



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação

**ASPECTOS ENERGÉTICOS E ELETRÔNICOS DA ZEÓLITA H-ZSM-5 NA AÇÃO
CATALÍTICA DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS**

GUSTAVO GOMES DE SOUSA

Orientador:

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Brasília, DF

2020

GUSTAVO GOMES DE SOUSA

**ASPECTOS ENERGÉTICOS E ELETRÔNICOS DA ZEÓLITA H-ZSM-5 NA AÇÃO CATALÍTICA
DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS**

Dissertação apresentada à Universidade de Brasília,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Química, para obtenção do título de
Mestre. Orientador Prof. Dr. José Roberto dos Santos
Politi

Brasília, DF

2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Gustavo Gomes de Sousa**, matrícula nº **18/0071718**, intitulada “**Aspectos energéticos e eletrônicos da zeólita H-ZSM-5 na ação catalítica da reação de desidratação de alcoois**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 31 de janeiro de 2020.

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Presidente de Banca

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Membro Titular

Prof. Dr. Ricardo Gargano
Membro Titular IF/UnB

Prof. Dr. Davi Alessandro Cardoso Ferreira
Membro Suplente

Em 31 de janeiro de 2020.

Dedico este trabalho à minha família que nunca duvidou de mim e sempre esteve comigo.

Agradecimentos

- Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado força e sabedoria para enfrentar esta longa jornada.
- Ao professor José Roberto dos Santos Politi por ter orientado este trabalho com muita dedicação. Companheiro dessa caminhada onde posso dizer que a minha formação, inclusive pessoal, não teria sido a mesma sem a sua pessoa.
- Aos companheiros de laboratório que me ajudaram a resolver problemas do projeto.
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradecimentos especiais

- Aos meus pais, José Marques de Sousa e Maria do Socorro Gomes de Sousa, que em toda a sua simplicidade e capacidade de acreditar em mim, foram de extrema importância para que pudesse terminar essa jornada. Mãe, seu carinho e dedicação foram muitas vezes o que me deram força para continuar esta caminhada. Pai, o senhor que não mediu esforço para que eu pudesse chegar até aqui, é a pessoa a quem tenho mais respeito e admiração espero um dia estar próximo de me tornar grande homem que representa para mim.
- A minha avó, Geralda Pereira, alguém que amo e continuo amando. As lembranças dos momentos juntos sempre estarão na minha mente e coração. A senhora que sempre esteve ao meu lado, que sempre foi meu anjo da guarda. Sei que está comigo em todos os momentos da minha vida.
- Aos meus familiares que pela importante participação na minha vida pessoal sempre me apoiaram e incentivaram o meu progresso e conquistas.
- Em especial a minha namorada, Amanda Kathleen, que durante todo o tempo esteve ao meu lado me dando todo o apoio possível para que eu pudesse chegar ao fim dessa jornada. Durante todo esse tempo me compreendeu e me confortou a cada momento de estresse e raiva que passei durante esse trabalho. E por compreender que as noites jogando ou vendo séries impactavam diretamente na minha produtividade.
- A minha madrinha, Selma Dantas de Castro, e meu padrinho, Manoel Dantas de Castro, que por um longo período me ajudaram muito, me dando um lugar em que pude morar durante uma grande parte da minha caminhada pelo mestrado.
- Aos amigos que sempre estiveram comigo ao longo dessa árdua jornada.
- Aos injustiçados, pessoas que me ajudaram durante esse período e que por esquecimento acabei por não os citar.

Sumário

Lista de figuras	vii
Lista de tabelas	viii
Resumo	ix
Abstract.....	x
1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. Petróleo e seus potenciais substitutos.....	3
2.2. Catálise	4
2.2.1. Catálise ácida	4
2.3. Zeólitas	6
2.3.1. Zeólitas ZSM-5.....	7
2.4. Química computacional.....	8
3. Métodos de Química teórica e modelagem molecular	10
3.1. Mecânica Molecular	10
3.2. Métodos de estrutura eletrônica.....	10
3.3. Métodos <i>ab initio</i>	11
3.4. Hartree-Fock	11
3.5. Teoria do Funcional da Densidade	12
3.6. Semi-empírico.....	13
4. Materiais e métodos	14
5. Resultados e discussão	18
5.1 Adsorção	18
5.2 Protonação	21
5.3 Formação dos produtos - Competição entre os mecanismos E_1 e E_2	23
5.4 Formação do alceno	27
5.5 Orbitais moleculares.....	30
5.6 Cargas	36
6. Conclusões.....	38
7. Referências.....	39
Anexo 1	44

Lista de figuras

<i>Figura 1 - Esquema do mecanismo reacional da desidratação de álcoois via E₁.</i>	5
<i>Figura 2- Esquema do mecanismo reacional da desidratação de álcoois via E₂.</i>	5
<i>Figura 3 - Imagem ilustrativa baseada no trabalho de Soto et al⁴⁵.</i>	6
<i>Figura 4 - Modelo da zeólita H-ZSM-5</i>	14
<i>Figura 5 - Representação dos álcoois em sistema isolado. (a) etanol, (b) propanol, (c) isopropanol, (d)butanol e (e) 2-butanol.</i>	15
<i>Figura 6 - Esquema de como foi obtido a geometria da etapa inicial.</i>	16
<i>Figura 7 - Configuração geométrica do etanol otimizada dentro da H-ZSM-5.</i>	18
<i>Figura 8 - Configuração geométrica do propanol otimizada dentro da H-ZSM-5.</i>	18
<i>Figura 9- Configuração geométrica do isopropanol otimizada dentro da H-ZSM-5.</i>	19
<i>Figura 10- Configuração geométrica do butanol otimizada dentro da H-ZSM-5.</i>	19
<i>Figura 11- Configuração geométrica do 2-butanol otimizada dentro da H-ZSM-5.</i>	20
<i>Figura 12 - Varredura dos álcoois estudados</i>	22
<i>Figura 13 - Estabilização do sistema intermediário do etanol</i>	24
<i>Figura 14 - Estabilização do sistema intermediário do propanol</i>	24
<i>Figura 15 - Estabilização do sistema intermediário do isopropanol</i>	25
<i>Figura 16- Estabilização do sistema intermediário do butanol</i>	25
<i>Figura 17- Estabilização do sistema intermediário do 2-butanol</i>	26
<i>Figura 18 - Estrutura final do sistema de etanol</i>	27
<i>Figura 19 - Estrutura final do sistema de propanol</i>	28
<i>Figura 20 - Estrutura final do sistema de isopropanol</i>	28
<i>Figura 21 - Estrutura final do sistema de butanol</i>	29
<i>Figura 22 - Estrutura final do sistema de 2-butanol</i>	29
<i>Figura 23 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de etanol.</i>	31
<i>Figura 24 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de propanol.</i>	32
<i>Figura 25 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de isopropanol.</i>	33
<i>Figura 26 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de butanol.</i>	34
<i>Figura 27 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de 2-butanol.</i>	35

Lista de tabelas

<i>Tabela 1 - Distancias do hidrogênio ácido em relação ao oxigênio da zeólita</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 2 - Energias obtida através dos cálculos de otimização dos compostos.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 3 - Distâncias das ligações nas estruturas isoladas e finais (Angstroms).....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 4 - Cargas das moléculas isoladas, em unidades atômicas.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 5 - Cargas dos átomos nas etapas da reação, em unidades atômicas.</i>	<i>36</i>

Resumo

Devido a esgotamento futuro das fontes de petróleo e as preocupações ecológicas, surgiu a necessidade de utilização de insumos sustentáveis e de reações químicas que promovessem a diminuição da dependência da sociedade com essa matriz energética. A desidratação de álcoois por catálise ácida vem sendo empregada para a produção de diversos hidrocarbonetos de grande importância econômica e que eram obtidos do petróleo. Entre os catalisadores ácidos mais eficientes empregados nessa reação, a zeólita H-ZSM-5 se destaca devido a sua alta acidez, seletividade reacional, alta estabilidade térmica e propriedades catalítica.

Dessa forma, o estudo da reação de desidratação de álcoois é de grande importância, tanto para o meio acadêmico quanto produtivo, principalmente no que se refere às suas etapas e à participação exata do catalisador utilizado. Assim, neste trabalho foi estudado o comportamento catalítico da zeólita H-ZSM-5 na reação de desidratação de diversos álcoois (etanol, propanol, isopropanol, butanol e iso-butanol), por meio da modelagem do processo de adsorção, protonação e desidratação desses álcoois dentro da cavidade da zeólita. Foi empregada a metodologia híbrida ONIOM para otimizar as etapas reacionais da conversão catalítica dos álcoois em hidrocarbonetos dentro da cavidade do catalisador. O estudo foi dividido em 3 etapas. A primeira etapa correspondeu ao estudo da adsorção e protonação dos álcoois pela zeólita. A etapa intermediária descreveu a saída da hidroxila, enquanto que a etapa final foi a de formação da dupla ligação.

A análise dos resultados indica que a primeira etapa da reação ocorre com o contato do álcool com a cavidade da zeólita, na qual o hidrogênio ácido protona os álcoois. Sendo que essa protonação ocorre de maneira distinta, dependendo da estrutura molecular do álcool. A desidratação acontece, de forma geral, via mecanismo de eliminação do tipo E2. Contudo, o perfil da curva de energia indica que para os álcoois maiores, o mecanismo é intermediário entre os mecanismos de eliminação de segunda e primeira ordem.

Portanto, observamos que a zeólita converte álcoois em hidrocarbonetos de uma forma específica. Os álcoois primários de cadeia menor seguem um mecanismo reacional, enquanto que os álcoois secundários e de cadeia mais longa reagem por um mecanismo ligeiramente distinto.

Palavras chave: zeólita H-ZSM-5, ONIOM, desidratação, álcoois.

Abstract

Because the future depletion of oil supplies and environmental concerns, the need for the use of sustainable raw materials and chemical reactions that promote the reduction of dependence on society with this energy matrix appeared. The dehydration of alcohols by acid catalysis has been employed for the production of various hydrocarbons of great economic importance which were obtained from petroleum. Among the most effective acid catalysts employed in this reaction, the zeolite H-ZSM-5 stands out due to its high acidity, reaction selectivity, high thermal stability and catalytic properties.

Thus, the study of alcohol dehydration reaction is of great importance for both the academic and productive means, especially in relation to its stages and the exact participation of the catalyst used. In this work we studied the catalytic behavior of the H-ZSM-5 zeolite in the dehydration reaction of various alcohols (ethanol, propanol, isopropanol, butanol and iso-butanol), by modeling of the adsorption process, protonation and dehydration of these alcohols within the cavity of the zeolite. The hybrid ONIOM methodology was used to optimize the reaction steps of the catalytic conversion of alcohols to hydrocarbons within the catalyst cavity. The study was divided into 3 stages. The first stage corresponded to the study of the adsorption and protonation of alcohols by zeolite. The intermediate step described the hydroxyl exit, while the final step was the formation of the double bond.

The analysis of the results indicates that the first stage of the reaction occurs with the contact of the alcohol with the zeolite cavity, in which the acid hydrogen protons the alcohols. This protonation occurs differently, depending on the molecular structure of alcohol. Dehydration happens via an E2 type elimination mechanism. However, the energy curve profile indicates that for larger alcohols, the mechanism is basically of second order but presents first order elimination characteristic.

Therefore, we observed that zeolite converts alcohols to hydrocarbons in a specific way. The lower chain primary alcohols follow one reaction mechanism, while secondary alcohols and longer chain react in a slightly different mechanism.

Keywords: zeolite H-ZSM-5, ONIOM, dehydration, alcohols.

1. Introdução

Os principais compostos utilizados pelas indústrias, por exemplo, etileno, propileno, entre outros, são produzidos via craqueamento do petróleo. Porém, devido ao esgotamento dos recursos petroquímicos e o aumento da preocupação com os problemas ambientais causados pelo uso desta fonte de energia e matéria-prima, há uma crescente corrente de pesquisas relacionada com o estudo de compostos que podem substituir o petróleo como fonte de energia e matéria prima^{1,2}. Assim, há uma busca intensa por novas rotas e insumos que permitam a diminuição da dependência dessa matriz energética.

A conversão catalítica de álcoois tem se tornado uma grande fonte de produção de compostos químicos. A decomposição de álcoois feita com catalisadores básicos forma produtos desidrogenados (aldeídos e cetonas), enquanto os catalisadores ácidos produzem compostos desidratados (olefinas e éteres)³.

Nessa perspectiva, o etanol, ou de maneira geral, os álcoois, surgem como uma alternativa sustentável, dadas as possibilidades de produção de hidrocarbonetos a partir desse álcool, por meio de reações catalíticas^{1,2,4-7} e, também, por essa substância poder ser obtida a partir de fontes renováveis, como a biomassa, via fermentação⁸⁻¹⁰.

Dessa forma, para a produção de hidrocarbonetos a partir de álcoois, utiliza-se, preferencialmente, métodos de catálise ácida. Essas reações promovem a retirada do grupo hidroxílico dos álcoois, acarretando, assim, a formação de uma dupla ligação. A utilização de catalisadores sólidos ácidos, como as zeólitas Beta e ZSM-5, vem sendo bastante estudada para a desidratação do etanol devido a sua elevada atividade¹¹.

Um fator de grande importância nas reações catalisadas por ácidos é o processo de adsorção. Este processo é a primeira etapa dessa reação, na qual ocorre a protonação da molécula do álcool. Esta protonação torna a molécula do álcool mais susceptível a sofrer reações de substituição e eliminação, devido ao enfraquecimento da ligação C-O¹².

Durante os últimos anos a utilização de zeólitas como catalisadores na conversão de etanol em hidrocarbonetos tem atraído grande atenção. Entre elas, as zeólitas ZSM-5 são as mais promissoras, devido a suas características ácidas e estruturais que acabam por favorecer a conversão do etanol não apenas em eteno, mas também em hidrocarbonetos de três a oito carbonos¹³⁻¹⁸. Além disso, podemos modificar algumas propriedades de sua estrutura, adaptando diferentes rotas sintéticas¹⁷.

Assim, estudos do comportamento das moléculas de álcoois, nessa reação, vêm sendo realizados para se ter um melhor entendimento dos mecanismos reacionais^{13,19-22}. Nesse caso, a química teórica é uma ferramenta poderosa na compreensão dos mecanismos reacionais e do papel de determinados parâmetros no controle da seletividade e da reatividade do sistema.

Considerando os aspectos levantados, este estudo tem o intuito de modelar a zeólita ZSM-5 e descrever o seu papel catalítico na desidratação do etanol, propanol, isopropanol, 1-

butanol, 2-butanol, desde o processo de adsorção até a formação dos correspondentes alcenos, incluindo a determinação dos estados de transição.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Petróleo e seus potenciais substitutos

O petróleo é uma das principais fontes de energia utilizada pela sociedade moderna. Ele é usado para a produção de combustíveis e também para o fornecimento de matéria-prima para diversas indústrias de transformação, dentre as quais estão a indústria química, de plástico, calçados, roupas, cosméticos, entre outros.

O petróleo é responsável por uma grande parte da economia do Brasil. Dados da Associação Brasileira das Empresas de Serviços de Petróleo (Abespetro) demonstram que o setor de petróleo e gás responde por 13% do PIB brasileiro²³. Desde a descoberta e produção do pré-sal, a partir de 2008, o Brasil passou a apresentar uma evolução econômica e um aumento do produto interno bruto (PIB). O Brasil tornou-se um importante produtor de petróleo mundial de maneira que em 2016 era o 15º maior país com reservas de petróleo comprovadas e o 15º maior produtor do mundo²⁴.

Porém, a utilização do petróleo como fonte energética possui alto impacto ambiental que são provenientes da sua extração e da sua utilização. Como exemplo, temos os acidentes ocorridos no Brasil entre 1975 a 2005 e, mais recentemente, em 2019, nos quais houve o derramamento de petróleo e seus derivados que acabaram por causar a contaminação de solos, rios e mares²⁵.

Outro impacto ambiental causado pelo uso do petróleo é a emissão de poluentes na atmosfera, promovida pela queima de combustíveis provenientes deste óleo para a produção de energia. O principal poluente é o dióxido de carbono que é um dos mais importantes causadores do efeito estufa²⁶. Outros poluentes emitidos nessa queima são o monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) entre outros. Essa poluição acarreta modificações da qualidade do ar que afeta a qualidade de vida da população, da vegetação e da fauna, além de impactar também os materiais²⁷.

Devido aos grandes problemas ambientais causados pelo uso do petróleo e por ser um recurso finito e não renovável, há diversas linhas de pesquisa focadas no desenvolvimento da produção e da utilização de fontes de energia sustentáveis. Uma dessas linhas busca desenvolver a produção e utilização de combustíveis renováveis. As propostas mais promissoras e viáveis envolvem a utilização dos álcoois, que podem ser gerados de forma sustentável por meio de rotas bioquímicas ou termoquímicas^{2-6,28,29}.

Por meio das reações de conversão catalítica de alguns álcoois, podemos obter vários compostos, entre eles, outros álcoois, aldeídos, éteres olefinas e hidrocarbonetos. O etanol é o álcool mais estudado como reagente de partida para promover produtos de desidratação³⁰⁻³².

2.2. Catálise

Como definido por Berzelius em 1836, um catalisador é um composto químico que tem como objetivo aumentar a taxa (ou a velocidade) de uma reação, sem alterar a termodinâmica ou o equilíbrio³³.

Os catalisadores têm ocupado importância central em inúmeros processos industriais, desde a área farmacêutica até a petroquímica^{34,35}, sendo, muitas vezes, protegidos por sigilo industrial. Além de aumentar a taxa da reação, essas espécies químicas podem influenciar em outros aspectos como a seletividade das estruturas moleculares dos reagentes³⁶.

Os catalisadores podem ser divididos em dois grupos: homogêneos, no qual o catalisador se dissolve no meio reacional, e heterogêneo, em que a catálise acontece próximo ou na superfície do catalisador. O uso de catalisadores homogêneos oferece ótimos rendimentos e seletividades reacionais, porém, torna difícil a sua recuperação. Os catalisadores heterogêneos oferecem a vantagem de serem mais facilmente recuperados, mas, em geral, apresentam menores rendimentos e seletividades quando comparados aos catalisadores homogêneos³⁷.

Entre os principais tipos de catalisadores, podemos destacar: as enzimas que são catalisadores biológicos e têm a função de acelerar importantes reações do metabolismo dos seres vivos; os metais, principalmente os metais de transição, que são usados em diversas reações. Tendo como exemplo a platina, que é utilizada como catalisador no processo de hidrogenação; os catalisadores ácidos em que os íons H^+ liberados catalisam diversas reações na Química Orgânica, como, por exemplo, as reações de desidratação e os catalisadores básicos, dado que as hidroxilas também agem como catalisadores de reações orgânicas³⁸.

