



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA

JOSÉ VITOR COSTA DO CARMO

**ÓXIDOS BINÁRIOS À BASE DE ALUMINA COM ELEVADAS PROPRIEDADES
TEXTURAIS APLICADOS NA ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL**

FORTALEZA

Agosto de 2020

JOSÉ VITOR COSTA DO CARMO

**ÓXIDOS BINÁRIOS À BASE DE ALUMINA COM ELEVADAS PROPRIEDADES
TEXTURAIS APLICADOS NA ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

FORTALEZA

Agosto de 2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C285o Carmo, José Vitor Costa do.
Óxidos binários à base de alumina com elevadas propriedades texturais aplicados na esterificação do glicerol / José Vitor Costa do Carmo. – 2020.
62 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição.

1. Óxidos binários. 2. Porosidade. 3. Glicerol. 4. Sol-gel. 5. Esterificação. I. Título.

CDD 540

JOSÉ VITOR COSTA DO CARMO

**ÓXIDOS BINÁRIOS À BASE DE ALUMINA COM ELEVADAS PROPRIEDADES
TEXTURAIS APLICADOS NA ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL**

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Alcineia Conceição Oliveira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Carlos Daniel Silva da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA)

Prof.^a Dra. Jesuina Cássia Santiago Araújo
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

À minha mãe, Regilane.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/Pibic, pela bolsa de iniciação científica concedida.

À Universidade Federal do Ceará, pela minha formação acadêmica.

Aos laboratórios PCL, CETENE, Central Analítica e ao Departamento de Física pela infraestrutura cedida para a realização dos experimentos apresentados neste trabalho.

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, Regilane, por me proporcionar ensino de qualidade apesar de todas as dificuldades, sempre acreditando no meu potencial e me apoiando em minhas decisões.

À Prof. Dra. Alcineia Conceição Oliveira pelas oportunidades de trabalho, por dedicar seu tempo e paciência com meu desenvolvimento intelectual e pessoal, e por todo o investimento em meu futuro como profissional.

Ao meu namorado, Brener Arruda, que sempre esteve presente nos momentos mais difíceis, tristes ou felizes, aconselhando-me das melhores maneiras e mostrando que, em meio ao caos, sempre terei um porto seguro em seu abraço.

Aos meus irmãos Paulo Ricardo, Robson e Rochele por sempre apoiarem os meus estudos.

Aos meus companheiros de laboratório Ana Paula, André, Bruno, Davi, Débora, Laís e Pedro, por tornar o ambiente de trabalho mais agradável e descontraído.

Aos meus grandes amigos Ana Luiza, Jéssica, Marília, Matheus Victor, Rebeca, Vanessa e, especialmente, Daiane, por me acompanharem durante toda a jornada acadêmica e proporcionarem momentos inesquecíveis de alegria.

Aos meus amigos de infância Letícia Ximenes e Matheus Stéfano, que sempre estiveram comigo nos mais diversos momentos, promovendo um ambiente escolar amigavelmente competitivo que contribuiu para o meu desenvolvimento intelectual e, por até hoje, estarem presentes na minha vida.

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada a realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso.” (Albert Einstein)

RESUMO

Óxidos porosos contendo alumínio foram sintetizados com êxito via método sol-gel. Esta rota de síntese envolveu o uso dos precursores brometo de cetiltrimetilamônio como surfactante catiônico e dos alcóxidos inorgânicos de titânio e silício para produzir os óxidos binários $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como-sintetizados. Após calcinação, os sólidos apresentaram poros nas regiões de micro e principalmente mesoporos. Com fins de aumentar a porosidade, foi usado polivinilpirrolidona como um expensor de tamanho de micela durante o processo de síntese, permitindo o controle da porosidade. Os sólidos sintetizados foram caracterizados por técnicas físico-químicas apropriadas como Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (MEV-EDS), isotermas de adsorção de N_2 e Dessorção Termoprogramada de amônia (TPD- NH_3). O desempenho catalítico foi avaliado na reação de esterificação do glicerol na presença de ácido acético (EG) para produzir ésteres de glicerol, tais como: mono, di e triacetina. O desempenho catalítico dos sólidos obtidos foi investigado e discutido em termos de comparação com o da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ porosa. Caracterizações estruturais por DRX revelaram que os materiais contendo Si são amorfos, enquanto que os sólidos à base de Ti são semi-cristalinos, compostos pelas fases TiO_2 rutilo, TiO_2 anatase e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Antes da calcinação, os sólidos obtidos apresentaram baixas propriedades texturais devido à oclusão dos poros pelos surfactantes e compostos orgânicos, como observado pela técnica de FTIR. Por outro lado, os óxidos binários $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados exibiram mesoporos, especialmente para aqueles que foram expandidos com polivinilpirrolidona que mostraram uma estrutura de poros ordenada com interconectividade entre esses poros. Entre os catalisadores, os sólidos como-sintetizados apresentaram baixo desempenho catalítico na reação de EG a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e uma razão molar de glicerol para ácido acético de 1:1 por 6h sob velocidade de agitação de 370 rpm. A estrutura meso-macroporosa dos sólidos calcinados exibiu melhores desempenhos catalíticos na reação com conversão de até 40% e a formação de ésteres de glicerol. Além disso, as características porosas e ácidas dos catalisadores à base de Ti desempenham um papel essencial em termos de alcançar atividade catalítica e seletividade superiores em relação à triacetina, em comparação com o catalisador de referência $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Palavras-chave: Óxidos binários; Porosidade; Glicerol; Sol-gel; Esterificação.

ABSTRACT

The synthesis of aluminum-containing porous oxides has been achieved by the sol-gel method. This synthetic route involved the use of the cetyltrimethylammonium bromide as cationic surfactant and inorganic titanium and silicon alkoxides precursors to produce the as-synthesized $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ binary oxides. After calcination procedures, the solids had elevated textural properties with pores in the micro and mainly mesopores regions. To increase the porosity, polyvinylpyrrolidone micelle size expander was used during the step synthesis route enabling the adjustment control of the porosity. All solids were characterized by appropriate physicochemical characterizations such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Scanning Electron Microscopy coupled to Energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) analyses, N_2 adsorption isotherms and Temperature-programmed desorption with ammonia ($\text{NH}_3\text{-TPD}$). The catalytic performance was through the esterification of glycerol in the presence of acetic acid (EG) reaction to produce esters of glycerol such as mono, di and triacetin. The catalytic evaluation of the solids obtained have been investigated and discussed in terms of comparison with those of porous Al_2O_3 . Structural characterizations by XRD revealed that the Si-containing materials are amorphous whereas the Ti-based solids are semi-crystalline with the latter composed of TiO_2 rutile, TiO_2 anatase, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases. The as-synthesized solids had low textural properties due to the surfactant and organic compounds pore occlusions, as observed by FTIR analyses. Contrary to the other solids, the calcined $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ binary oxides exhibited mesopores, especially for those expanded with polyvinylpyrrolidone that showed an ordered porous structure with interconnectivity between these pores. Among all the catalysts, the as-synthesized solids demonstrated very low performance in the EG reaction at $80\text{ }^\circ\text{C}$ and glycerol to acetic acid molar ratio of 1:1 for 6h under stirring speed of 370 rpm. The meso-macroporous of the calcined solids depicted best performances in the reaction with the conversion up to 40% and the formation of the glycerol esters. Moreover, the porosity and acidic features of Ti-based catalysts play an essential role in terms of achieving superior catalytic activity and selectivity towards triacetin, in comparison to the benchmark $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

Keywords: Binary oxides; Porosity; Glycerol; Sol-Gel; Esterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação 3D da molécula de Glicerol	17
Figura 2	– Produção global de biodiesel e o preço do glicerol bruto de 2003 a 2020	19
Figura 3	– Rotas catalíticas de conversão do glicerol	20
Figura 4	– Esterificação do glicerol	21
Figura 5	– Reações consecutivas do glicerol com ácido acético	22
Figura 6	– Mecanismo de esterificação do glicerol nos sítios ácidos de Bronsted	25
Figura 7	– Mecanismo de esterificação do glicerol nos sítios ácidos de Lewis	26
Figura 8	– Fluxograma de síntese dos sólidos TAP e SAP	29
Figura 9	– Fluxograma de obtenção dos óxidos mistos TAC e SAP	30
Figura 10	– Sistema reacional utilizado na avaliação catalítica	32
Figura 11	– Difractogramas de raios-X dos sólidos: a) como-sintetizados e b) calcinados	34
Figura 12	– Estruturas cristalinas dos óxidos: a) TiO ₂ anatase, b) TiO ₂ rutilo e c) γ-Al ₂ O ₃	35
Figura 13	– Espectros de FTIR das amostras sintetizadas	37
Figura 14	– Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos sólidos sintetizados	39
Figura 15	– Curvas de distribuição de tamanho de poro dos sólidos sintetizados	40
Figura 16	– Micrografias de MEV dos sólidos como-sintetizados: a) TAP e b) SAP	43
Figura 17	– Micrografias de EDS dos sólidos como-sintetizados: a) TAP e b) SAP	45
Figura 18	– Micrografias de MEV dos sólidos calcinados (a) TAC e (b) SAC	46
Figura 19	– Micrografias de EDS dos sólidos calcinados (a) TAC e (b) SAC	47
Figura 20	– Conversão de glicerol em função do tempo para cada catalisador sintetizado .	49
Figura 21	– Seletividade aos produtos em relação ao tempo de reação dos catalisadores ...	51
Figura 22	– Estudo de reciclabilidade dos catalisadores TAP, TAC e γ-Al ₂ O ₃	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades Físico-Químicas do glicerol	17
Tabela 2 – Diâmetro crítico e comprimento de molécula dos produtos e reagentes da reação de EG	27
Tabela 3 – Tabela de correlação dos resultados de FTIR	38
Tabela 4 – Propriedades texturais dos catalisadores obtidos	41
Tabela 5 – Conversão de glicerol e seletividade a monoacetina, diacetina e triacetina para as amostras estudadas, bem como a acidez total dos sólidos medidas por NH ₃ -TPD	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmer-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DAG	Diacilglicerol
DRX	Difração de raios-X
EG	Esterificação do glicerol
GTBE	Éteres de glicerina terc-butílicos
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho acoplada as transformada de Fourier
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MAG	Monoacilglicerol
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a espectroscopia dispersiva de raios-X
NH ₃ -TPD	Dessorção termoprogramada de amônia (NH ₃)
PVP	Polivinilpirrolidona
SAC	Óxido misto de silício e alumínio calcinado
SAP	Óxido misto de silício e alumínio como-sintetizado
TAC	Óxido misto de titânio e alumínio calcinado
TAG	Triacilglicerol
TAP	Óxido misto de titânio e alumínio como-sintetizado
TPD-NH ₃	Dessorção Termoprogramada de Amônia

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
X	Conversão
t	Tempo de reação
%	Porcentagem
S	Seletividade
Σ	Somatório
i	Tempo de reação inicial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Geral	16
2.2	Específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Glicerol: aspectos gerais e aplicações	17
3.2	Esterificação (acetilação) do glicerol	21
3.3	Catalisadores utilizados na esterificação do glicerol na presença de ácido acético	23
3.4	Mecanismo da reação de esterificação do glicerol com ácido acético	24
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
4.1	Síntese dos catalisadores	28
4.1.1	<i>Materiais</i>	28
4.1.2	<i>Síntese dos óxidos mistos</i>	28
4.2	Caracterização dos catalisadores	30
4.2.1	<i>Propriedades morfológicas</i>	42
4.2.2	<i>Propriedades estruturais</i>	31
4.2.3	<i>Propriedades texturais</i>	31
4.2.4	<i>Medidas de acidez</i>	31
4.3	Teste catalítico	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Propriedades estruturais dos sólidos	34
5.2	Propriedades texturais dos sólidos	38
5.3	Propriedades morfológicas dos sólidos	40
5.4	Avaliação catalítica	48
6	CONCLUSÃO	54
7	PERSPECTIVAS	55
8	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	56
8.1	Artigos Científicos	56
8.2	Trabalhos apresentados em congressos regionais, nacionais e internacionais	56

REFERÊNCIAS	57
--------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

O glicerol é o principal subproduto da reação de transesterificação de ácidos graxos ou óleos vegetais para a obtenção do biodiesel. Este álcool é comumente utilizado na indústria de alimentos, fármacos, cosméticos, têxtil e aplicado em produtos como explosivos, tintas, bebidas, resinas, aditivo para combustíveis, dentre outros usos. Há um excesso de glicerol bruto sendo produzido pela reação de transesterificação, o qual configura-se como danoso ao ser humano e ao meio ambiente. Além disso, o glicerol oriundo da indústria do biodiesel é impuro devido aos resíduos reacionais tais como os ácidos graxos, resíduos de catalisadores, álcoois e sais, havendo, portanto, a necessidade de ser purificado. O processo de purificação do glicerol, entretanto é dispendioso e inviável à medida em que são necessárias várias operações unitárias para remoção das impurezas.

