**, *Epub* (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.11.003>), 2018.

TENG, W. K.; Ngoh, G. C.; Yusoff, R.; Auroa, M. K. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 484-497, 2014.

TURKI, A.; Kochkar, H.; Guillard, C.; Berhault, G.; Ghorbel, A. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138-139, p. 401-415, 2013.

UMDU, E. S.; Seker, E. Transesterification of sunflower oil on single step sol-gel made Al₂O₃ supported CaO catalysts: Effect of basic strength and basicity on turnover frequency. **Bioresource Technology**, v. 106, p. 178-181, 2012.

VIEIRA, M. O.; Aquino, A. S.; Schütz, M. K.; Vecchia, F. D.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Einloft, S. Chemical Conversion of CO₂: Evaluation of Different Ionic Liquids as Catalysts in Dimethyl Carbonate Synthesis. **Energy Procedia**, v. 114, p. 7141-7149, 2017.

WAN, Y.; Lei, Y.; Lan, G.; Liu, D.; Li, G.; Bai, R. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over DABCO embedded porous organic polymer as a bifunctional and robust catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 562, p. 267-275, 2018.

WANG, D.; Zhang, X.; Gao, Y.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. Synthesis of dimethyl carbonate from methyl carbonate and methanol over lanthanum compounds. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1081-1086, 2010.

WANG, S.; Hao, P.; Li, S.; Zhang, A.; Guan, Y.; Zhang, L. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by calcined silicates. **Applied Catalysis A: General**, v. 542, p.174-181, 2017.

WANG, S.; Xu, L.; Okoye, P. U.; Li, S.; Tian, C. Microwave-assisted transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over sodium silicate catalyst in the sealed reaction system. **Energy Conversion and Management**, v. 164, p. 543-551, 2018.

WANG, S.; Wang, J.; Sun, P.; Xu, L.; Okoye, P. U.; Li, S.; Zhang, L.; Guo, A.; Zhang, J.; Zhang, A. Disposable baby diapers waste derived catalyst for synthesizing glycerol carbonate by the transesterification of glycerol with dimethyl carbonate. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 330-341, 2019.

WITOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. **Ceramics International**, v. 37, p. 3291-3298, 2011.

XIONG, L.; Yang, Y.; Mai, J.; Sun, W.; Zhang, C.; Wei, D.; Chen, Q.; Ni, J. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 313-320, 2010.

YU, J.; Yu, H.; Cheng, B.; Trapalis, C. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 249, p.135-142, 2006.

YUAN, Z.; Su, B. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, p. 171-183,

2004.

ZHANG, S.; Chen, Q.; Peng, L. M. Structure and formation of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes in an alkali environment. **Physical Review B**, v. 71, p. 0141041-014111, 2005.

ZHANG, Y.; Fu, W.; Yang, H.; Qi, Q.; Zeng, Y.; Zhang, T.; Ge, R.; Zou, G. Synthesis and characterization of TiO_2 nanotubes for humidity sensing. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 5545-5547, 2008.

ZHAO, G.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Li, J.; Gao, S. Direct synthesis of propylene carbonate from propylene and carbon dioxide catalyzed by quaternary ammonium heteropolyphosphatotungstate–TBAB system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, p. 353-358, 2015.

ZHOU, W.; Liu, H.; Boughton, R. I.; Du, G.; Lin, J.; Wang, J.; Liu, D. One-dimensional single-crystalline Ti–O based nanostructures: properties, synthesis, modifications and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 5993-6008, 2010.

ZHU, J.; Liu, Q.; Li, Z.; Liu, J.; Zhang, H.; Li, R.; Wang, J. Efficient extraction of uranium from aqueous solution using an amino-functionalized magnetic titanate nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 9-17, 2018.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br