Na maioria dos trabalhos em que se estuda a conversão catalítica de álcoois em hidrocarbonetos, vemos a preferência pela utilização da catálise ácida, a qual promove a conversão de álcoois em compostos desidratados^{3,6,18,39-41}.

2.2.1. Catálise ácida

A catálise ácida pode ser um aliado importante na obtenção de combustíveis sustentáveis. Por exemplo, na conversão de metanol ou etanol em éter dimetílico ou éter dietílico^{42,43}. O éter dimetílico é o mais simples dos éteres e um combustível alternativo, ambientalmente amigável e economicamente viável^{39,43}.

A catálise ácida também pode promover a desidratação de álcoois com a formação de alcenos por meio de dois mecanismos clássicos, a eliminação unimolecular (E_1) ou eliminação bimolecular (E_2). Na Figura 1 e Figura 2, são apresentados os mecanismos de eliminação E_1 e E_2 via catálise ácida⁴⁴.

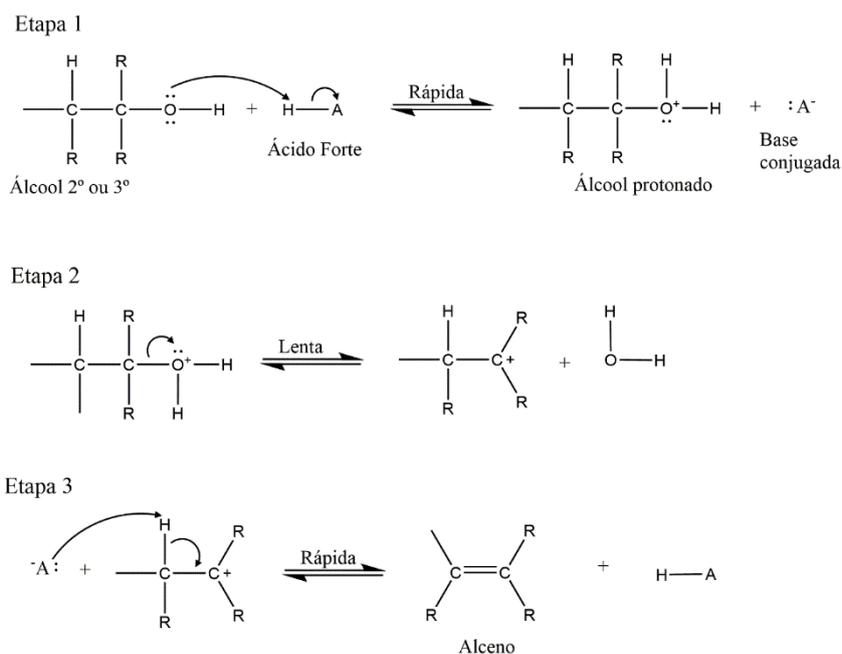


Figura 1 - Esquema do mecanismo reacional da desidratação de álcoois via E₁.

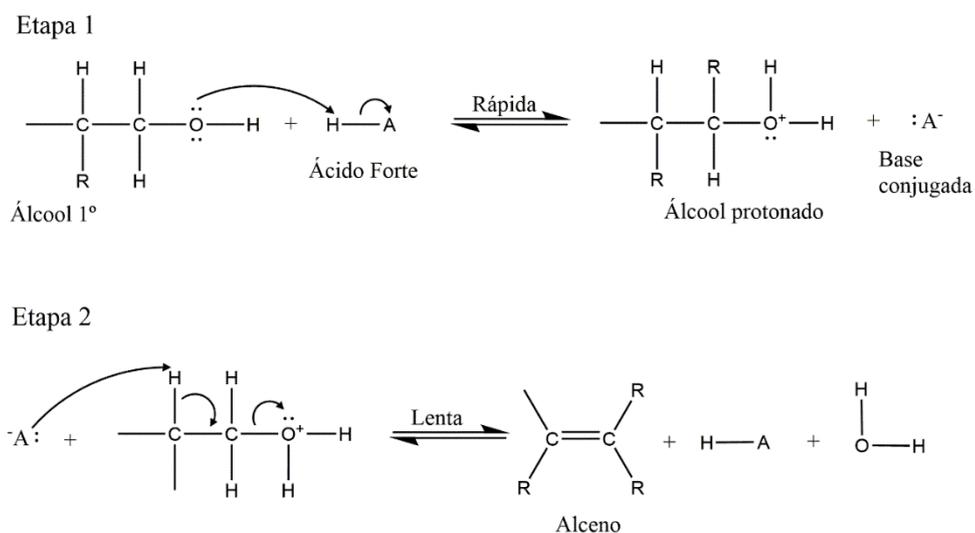


Figura 2- Esquema do mecanismo reacional da desidratação de álcoois via E₂.

Na Figura 2 vemos que nos álcoois primários após a etapa de protonação a hidroxila seria retirada via uma eliminação de segunda ordem, onde o catalisador abstrairia o hidrogênio ligado ao carbono Beta do carbono da hidroxila formando assim a dupla ligação ao mesmo tempo da eliminação da hidroxila.

Por outro lado, na Figura 1 observamos que para os álcoois secundários ou terciários ocorreria a formação de um carbocátion após a etapa de protonação do sistema. O que não é visto no sistema de álcoois primários isso pois em estruturas primarias ocorreria a formação de carbocátion primário, que são muito pouco estáveis.

Utilizando técnicas de química computacional, Soto et al. determinaram os mecanismos reacionais para desidratação do 2-butanol com a síntese dos compostos 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno e a metil-etil cetona. Nesse estudo, foi considerada a catálise ácida promovida por um grupo de hidrogenofosfato ligado ao anel central do antraceno⁴⁵. Podemos observar na Figura 3 um esquema das reações estudadas por Soto et al.

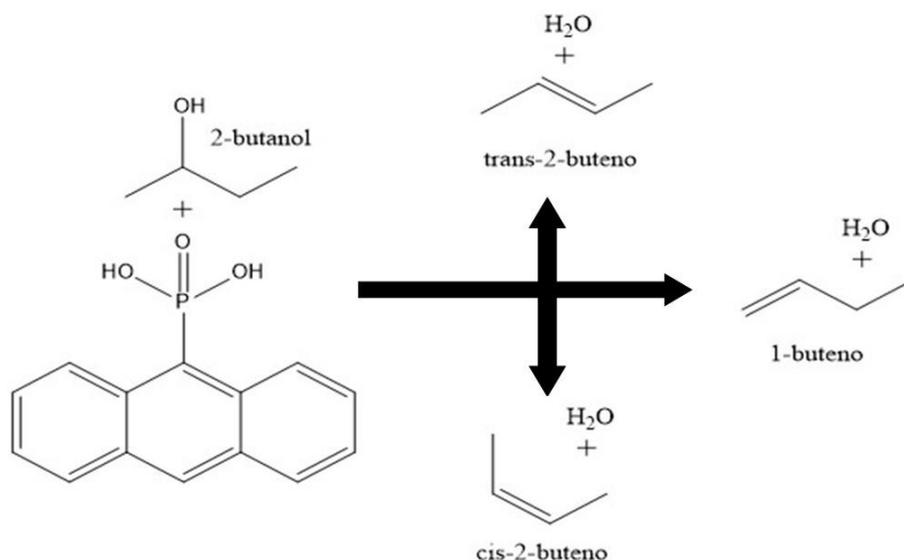


Figura 3 - Imagem ilustrativa baseada no trabalho de Soto et al⁴⁵.

Nesse trabalho, Soto e colaboradores constataram que enquanto uma molécula de água é formada pela protonação do álcool, simultaneamente, uma porção do sítio ativo do catalisador abstrai um próton da posição β do átomo de carbono do álcool, produzindo uma molécula do alceno correspondente⁴⁵. Além disso, a análise das cargas atômicas mostrou uma transferência de cargas significativas entre o alceno e o catalisador, ou seja, um fragmento do alceno tem carga +1 e o catalisador -1. Dessa forma, a reação deve ser classificada como um mecanismo do tipo E₂ com um forte caráter de mecanismo do tipo E₁.

Na classe de catalisadores ácidos, um conjunto que vem despertando grande interesse da comunidade científica para desidratação de álcoois é o das zeólitas, sendo a zeólita ZSM-5 uma das mais estudadas¹³⁻¹⁸. Muitos grupos de pesquisa têm estudado a desidratação do etanol, usando como catalisador a ZSM-5 e obtendo, assim, éter dietílico⁴, etileno⁴⁶ entre outras olefinas leves⁴⁷.

2.3. Zeólitas

As propriedades catalíticas e sortivas das zeólitas despertam grande interesse na área científica e em aplicações industriais⁴⁸. Essas características estão diretamente relacionadas à sua estrutura interna, repleta de poros, canais e cavidades, e que conferem às zeólitas uma enorme superfície interna, comparada à sua superfície externa. Ao variar as condições de síntese das zeólitas, tais como a variação das soluções saturadas utilizadas e das condições de temperatura, agitação, pressão, tempo de síntese, entre outras, podemos obter zeólitas com

diferentes características, como, por exemplo, porosidade, acidez, entres outras. Assim, é possível controlar suas propriedades físico-químicas. Como cada zeólita sintetizada tem características específicas, elas podem ser usadas em diversas áreas industriais, como, por exemplo, controle ambiental, agricultura, indústria farmacêutica e catálise⁴⁹.

As zeólitas são constituídas por aluminossilicatos, nas quais tetraedros de SiO_4 e AlO_4 estão ligados entre si pelos átomos de oxigênios, podendo ser encontradas de forma natural ou sintéticas.

Quando uma zeólita contém somente unidades de SiO_2 , ela é neutra, mas quando o Si^{+4} é substituído por um cátion de Al^{3+} , ou outro átomo trivalente, uma rede de carga negativa é formada. Quanto maior for a razão Si/Al nas sínteses das zeólitas, maior será sua estabilidade hidrotérmica e sua hidrofobicidade⁵⁰. A carga negativa decorrente da substituição dos átomos é balanceada por cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis. Esses cátions podem se mover nos canais ou ser trocados por outros cátions em solução, fazendo com que as zeólitas sejam também ótimas trocadoras de íons^{49,51}. Comumente essa carga negativa é neutralizada por íons de H^+ , formando, assim, grupos hidroxílicos que agem como ácidos fortes de Brønsted na interface entre as fases. Dessa forma, variando a quantidade de alumínio na estrutura da zeólita podemos aumentar ou diminuir a força dos sítios ácidos de Brønsted⁵².

As estruturas tridimensionais das zeólitas apresentam canais e cavidades de tamanhos moleculares. Nesses canais podem ocorrer a adsorção de moléculas que apresentem diâmetro menor que esses espaços, tornando as zeólitas um tipo de peneira molecular⁵³ e ótimas adsorventes⁴⁹. Esses canais são um dos principais responsáveis pela eficiência catalítica das zeólitas, dado que promovem a aproximação entre moléculas reagentes, devido à influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no seu interior, o que favorece o abaixamento da energia de ativação das reações químicas⁵⁴.

2.3.1. Zeólitas ZSM-5

A zeólita ZSM-5 tem ampla utilização no meio industrial como um catalisador de forte acidez e alta seletividade, além de apresentar propriedades catalíticas incomuns e alta estabilidade térmica⁵⁵⁻⁵⁷. Durante os últimos anos, tem se estudado formas de melhorar a sua eficácia como catalisador. Uma linha de pesquisa atual busca a obtenção de diferentes materiais de partidas, mais baratos e ecológicos para a sua síntese⁵⁸. Mohiuddin et al. mostraram que a ZSM-5 sintetizada a partir dos precursores do caulim apresentam seletividade a hidrocarbonetos da faixa de combustível⁵⁹.

A ZSM-5 apresenta alta capacidade de adsorção de materiais, sendo está uma de suas grandes aplicações industrial. A versatilidade adsorvente desse material já foi verificada para éter metil terc-butílico⁶⁰, dióxido de carbono⁶¹, alguns fármacos⁶², entre outros materiais⁶³⁻⁶⁶. Este sólido pode ser utilizado para a separação de compostos de misturas. Como exemplo temos a remoção de enxofre na forma de tiofeno presente nos combustíveis, descrito por Cavalcanti et

al. que utilizaram pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) impregnado na ZSM-5 e conseguiram uma remoção de 46,3 mg de S por grama de zeólita, com uma composição de Nb 5% na ZSM-5⁶⁶.

A ZSM-5 é muito utilizada como catalisador para a conversão da matéria obtida da biomassa em componentes de grande valor agregado para as indústrias. Por exemplo, o estudo da pirólise catalítica da casca de arroz combinado com a torrefação de lavagem sobre o catalisador ZSM-5 modificada por ferro para a obtenção de bio-óleo⁶⁷. Muitos grupos de pesquisa vêm constatando a eficácia da ZSM-5 como catalisador nas reações de desidratação de álcoois, tais como etanol, propanol, butanol, entre outros, afim de obter hidrocarbonetos de cadeias leves e de BTX^{11,22,39,68,69}.

2.4. Química computacional

O estudo de mecanismos reacionais exige uma descrição detalhada da geometria molecular e da estrutura eletrônica. Por isso, a química computacional vem ganhando grande destaque no estudo deste material.

Costa et al. utilizaram a metodologia ONIOM para determinar as entalpias de adsorção dos álcoois metanol, etanol, propanol e butanol adsorvidos na H-ZSM-5. Nesse estudo, o sistema foi dividido em duas camadas de cálculo, sendo a camada alta estudada com vários métodos de DFT e PM6 e a camada baixa com UFF²⁰.

Lee et al., utilizando cálculos baseados no método DFT, estudaram a permuta catiônica entre H, La, K e Ag com o intuito de melhorar a estabilidade hidrotérmica e a capacidade de adsorção dos hidrocarbonetos propileno, n-butano e tolueno pela ZSM-5. Nesse estudo, concluíram que a utilização do Ag apresentou melhor adsorção para os três hidrocarbonetos estudados, além de melhorar sua estabilidade hidrotérmica⁷⁰.

Por meio de simulações híbridas de mecânicas molecular e mecânica quântica, Nastase et al. estudaram a interação entre o metanol e a H-ZSM-5. Neste trabalho, foi demonstrada a influência das ligações de hidrogênio sobre a energia de adsorção⁷¹.

A abordagem ONIOM foi também usada para determinar as propriedades da adsorção de benzeno em zeólitas por Raksakoon e Limtrakul. Esses autores mostraram que o benzeno é favoravelmente localizado nas intersecções dos canais retos e sinuosidades. Determinaram que a energia dessa adsorção é de -13,75 kcal/mol, utilizando ONIOM2(MP2/6-31G(d,p):HF/3-21G)⁷².

Por meio de métodos experimentais e teóricos, Zhang et al. estudaram a interação entre N_2O e X-ZSM-5 (X =Mn, Co, Fe, Ni, Cu e Zn), o que promove a adsorção e a decomposição do N_2O . Foi constatado que os comportamentos de adsorção e dessorção do N_2O dependiam significativamente do íon adicionado à ZSM-5, sendo que a zeólita Ni-ZSM-5 apresentou a melhor capacidade de adsorção de N_2O dentre todas as testadas. A variação de entalpia calculada pelo método DFT mostrou que o N_2O é mais favoravelmente adsorvido no sítio ativo

do metal de transição pela extremidade do átomo de oxigênio. Na sequência, foi descrita a dissociação do N_2O em N_2 gasoso e um átomo de O adsorvido⁷³.

A pirólise rápida catalítica da espiga de milho torrefiada usando o catalizador ZSM-5 modificado por Ni foi estudada por Dai et al. A modificação por Ni melhorou a estrutura do catalisador, embora a adição do mesmo tenha reduzido a acidez do catalizador essa modificação possibilitou a produção de hidrocarbonetos aromáticos além de um maior rendimento e o tratamento com NaOH levou os catalizadores a ter uma melhora significativa na seletividade dos mono-aromáticos. Através do estudo cinético realizado no trabalho foi observado que a pirólise catalítica da espiga de milho é uma reação de segunda ordem e a adição de Ni pode favorecer a reação devido ao mesmo proporcionar um abaixamento na energia de ativação em comparação com o catalisador ZSM-5⁷⁴.

Os benefícios causados pela modificação da zeólita H-ZSM-5 com H_3PO_4 ou $ZnCl_2$ durante a reação de conversão de metal a olefinas foi estudado por Valecillos et al. A zeólita passa por uma preparação, que consistiu primeiramente em passar por uma calcinação e depois passar pela impregnação de H_3PO_4 ou $ZnCl_2$ que resultaram em modificações da capacidade catalítica da zeólita. Em quanto a impregnação de H_3PO_4 , provocou uma desaluminização que diminuiu levemente o número de sítios ácidos. A impregnação de $ZnCl_2$ mostra a inclusão de Zn na estrutura do catalizador que transforma os sítios de Brønsted em locais de ácidos de Lewis, o que induz a produção de intermediários de reação que diminuem a taxa de reação, porém melhoram a seletividade de propileno, diminuem a formação de coque e acaba por expandir a vida útil do catalizador⁷⁵.

3. Métodos de Química teórica e modelagem molecular

A modelagem molecular é um termo que se refere aos métodos teóricos e técnicas computacionais utilizadas para modelar o comportamento de moléculas. A modelagem molecular poder ser feita por meio de Mecânica Molecular ou pelo uso da Mecânica Quântica.

Neste trabalho utilizamos alguns métodos de teoria para realizar os cálculos entre eles estão a Mecânica Molecular, os métodos Hartree-Fock e da Teoria do Funcional Densidade e o método semi-empírico PM6.

3.1. Mecânica Molecular

A mecânica molecular é um importante método clássico teórico, essa metodologia está baseada na aproximação de Born-Oppenheimer⁷⁶. Dentro desta aproximação os movimentos dos núcleos e dos elétrons podem ser tratados de forma separada. O método de mecânica molecular considera o sistema molecular como um conjunto de átomos ligados entre si por forças elásticas ou harmônicas. Dessa forma o sistema pode ser estudado utilizando funções de energia potenciais das contribuições estruturais, e.g. comprimento de ligação (r), ângulo de ligação (θ), ângulo diedro (Φ) e interações de ligações (d). O conjunto dessas funções é conhecido como campo de força empírico. O campo de força representa a energia potencial molecular em relação a uma geometria de referência, em um determinado sistema:

$$U = \sum U(r) + \sum U(\theta) + \sum U(\phi) + \sum U(d) + \dots \quad 1$$

A energia, U , de uma molécula dentro do campo de força é a soma de todas as contribuições de energia⁷⁷.

3.2. Métodos de estrutura eletrônica

Os métodos de estrutura eletrônica são aqueles que partem da descrição atômica/molecular fornecida pela equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo e sem spin:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad 2$$

em que:

$\Psi(x, y, z)$ é a autofunção em função das coordenadas x , y e z ; $V(x, y, z)$ é a função de energia potencial; \hbar é a constante de Planck h dividida por 2π ; m é a massa particular e E é a energia do sistema.