Rotas alternativas de transformação do glicerol bruto, tais como: oligomerização, eterificação, hidrogenólise, acetalização, desidratação, oxidação e esterificação conduziram a obtenção de produtos com maior valor agregado que o glicerol impuro. Deste modo, os processos catalíticos de conversão do glicerol são uma alternativa viável a transformação do glicerol impuro. Nesse sentido, a esterificação do glicerol na presença ácido acético tem como produtos as acetinas, as quais são aplicadas principalmente como aditivos para combustíveis.

Catalisadores homogêneos ácidos podem ser aplicados na esterificação do glicerol, no entanto, há problemas relacionados ao seu manuseio, corrosão dos reatores e contaminação dos produtos. Visando contornar tais problemas, são empregados catalisadores heterogêneos ácidos, os quais possuem atividade e seletividade associadas às suas propriedades morfológicas, texturais, estruturais e ácidas.

Outros materiais tais como zeólitas, resinas ácidas, heteropoliácidos, óxidos binários, dentre outros, geralmente sólidos ácidos, foram investigados na reação de esterificação do glicerol com ácido acético. Apesar dos promissores resultados de conversão, os catalisadores citados apresentaram baixa seletividade aos produtos desejados devido, principalmente, à sua elevada acidez. Por outro lado, os óxidos mesoporosos, especialmente aqueles à base de alumina, têm despertado interesse como catalisadores ou suportes de catalisadores devido à alta área superficial, volume de mesoporos, baixo custo e alta estabilidade térmica. A porosidade desses sólidos desempenha um papel importante sobre a atividade catalítica, principalmente em reações como a esterificação do glicerol, a qual gera produtos volumosos. Materiais com elevadas propriedades texturais são relevantes na reação esterificação do glicerol.

O método sol-gel é um importante rota de obtenção de sólidos elevada área superficial e diâmetro de poros superiores aqueles apresentados pelas moléculas dos reagentes e produtos, facilitando a difusão externa e interna dos mesmos. Este método conduz à formação de sólidos mesoporosos, a partir de uma rede tridimensional de nanopartículas orgânicas e inorgânicas. O uso de precursores alcóxidos e surfactantes durante síntese de catalisadores pelo método sol-gel pode moldar a rede tridimensional do sólido, com vistas a obter propriedades texturais e porosidade desejada. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo empregar o método sol-gel a fim de avaliar os efeitos das propriedades texturais e acidez dos catalisadores obtidos na esterificação do glicerol com ácido acético (EG). Como estratégia, a porosidade dos sólidos foi moldada por meio do uso de precursores de síntese tais como polivinilpirrolidona, alcóxidos de metais e brometo de cetiltrimetilamônio durante a síntese. Três séries de materiais foram obtidos, sendo denominados (i) como sintetizados; (ii) modificados com polivinilpirrolidona e (iii) sólidos calcinados.

Na primeira parte trabalho será apresentada a revisão bibliográfica dos aspectos gerais sobre o glicerol, suas aplicações e a reação de esterificação do glicerol com ácido acético, bem como os catalisadores empregados no processo. Posteriormente, o procedimento experimental para a síntese dos sólidos via método sol-gel, as técnicas fisicoquímicas de caracterização, bem como a avaliação catalítica serão apresentados.

No item resultados e discussão serão abordados as propriedades morfológicas, texturais, estruturais e ácidas das três series de catalisadores obtidos além dos testes catalíticos realizados. Finalmente, serão apresentadas as conclusões, perspectivas e referências do presente trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Sintetizar, caracterizar e avaliar cataliticamente óxidos binários à base de alumina apresentando elevadas propriedades texturais, tais como volume de poros e área superficial, na esterificação do glicerol com ácido acético.

2.2 Específicos

- Sintetizar catalisadores via método sol-gel, a fim de se obter sólidos com elevada área superficial e volume de poros, utilizando PVP e CTAB como agentes expansores e direcionadores de estrutura, respectivamente.
- Analisar o efeito dos expansores e agentes direcionador de estrutura sobre as propriedades dos sólidos, a partir de técnicas físico-químicas adequadas.
- Avaliar o papel da porosidade e acidez sobre o desempenho catalítico na reação de esterificação do glicerol com ácido acético.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Glicerol: aspectos gerais e aplicações

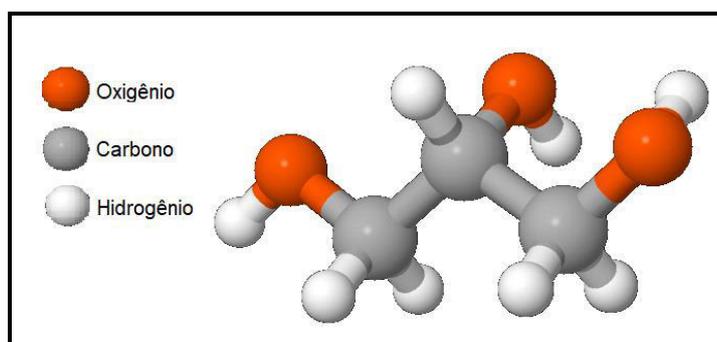
O glicerol pertence a função orgânica álcool, sendo incolor, viscoso à temperatura ambiente e inodoro, quando puro (Tabela 1). Além disso, possui alto ponto de ebulição e pressão de vapor desprezível, baixa toxicidade e alta polaridade, em razão da diferença de eletronegatividade, podendo dissolver solutos orgânicos e inorgânicos (TORREZAN et al., 2020). A presença de três grupamentos hidroxila (Figura 1) contribui com a alta solubilidade do glicerol em solventes polares como a água, via ligações de hidrogênio.

Tabela 1 – Propriedades Físico-Químicas do glicerol.

Sinônimos	1,2,3-propanotriol; 1,2,3-trihidroxiopropano; Álcool glicílico
Aparência	Líquido aquoso; sem coloração; sem odor; dissolve em água
Fórmula	$C_3H_8O_3$
Peso molecular	92,10 g mol ⁻¹
Ponto de ebulição	290 °C
Ponto de Fusão	17,9 °C
Densidade relativa	1,26 g mL
Viscosidade	100 cP
Calor de combustão	4310 cal g ⁻¹
Pressão de vapor	1 mmHg a 125,5 °C
Calor latente de vaporização	160 cal g ⁻¹

Fonte: National Center for Biotechnology Information (2020).

Figura 1 – Representação 3D da molécula de glicerol.



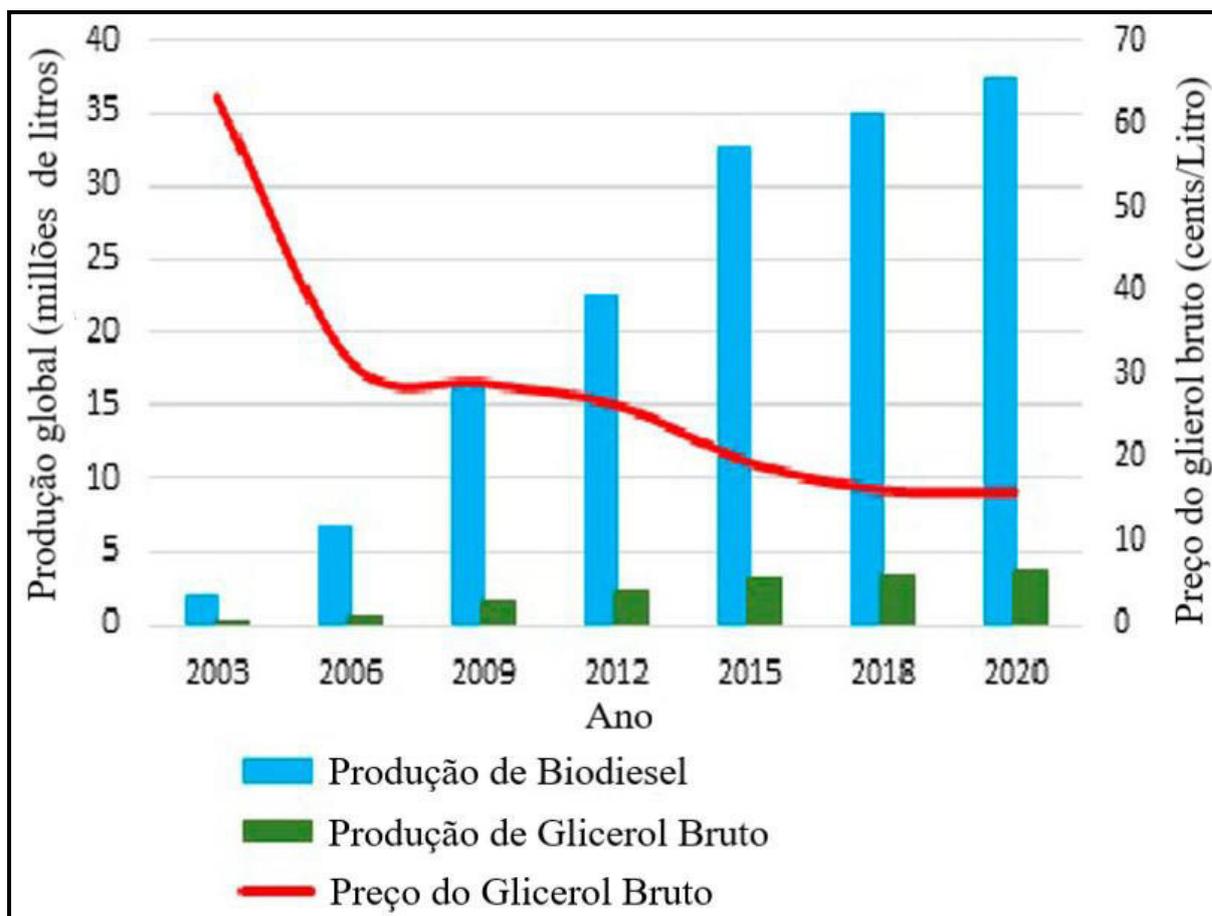
Fonte: elaborada pelo autor

O glicerol é o principal subproduto da reação de transesterificação entre óleo vegetal ou gordura animal e um álcool para obtenção do biodiesel. Aproximadamente 10% do volume total de glicerol produzido corresponde ao glicerol impuro (SAIDI et al., 2020). O glicerol impuro, denominado como glicerina bruta advém do processo industrial de produção do biodiesel com impurezas, tais como: ácidos graxos, catalisadores, álcoois e sais. O valor da glicerina no mercado está diretamente ligado ao seu grau de pureza, devendo ser igual ou maior que 95%. Dessa forma, os processos para sua purificação incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de íons, os quais são processos excessivamente onerosos para produtores de biodiesel (ANCANJO et al., 2019).