Esses métodos podem ser divididos em dois grandes grupos, os métodos *ab initio* e semi-empíricos.

3.3. Métodos *ab initio*

Ab initio significa “dos primeiros princípios” ou “desde o início” o que indica que nesses métodos todas as soluções são obtidas com a resolução de todas as equações e sem nenhuma referência a outros resultados. Os métodos de química quântica *Ab initio* tentam resolver a equação eletrônica de Schrödinger, dadas a posições dos núcleos e o número de elétrons, afim de produzir informações uteis, como densidade eletrônica, energias e outras propriedades do sistema⁷⁸.

Os métodos *ab initio* empregados nesse trabalho foram o método Hartree-Fock e Teoria do Funcional Densidade (DFT).

3.4. Hartree-Fock

Uma das formas de se resolver esses tipos de sistemas é utilizando a aproximação de Hartree-Fock⁷⁶, cujo fundamento consiste na utilização do método variacional e a na abordagem de campo central. Esse procedimento permite determinar as energias e autofunção eletrônica do sistema no âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer. O método de Hartree-Fock consiste em escolher um conjunto de orbitais, que são representados por um determinante de Slater⁷⁶, aproximados como função de onda teste na procura de uma solução aproximada dos estados próprios do sistema⁷⁸. Dessa forma o método de Hartree-Fock consiste em converter a equação eletrônica de Schrödinger em uma equação matricial, sendo ela representada por:

$$\hat{F}\phi_k = \epsilon_k\phi_k \quad 3$$

em que:

ϕ_k são o conjunto de autofunção de um elétron, chamados de orbitais moleculares de Hartree-Fock.

ϵ_k corresponde a energia do elétron no orbital molecular de Hartree-Fock ϕ_k .

\hat{F} é o operador de Fock, sendo descrito como⁷⁶:

$$\hat{F} = \hat{H}_1^{core} + \sum_i (\hat{J}_i + \hat{K}_i) \quad 4$$

onde:

\hat{H}_1^{core} é o hamiltoniano do núcleo de um elétron, que define a energia cinética de cada elétron e a interação do elétron com cada núcleo;

\hat{J}_i é o operador de Coulomb que define a energia de repulsão elétron-elétron;

\hat{K}_i é o operador de troca definindo a energia de troca de elétrons devido a anti-simetria da autofunção de elétrons;

Para determinar a energia eletrônica obtida pelo método HF usamos as energias obtidas pelos orbitais ϵ_k , sendo a energia do sistema dada por⁷⁶:

$$E_{HF} = \sum_k \epsilon_k - \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \langle \phi_k \phi_j | | \phi_k \phi_j \rangle + V_{NN} \quad 5$$

Em que,

$\sum_k \epsilon_k$ é o somatório da energia dos orbitais eletrônicos; $-\frac{1}{2} \sum_k \sum_j \langle \phi_k \phi_j | | \phi_k \phi_j \rangle$ é o termo de correção da energia eletrônica; V_{NN} é a energia de repulsão nuclear do sistema.

3.5. Teoria do Funcional da Densidade

Desenvolvida por Kohn e Hohenberg em 1964 e posteriormente completada por Kohn e Sham em 1965, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) vem sendo muito usada no estudo de sistemas moleculares, devido a melhor relação apresentada entre precisão dos resultados e tempo computacional. A DFT não emprega a função de onda no estudo de um sistema, devido ao ato de assumir a Energia Total de um sistema é um funcional único da densidade eletrônica. Tal teoria tem como base dois postulados básicos^{79,80}:

i) O funcional de Densidade (ρ) determina exatamente e completamente todas as propriedades de um sistema em seu estado fundamental e é dependente somente das posições do sistema;

$$\rho(x,y,z) = E_0 \quad 6$$

ii) Qualquer função tentativa para a densidade eletrônica terá energia maior ou igual à energia do estado fundamental para um sistema real

$$E_{(v)}[\rho_o] \geq E_{(0)}[\rho_o] \quad 7$$

Porém não se sabe a função analítica para a Função de Densidade (ρ). Dessa forma a densidade eletrônica é obtida através das equações de Hartree-Fock na determinação de ρ por meio de um método de Campo Auto Consistente (SCF – *Self-Consistent Field*)⁷⁶.

Para o DFT a energia é determinada como:

$$E_{DFT} = E_{NN} + E_T + E_V + E_{Coulumb} + E_{troca} + E_{correlação} \quad 8$$

em que,

$$E_{NN} = \text{Energia de repulsão nuclear}$$

$$E_T = \text{Energia cinetica do eletron}$$

$$E_V = \text{energia de atração de eletron nucleo}$$

$$E_{Coulumb} = \text{Energias de Coulomb entre os eletrons}$$

$$E_{troca} = \text{energia de troca eletron – eletrons de mesmo spin}$$

$$E_{correlação} = \text{descreve o movimento correlacionado de eletrons de spin opostos}$$

sendo E_{NN} , E_V e $E_{Coulumb}$ as mesmas calculadas no método de Hartree-Fock. Já E_T e E_{troca} são diferentes das calculadas para HF, visto que o último termo não ser contabilizado no HF.

No DFT encontramos várias abordagens para determinar essas energias de troca e de correlação. Essas abordagens usam como base a densidade eletrônica (métodos locais) e seus gradientes (Método corrigido por gradiente). Além destes métodos “puros” de DFT, encontramos outros grupos de funcionais híbridos em que mistura de energias de troca de DFT e HF são usados.

3.6. Semi-empírico

Os métodos semi-empíricos utilizam de parâmetros experimentais. Parte da estrutura deste método consiste em um grau de fundamentação na teoria *ab initio*, e outra parte é empiricamente determinada. Dessa forma esses métodos utilizam de parametrização para determinadas partes dos cálculos, onde os parâmetros são variados até que se obtenha uma melhor reprodução dos valores experimentais de propriedades selecionadas. Em virtude dessas simplificações de cálculos computacionalmente difíceis por outros termos os métodos semi-empírico são computacionalmente mais baratos que os métodos *ab initio*^{81,82}.

Durante o trabalho utilizamos o método semi-empírico PM6 disponibilizado pelo Stewart no programa MOPAC2007. Esse método foi baseado no NDDO, sendo parametrizado para quase toda tabela periódica. No PM6 as entalpias de formação são melhores representadas e as geometrias apresentam um grande aumento de exatidão. Pelo fato de um dos membro mais novo da família semi-empírico aproximado, é compreensivamente o mais preciso. Seu desenvolvimento foi orientado pelo conhecimento das falhas que foram documentadas nos métodos anteriores. Vários fenômenos de baixa energia são previstos com mais precisão pelo PM6, sendo o mais importante deles a previsão das energias e geometrias envolvidas na ligação de hidrogênio⁸³.

4. Materiais e métodos

O modelo da H-ZSM-5 foi baseado em dados cristalográficos disponíveis na literatura⁸⁴, no qual a estrutura dessa zeólita apresenta estequiometria $\text{AlHO}_{384}\text{Si}_{191}$. A estrutura utilizada é apresentada na Figura 4.

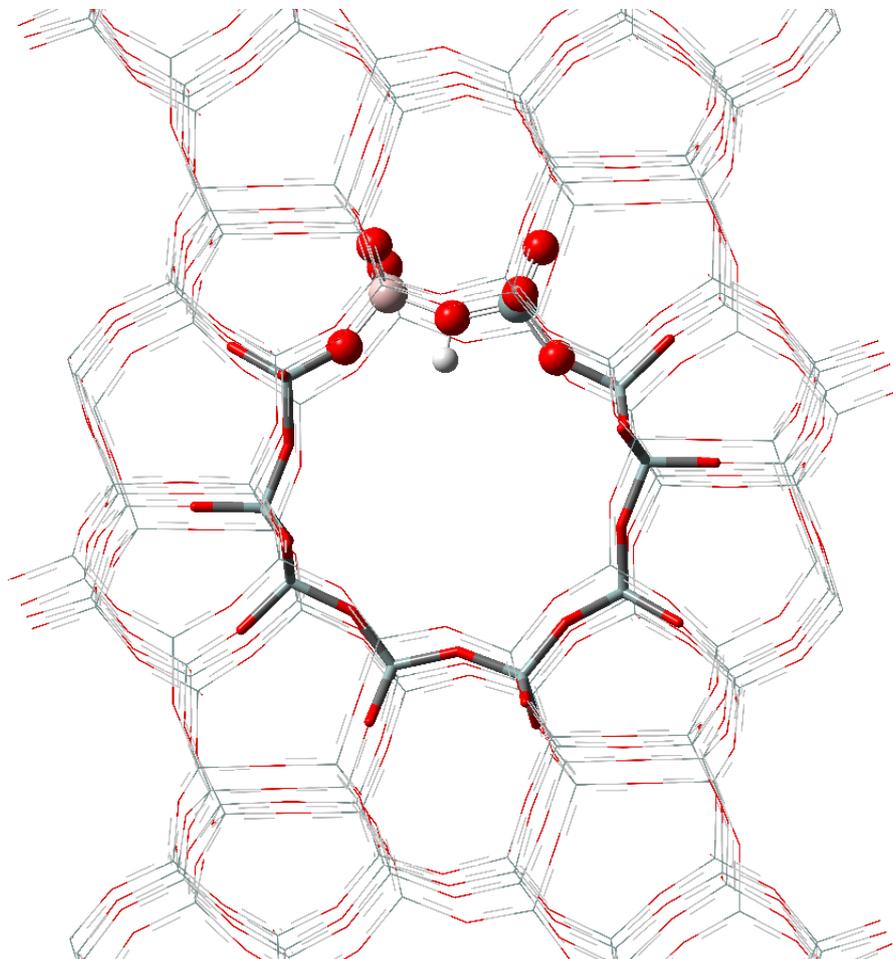


Figura 4 - Modelo da zeólita H-ZSM-5

Foram estudadas a adsorção de cinco álcoois, sendo eles: etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol e 2-butanol, sendo eles representados em sistema isolado abaixo.

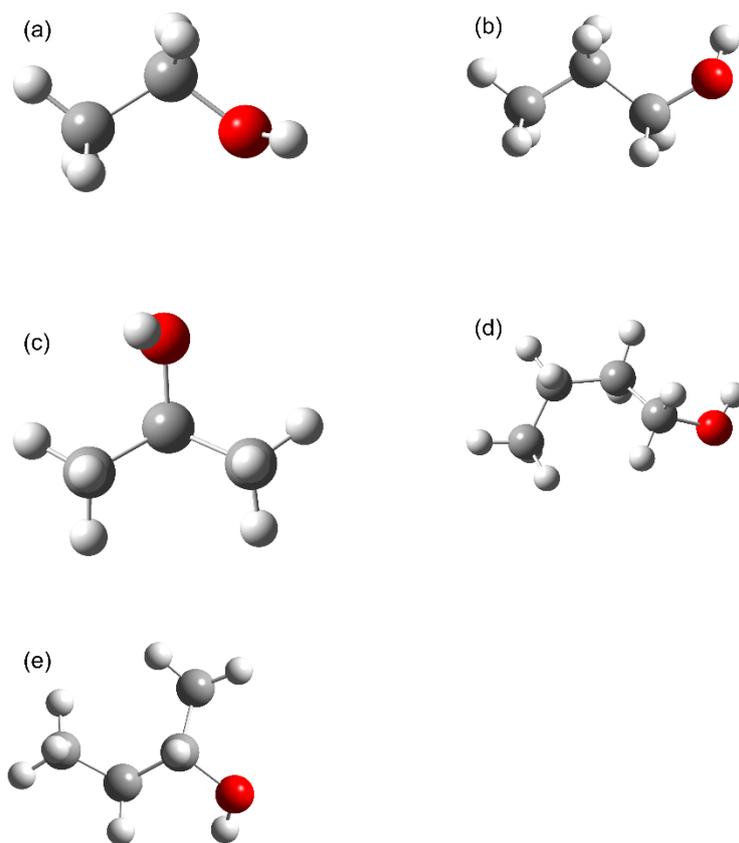


Figura 5 - Representação dos álcoois em sistema isolado. (a) etanol, (b) propanol, (c) isopropanol, (d)butanol e (e) 2-butanol.

Para otimizar a geometria do sistema e encontrar a sua melhor descrição, foi utilizado o método híbrido ONIOM de 3 camadas⁸⁵. Com esse método, um sistema relativamente grande pode ser tratado adequadamente, usando diferentes níveis de teoria. Nesse trabalho, todos os cálculos foram feitos utilizando o programa Gaussian 09⁸⁶.

A metodologia híbrida ONIOM são aproximações dos orbitais moleculares que são descritos pela partição ativa do sistema molecular estudado, utilizando níveis de cálculos diferentes, desde métodos *ab initio* até mecânica molecular. Estes métodos híbridos vêm como alternativa para se contornar a dificuldade em se estudar sistemas moleculares extremamente grandes e complexos^{87,88}.

Nesse método, o sistema é particionado em dois ou mais métodos, chamadas de camadas, em que a parte de interesse, geralmente em destaque, são descritas com um método de cálculo mais sofisticado e as outras partes do sistema são representadas por um método que demanda menor custo computacional. Desta forma, o uso de um método híbrido possibilita o estudo de sistemas grandes e complexos por métodos sofisticados, ainda que em uma parte dele seja usado um método mais simples^{87,88}.

Nesse trabalho, os cálculos foram realizados utilizando o método ONIOM que empregaram diferentes níveis de teoria na camada mais alta: semi-empírico PM6, HF com a função de base 6-311g e DFT com o funcional ω B97X-D e função de base 6-311g. O funcional ω B97X-D foi escolhido devido a sua possibilidade de cálculo de dispersão que corrigem energia de interações eletrônicas mais fracas, sendo ele muito usado na literatura^{89,90}.

Na camada de nível médio, sempre foi utilizado o mesmo nível de teoria da camada de nível alto, porém, a parte do sistema tratado nessa camada foi mantida congelada, sem ser otimizada, permanecendo com a geometria cristalográfica. Na camada de nível baixo, foi utilizado o método de mecânica molecular com o campo de força universal (UFF) e mantido o congelamento da camada.

A reação de desidratação dos álcoois foi dividida em três etapas: adsorção, protonação e formação dos produtos. Na adsorção, os cálculos, primeiramente, foram realizados com o método semi-empírico e parametrização PM6. O resultado da geometria encontrado com esse método foi utilizado como ponto de partida para realizamos os cálculos HF. Em seguida, foi feito procedimento semelhante para a realização do cálculo DFT com o funcional ω B97X-D. Essa mesma estratégia foi empregada para a determinação da energia de adsorção dos álcoois dentro das cavidades da H-ZSM-5. As estruturas encontradas na adsorção foram denominadas complexos iniciais, por indicar o início do processo de reação. Na Figura 6 está representado um esquema de como foi obtido a estrutura geométrica da etapa inicial calculada.

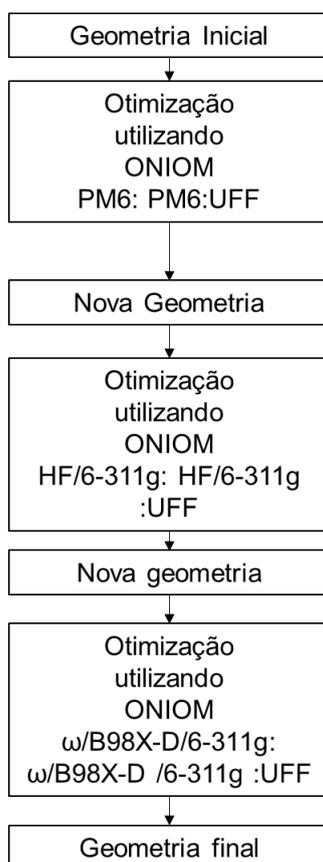


Figura 6 - Esquema de como foi obtido a geometria da etapa inicial.

No estudo da etapa de protonação, foram realizados VARREDURA da movimentação do cátion H^+ presente na H-ZSM-5 para o grupo hidroxílico dos álcoois e da piridina, a fim de determinar o ponto de máximo de energia e, conseqüentemente, o estado de transição. Foi feita a análise das frequências da geometria encontrada para comprovar se ela correspondia ao estado de transição da reação.

Na etapa de formação dos produtos, exploramos a possibilidade de o grupamento hidroxílico dos álcoois ser retirado das moléculas via mecanismo de E_1 ou uma E_2 , após a protonação pela H-ZSM-5. Para isso, montamos uma configuração inicial e realizamos os cálculos com o método ONIOM de 3 camadas citadas acima. Para o mecanismo de E_2 , colocamos o álcool em uma geometria que propiciaria a ocorrência desse mecanismo, enquanto que, para avaliar o mecanismo de E_1 , geramos o carbocátion do álcool correspondente que iria interagir com a zeólita. Sendo chamado de complexo intermediário, por representar a parte intermediária da reação.

Para verificar a remoção do hidrogênio que restituiria a zeólita e a formação da dupla ligação criamos, assim, estruturas em que a água não está presente nas proximidades dos álcoois. Possibilitando os cálculos das energias e conformação dos alcenos. Sendo chamado de complexo final, por mostrar a formação do produto reacional os alcenos.

Após os cálculos das estruturas iniciais, intermediárias e finais dos complexos foram calculados, por meio de um *single point*, os orbitais moleculares e as cargas eletrônicas dos complexos. Para os cálculos dos orbitais moleculares, utilizamos os mesmos parâmetros da otimização do sistema e para a determinação das cargas, utilizamos os métodos de cálculos de densidade populacional CHelpG⁹¹.

5. Resultados e discussão

5.1 Adsorção

Foram obtidas as estruturas conformacionais dos álcoois dentro da cavidade da zeólita H-ZSM-5, que são apresentadas nas Figuras 7 a 11:

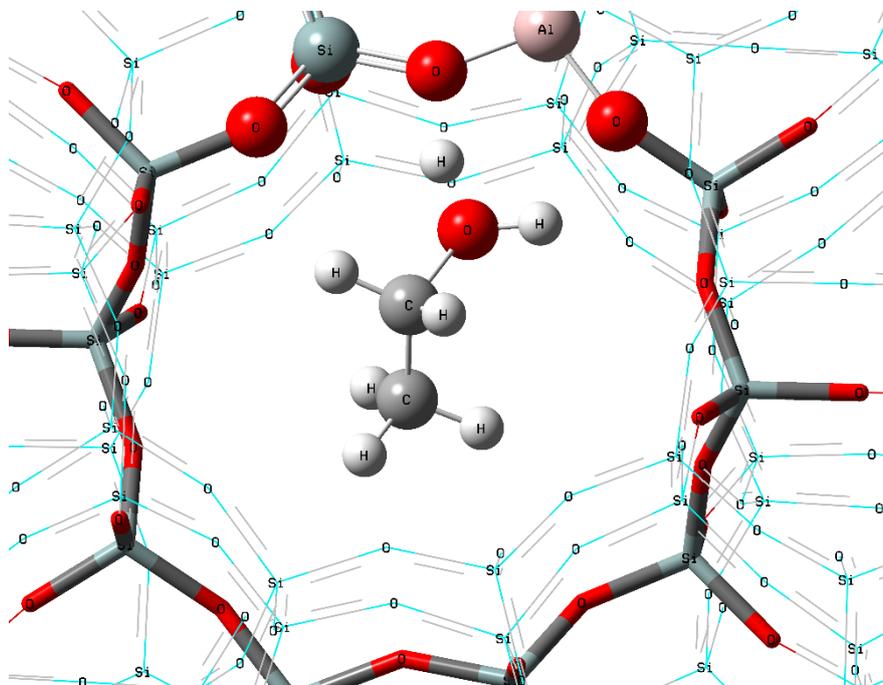


Figura 7 - Configuração geométrica do etanol otimizada dentro da H-ZSM-5.

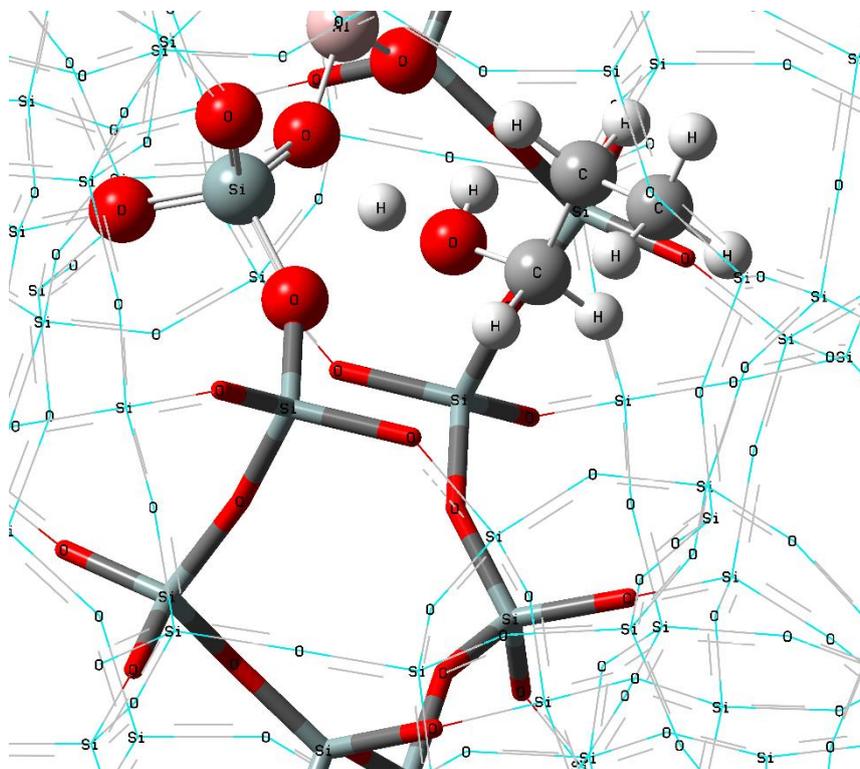


Figura 8 - Configuração geométrica do propanol otimizada dentro da H-ZSM-5.

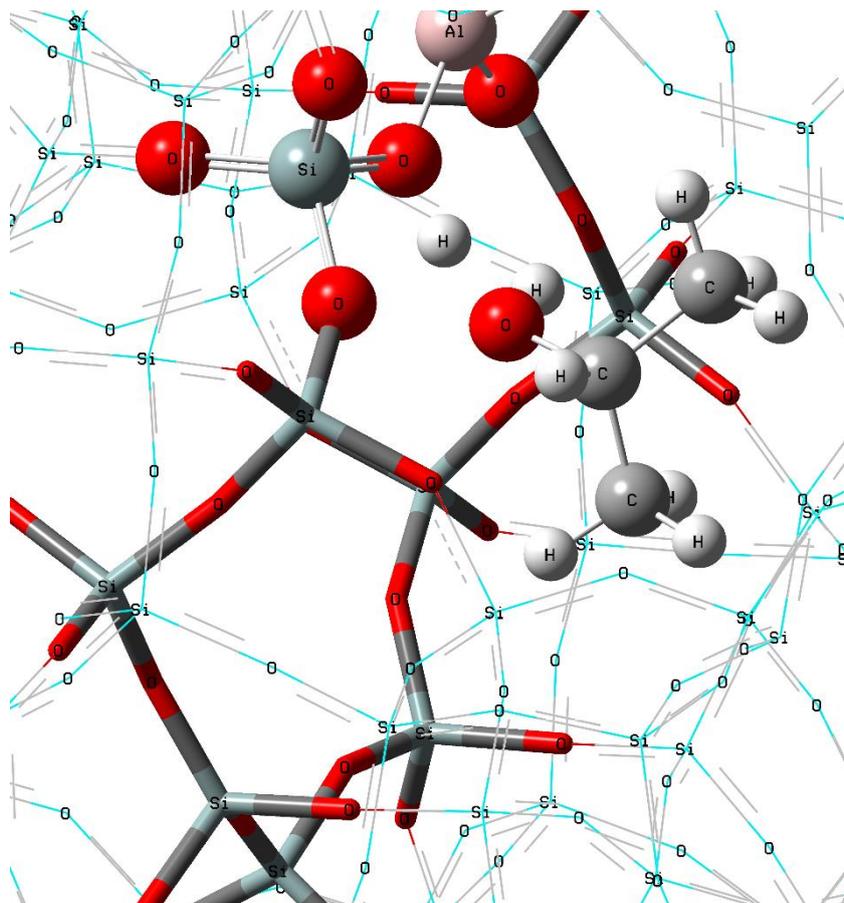


Figura 9- Configuração geométrica do isopropanol otimizada dentro da H-ZSM-5.

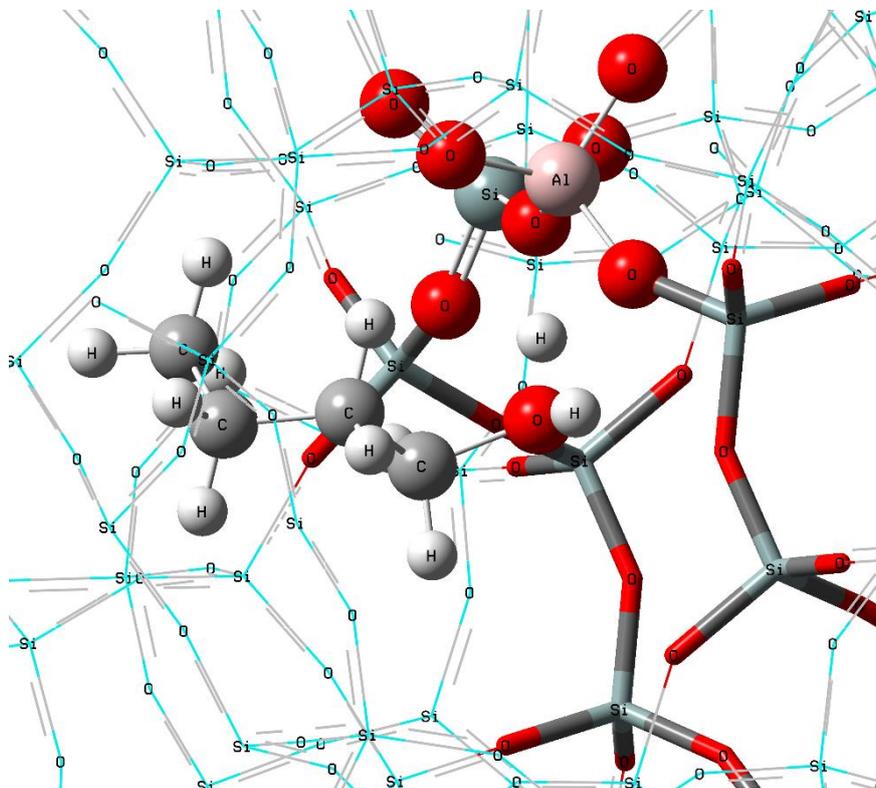


Figura 10- Configuração geométrica do butanol otimizada dentro da H-ZSM-5.

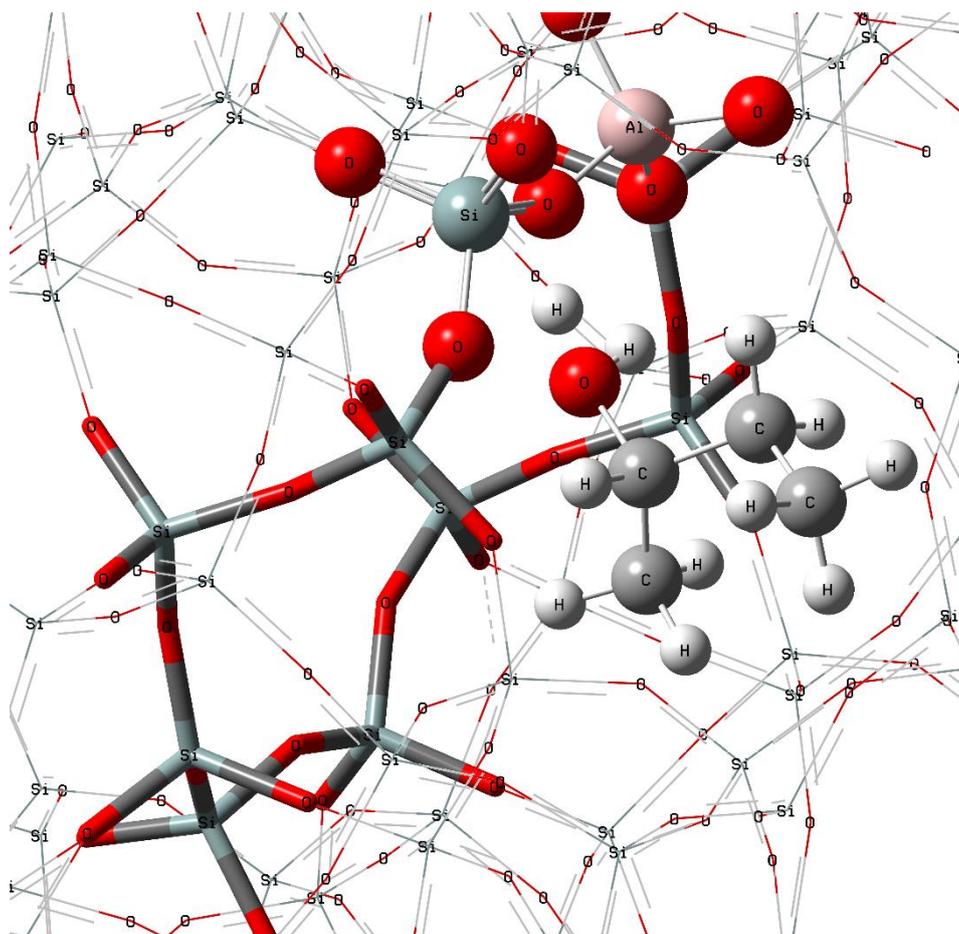


Figura 11- Configuração geométrica do 2-butanol otimizada dentro da H-ZSM-5.

Em todos os casos mostrados acima, observamos que, durante a estabilização dos álcoois dentro da cavidade da H-ZSM-5, ocorreu um alongamento da ligação entre hidrogênio e o oxigênio da zeólita, que sugere a formação de uma ligação de hidrogênio. Dessa forma, a etapa de adsorção contém um pré processo de protonação. Na Tabela 1 podemos ver o distanciamento do hidrogênio ácido da zeólita, onde vemos as distancias no sistema isolado da zeólita e a distância após a otimização dos sistemas com álcoois. Era observado um valor de 0,96 Angstroms para essa distância no sistema isolado.

Tabela 1 - Distancias do hidrogênio ácido em relação ao oxigênio da zeólita

Álcoois	Distancias (Angstroms)
	Otimizado
etanol	1,34801
propanol	1,38890
isopropanol	1,09344
butanol	1,39978
2-butanol	1,38785

Observamos também que a estrutura molecular dos álcoois de cadeias menores fica completamente acomodada no interior da maior cavidade da zeólita, como observado para o etanol que mantém sua estrutura toda dentro dessa cavidade e com sua cadeia carbônica praticamente paralela à ligação do hidrogênio ácido com o oxigênio da zeólita. Por sua vez, a estrutura dos álcoois com um maior número de átomos de carbono é melhor acomodada com a projeção da cadeia carbônica para fora da maior cavidade da zeólita, ocupando espaço, assim, na cavidade em zig-zag, como observado no butanol.

Na Tabela 2, são apresentadas as energias calculadas das estruturas otimizadas e as energias dos reagentes separados. As energias finais reportadas foram calculadas com o método ONIOM com as seguintes características ω b97xd/6-311g: ω b97xd/6-311g:uff. A energia de adsorção (E_{ad}) foi obtida por meio da subtração da energia do complexo (E_c) pela soma das energias do álcool correspondente (E_{OH}) e da zeólita (E_{zsm5}):

$$E_{ad} = E_c - (E_{OH} + E_{zsm5}) \quad 9$$

A energia obtida para a zeólita isolada E_{zsm5} foi -5100,338731 Hartree.

Tabela 2 - Energias obtida através dos cálculos de otimização dos compostos.

Composto	Energia do álcool (Hartree)	Energia do complexo (Hartree)	Energia de adsorção (Hartree) (Kcal/mol)
Etanol	-154,9813	-5255,4024	-0,0824 (-51,7071)
Propanol	-194,2824	-5294,7299	-0,1088 (-68,2717)
Isopropanol	-194,2886	-5294,7728	-0,1454 (-91,2625)
Butanol	-233,5829	-5334,0388	-0,1172 (-73,5217)
2-Butanol	-233,5897	-5334,0471	-0,1186 (-74,4371)

Os dados apresentados na Tabela 2, indicam que a adsorção dos álcoois é energeticamente favorecida. A energia apresenta uma mesma ordem de grandeza para todos os álcoois, o que indica que o tamanho da cadeia carbônica pouco influencia nessa etapa.

5.2 Protonação

Devido ao afastamento observado do hidrogênio ácido em relação a zeólita foram feitos os cálculos de possíveis estados de transição entre a adsorção dos álcoois e a protonação do sistema. Pois como foi visto na etapa anterior observa-se um início de protonação do sistema. Porém durante os cálculos não foram observados o aparecimento de frequências negativas, visto que as mesmas caracterizam o estado de transição. Dessa forma pode se constatar que os cálculos obtidos na seção anterior não se tratavam de um estado de transição.

Para se confirmar que não ocorreria a formação do estado de transição entre o estado de adsorção e a protonação do sistema foi realizado um cálculo de varredura energética. Onde a variação energética do sistema durante a etapa de protonação foi obtida por meio de um Varredura, no qual o hidrogênio ácido da H-ZSM-5 foi movimentado na direção da hidroxila do álcool, a partir das estruturas obtidas da adsorção.

Na Figura 12, estão representadas as curvas de energia de cada um dos álcoois estudados, na qual a energia relativa representa a normalização de todas as energias das etapas de movimentação do hidrogênio pela energia de menor valor obtido em cada curva.

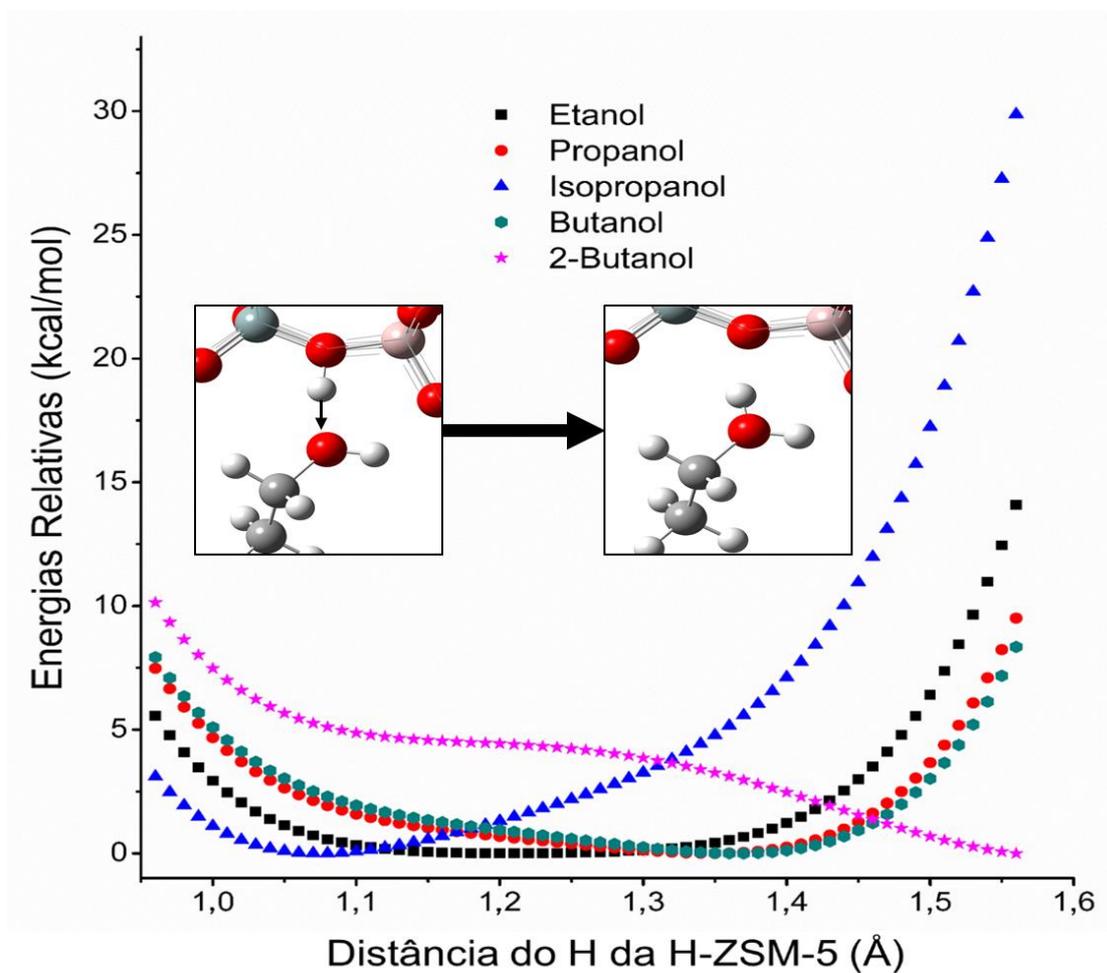


Figura 12 - Varredura dos álcoois estudados

Pelos dados apresentados na Figura 12, podemos ver os pontos de mínimo de energia, onde o sistema estará mais estável. Porém, o estado de transição que seria um pico energético entre o estado inicial do sistema e o ponto de menor energia não aparece nas curvas de energia. O que pode vir a indicar que entre o estado inicial do sistema e a protonação dos álcoois não há um chamado estado de transição.