A glicerina apresenta algumas denominações dependendo do seu grau de pureza. A glicerina bruta como mencionada anteriormente possui bastante impurezas e é imprópria para uso. Após receber tratamento ácido e posterior remoção dos ácidos graxos, é denominada de glicerina loira e apresenta cerca de 95% de pureza. A glicerina de grau farmacêutico apresenta mais de 99% de pureza sendo obtida a partir da glicerina loira após os processos de destilação à vácuo e tratamento com absorventes. Dependendo do grau de pureza, a glicerina apresenta aplicações na indústria farmacêutica, de alimentos, têxtil e cosmética, e em produtos tais como tintas, bebidas, tabaco, papéis, filmes de celulose, resinas alquídicas, aditivos para combustíveis, explosivos, dentre outros. Na indústria farmacêutica, a glicerina é utilizada na formulação de pomadas, antibióticos, expectorantes, plastificantes, antissépticos, dentre outros. Na indústria alimentícia e cosmética é usado principalmente como umectante na fabricação de balas, refrigerantes, doces, xampus, condicionadores, loções, protetores solares, maquiagem, etc (PEITER et al., 2016).

Devido ao aumento no consumo global de biocombustíveis nos últimos anos, a produção de biodiesel se intensificou; por conseguinte, um excedente de glicerol foi gerado na indústria diminuindo-se o preço do glicerol puro no mercado, conforme sugere a Figura 2.

Figura 2 – Produção global de biodiesel e o preço do glicerol bruto de 2003 a 2020.

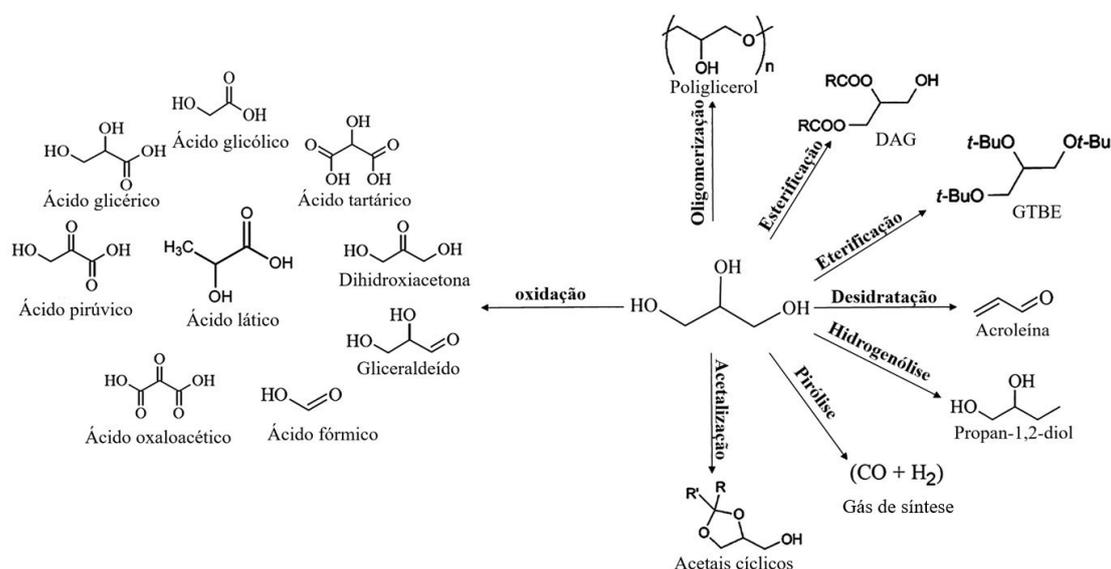


Fonte: NOMANBHAY; HUSSEIN; ONG, 2018.

Estima-se que a produção de biodiesel atinja aproximadamente 37 milhões de litros em 2020 e, como consequência, cerca de 3,7 milhões de litros de glicerol de baixo valor comercial serão produzidos a partir da indústria de biocombustíveis. Essa quantidade preocupante de glicerina bruta torna inviável o processo de purificação, tendo em vista o elevado custo e alta demanda energética (ALVES; FILHO; MENDES, 2017).

Diversos estudos sobre o triálcool vêm sendo realizados. As rotas catalíticas configuram-se como a alternativa viável para a conversão do glicerol em produtos de alto valor agregado para fins comerciais, comparado com o tradicional e oneroso processo de purificação. Nesse sentido, reações catalíticas envolvendo o glicerol, tais como oligomerização (KANSY et al., 2019), eterificação (DOMINGUEZ; ROMERO; SANTOS, 2019), desidratação (KATRYNIOK et al., 2019), hidrogenólise (LIU et al., 2019), acetalização (SMIRNOV et al, 2018; CARVALHO et al, 2017), oxidação (ROZ; DUMEIGNIL; CAPRON, 2019), dentre outras são consideradas rotas alternativas para a valorização do glicerol, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Rotas catalíticas de conversão do glicerol.



Fonte: ARCANJO et al., 2019.

Os três grupamentos hidroxila ligados aos átomos de carbono da molécula do glicerol conferem a este álcool uma grande versatilidade como mostrado na Figura 3. Há uma grande variedade de derivados do glicerol, tais como: ácido pirúvico, acroleína, gás de síntese (H₂ e CO), acetais cíclicos, gliceraldeído, poliglicerol, acetinas, dentre outros (NDA-UMAR et al., 2019). A hidrogenólise do glicerol a propan-1,2-diol ocorre na presença do catalisador Ni/Cu/ZnO/Al₂O₃; durante a reação, o hidrogênio é gerado a partir da reforma à vapor de metano *in situ*, a adição de Ni ao catalisador promove uma redução na conversão do glicerol de 100 a 97,4%, em razão perda de Cu e dos sítios ácidos fortes da superfície do catalisador. No entanto, há um acréscimo na seletividade ao propano-1,2-diol de 77,0 a 86,0% devido à maior atividade do catalisador na reação de reforma a vapor do metanol. Outro fator, está associado a perda de sítios ativos durante a reação de hidrogenação, levando a velocidades de reação mais brandas conduzindo a uma maior seletividade ao gás de síntese (LIU et al., 2019).

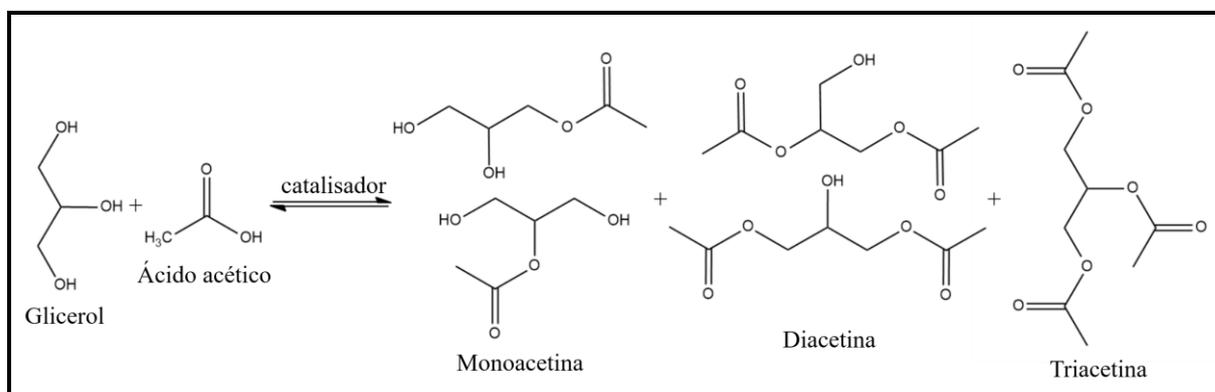
Dentre as várias rotas catalíticas apresentadas na Figura 3, a esterificação do glicerol, denominada de acetalização, na presença de ácido acético ou anidrido acético, vem ganhando destaque nos últimos anos, devido ao alto valor dos produtos obtidos, os ésteres do glicerol (ALVES et al., 2016; BANU et al., 2020).

3.2 Esterificação (acetilação) do glicerol

A esterificação de Fischer ocorre quando ácidos carboxílicos reagem com álcoois e são convertidos a ésteres na presença de um catalisador ácido. Por ser reversível, a reação obedece ao princípio de Le Chatelier, através do qual a formação do éster pode ser favorecida utilizando reagentes em excesso ou removendo a água formada (KLEIN, 2016).

Os ésteres do glicerol, ou acetinas, são produzidas através da esterificação do glicerol com ácido acético conforme se observa na Figura 4. A reação conduzida na presença de ácido acético forma acetinas mono, di e trissubstituídas, tais como: monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) e triacilglicerol (TAG), respectivamente. Outro substrato, além do ácido acético tal como o anidrido acético pode ser empregado na reação de acetilação do glicerol. Vale ressaltar que, o uso do anidrido acético na reação é menos eficaz em razão do seu alto custo, corrosão do reator, potencial explosivo e baixa seletividade aos ésteres do glicerol desejados (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2018). As acetinas também podem ser obtidas a partir da transesterificação de acetatos orgânicos com glicerol, no entanto a reação mostra baixa seletividade aos produtos DAG e TAG (BANU et al., 2019).

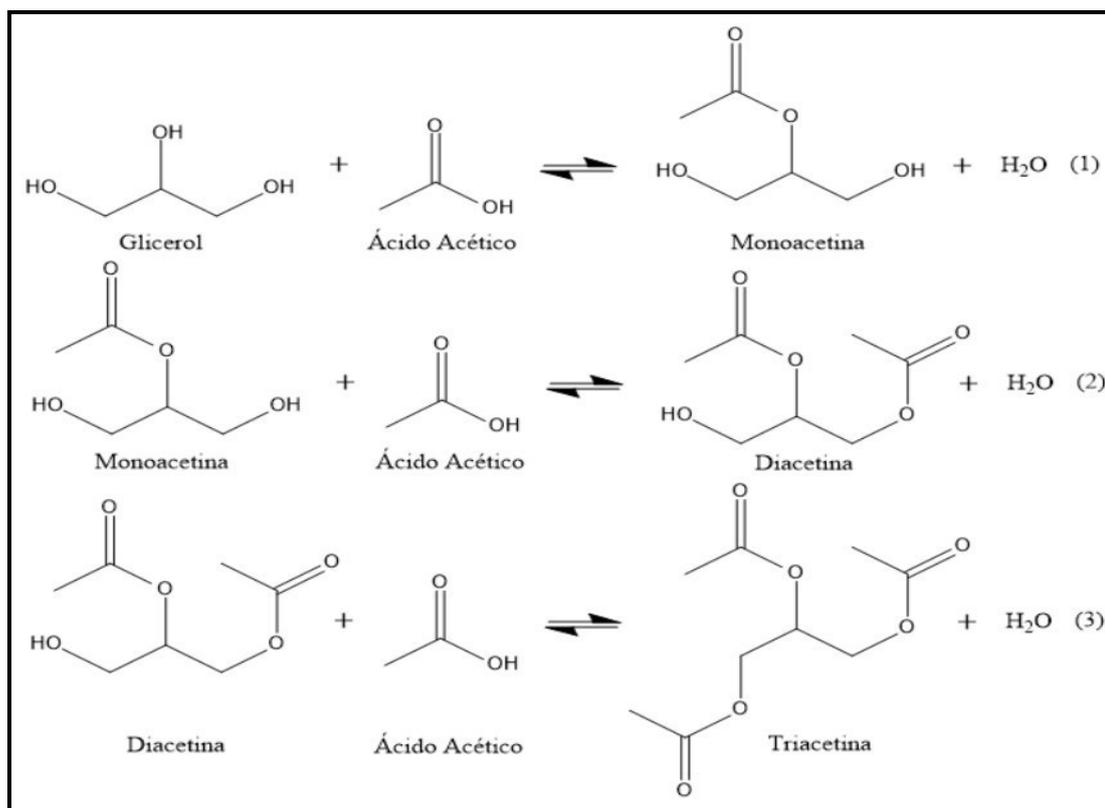
Figura 4 – Esterificação do glicerol.