Para os álcoois primários (etanol, propanol e butanol), observamos que o ponto de menor energia aparece com o hidrogênio mais próximo do álcool, indicando que a protonação do álcool primário é energeticamente favorável. Ocorre um pequeno deslocamento do ponto de mínimo na

posição do hidrogênio em direção ao grupo hidroxila conforme a cadeia carbônica dos álcoois primários cresce, o qual indica que o aumento da cadeia carbônica favorece a protonação dos álcoois primários.

Para os álcoois secundários (isopropanol e 2-butanol) observamos comportamentos distintos dos outros álcoois. O ponto de mínimo da curva, no caso do isopropanol, está com o hidrogênio mais próximo da estrutura da zeólita, o que sugere uma maior dificuldade na protonação deste álcool, apesar do complexo do isopropanol mostrar menor energia que os outros álcoois,

Já para o 2-butanol, vemos que o ponto de mínimo é o último ponto da curva, significando que, para esse álcool, a protonação é altamente favorecida. É relevante notar também que esta é a única curva que apresenta uma inflexão próxima à distância de 1,1 Å no eixo das distâncias que pode ser associada a um estado de transição.

De forma geral, observamos 3 comportamentos energéticos distintos no estudo da protonação. Um deles seguidos pelos álcoois primários, em que a protonação é favorecida sem a formação de um estado de transição observável. Um segundo comportamento dado pelo isopropanol, em que o hidrogênio permanece mais próximo do oxigênio da zeólita e, portanto, menos propenso à protonação. O terceiro comportamento é aquele observado para o 2-butanol, em que a protonação é altamente favorecida e com um possível estado de transição presente.

5.3 Formação dos produtos - Competição entre os mecanismos E₁ e E₂

Após o estudo dos Varredura reacionais, aprofundamos a análise acerca do mecanismo de desidratação sofrido pelos álcoois após a protonação. A partir das estruturas protonadas, apresentadas nas Figuras 6 a 10, modificamos a geometria do sistema de modo a observamos a interação dos álcoois protonados com a ZSM-5, de forma a definir se o sistema faz eliminação de primeira ou segunda ordem.

Da *Figura 13 a Figura 17*, são apresentadas as estruturas otimizadas dos sistemas citados anteriormente, nos quais observamos que o oxigênio da zeólita tende a se aproximar de um hidrogênio beta do álcool.

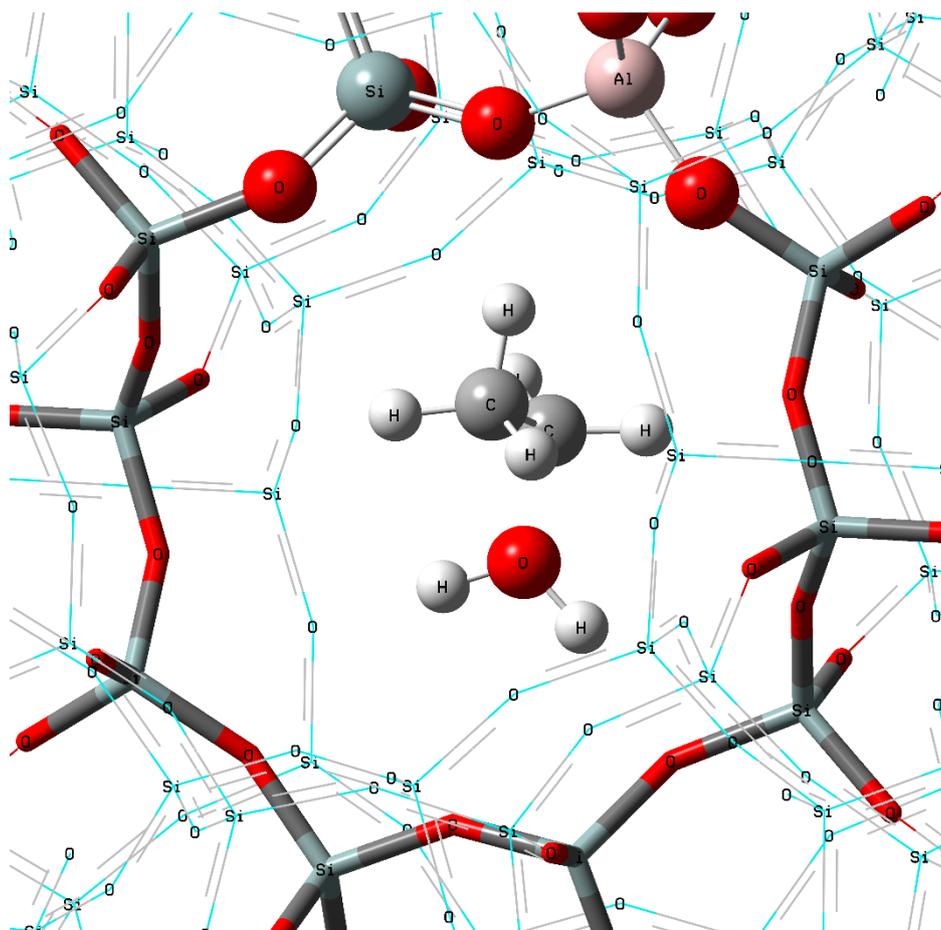


Figura 13 - Estabilização do sistema intermediário do etanol

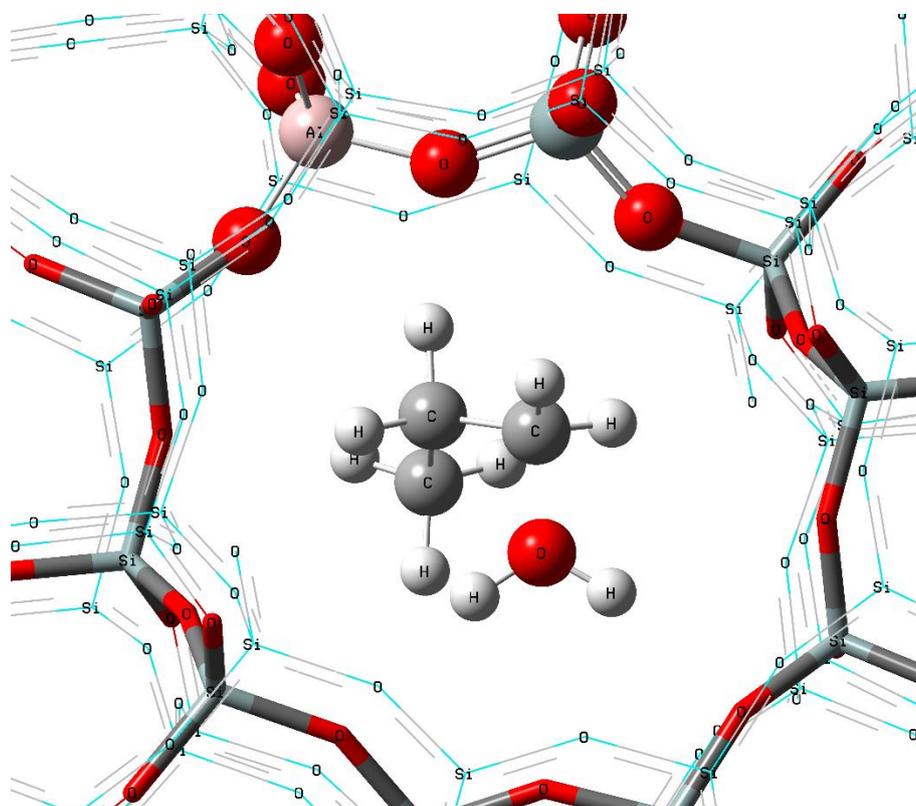


Figura 14 - Estabilização do sistema intermediário do propanol

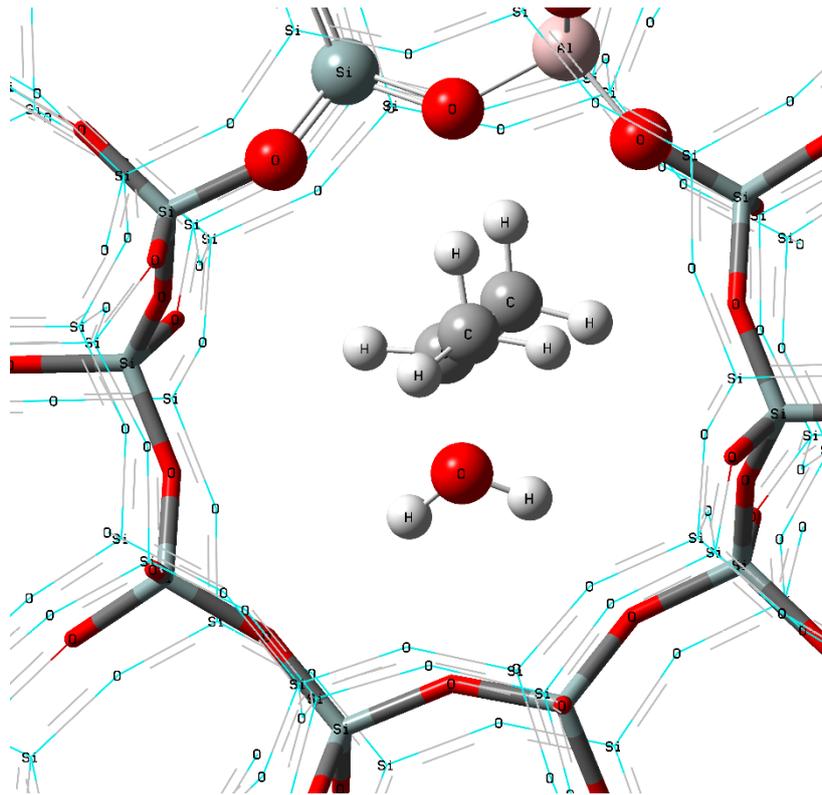


Figura 15 - Estabilização do sistema intermediário do isopropanol

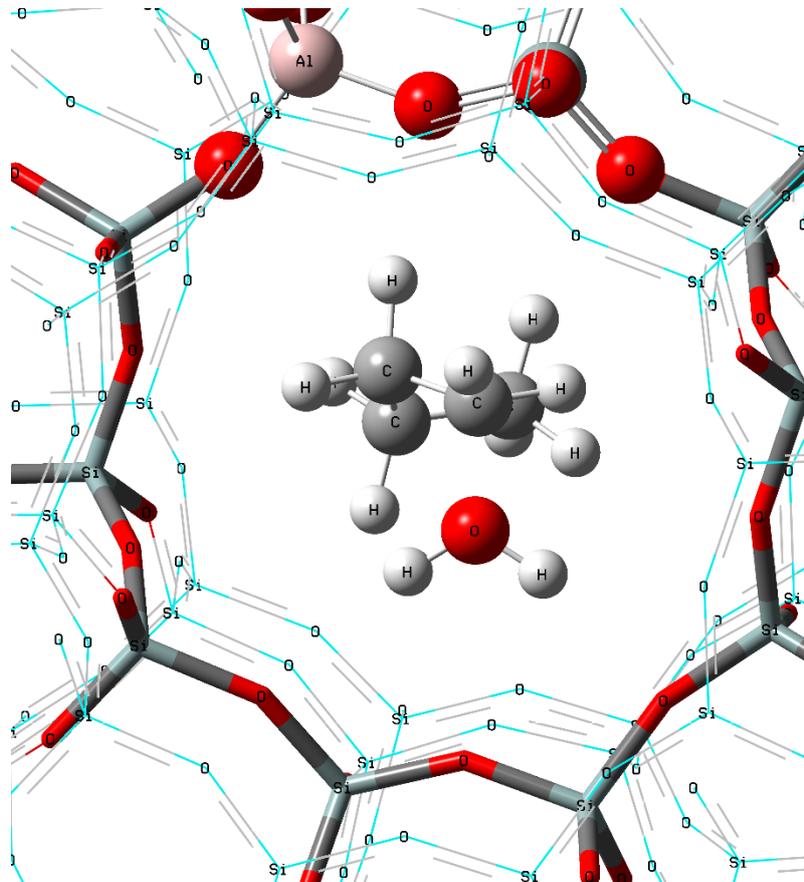


Figura 16- Estabilização do sistema intermediário do butanol

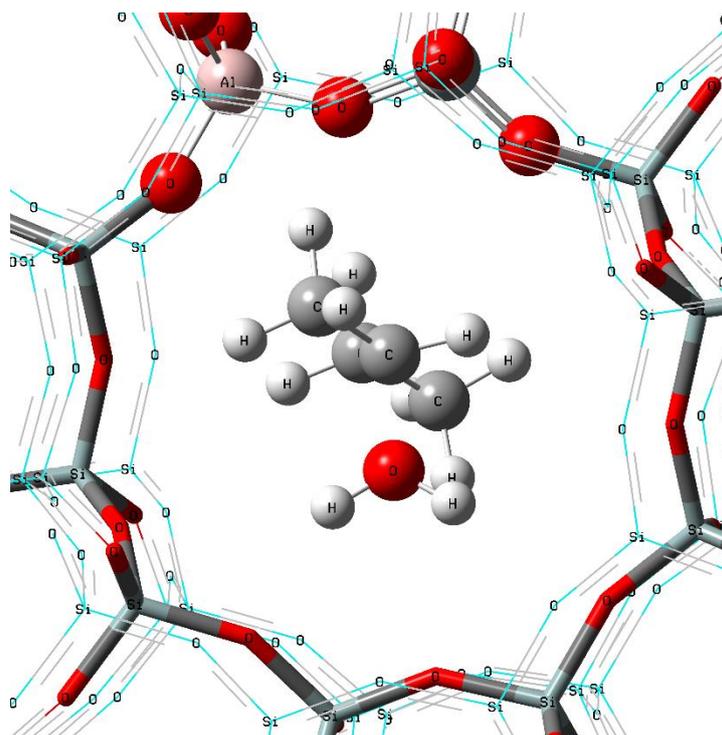


Figura 17- Estabilização do sistema intermediário do 2-butanol

Observando as estruturas obtidas, verificamos que, após a protonação do sistema, o oxigênio da zeólita tende a interagir com o hidrogênio do carbono beta da hidroxila protonada. Há também efeitos estruturais na molécula do álcool, mostrados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Distâncias das ligações nas estruturas isoladas e finais (Angstroms)

Álcool	Distância O-C		Distância C-C	
	Isoladas	Otimizado	Isoladas	Otimizado
Etanol	1,465	1,586	1,514	1,489
Propanol	1,479	1,57	1,521	1,494
Isopropanol	1,476	1,650	1,519	1,491
Butanol	1,486	1,568	1,522	1,496
2-Butanol	1,494	1,639	1,527	1,499

Após essas interações vimos que o comprimento da ligação entre o carbono do álcool e a hidroxila protonada aumenta, ao mesmo tempo em que há o encurtamento da ligação carbono-carbono.

Os valores das distâncias vistos na Tabela 3 e as estruturas nas Figuras 12 a 16, mostram a eliminação da água e a formação da dupla ligação, com a obtenção do alceno correspondente.

Os dados apresentados indicam que o mecanismo de formação do alceno segue fundamentalmente uma reação de eliminação de segunda ordem, na qual a liberação da água e

a formação da dupla ligação entre os carbonos ocorrem de maneira sincronizada, sem a formação de carbocátion. Esse mecanismo foi observado para todos os álcoois estudados, no qual há a aproximação do hidrogênio beta da zeólita e o afastamento da hidroxila protonada. Vemos que para o 2-butanol, temos a possibilidade da formação de dois produtos diferentes, sendo eles o 1-buteno e 2-buteno, devido ao oxigênio desprotonado da zeólita estar próximo a dois hidrogênios passíveis de serem abstraídos no processo de desidratação.

5.4 Formação do alceno

Após a obtenção das estruturas intermediárias, a formação do alceno exigiu o afastamento da molécula de água formada para se completar. A molécula de água foi afastada e realizamos a otimização do sistema. Os resultados obtidos mostraram que a água se afastou da cadeia carbônica e se posicionou nos canais em zig-zag do catalisador. As estruturas obtidas estão representadas nas Figuras 18 a 22.

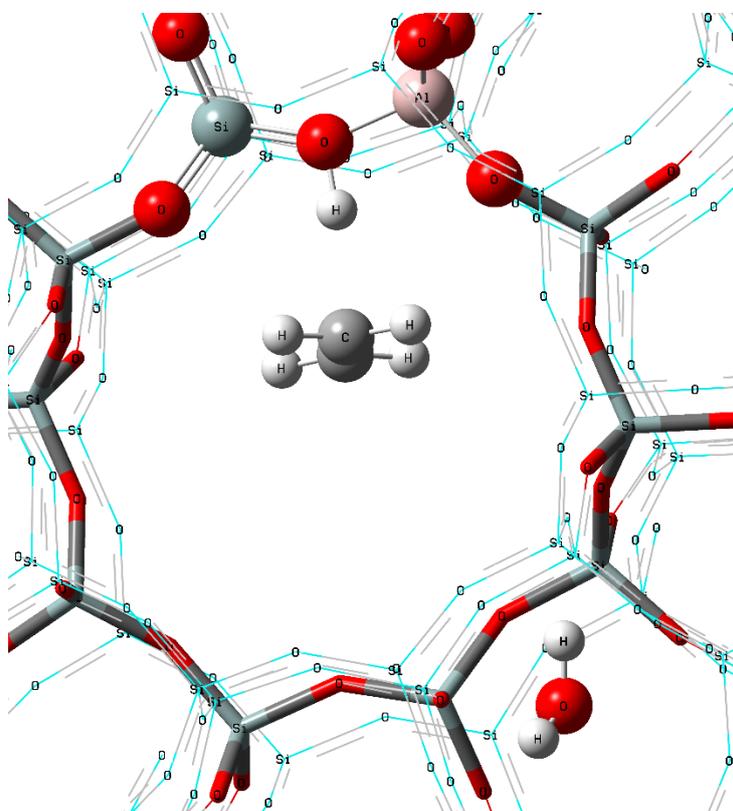


Figura 18 - Estrutura final do sistema de etanol

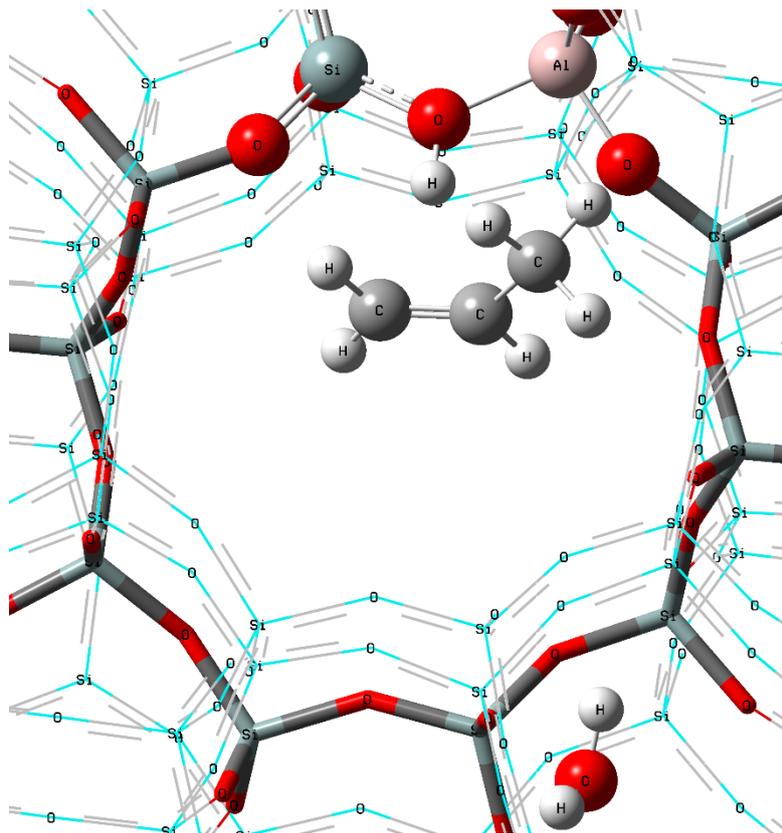


Figura 19 - Estrutura final do sistema de propanol

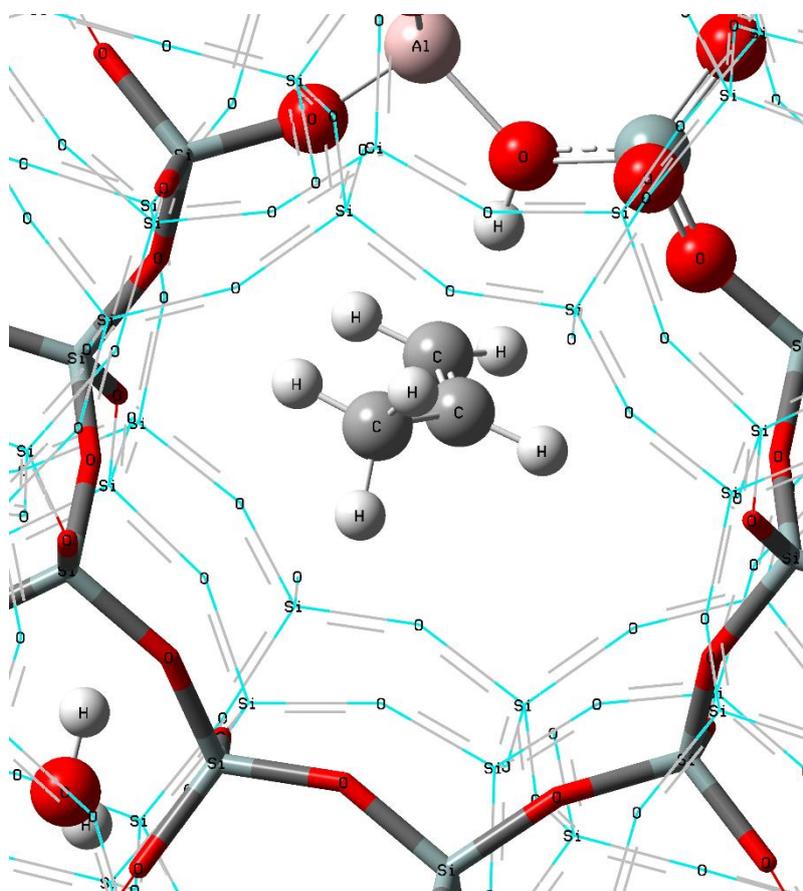


Figura 20 - Estrutura final do sistema de isopropanol

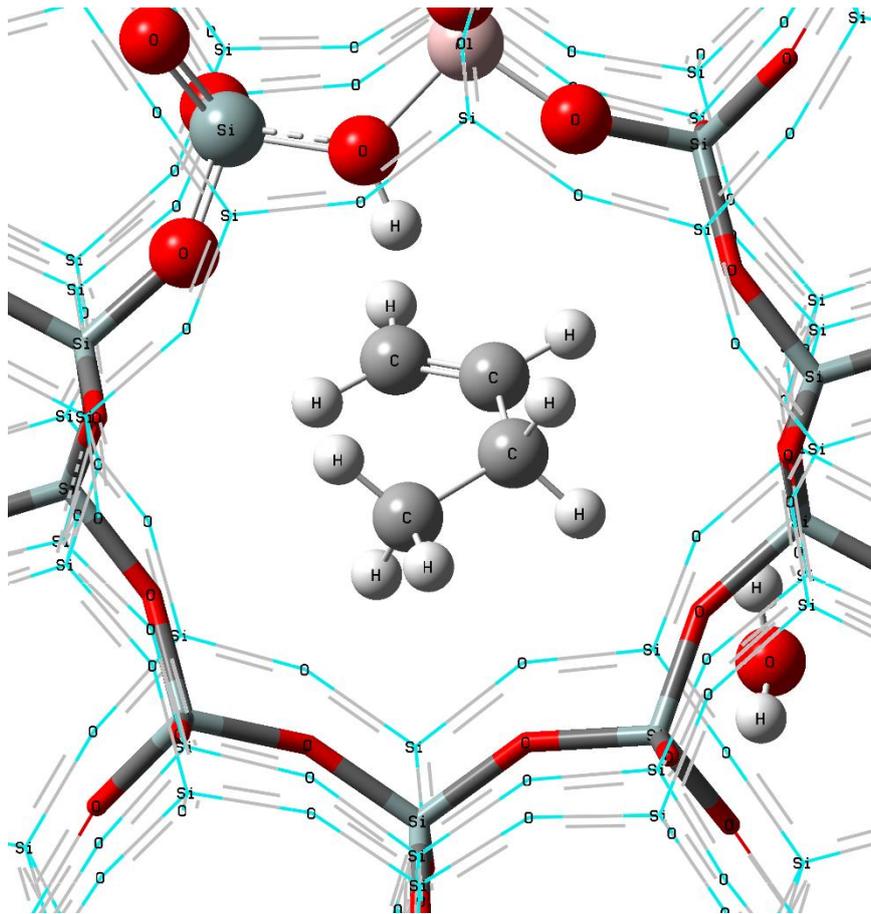


Figura 21 - Estrutura final do sistema de butanol

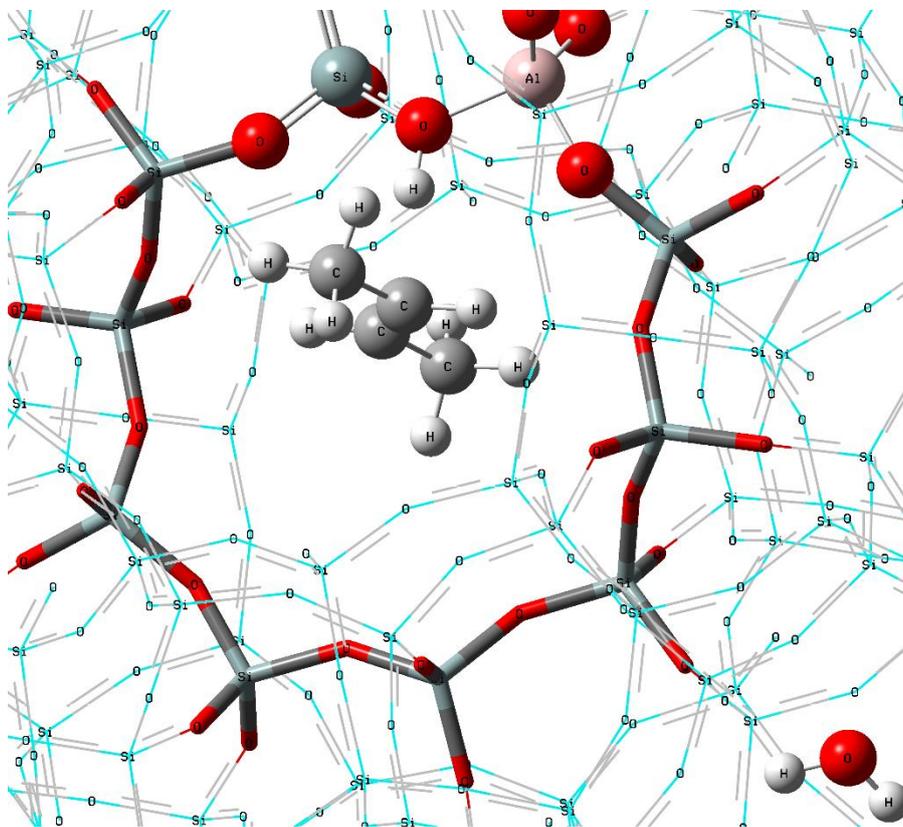


Figura 22 - Estrutura final do sistema de 2-butanol

As estruturas finais do sistema representam a última parte da reação, qual seja, a formação do alceno. Em todos os sistemas, constatou-se que após o afastamento da água automaticamente ocorreu a formação do alceno pela zeólita, que se restitui pela remoção do hidrogênio beta.

Dessa forma, vemos que para que a reação se conclua e haja a formação do alceno, a água deve se afastar do sistema, uma vez que ela causa a estabilização do sistema e dificulta a retirada do hidrogênio beta pela zeólita.

Foi verificado que a desidratação do 2-butanol permite a formação de dois produtos, mas energeticamente o sistema opta por formar os alcenos mais estáveis que são os alcenos mais substituídos.

5.5 Orbitais moleculares

Os orbitais moleculares das estruturas moleculares das três etapas da reação foram obtidos a partir de um recorte no sistema, mantendo somente os átomos listados na camada alta. Com o sistema montado, foi feito um cálculo *single point*, utilizando o método DFT ω b97xd e a base 6-311g, afim de se manter a coerência com os dados obtidos nas etapas anteriores. Após os resultados deste cálculo, obtivemos os orbitais HOMO e LUMO, além de também obtermos os resultados da superfície de potencial eletrostático (EPS).

Nas Figuras 23 a 27, estão as representações dos orbitais HOMO, LUMO e EPS para cada sistema calculado. Temos as estruturas iniciais que representam a primeira interação dos álcoois com a zeólita, as estruturas intermediárias que mostram a protonação e o começo da reação de eliminação e, por fim, temos as estruturas finais que representam a formação do alceno após a eliminação da hidroxila protonada.

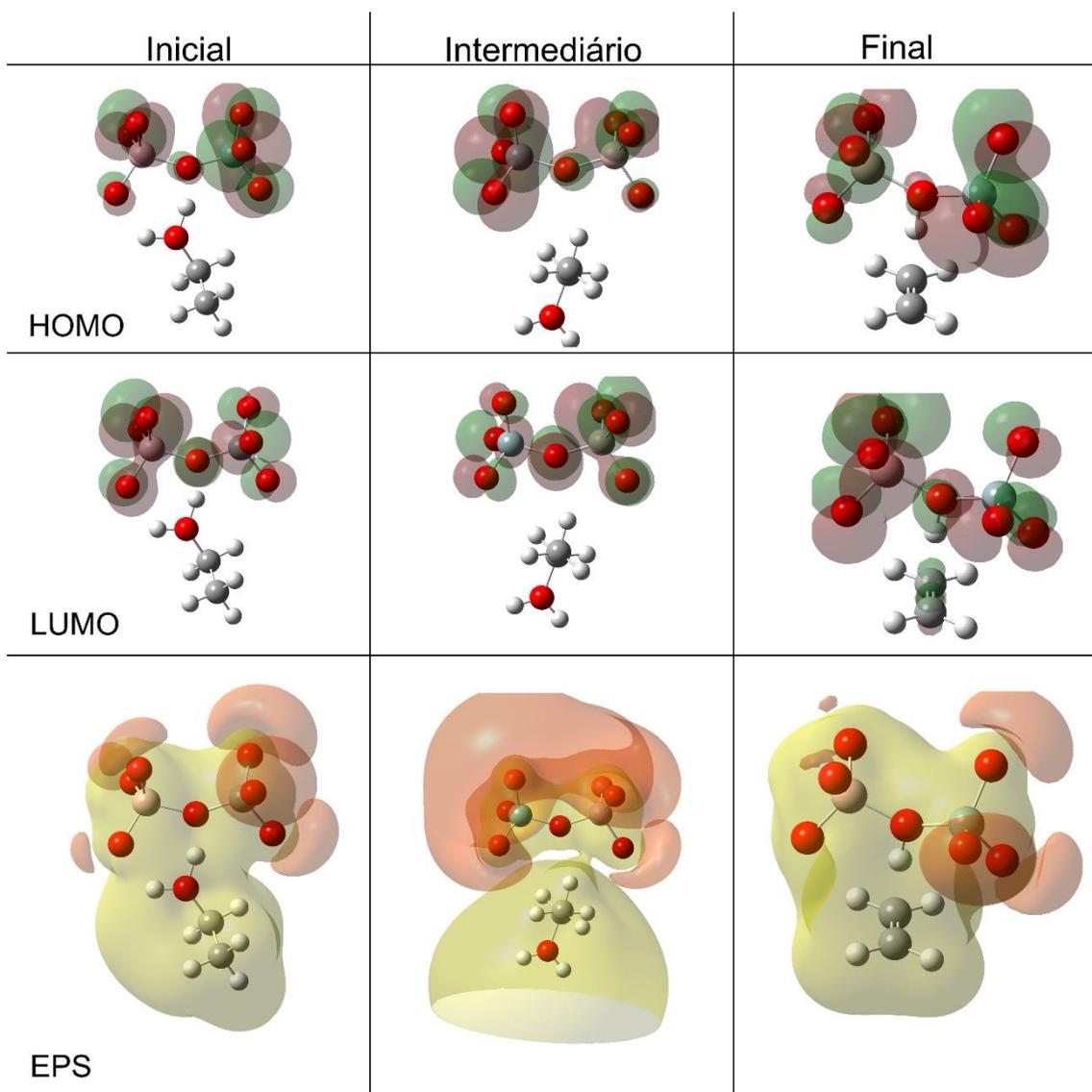


Figura 23 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de etanol.

Observando a Figura 23, podemos ver que os orbitais moleculares HOMO e LUMO para o sistema com etanol são bem semelhantes. O EPS dos estados inicial e final apresentam grande similaridade, porém, o EPS do estado intermediário apresenta uma pequena conexão entre a parte da superfície que envolve o álcool e aquela da zeólita. Isto indica que a interação eletrostática entre o etanol e a zeólita é fraca quando já houve a protonação e apenas com a eliminação da água é que a zeólita volta a interagir fortemente a ponto de extrair o hidrogênio do carbono α e permitir a formação do eteno.

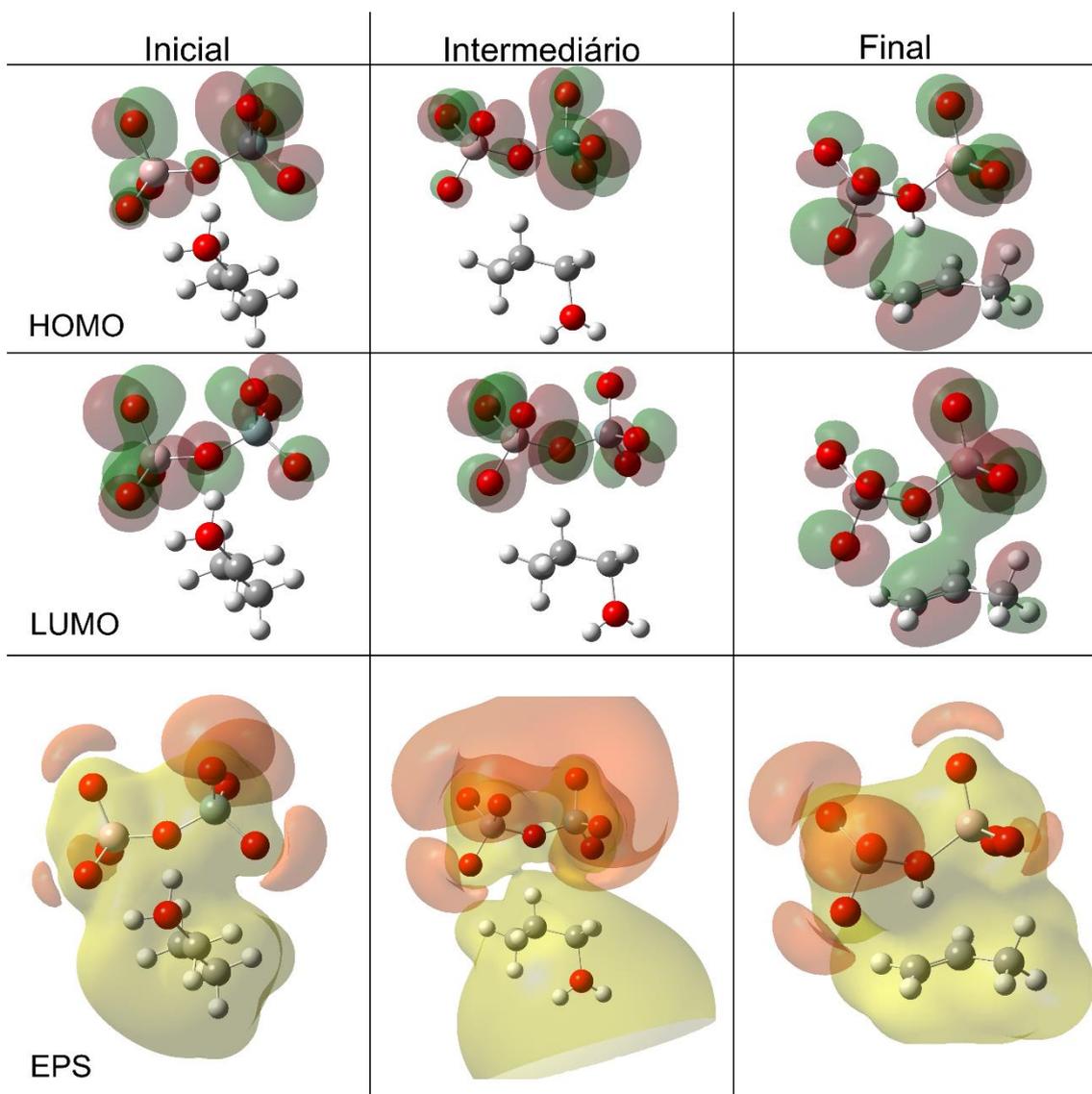


Figura 24 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de propanol.