Fonte: elaborada pelo autor.

Dentre os três produtos gerados durante a esterificação do glicerol, a triacetina tem ocupado lugar de destaque, já que pode ser utilizada na indústria de cosméticos e alimentícia, bem como aditivo para combustíveis e como um agente antimicrobiano e emulsificante em produtos farmacêuticos e filtros de cigarros (REINOSO; TONETTO, 2018). Adicionalmente, a esterificação do glicerol à triacetina consiste em três reações consecutivas e reversíveis, as quais são descritas nas reações estequiométricas:

Figura 5 – Reações consecutivas do glicerol com ácido acético.



Fonte: elaborada pelo autor.

A monoacetina e a diacetina, são utilizados como criogênicos e matéria-prima para produção de poliésteres biodegradáveis e em motores a diesel para reduzir a viscosidade (RODRIGUES; BORDADO; SANTOS, 2017).

A esterificação catalítica direta do glicerol na presença de ácido acético geralmente conduz a uma baixa seletividade à triacetina. Tal situação pode ser contornada aumentando-se a proporção de ácido acético:glicerol, por ser uma reação química reversível do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico, a adição de ácido acético em excesso seria uma forma de deslocar o equilíbrio da reação para os produtos desejados. Outra estratégia para maximizar a produção das acetina é a remoção de água residual, proveniente da reação de condensação; essa estratégia também pode ser considerada, para fins de deslocamento do equilíbrio (REINOSO; BOLDRINI, 2020).

A reação de EG pode ser realizada na ausência de catalisadores visto que, como é catalisada por íons H_3O^+ em solução, o próprio ácido acético apresenta baixa conversão na ausência de catalisador. No entanto, são observadas taxas de conversão moderadas somente a temperaturas relativamente altas e longos tempos de reação. Nessas condições, e com o excesso de ácido acético, o único produto obtido é a MAG (BANU et al., 2019). As reações

de esterificação entre álcoois e ácidos carboxílicos são geralmente lentas e necessitam da presença de catalisadores, uma vez que há necessidade de protonar a carbonila do ácido.

Desta forma, o ácido acético é eficaz como agente acetilante do glicerol para a produção das acetinas, quando comparados com outros substratos ácidos.

3.3 Catalisadores utilizados na esterificação do glicerol na presença de ácido acético

A reatividade limitada dos reagentes (glicerol e ácido acético) pode ser melhorada através do uso de catalisadores ácidos homogêneos tais como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , ácido p-toluenosulfônico dentre outros ácidos de Brønsted resultando em elevados valores de conversão (DILL et al., 2019). Os ácidos de Brønsted, segundo sua definição, são espécies químicas que doam prótons H^+ ao meio reacional, diminuindo o pH e como consequência, promovem uma maior reatividade às espécies reagentes.

Apesar do elevado desempenho dos catalisadores homogêneos citados na reação de EG, há entraves relacionados ao seu uso. Por exemplo, os catalisadores líquidos são corrosivos aos reatores utilizados, difíceis de manusear, possuem alta toxicidade e contaminação dos produtos. Todos esses fatores requerem métodos de purificação e outras operações unitárias dispendiosas e grande investimento na neutralização de resíduos e tratamento de efluentes (SILVA et al., 2016).

Catalisadores enzimáticos como as lipases podem ser uma opção sustentável, se aplicados na reação de esterificação do glicerol. Porém, os catalisadores biológicos apresentam ação catalítica na hidrólise da triacetina e perdem atividade na presença de álcoois em excesso (GOFFERJÉ et al., 2014).

As desvantagens apresentadas pelas rotas de catálise homogênea e enzimática podem ser superadas pela utilização de materiais sólidos de baixo custo, denominados catalisadores. Devido à necessidade de ativação do ácido acético para a ocorrência da reação, é imprescindível a utilização de catalisadores ácidos, eliminando a possibilidade de uso de catalisadores básicos.

Nesse sentido, os catalisadores sólidos ácidos são promissores para a reação de esterificação do glicerol. Destaca-se o uso de resinas ácidas de troca iônica como as Amberlyst (BANU et al., 2019), zeólitas (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2018), heteropoliácidos suportados por óxidos (KALE et al., 2016), ácido sólido magnético (SUN et al., 2015), óxidos mistos de Cu e Ni suportados por alumina (RANE; PUDI; BISWAS, 2016), óxidos binários (ALVES et al., 2016), xerogéis de carbono e esferas de carbono

funcionalizadas com ácido sulfônico (MALAIKA; KOZLOWSKI, 2019). Além disso, foram relatados estudos com SBA-15 funcionalizada com ácido sulfônico ou ácido propilsulfônico e celulose microcristalina (KIM; KIM; LEE, 2014).

Apesar dos resultados promissores, em termos de conversão do glicerol, os catalisadores anteriormente mencionados apresentaram baixa seletividade a TAG em torno de 22% enquanto que outros produziram majoritariamente MAG. Além disso, necessita-se de temperaturas em torno de 120°C e uma alta razão molar de ácido acético para glicerol para que houvesse a formação da triacetina.

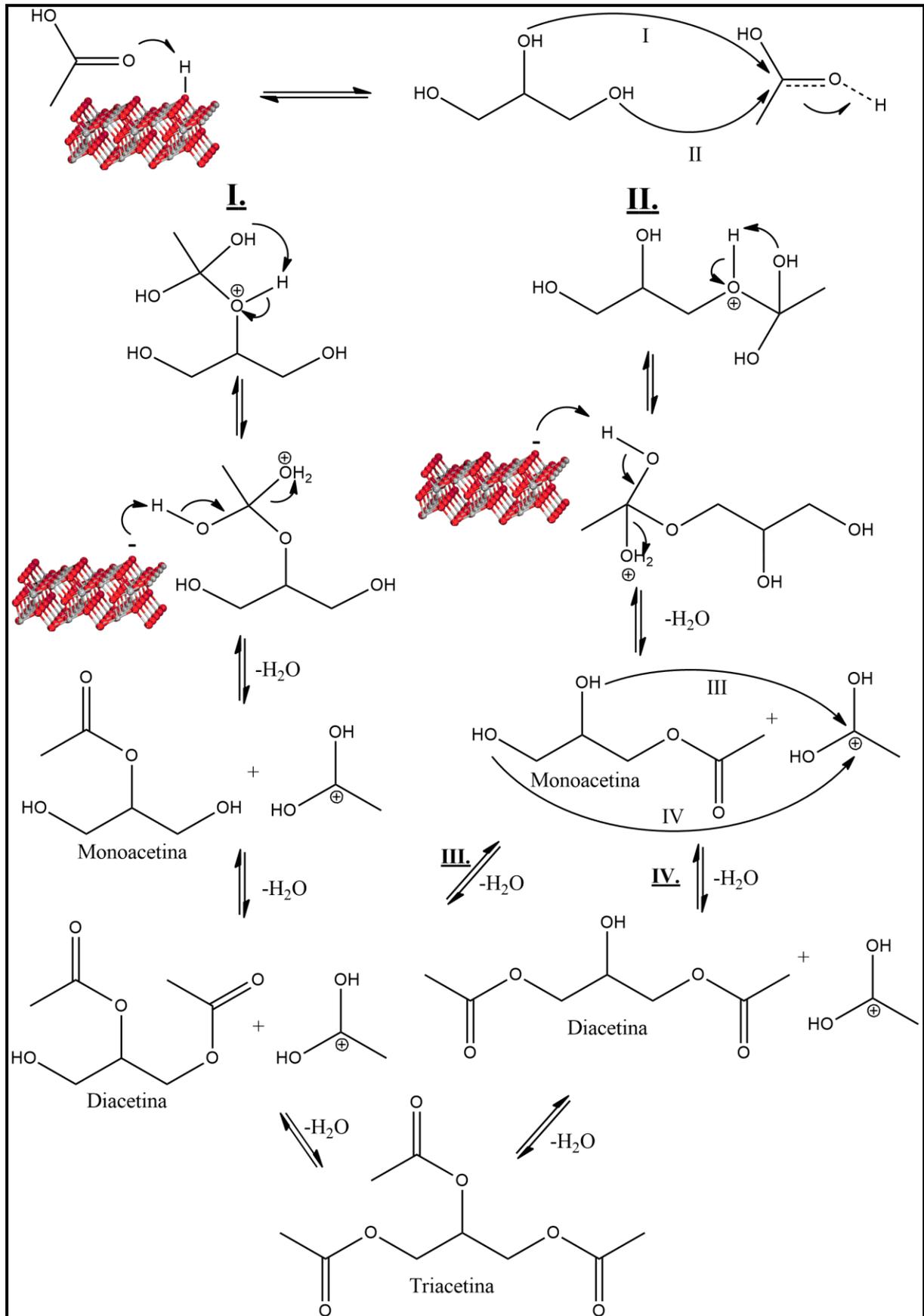
Em todos os catalisadores sólidos ácidos citados acima, a presença de sítios ácidos de Brønsted é essencial para que a reação se processe. Sítios ácidos de Lewis também promovem a ativação do ácido acético e podem ser utilizados na reação de acetilação do glicerol. Nesse sentido, o cátion metálico do catalisador age como um eletrófilo para facilitar a interação entre o oxigênio da carbonila e o sítio ácido de Lewis formando o carbocátion (KONG et al., 2016).

Nesses estudos, (BANU et al, 2016; ALMAS et al., 2018; KALE et al., 2016; SUN et al., 2015; RANE et al., 2016; ALVES et al., 2016; MALAIKA et al., 2019; KIM et al., 2014) os efeitos das propriedades morfológicas, texturais, estruturais e ácidas, além da estabilidade térmica, dos catalisadores na reação de acetilação do glicerol devem ser investigados.

3.3 Mecanismo da reação de esterificação do glicerol com ácido acético

A reação de esterificação do glicerol catalisada por sítios ácidos de Brønsted segue o mecanismo ilustrado na Figura 6. O mecanismo envolve a adição nucleofílica do glicerol ao ácido acético com a subsequente eliminação de água. A reação se inicia com a ativação do ácido acético pelo sítio ácido de Brønsted do catalisador havendo a protonação do oxigênio da carbonila e, posteriormente, observa-se o ataque nucleofílico de uma das hidroxilas central (rota I) ou terminais (rota II) do glicerol à carbonila. Em seguida, ocorre um rearranjo na espécie intermediária, com posterior eliminação de água e regeneração do catalisador, obtendo-se como produto isômeros da monoacetina pelas rotas I e II. A monoacetina formada continua reagindo com moléculas de ácido acético ativadas levando à formação de isômeros da diacetina, rotas III e IV, que, por sua vez, reagem novamente produzindo a triacetina (KONG et al., 2016).