Na Figura 24, vemos que, no orbital HOMO da estrutura final, o hidrogênio da zeólita interage com o orbital da ligação dupla do alceno formado. Por sua vez, o orbital π do alceno forma o LUMO com orbitais do oxigênio da estrutura da zeólita. O EPS do propanol apresentou as mesmas características apontadas no etanol.

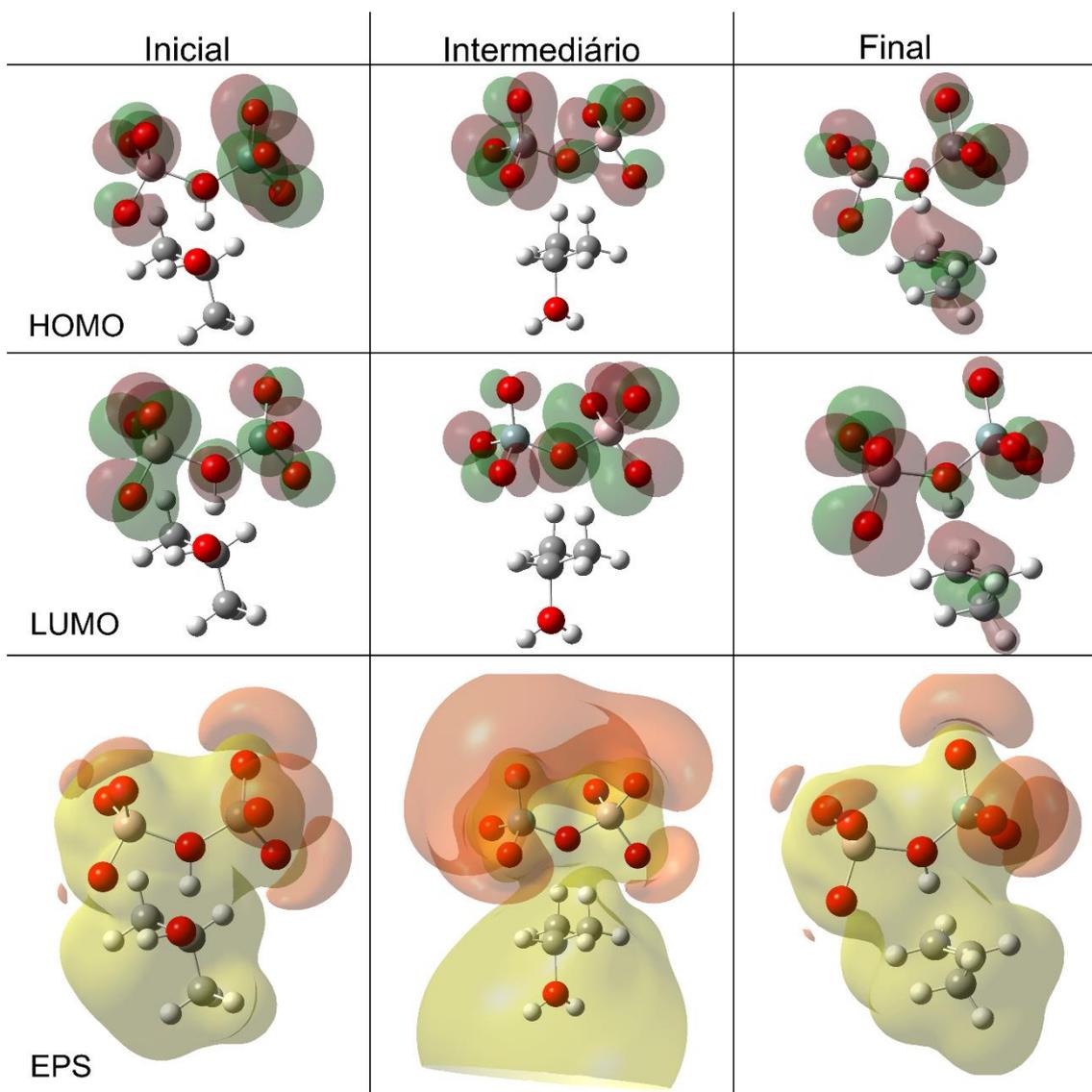


Figura 25 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de isopropanol.

Na Figura 25, vemos que, nos orbitais HOMO e LUMO da estrutura final, o hidrogênio da zeólita interage com o orbital da ligação dupla do alceno formado. Diferente dos casos anteriores, o EPS da estrutura intermediária já apresenta uma maior superposição entre o álcool protonado e a estrutura da zeólita, mostrando uma maior interação entre estas espécies e, portanto, uma maior disponibilidade para extração do hidrogênio do isopropanol protonado, mesmo sem a expulsão da molécula de água formada.

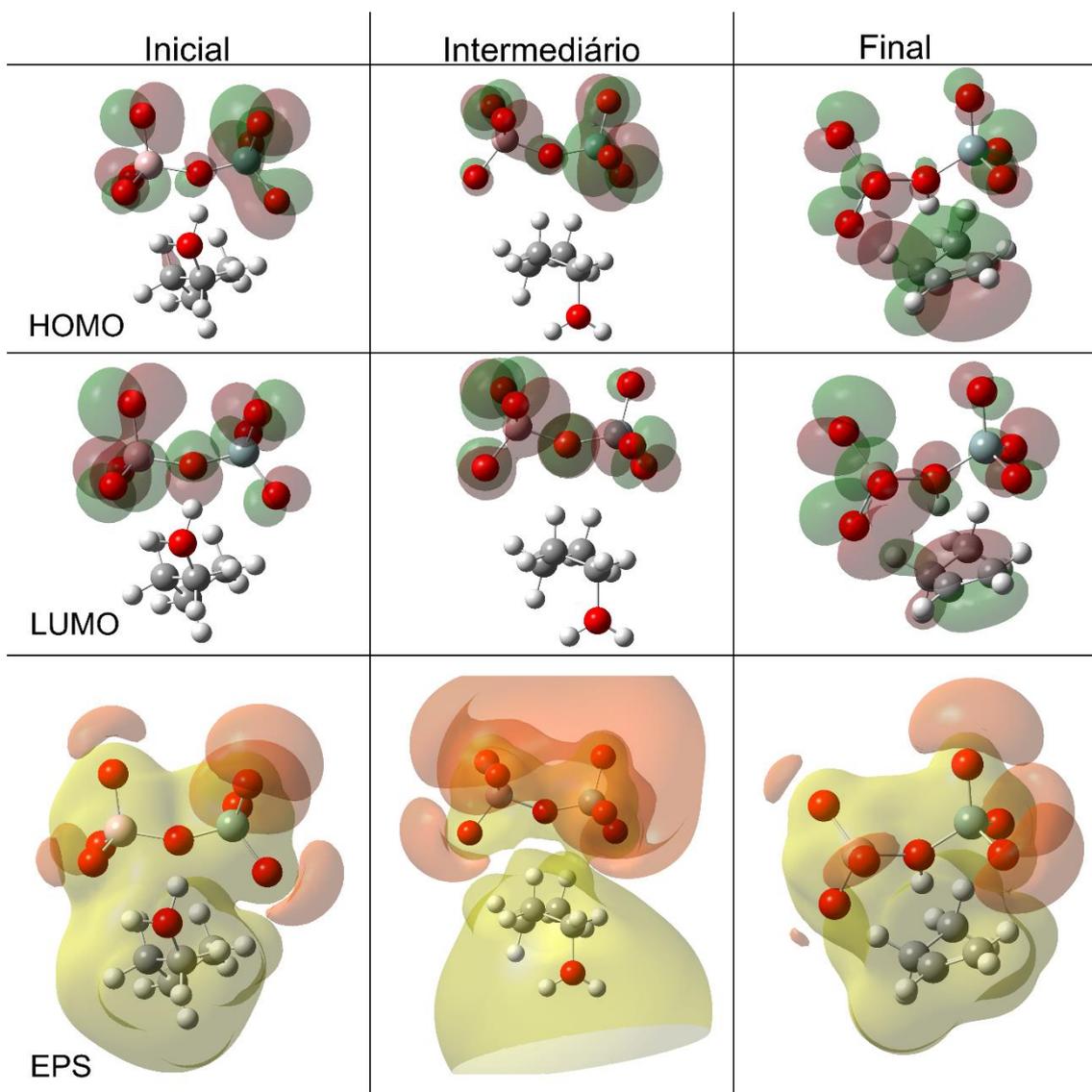


Figura 26 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de butanol.

Na Figura 26, vemos que o hidrogênio da zeólita interage com o orbital da ligação dupla do alceno formado no orbital HOMO da estrutura final. Além de novamente se observar a interação do oxigênio da zeólita com o hidrogênio que irá protonar a hidroxila no orbital LUMO da estrutura inicial. O padrão apresentado pela EPS é semelhante ao dos dois primeiros álcoois, etanol e propanol, ou seja, a superfície que conecta as duas moléculas que formam a estrutura intermediária é muito estreita, demonstrando pequena interação eletrostática entre elas.

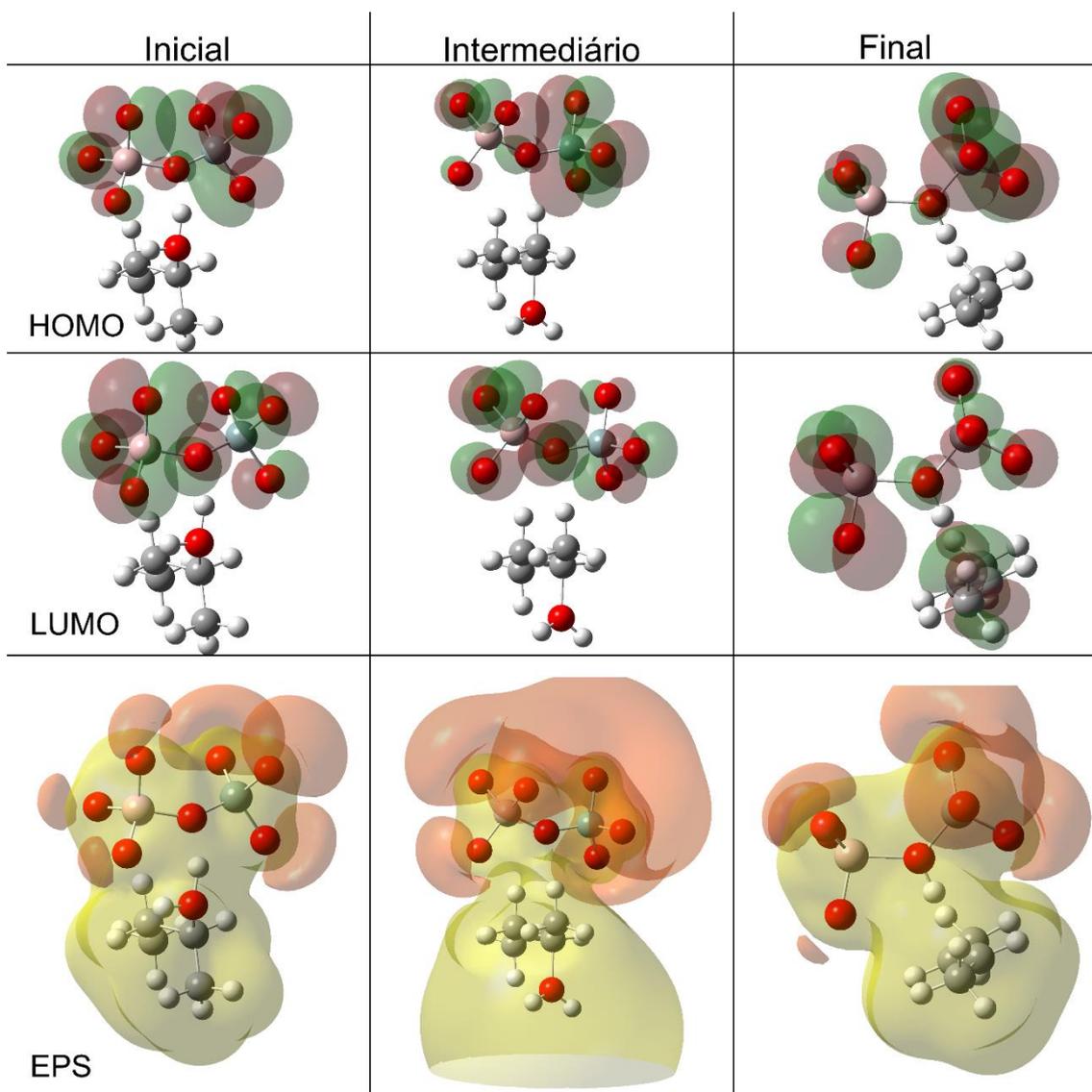


Figura 27 - Representação dos orbitais HOMO, LUMO e da EPS para todas as estruturas calculadas do sistema de 2-butanol.

Para o sistema 2-butanol, apresentado na Figura 27, o orbital LUMO da estrutura final recobre o hidrogênio da zeólita e a ligação dupla do alceno, mas o HOMO não tem essa característica, diferente dos demais casos estudados. O EPS desse sistema, na sua estrutura intermediária, mostra um recobrimento significativo entre o hidrogênio do álcool e os oxigênios da estrutura da zeólita, semelhante ao que ocorreu com o 2-propanol.

Para todas as estruturas foram observadas o mesmo padrão de orbitais, exceto no caso do 2-butanol em que o orbital HOMO da estrutura inicial não engloba a hidroxila protonada. O EPS mostra o mesmo comportamento para todos os sistemas estudados na etapa inicial, na qual temos uma leve densidade negativa próxima aos tetraedros da zeólita, e também na etapa final. Porém, ao se passar para a etapa intermediária, temos um grande aumento da região negativa, mas dois comportamentos distintos. Os álcoois primários apresentam um afunilamento entre eles e o fragmento da zeólita, enquanto que os álcoois secundários apresentam uma maior interação

entre eles e a zeólita. Esta diferença na estrutura intermediária representa uma distribuição de carga uniforme entre a zeólita e os álcoois, semelhante ao que se observa em sistemas quimicamente ligados. Este comportamento indica que a abstração do hidrogênio beta do álcool é mais fácil nesses sistemas que nos álcoois primários, antes mesmo do início da liberação da molécula de água pelos álcoois protonados.

5.6 Cargas

Com o objetivo de avaliar a interação eletrostática em cada uma das etapas da desidratação, foram realizados cálculos das cargas moleculares dos sistemas estudados. Essas cargas foram calculadas através do *single point* das estruturas otimizadas com o método de cálculo de população eletrônica CHelpG⁹¹.

Inicialmente, foram calculadas as cargas sob os átomos nas moléculas isoladas para a descrição do sistema antes da reação, *Tabela 4*. Na *Tabela 5*, a seguir, são apresentadas as cargas dos átomos que mais participam da reação, sofrendo as maiores variações das suas cargas nas etapas iniciais, intermediárias e finais. Esses átomos são o hidrogênio ácido da zeólita, oxigênio do álcool e o carbono ligado à hidroxila. As cargas sob os demais átomos estão na tabela do Anexo 1.

Tabela 4 - Cargas das moléculas isoladas, em unidades atômicas.

Moléculas	hidrogênio zeólita	oxigênio	carbono
Etanol	-	-0,86	0,544
Propanol	-	-0,79	0,304
Isopropanol	-	-0,815	0,594
Butanol	-	-0,807	0,381
2-Butanol	-	-0,800	0,542
ZSM-5	0,525	-	-

Tabela 5 - Cargas dos átomos nas etapas da reação, em unidades atômicas.

Álcool	hidrogênio zeólita			oxigênio			carbono		
	Inicial	Intermediário	Final	Inicial	Intermediário	Final	Inicial	Intermediário	Final
Etanol	0,438	0,52	0,5	-0,637	-0,774	-1,005	0,437	0,401	-0,217
Propanol	0,431	0,48	0,506	-0,674	-0,654	-1,01	0,257	0,126	-0,502
Isopropanol	0,603	0,5	0,5	-0,869	-0,832	-1,002	0,685	0,672	0,059
Butanol	0,463	0,48	0,512	-0,738	-0,657	-1,018	0,416	0,2	-0,417
2-Butanol	0,456	0,48	0,481	-0,708	-0,705	-0,975	0,483	0,432	-0,225

Observando o hidrogênio ácido da zeólita, vemos que a carga intermediária em todos os casos já está muito próxima de 0,5 (carga final) que é a carga aproximada dos hidrogênios em uma molécula de água isolada. Para o oxigênio dos álcoois, as cargas moleculares diminuem continuamente na sequência das etapas, até atingir a carga do oxigênio na molécula de água.

Estas cargas na estrutura intermediária mostram que a hidroxila protonada apresenta as mesmas cargas da molécula de água isolada, indicando que, nessa etapa, a distribuição eletrônica média já permite a desidratação do álcool.

Para o carbono ligado ao grupo OH, foi observada a maior modificação das cargas, nas quais houve uma variação de aproximadamente -0,6 na carga do carbono, entre a carga inicial e final. Isso ocorre possivelmente devido a mudança de hibridização no carbono, onde ele passa de um carbono sp^3 ligado a uma hidroxila para um carbono sp^2 que sofreu uma desidratação. O etanol, o isopropanol e o 2-butanol foram as espécies que praticamente não apresentaram mudanças na carga do carbono entre a etapa inicial e intermediária, mantendo-se levemente positiva. Isto confere uma característica da eliminação E_1 à reação de desidratação E_2 dessas 3 espécies, como sugerido por Soto et al⁴⁵.

Portanto, vemos que as principais mudanças nas cargas dos átomos ocorreram nos átomos que mudaram suas configurações, seja passando de uma configuração eletrônica para outra e ainda para aqueles que mudaram seus ligantes. Dessa forma vemos como a zeólita interferiu na desidratação dos álcoois, levando à formação do produto desejado.

6. Conclusões

Primeiramente a adsorção dos álcoois na qual se observa a maior energia de adsorção vinda do isopropanol, seguida pelo 2-butanol, butanol, propanol e etanol. Mostrando que os álcoois secundários apresentam maior facilidade de serem adsorvidos seguidos após pelos álcoois de maior cadeia.

Durante a análise do Varredura promovido no estudo da protonação mostrou tendência distintas entre o isopropanol e o 2-butanol ao mesmo tempo que vemos uma relação entre os álcoois primários.

Os dados dos orbitais moleculares HOMO e LUMO apresentam, basicamente, o mesmo padrão para todos os álcoois durante às três etapas analisadas. O EPS apresentou resultados semelhantes durante as etapas inicial e final. Entretanto, na etapa intermediária há uma distinção na característica das superfícies obtidas para os álcoois primários e secundários. Para os primários a conexão feita pela superfície entre o hidrogênio do carbono alfa e o oxigênio da zeólita é sutil, devido ao afunilamento presente na superfície. Por outro lado, para os álcoois secundários, vemos que a superfície EPS apresenta um alargamento na área entre os álcoois e a zeólita como ocorre em espécies ligadas quimicamente. Esta observação sugere que a abstração do hidrogênio beta pela ZSM-5 dever ser mais fácil para os álcoois secundários que para os álcoois primários.

Esse afunilamento visto na EPS da etapa intermediária mostra como a presença da molécula de água diminuiu a interação da ZSM-5 com os álcoois primários dificultando assim a parte final da reação. Dessa forma a importância da retirada da água para a formação do alceno na etapa final.

A análise das cargas mostra que o etanol, o isopropanol e o 2-butanol, apesar de formarem os correspondentes alcenos por E₂, observamos uma característica de E₁, devido à carga positiva persistente sobre o carbono mesmo após a protonação do grupo OH e o início da liberação da água.

O conjunto dessas observações demonstra que os álcoois secundários e de cadeia carbônica maior acabam por formar seus respectivos alcenos por mecanismos energéticos e eletrônicos com características distintas dos álcoois primários de cadeia menor.

7. Referências

1. Li, X., Rezaei, F., Ludlow, D. K. & Rownaghi, A. A. Synthesis of SAPO-34@ZSM-5 and SAPO-34@Silicalite-1 Core–Shell Zeolite Composites for Ethanol Dehydration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 1446–1453 (2018).
2. Inaba, M., Murata, K., Takahara, I. & Inoue, K. I. Production of C3+olefins and propylene from ethanol by Zr-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, (2012).
3. Bedia, J., Rosas, J. M., Márquez, J., Rodríguez-Mirasol, J. & Cordero, T. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. *Carbon N. Y.* **47**, 286–294 (2009).
4. de Oliveira, T. K. R., Rosset, M. & Perez-Lopez, O. W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catal. Commun.* **104**, 32–36 (2018).
5. Varisli, D., Dogu, T. & Dogu, G. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **62**, 5349–5352 (2007).
6. Sousa, Z. S. B., Veloso, C. O., Henriques, C. A. & Teixeira da Silva, V. Ethanol conversion into olefins and aromatics over HZSM-5 zeolite: Influence of reaction conditions and surface reaction studies. *J. Mol. Catal. A Chem.* **422**, 266–274 (2016).
7. Chooapun, W. & Jitkarnka, S. Catalytic activity and stability of HZSM-5 zeolite and hierarchical uniform mesoporous MSU-SZSM-5 material during bio-ethanol dehydration. *J. Clean. Prod.* **135**, 368–378 (2016).
8. de Araujo Guilherme, A., Dantas, P. V. F., Padilha, C. E. de A., dos Santos, E. S. & de Macedo, G. R. Ethanol production from sugarcane bagasse: Use of different fermentation strategies to enhance an environmental-friendly process. *J. Environ. Manage.* **234**, 44–51 (2019).
9. Wang, L., York, S. W., Ingram, L. O. & Shanmugam, K. T. Simultaneous fermentation of biomass-derived sugars to ethanol by a co-culture of an engineered *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresour. Technol.* **273**, 269–276 (2019).
10. Waghmare, P. R., Watharkar, A. D., Jeon, B.-H. & Govindwar, S. P. Bio-ethanol production from waste biomass of *Pogonatherum crinitum* phytoremediator: an eco-friendly strategy for renewable energy. *3 Biotech* **8**, 158 (2018).
11. de Oliveira, T. K. R., Rosset, M. & Perez-Lopez, O. W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catal. Commun.* **104**, 32–36 (2018).
12. Bhan, A. & Iglesia, E. ChemInform Abstract: A Link Between Reactivity and Local Structure in Acid Catalysis on Zeolites. *ChemInform* **39**, no-no (2008).
13. Gayubo, A. G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A. T. & Bilbao, J. Kinetic model for the transformation of bioethanol into olefins over a HZSM-5 zeolite treated with alkali. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 10836–10844 (2010).
14. Toganoh, M., Matsuo, Y. & Nakamura, E. Synthesis and catalytic activity of rhodium diene complexes bearing indenyl-type fullerene η^5 -ligand. *J. Organomet. Chem.* **683**, 295–300 (2003).
15. Fan, D., Dai, D. J. & Wu, H. S. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials (Basel)*. **6**, 101–115 (2013).
16. Cherubini, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers. Manag.* **51**, 1412–1421 (2010).
17. Galadima, A. & Muraza, O. Zeolite catalysts in upgrading of bioethanol to fuels range hydrocarbons: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **31**, 1–14 (2015).
18. Gayubo, A. G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A. T. & Bilbao, J. Selective production of

- olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolite catalysts treated with NaOH. *Appl. Catal. B Environ.* **97**, 299–306 (2010).
19. Alexopoulos, K. *et al.* DFT-based microkinetic modeling of ethanol dehydration in H-ZSM-5. *J. Catal.* **339**, 173–185 (2016).
 20. Costa, R. J., Castro, E. A. S., Politi, J. R. S., Gargano, R. & Martins, J. B. L. Methanol, ethanol, propanol, and butanol adsorption on H-ZSM-5 zeolite: an ONIOM study. *J. Mol. Model.* **25**, 34 (2019).
 21. John, M., Alexopoulos, K., Reyniers, M.-F. & Marin, G. B. Mechanistic insights into the formation of butene isomers from 1-butanol in H-ZSM-5: DFT based microkinetic modelling. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 1055–1072 (2017).
 22. Wu, C.-Y. & Wu, H.-S. Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst. *ACS Omega* **2**, 4287–4296 (2017).
 23. Décio, D.-G. *et al.* AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.
 24. Mariano, J. B., Lopes de Souza, J. & Filho, N. N. Fiscal Regimes for Hydrocarbons Exploration and Production in Brazil. *Energy Policy* **119**, 620–647 (2018).
 25. Silva, S. N. R. L., Farias, C. B. B., Rufino, R. D., Luna, J. M. & Sarubbo, L. A. Glycerol as substrate for the production of biosurfactant by *Pseudomonas aeruginosa* UCP0992. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **79**, 174–183 (2010).
 26. Sousa, A., Silveira, M. & Costa, T. A responsabilidade dos Estados no que concerne à poluição marítima em decorrência de derrame de hidrocarbonetos. *Rev. Direito E-nergia* **7**, (2014).
 27. Guarieiro, L. L. N., Vasconcellos, P. C. & Solci, M. C. Air Pollutants from the Burning of Fossil Fuels and Biofuels: A Brief Review. *Rev. Virtual Química* **3**, (2011).
 28. Bensah, E. C., Kádár, Z. & Mensah, M. Y. Alkali and glycerol pretreatment of West African biomass for production of sugars and ethanol. *Bioresour. Technol. Reports* **6**, 123–130 (2019).
 29. Fernandes-Klajn, F., Romero-García, J. M., Díaz, M. J. & Castro, E. Comparison of fermentation strategies for ethanol production from olive tree pruning biomass. *Ind. Crops Prod.* **122**, 98–106 (2018).
 30. Bockisch, C., Lorange, E. D., Hartnett, H. E., Shock, E. L. & Gould, I. R. Kinetics and Mechanisms of Dehydration of Secondary Alcohols Under Hydrothermal Conditions. *ACS Earth Sp. Chem.* **2**, 821–832 (2018).
 31. Zha, G.-F. *et al.* SO₂/F₂-Mediated Oxidative Dehydrogenation and Dehydration of Alcohols to Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 17666–17673 (2018).
 32. Chmielarz, L. *et al.* Porous clay heterostructures intercalated with multicomponent pillars as catalysts for dehydration of alcohols. *Appl. Clay Sci.* **160**, 116–125 (2018).
 33. catalyst. in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC). doi:10.1351/goldbook.C00876
 34. Anastas, P. T., Kirchoff, M. M. & Williamson, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Appl. Catal. A Gen.* **221**, 3–13 (2001).
 35. Mojet, B. L. & Bitter, J. H. The World of Catalysis-A Perspective from The Netherlands. *ChemCatChem* **5**, 359–360 (2013).
 36. Santos, R. K. S., Batista, M. S., Assaf, E. M. & Assaf, J. M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados À reação de reforma a vapor de etanol. *Quim. Nova* **28**, 587–590 (2005).
 37. Corma, A. & Garcia, H. Crossing the Borders Between Homogeneous and

- Heterogeneous Catalysis: Developing Recoverable and Reusable Catalytic Systems. *Top. Catal.* **48**, 8–31 (2008).
38. Lehninger, A. L., Nelson, D. L. (David L. & Cox, M. M. *Lehninger principles of biochemistry*. (W.H. Freeman, 2005).
 39. Xu, M., Lunsford, J. H., Goodman, D. W. & Bhattacharyya, A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **149**, 289–301 (1997).
 40. Kong, P. S. *et al.* Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: a review. *RSC Adv.* **6**, 68885–68905 (2016).
 41. Tappin, M. R. R. *et al.* Análise química quantitativa para a padronização do óleo de copaíba por cromatografia em fase gasosa de alta resolução. *Quim. Nova* **27**, 236–240 (2004).
 42. Varisli, D., Dogu, T. & Dogu, G. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **62**, 5349–5352 (2007).
 43. Rownaghi, A. A., Rezaei, F., Stante, M. & Hedlund, J. Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. *Appl. Catal. B Environ.* **119–120**, 56–61 (2012).
 44. Solomons, T. W. G. & Graham Fryhle, C. B. *Química orgánica: volume 1*. (Grupo Gen - LTC, 2012).
 45. Soto, J., Rosas, J. M., Otero, J. C., Rodríguez-Mirasol, J. & Cordero, T. Reaction Mechanisms of 2-Butanol Dehydration over a Phosphorus-Containing Activated Carbon Acid Catalyst. *J. Phys. Chem. C* **122**, 16772–16778 (2018).
 46. Moon, S. *et al.* Dehydration of Bioethanol to Ethylene over H-ZSM-5 Catalysts: A Scale-Up Study. *Catalysts* **9**, 186 (2019).
 47. Zhao, T. *et al.* Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites and catalytic cracking of ethanol and oleic acid into light olefins. *Appl. Catal. A Gen.* **575**, 101–110 (2019).
 48. Da Luz, A. B. . *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*. (1995).
 49. Giannetto Pace, G., Montes Rendón, A. & Rodríguez Fuentes, G. *Zeólitas - Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales*. (Editorial Innovación Tecnológica, 2000).
 50. Auerbach, S., Carrado, K. & Dutta, P. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. (CRC Press, 2003). doi:10.1201/9780203911167
 51. Aguiar, M. R. M. P. de, Novaes, A. C. & Guarino, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova* **25**, 1145–1154 (2002).
 52. Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **95**, 559–614 (1995).
 53. Yukselen-Aksoy, Y. Characterization of two natural zeolites for geotechnical and geoenvironmental applications. *Appl. Clay Sci.* **50**, 130–136 (2010).
 54. Afonso, J. C. *et al.* RECICLAGEM QUÍMICA DE ZEÓLITAS COMERCIAIS DESATIVADAS. *Quim. Nova* **27**, (2004).
 55. Liu, Y. *et al.* Rapid green synthesis of ZSM-5 zeolite from leached illite clay. *Microporous Mesoporous Mater.* **280**, 324–330 (2019).
 56. Luo, W. *et al.* Synthesis of ZSM-5 aggregates made of zeolite nanocrystals through a simple solvent-free method. *Microporous Mesoporous Mater.* **243**, 112–118 (2017).
 57. KOKOTAILO, G. T., LAWTON, S. L., OLSON, D. H. & MEIER, W. M. Structure of

- synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* **272**, 437–438 (1978).
58. Wang, Y., Feng, R., Li, X., Liu, X. & Yan, Z. In situ synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites on kaolin microspheres from amine-free system. *J. Porous Mater.* **20**, 137–141 (2013).
 59. Mohiuddin, E., Makarfi Isa, Y., M. Mdleleni, M. & Key, D. Synthesis and Application of Porous Kaolin-Based ZSM-5 in the Petrochemical Industry. in *Nanoporous Materials [Working Title]* (IntechOpen, 2018). doi:10.5772/intechopen.81375
 60. Zhang, Y., Jin, F., Shen, Z., Lynch, R. & Al-Tabbaa, A. Breakthrough Curve Modelling of ZSM-5 Zeolite Packed Fixed-Bed Columns for the Removal of MTBE. in 724–730 (Springer, Singapore, 2019). doi:10.1007/978-981-13-2221-1_81
 61. Wang, Y. *et al.* CO₂ adsorption on polyethylenimine-modified ZSM-5 zeolite synthesized from rice husk ash. *Mater. Chem. Phys.* **207**, 105–113 (2018).
 62. Rac, V. *et al.* Enhanced accessibility of active sites in hierarchical ZSM-5 zeolite for removal of pharmaceutically active substances: Adsorption and microcalorimetric study. *Arab. J. Chem.* (2018). doi:10.1016/J.ARABJC.2018.02.012
 63. Hajek, J. *et al.* On the stability and nature of adsorbed pentene in Brønsted acid zeolite H-ZSM-5 at 323 K. *J. Catal.* **340**, 227–235 (2016).
 64. Yeh, Y.-H., Gorte, R. J., Rangarajan, S. & Mavrikakis, M. Adsorption of Small Alkanes on ZSM-5 Zeolites: Influence of Brønsted Sites. *J. Phys. Chem. C* **120**, 12132–12138 (2016).
 65. Zaitan, H., Manero, M. H. & Valdés, H. Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination. *J. Environ. Sci.* **41**, 59–68 (2016).
 66. Cavalcanti, R. M., Barros, I. de C. L., Dias, J. A. & Dias, S. C. L. Characterization of ZSM-5 modified with niobium pentoxide: the study of thiophene adsorption. *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, 40–50 (2013).
 67. Zhang, S. *et al.* Upgrading of bio-oil from catalytic pyrolysis of pretreated rice husk over Fe-modified ZSM-5 zeolite catalyst. *Fuel Process. Technol.* **175**, 17–25 (2018).
 68. Moon, S. *et al.* Dehydration of Bioethanol to Ethylene over H-ZSM-5 Catalysts: A Scale-Up Study. *Catalysts* **9**, 186 (2019).
 69. Lima, D. S. & Perez-Lopez, O. W. Conversão catalítica do etanol sobre catalisadores suportados em ZSM-5. *Cerâmica* **64**, 1–9 (2018).
 70. Lee, H. C. *et al.* A Computational Study on the Adsorption Characteristics of Hydrocarbons (Propylene, n-Butane and Toluene) by using Cation-exchanged ZSM-5 Zeolites. *Korean Chem. Eng. Res* **56**, 909–913 (2018).
 71. Nastase, S. A. F., O'Malley, A. J., Catlow, C. R. A. & Logsdail, A. J. Computational QM/MM investigation of the adsorption of MTH active species in H-Y and H-ZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 2639–2650 (2019).
 72. Raksakoon, C. & Limtrakul, J. Adsorption of aromatic hydrocarbon onto H-ZSM-5 zeolite investigated by ONIOM study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **631**, 147–156 (2003).
 73. Zhang, B., He, G., Shan, Y. & He, H. Experimental and DFT study of the adsorption of N₂O on transition ion-exchanged ZSM-5. *Catal. Today* **327**, 177–181 (2019).
 74. Dai, L. *et al.* Catalytic fast pyrolysis of torrefied corn cob to aromatic hydrocarbons over Ni-modified hierarchical ZSM-5 catalyst. *Bioresour. Technol.* **272**, 407–414 (2019).
 75. Valecillos, J. *et al.* Slowing down the deactivation of H-ZSM-5 zeolite catalyst in the methanol-to-olefin (MTO) reaction by P or Zn modifications. *Catal. Today* (2019). doi:10.1016/j.cattod.2019.07.059

76. Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. (Courier Dover Publications, 1996).
77. Coelho, L. W. *et al.* APLICAÇÃO DE MECÂNICA MOLECULAR EM QUÍMICA INORGÂNICA. **22**, 396–404 (1999).
78. Friesner, R. A. Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 6648–6653 (2005).
79. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, (1964).
80. Lewars, E. G. Introduction to Quantum Mechanics in Computational Chemistry. in *Computational Chemistry* 101–191 (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-30916-3_4
81. Repasky, M. P., Chandrasekhar, J. & Jorgensen, W. L. PDDG/PM3 and PDDG/MNDO: Improved semiempirical methods. *J. Comput. Chem.* **23**, 1601–1622 (2002).
82. Tubert-Brohman, I., Guimarães, C. R. W. & Jorgensen, W. L. Extension of the PDDG/PM3 Semiempirical Molecular Orbital Method to Sulfur, Silicon, and Phosphorus. *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 817–823 (2005).
83. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* **13**, 1173–1213 (2007).
84. Wolfgang Schmidt, *, † *et al.* Preparation and Morphology of Pyramidal MFI Single-Crystal Segments. (2007). doi:10.1021/JP075934P
85. Chung, L. W. *et al.* The ONIOM Method and Its Applications. *Chem. Rev.* **115**, 5678–5796 (2015).
86. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E. . *et al.* Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian Inc.* (2009). doi:10.1159/000348293
87. Vreven, T. *et al.* Combining quantum mechanics methods with molecular mechanics methods in ONIOM. *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 815–826 (2006).
88. Dapprich, S., Komáromi, I., Byun, K. S., Morokuma, K. & Frisch, M. J. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **461–462**, 1–21 (1999).
89. Zara, Z. *et al.* A comparative study of DFT calculated and experimental UV/Visible spectra for thirty carboline and carbazole based compounds. *J. Mol. Struct.* **1149**, 282–298 (2017).
90. Minenkov, Y., Singstad, Å., Occhipinti, G. & Jensen, V. R. The accuracy of DFT-optimized geometries of functional transition metal compounds: A validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase. *Dalt. Trans.* **41**, 5526–5541 (2012).
91. Breneman, C. M. & Wiberg, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comput. Chem.* **11**, 361–373 (1990).

Anexo 1

Tabela de carga dos átomos durante as etapas estudadas

	Hidrogênio oposto OH		Carbono oposto		Hidrogênio protonado		Oxigênio da ZSM5					
	Inicial	intermediário	Final	Inicial	intermediário	Final	Inicial	intermediário	Final			
Etanol	0.088	0.189	0.381	-0.365	-0.291	-0.176	0.438	0.52	0.500	-1.139	-1.234	-0.977
Propanol	0.09	-0.007	0.577	0.058	0.176	0.089	0.431	0.480	0.506	-1.096	-1.099	-1.173
Isopropanol	0.100	0.219	0.573	-0.390	-0.450	-0.447	0.603	0.500	0.500	-1.167	-1.179	-1.151
Butanol	0.150	0.021	0.524	-0.243	-0.003	-0.040	0.463	0.480	0.512	-1.10	-1.12	-1.099
2-Butanol	0.125	0.076	0.586	0.068	0.093	-0.241	0.456	0.480	0.481	-1.103	-1.168	-1.158