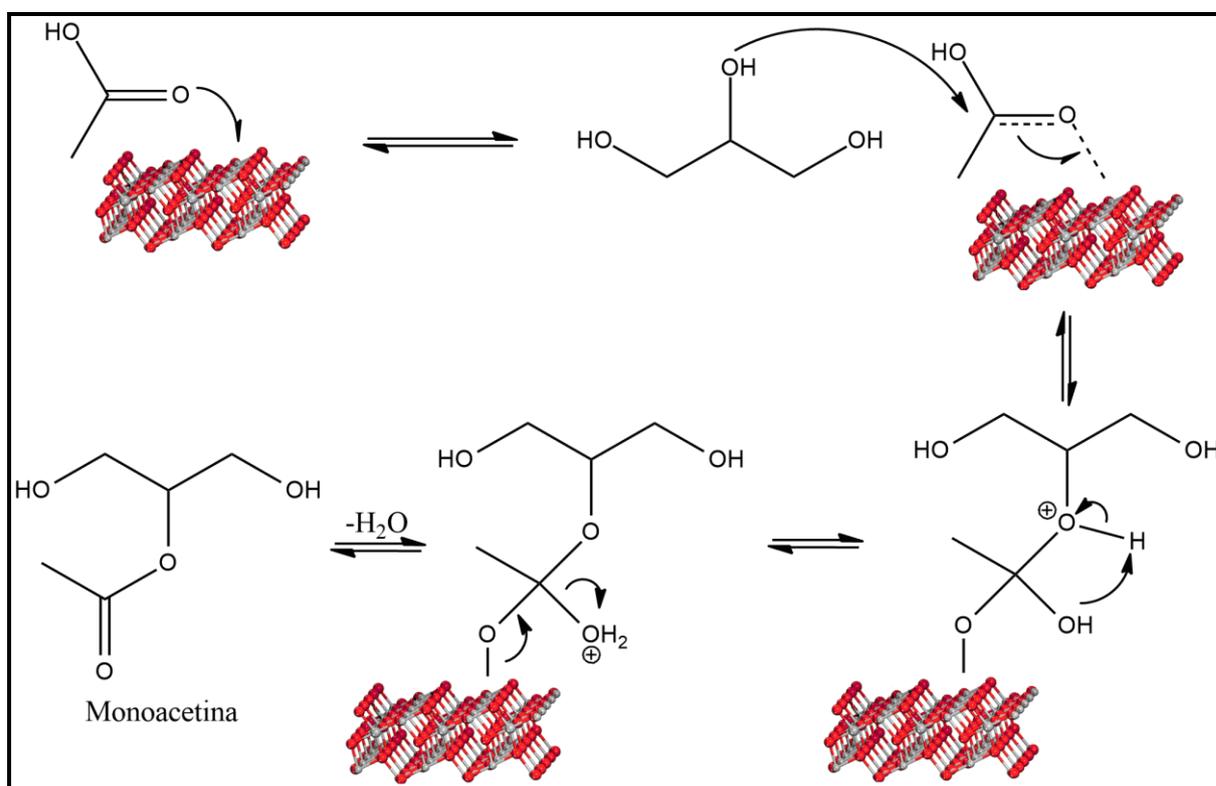
Figura 6 – Mecanismo de esterificação do glicerol nos sítios ácidos de Brönsted.



Fonte: elaborada pelo autor.

O mecanismo de reação utilizando sítios ácidos de Lewis (Fig. 7) é similar ao utilizado no ácido de Brønsted, diferindo, entretanto, na ativação do ácido acético que ocorre devido à utilização de um cátion metálico como eletrófilo. Tal mecanismo promove a interação entre o ácido acético e o sítio ácido de Lewis conduzindo a formação de uma molécula intermediária. Sequencialmente, há o ataque nucleofílico da hidroxila do glicerol ao carbocátion do ácido acético. Após o rearranjo há a eliminação de água e regeneração do sítio de Lewis, observando-se a formação de monoacetina (KONG et al., 2016).

Figura 7 – Mecanismo de esterificação do glicerol nos sítios ácidos de Lewis.



Fonte: elaborada pelo autor.

Apesar da esterificação do glicerol ser bastante estudada, no tocante aos aspectos reacionais e usos de catalisadores, o principal entrave ao processo, constitui-se das baixas conversões e seletividades as acetinas devido a reações paralelas, decorrentes da elevada reatividade do glicerol. Outro fator está associado ao impedimento estérico na dessorção do produto TAG através do uso de catalisadores micro-mesoporosos. De acordo com a classificação de tamanho de poros da IUPAC, microporos possuem diâmetro de até 20 Å, mesoporos entre 20 e 500 Å e macroporos a partir de 500 Å. O acesso do glicerol aos sítios ácidos é mais difícil em poros estreitos, devido a difusão das moléculas maiores no interior

dos poros para a parte externa da superfície, bloqueando o acesso do glicerol. O diâmetro crítico dos reagentes e produtos estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Diâmetro crítico e comprimento da molécula dos produtos e reagentes da reação de EG.

Molécula	Diâmetro crítico (Å)	Comprimento da molécula (Å)
glicerol	6,46	3,85
1-monoacilglicerol	8,59	3,09
2-monoacilglicerol	5,92	5,14
1,2-diacilglicerol	7,86	3,85
1,3-diacilglicerol	9,43	3,12
triacilglicerol	10,20	3,85

Fonte: KONWAR et al., 2015.

Se os poros do sólido forem estreitos da ordem de microporos apenas o glicerol, 1-monoacilglicerol, 2-monoacilglicerol e 1,2-diacilglicerol conseguiriam entrar e sair dos poros. As moléculas de 1,3-diacilglicerol e triacilglicerol apresentam maior impedimento estérico e provavelmente ficariam ocluídas nos poros impedindo a difusão. Se os poros apresentarem tamanho superior ao diâmetro crítico dos produtos e reagentes, a ausência do impedimento estérico torna a densidade de sítios ácidos predominante na seletividade à triacetina. Nesse sentido, a estratégia do uso de matérias com porosidade controlada pode melhorar a eficiência dos catalisadores ácidos, com as características mencionadas na reação de EG.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos catalisadores

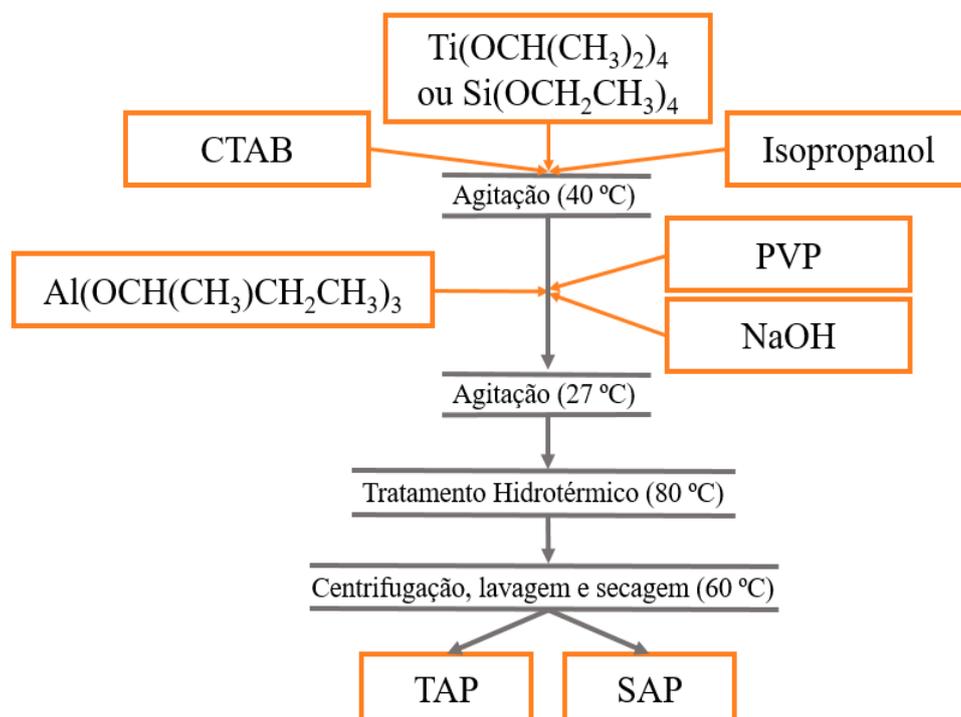
4.1.1 *Materiais*

Brometo de cetiltrimetilamônio ou CTAB ($C_{19}H_{42}BrN$), isopropanol ($CH_3CH(CH_3)OH$), isopropóxido de titânio ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), tri-sec-butóxido de alumínio ($Al(OCH(CH_3)CH_2CH_3)_3$), tetraetil ortosilicato ($Si(OCH_2CH_3)_4$) e polivinilpirrolidona ou PVP ($[C_6H_9NO]_n$) foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich. O Glicerol ($C_3H_8O_3$) e ácido acético (CH_3COOH) foram adquiridos das empresas Vetec e Dinâmica, respectivamente. Todos os produtos químicos utilizados neste trabalho são de grau analítico e foram usados sem purificação adicional.

4.1.2 *Síntese dos óxidos mistos*

Os óxidos mistos $TiO_2-Al_2O_3$ e $SiO_2-Al_2O_3$ foram preparados via método sol-gel, de acordo com a literatura (ALVES et al., 2016), com algumas modificações. O fluxograma do processo de preparação dos sólidos como-sintetizados está ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma de síntese dos sólidos TAP e SAP.



Fonte: elaborada pelo autor.

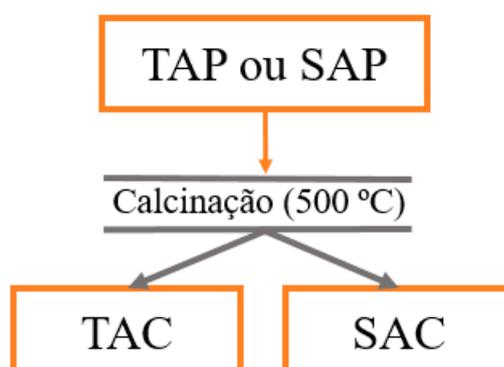
A primeira série de catalisadores consistiu em sólidos como-sintetizados. Inicialmente, uma solução 20% (p/p) do surfactante CTAB foi preparada sob agitação constante por 30 min a 40 °C. A essa solução, foi adicionado 0,01 mol de isopropóxido de titânio juntamente com 5 mL de isopropanol, sendo o sistema submetido a agitação vigorosa por 30 min a 40°C. A mistura resultante apresentou pH 5,0. Posteriormente, adicionou-se à mistura, sob agitação por 1 h à 25 °C, 0,01 mol de tri-sec-butóxido de alumínio, uma solução 10% (p/p) de PVP e 0,2 mL de solução de NaOH 10 mol L⁻¹, de modo que a solução resultante apresentou pH 8,0. Finalmente, o gel resultante foi transferido para um autoclave de aço inoxidável, com cápsula interna de teflon para tratamento hidrotérmico durante 24 h a 80 °C. Após o resfriamento do autoclave à temperatura ambiente, o precipitado obtido foi centrifugado e lavado cuidadosamente com água destilada e etanol, por quatro vezes adicionais. Obteve-se um sólido de cor branca que foi seco a 60 °C durante 12 h. O sólido como-sintetizado obtido foi denominado TAP, onde T e A representam titânio e alumínio, respectivamente.

O mesmo procedimento foi aplicado para obter o sólido como-sintetizado SAP, em que S e A representam silício e alumínio, respectivamente. Para esta síntese substituiu-se o precursor de titânio (Ti(OCH(CH₃)₂)₄) pelo de silício (Si(OCH₂CH₃)₄), na mesma proporção

utilizada de 1:1. A letra P na nomenclatura dos sólidos indica a presença de PVP nos catalisadores como-sintetizados.

A série de catalisadores denominadas sólidos calcinados foram obtidos a partir da calcinação (Figura 9) dos sólidos como-sintetizados a 500 °C sob fluxo de ar atmosférico, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ por 2 h para remoção dos precursores CTAB, PVP e alcóxidos. Os sólidos obtidos foram nomeados de TAC e SAC, em que a letra C refere-se aos sólidos calcinados.

Figura 9 – Fluxograma de obtenção dos óxidos mistos TAC e SAP.



Fonte: elaborada pelo autor.

Adicionalmente, preparou-se uma amostra de alumina (γ -Al₂O₃) mesoporosa pelo método sol-gel, de acordo com a literatura (ARAUJO et al., 2008). O desempenho catalítico da alumina mesoporosa (γ -Al₂O₃) na esterificação do glicerol com ácido acético foi comparada aos sólidos preparados.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Propriedades morfológicas

A morfologia dos sólidos foi determinada através do microscópio eletrônico de varredura FEG Quanta 450, acoplado a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS), fornecido pela Central Analítica. Para realização das análises, cada sólido sintetizado foi fixado em um suporte de alumínio (*stubs*) com o auxílio de uma fita adesiva de carbono sendo, posteriormente, revestidas por uma camada de ouro de 20 nm, através de pulverização catódica. Tal procedimento visa conferir condutividade elétrica à superfície.

4.2.2 Propriedades estruturais

Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram coletados em um difratômetro Bruker D8 usando radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 40 mA, fornecido pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Os padrões de difração foram coletados na faixa de 2θ de 10-70°, com passos de 0,02° e tempo de acumulação de 2s, por passo. As fases cristalinas foram identificadas com fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro FTIR VERTEX 70, fornecido pelo Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Utilizou-se o método de KBr para preparar as amostras. Os espectros foram coletados em um intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Antes das medições, cerca de 1 mg de amostra foi misturada com 300 mg de pó de KBr; em seguida, a mistura foi compactada, em uma matriz de aço inoxidável, a uma fina pastilha com 1 mm de diâmetro interno.

4.2.3 Propriedades texturais

As propriedades texturais foram determinadas através equipamento Micromeritics ASAP 2000, fornecido pelo CETENE, o qual foi empregado para obtenção das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. Os catalisadores calcinados foram pré-tratados em vácuo a 70 °C durante 24 horas. As áreas superficiais foram calculadas pelo método de Brunauer-Emmer-Teller (BET) enquanto que as distribuições de tamanho de poros foram calculadas pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). O volume total de poros foi estimado a partir da captação total de nitrogênio a uma pressão relativa (P/P_0) de 0,9.

As propriedades texturais das amostras como-sintetizadas não foram determinadas devido à sua falta de porosidade gerada pela oclusão dos poros desses catalisadores pelo CTAB e PVP.

4.2.4 Medidas de acidez

A dessorção termoprogramada de amônia (NH_3 -TPD) foi realizada sobre os óxidos à base de alumina, a fim de se avaliar a força e a densidade dos sítios ácidos dos

sólidos. O equipamento utilizado foi oriundo da Micrometrics. Cerca de 100 mg de amostra foram colocadas em um microreator de tubo em U de quartzo e depois degaseificado a 100 °C, sob fluxo de He por 5h. Posteriormente, o sólido foi resfriado até 40 °C e lavado com uma mistura de NH₃ e He. Em seguida a amônia foi substituída por hélio para remover a amônia fisicamente absorvida. A temperatura foi aumentando gradualmente e, como consequência, a amônia foi absorvida.

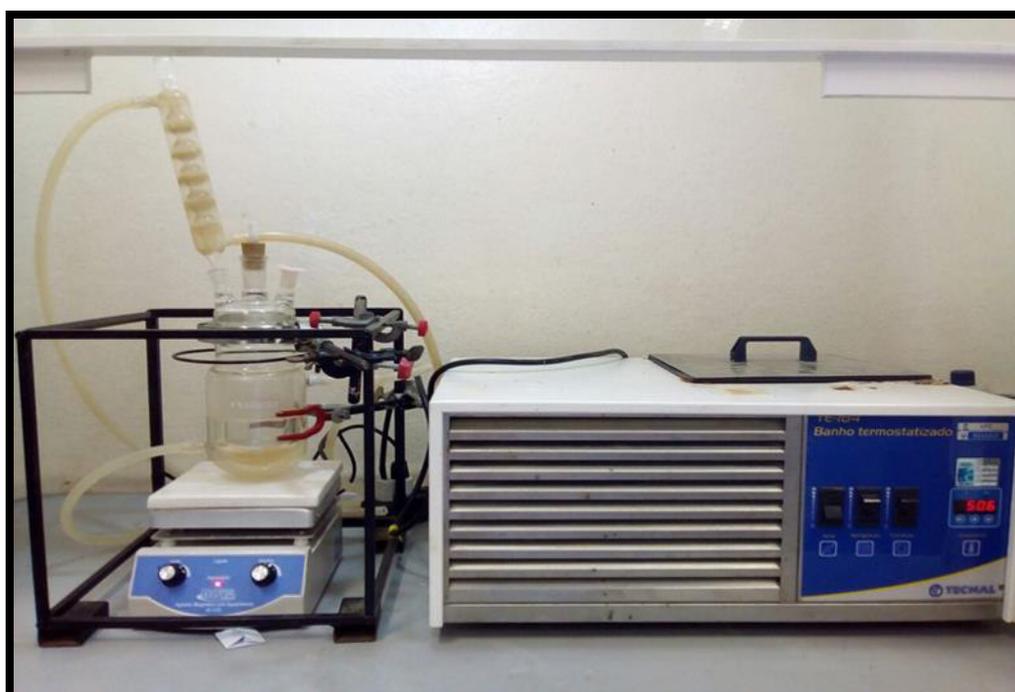
A acidez da amostra de referência, γ -Al₂O₃ mesoporosa, foi obtida por meio de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do CO absorvido, como observado na literatura (ARAUJO et al., 2008).

4.3 Teste catalítico

Os sólidos obtidos foram avaliados cataliticamente na reação de esterificação do glicerol com ácido acético.

A reação foi conduzida em um reator em batelada de vidro com capacidade para 1 L, acoplado a um condensador para refluxo do sistema. O banho termostático para controle da temperatura foi acoplado ao reator, como ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Sistema reacional utilizado na avaliação catalítica.



Fonte: elaborada pelo autor.

O reator foi alimentado com glicerol e ácido acético (0,1 mol) na proporção de 1:3 e cerca de 50 mg de catalisador. O teste catalítico foi conduzido a 80 °C durante 6 horas sob uma velocidade de agitação de 370 rpm. Ao longo do teste catalítico, retiraram-se alíquotas da reação, em intervalos de 1h, as quais foram filtradas sendo posteriormente, resfriadas à temperatura ambiente. Em seguida, as alíquotas foram diluídas em 1 mL de etanol e injetadas em um aparelho de cromatografia gasosa Geração 8000, possuindo coluna capilar e um detector por ionização de chama (FID).

As conversões foram calculadas através da Equação 1 enquanto que a seletividade aos produtos desejados foi calculada por meio da Equação 2.

$$X(t) = \frac{(\% \text{ mol de reagente})_i - (\% \text{ mol de reagente})_t}{(\% \text{ mol de reagente})_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{\% \text{ mol de produto desejado}}{\sum \% \text{ mol de produto obtido}} \times 100\% \quad (2)$$

Em que:

X (t): conversão em função do tempo decorrido de reação

i: tempo de reação inicial

t: tempo decorrido de reação

S: seletividade

Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa modelo QP 5050 Plus Shimadzu. Além disso, testes em branco conduzidos na ausência dos catalisadores, revelaram que, nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho, a esterificação de glicerol com ácido acético pode ser desprezada (CARVALHO et al, 2017). A conversão e a seletividade foram calculadas com base na literatura (CARVALHO et al, 2017).

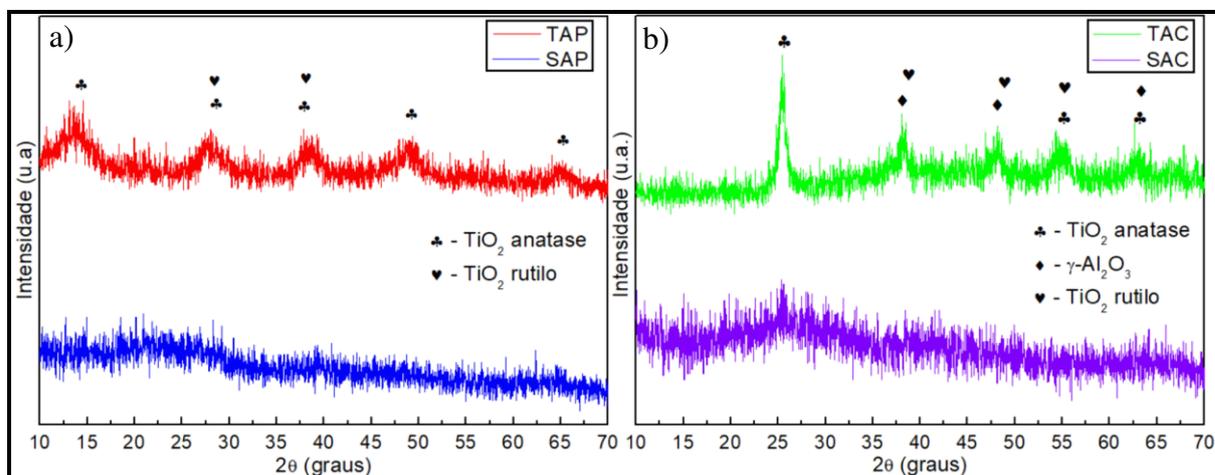
Os estudos de reciclabilidade foram conduzidos reutilizando os sólidos em quatro ciclos consecutivos de 24 h. Após cada ciclo os catalisadores foram separados do meio reacional através de centrifugação, lavados para remoção do ácido acético residual e secos, para uma posterior reutilização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades estruturais dos sólidos

A Figura 11 exibe os padrões de difração de raios-X dos sólidos estudados. A amostra TAP (Fig. 11a) apresentou padrões de difração característicos de sólidos semicristalinos. Os picos possuem baixa resolução porém as reflexões das fases de TiO_2 anatase tetragonal (grupo espacial $I4_1/amd$, JCPDS N°. 71-1169) e TiO_2 rutilo tetragonal (grupo espacial $P4_2/mnm$, JCPDS No. 76-1940) são observadas. De modo análogo, a amostra TAC apresentou picos similares aqueles da amostra TAP (Fig. 11b); entretanto, estes picos possuem maior intensidade, devido ao surgimento da fase cúbica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (grupo espacial $Fd3m$, JCPDS N°. 10-425), após o processo de calcinação. No caso da amostra SAP (Fig. 11a), os padrões são típicos de materiais amorfos. Após calcinação, o difratograma do sólido SAC (Fig. 11b) manteve-se equivalente ao da amostra SAP, ambos exibindo características amorfais.

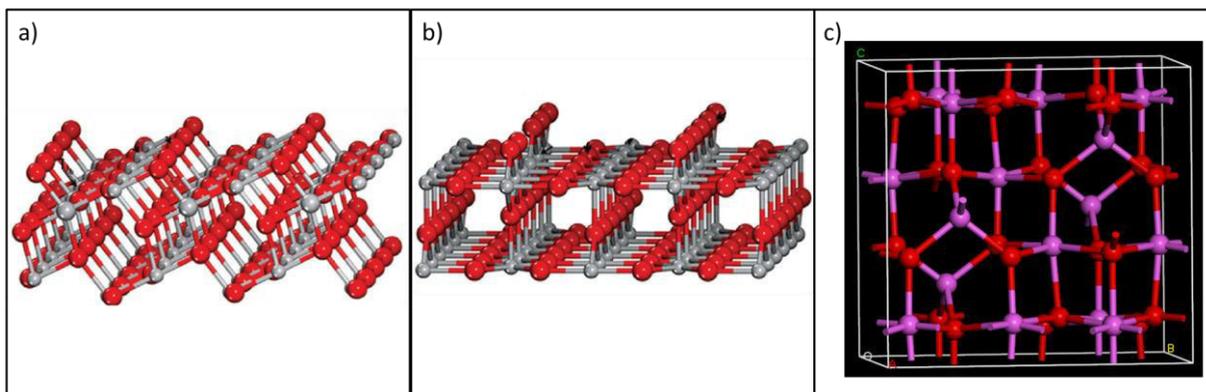
Figura 11 – Difratogramas de raios-X dos sólidos: a) como-sintetizados e b) calcinados.



Fonte: dados de pesquisa.

As estruturas cristalinas das fases identificadas nas amostras estão ilustradas na Figura 12.

Figura 12 – Estruturas cristalinas dos óxidos: (a) TiO_2 anatase, (b) TiO_2 rutilo e (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



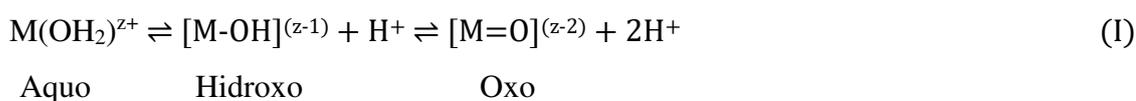
Fonte: SARKAR; KHAN, 2019.

Conforme mencionado, as fases do dióxido de titânio, anatase e rutilo, apresentam sistema cristalino tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$ e $P4_2/mnm$, respectivamente. Os dois tipos de polimorfos de TiO_2 consistem de octaedros TiO_6 , diferindo em suas distorções do octaedro nas arestas e vértices (SARKAR; KHAN, 2019). A estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de grupo espacial $Fd3m$ é considerada como espinélio cúbico defeituoso no qual os átomos de oxigênio estão arranjados em uma estrutura cúbica de corpo fechado e os átomos de Al ocupam os sítios octaédricos e tetraédricos (SAMAIN et al., 2014).

Após a remoção do agente expensor de poros e do direcionador de estrutura, via calcinação a 500°C , a regularidade estrutural das amostras aumenta, apesar de que as intensidades fracas dos picos demonstram a existência de uma ordem de curto alcance no sólido semicristalino TAC. Os picos em $2\theta = 25,3, 36,7, 48,2, 54,5$ e $62,8^\circ$ são consistentes com os planos (101), (004), (200), (211) e (213) da fase TiO_2 anatase tetragonal (VAFAEI et al., 2020). Os picos da fase TiO_2 rutilo também aparecem em valores de $2\theta = 35,6, 40,8, 54,0, 54,9, 56,0$ e $61,0^\circ$, correspondentes aos planos (101), (200), (111), (210), (220) e (002). Alguns picos em $36,5, 47,5$ e $63,5$ corroboram com a presença da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS N $^\circ$. 10-425).

Com base nos resultados acima mencionados, nota-se que o método sol-gel de síntese dos materiais conduziu a formação de amostras possuindo baixa cristalinidade. O método sol-gel é uma conhecida rota de síntese de sólidos na qual, a dispersão coloidal (sol) é formada a partir da policondensação e hidrólise de alcóxidos como o trisecebutoxialumínio e o tetraetoxisilano. Na presença do CTAB, a tensão superficial do meio reacional é diminuída havendo a interação entre os alcóxidos, surfactante e solventes em pH controlado.

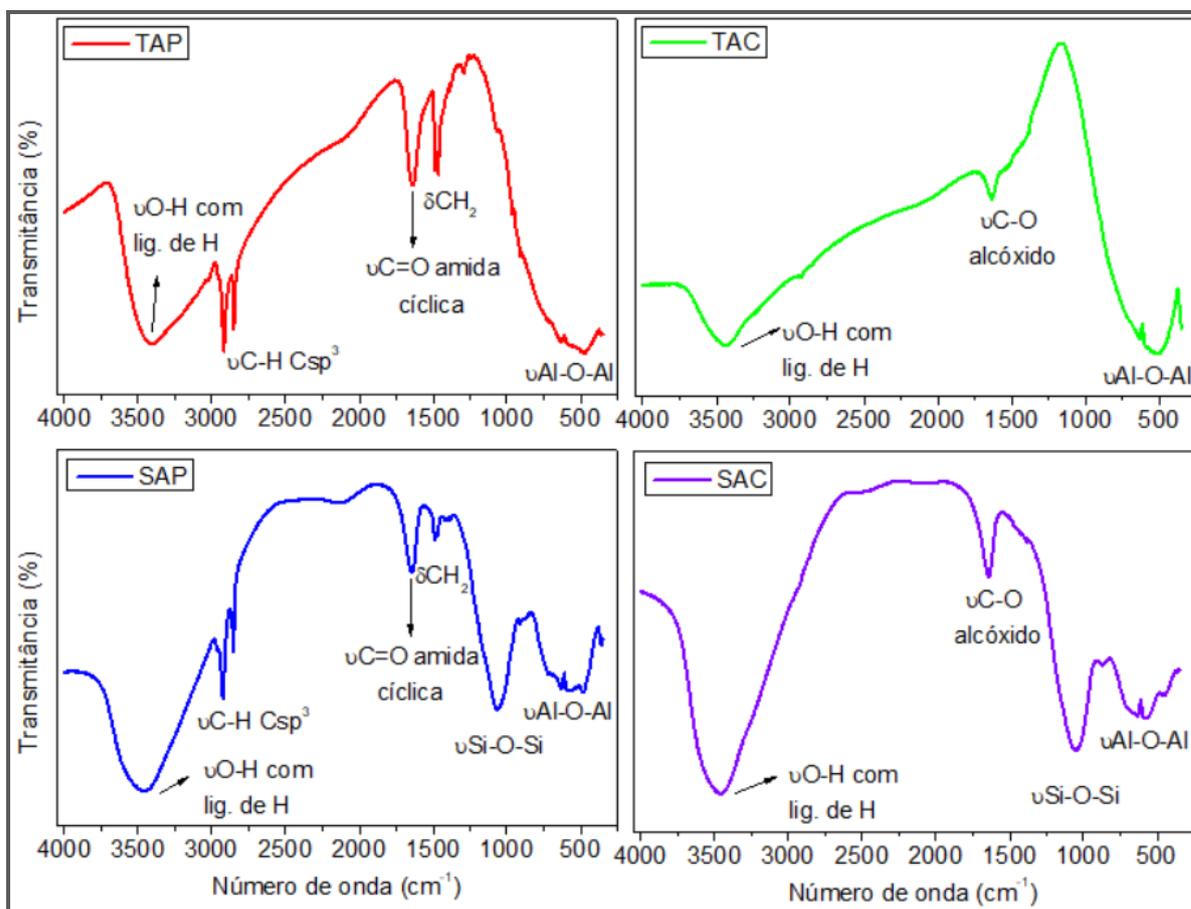
Posteriormente, o envelhecimento da solução resultante promove a formação de núcleos dos hidro(óxidos) precursores dos óxidos durante a reação de oxidação (Reação I); sequencialmente, esses núcleos se condensam e convertem-se em uma estrutura denominada de gel (HENCH; WEST, 1990). Após a desidratação do gel, por secagem ou aquecimento em baixas temperaturas, forma-se uma pasta densa, a qual se desidrata e dá origem aos sólidos como sintetizados. Por exemplo, o sólido como sintetizado SAP foi formado a partir da rota sintética descrita acima e possui uma estrutura amorfa, de acordo com os resultados de DRX.



A eliminação dos compostos orgânicos e expansão dos poros via calcinação das amostras como sintetizadas para gerar os sólidos calcinados, não alterou as características estruturais das amostras SAC e TAC. Porém, a cristalinidade da última amostra calcinada aumentou devido a formação de cristais maiores durante a calcinação.

A técnica de FTIR foi utilizada para complementar o estudo estrutural dos sólidos e avaliar os grupos funcionais presentes nos sólidos estudados. Os espectros de FTIR dos sólidos são mostrados na Figura 13.

Figura 13 – Espectros de FTIR das amostras sintetizadas.



Fonte: dados de pesquisa.

As amostras como-sintetizadas TAP e SAP apresentam uma banda larga de absorção em torno de 3450 cm^{-1} , a qual é atribuída aos estiramentos antissimétrico e simétrico das vibrações O–H provenientes de água fisissorvida nos sólidos (SHEK et al., 1997), de acordo com a Tabela 3.

A banda estreita em torno de 1660 cm^{-1} é atribuída a deformação angular $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$, o que confirma a presença de água fisissorvida. Essa banda também pode ser associada ao modo de estiramento assimétrico das vibrações C–O dos alcóxidos tais como trisecebutoxialumínio, tetraetilortosilicato e isopropóxido de titânio utilizados durante a síntese (ALVES et al., 2016). Em torno de 2934 , 1462 e 1384 cm^{-1} observa-se vibrações do tipo deformações e estiramentos simétricos da ligação C–H e estiramento C=O de amida cíclica em 1647 cm^{-1} dos precursores orgânicos residuais presentes nos sólidos TAP e SAP, tais como tri-sec-butóxido, PVP, isopropóxido e tetraetilortosilicato. As bandas em 2400 e 2150 cm^{-1} , decorrentes do agente estruturador CTAB deveriam ser registradas nas amostras como sintetizadas TAP e SAP, entretanto, tais bandas não são observadas devido à baixa quantidade do surfactante utilizada.

Em regiões de baixas frequências, as bandas associadas às vibrações Al-O-Al podem ser observadas em torno de 720, 633 e 480 cm^{-1} ; tais bandas sobrepõem-se àquelas esperadas para as vibrações Ti-O-Ti em torno de 690 cm^{-1} . Além disso, em regiões de baixas frequências, nota-se a presença de vibrações Si-O-Si para as amostras SAP e SAC em aproximadamente 1050 cm^{-1} .

Tabela 3 – Tabela de correlação dos resultados de FTIR.

Tipo de Vibração		Frequência ^a (cm^{-1})	intensidade	Referência ^b (cm^{-1})
Alcanos	C – H (estiramento)	2918	forte	3000-2850
	– CH ₃ (dobramento)	1384	médio	1450 e 1375
	– CH ₂ – (dobramento)	1462	médio	1465
C = O	Amida cíclica (estiramento)	1647	forte	1700-1640
C – O	Alcóxidos (estiramento)	1660	médio	1650
O – H	Ligação de H	3450	forte	3400-3200
Si – O	Estiramento	1050	forte	1100-1000
Al – O	Estiramento	720, 633 e 480	forte	740, 621 e 479
Ti – O	Estiramento	690	médio-forte	690

^aFonte: dados de pesquisa. ^bFonte: AL-AMIN et al., 2016; LIV et al., 2012; PAIVA et al, 2016.

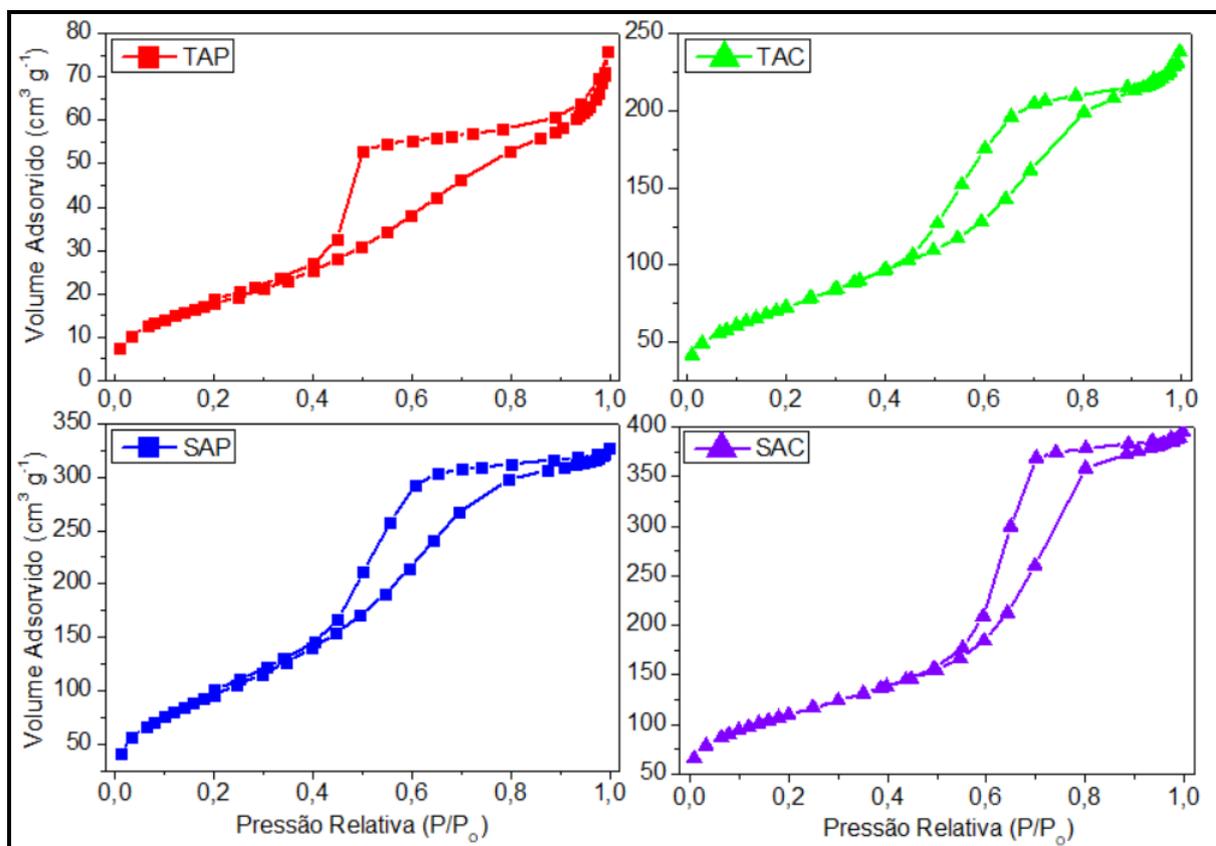
Quando os sólidos são submetidos à calcinação, as bandas vibracionais associadas às vibrações C–H, C–O e O–H, presentes nas amostras TAP e SAP desaparecem dos espectros. Tal fato sugere a remoção dos precursores orgânicos para formação dos sólidos.

Esses resultados estão em concordância com os mostrados por DRX que demonstraram que a estrutura dos materiais foi formada através do método sol-gel e/ou produziu sólidos amorfos à base de silício.

5.2 Propriedades texturais dos sólidos

As propriedades texturais dos sólidos foram analisadas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, dos sólidos sintetizados.



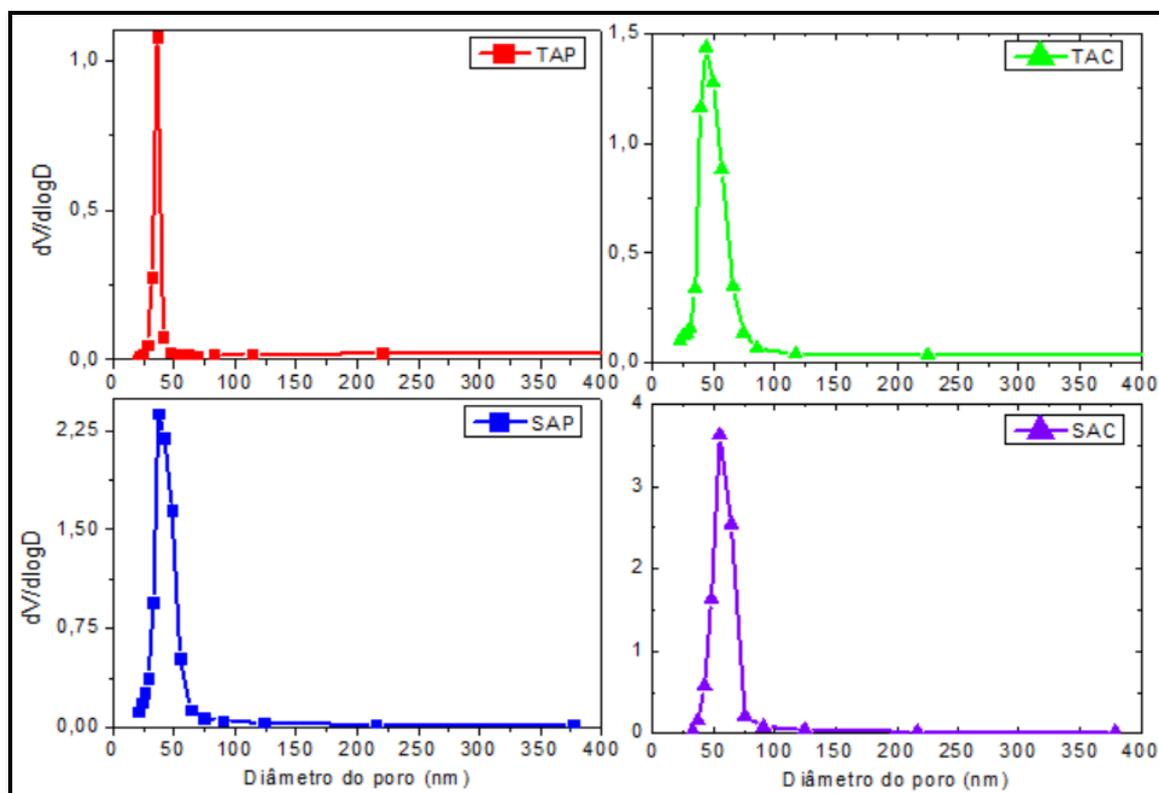
Fonte: dados de pesquisa.

Todos os sólidos apresentam isotermas do tipo IV, o que demonstra o fenômeno da condensação capilar, em torno da faixa de pressão relativa entre 0,3 e 1,0. Isto caracteriza a formação de materiais mesoporosos (ALVES et al., 2016; YANAGISHITA et al., 2018). Por outro lado, os sólidos exibem diferentes ramos de histerese na região de mais alta pressão relativa 0,9. Por exemplo, a amostra TAP possui um ramo de histerese assimétrica do tipo H₂, geralmente associado a poros cilíndricos (SING, 1985). Os demais sólidos SAP, SAC e TAC mostraram ramos de histerese situados entre H₁ e H₄, os quais foram associados a sólidos que possuem poros grandes delimitados por gargalos estreitos formados a partir de cavidades de poros (HOU et al., 2020).

Todas as amostras, TAP, SAP, TAC e SAC apresentaram distribuição monomodal de poros relativamente estreita na faixa de mesoporos, conforme se observa na Figura 15. Isso indica que o uso do método sol-gel levou a formação de sólidos essencialmente mesoporosos. Após a calcinação, há um deslocamento da curva de distribuição de poros para a região de macroporos para as amostras TAC e SAC, indicando que a remoção dos agentes expansores

de poros, radicais orgânicos dos alcóxidos dos metais e direcionadores de estrutura promoveu um aumento do volume de macroporos.

Figura 15 – Curvas de distribuição de tamanho de poro dos sólidos sintetizados.



Fonte: dados de pesquisa.

Os parâmetros texturais das amostras obtidas são mostrados na Tabela 4. A amostra SAP possui área de superfície e volume de poros elevados, em comparação com os mesmos parâmetros para o sólido TAP. A justificativa para tal fato está associada à presença de altas concentrações de espécies químicas de carbono, como PVP, CTAB e alcóxidos. Essas espécies químicas são distribuídas de maneira heterogênea na superfície da amostra TAP, provavelmente obstruindo os seus poros. Outro fato é que o sódio residual presente na superfície da amostra TAP, pode ter diminuído suas propriedades texturais, conforme observado, posteriormente pela composição obtida por EDS. Em contraste, a amostra SAP tem uma área superficial BET de $366 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um volume de poros de aproximadamente $0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; isto sugere que o carbono é distribuído homogeneamente na superfície do sólido ou ainda no interior dos poros. Não há alterações significativas na área superficial BET e volume de poros da amostra SAP após a remoção das fontes de carbono com a calcinação, indicando a alta estabilidade deste material.

Tabela 4 – Propriedades texturais dos catalisadores obtidos.

Catalisador	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poros (Å)
	BET	t-Plot		
TAP	67	80	0,11	42
SAP	366	452	0,51	40
TAC	264	267	0,37	48
SAC	395	41	0,60	56

Fonte: dados de pesquisa.

Em geral, os valores da área superficial de microporos, determinados via método t-Plot, são superiores àqueles observados pelo método BET, devido à predominância de microporos nos sólidos. A amostra SAC é uma exceção, em razão do alto volume de mesoporos, como observado posteriormente através das micrografias de MEV-EDS. Os valores de diâmetro de poro dos catalisadores TAP e SAP estão próximos de 40 Å, confirmando a existência dos mesoporos. Ressalta-se que os poros das amostras são moldados para se ajustarem à estrutura do precursor do alcóxido inorgânico, do agente expander de poros e do surfactante.

A remoção dos precursores orgânicos, por calcinação, promove o aumento dos valores das propriedades texturais dos sólidos TAP e SAP, conforme o esperado. A literatura relata que o uso de PVP pode gerar a expansão dos poros de materiais e impedir a aglomeração das partículas, de modo que os sólidos resultantes tenham elevadas áreas de superfície BET (KRISHNA et al., 2013; SEO et al., 2018). Isso é atribuído ao grande volume das moléculas de PVP na superfície das nanopartículas de óxido metálico. Os valores de diâmetro de poros aumentam ligeiramente, indicando que a remoção dos compostos orgânicos altera as propriedades porosas do sólido, o que é consistente com os posteriores resultados de MEV-EDS. A possível causa para diminuição das áreas t-Plot nos sólidos SAC e TAC poderia estar associado a eliminação de compostos orgânicos, por combustão, durante o processo de calcinação, expandindo os microporos. Consequentemente, as curvas de diâmetro de poros são ampliadas para a faixa de macroporos, após a calcinação, tendo um valor médio de 48 e 56 nm, respectivamente, para os sólidos TAC e SAC.

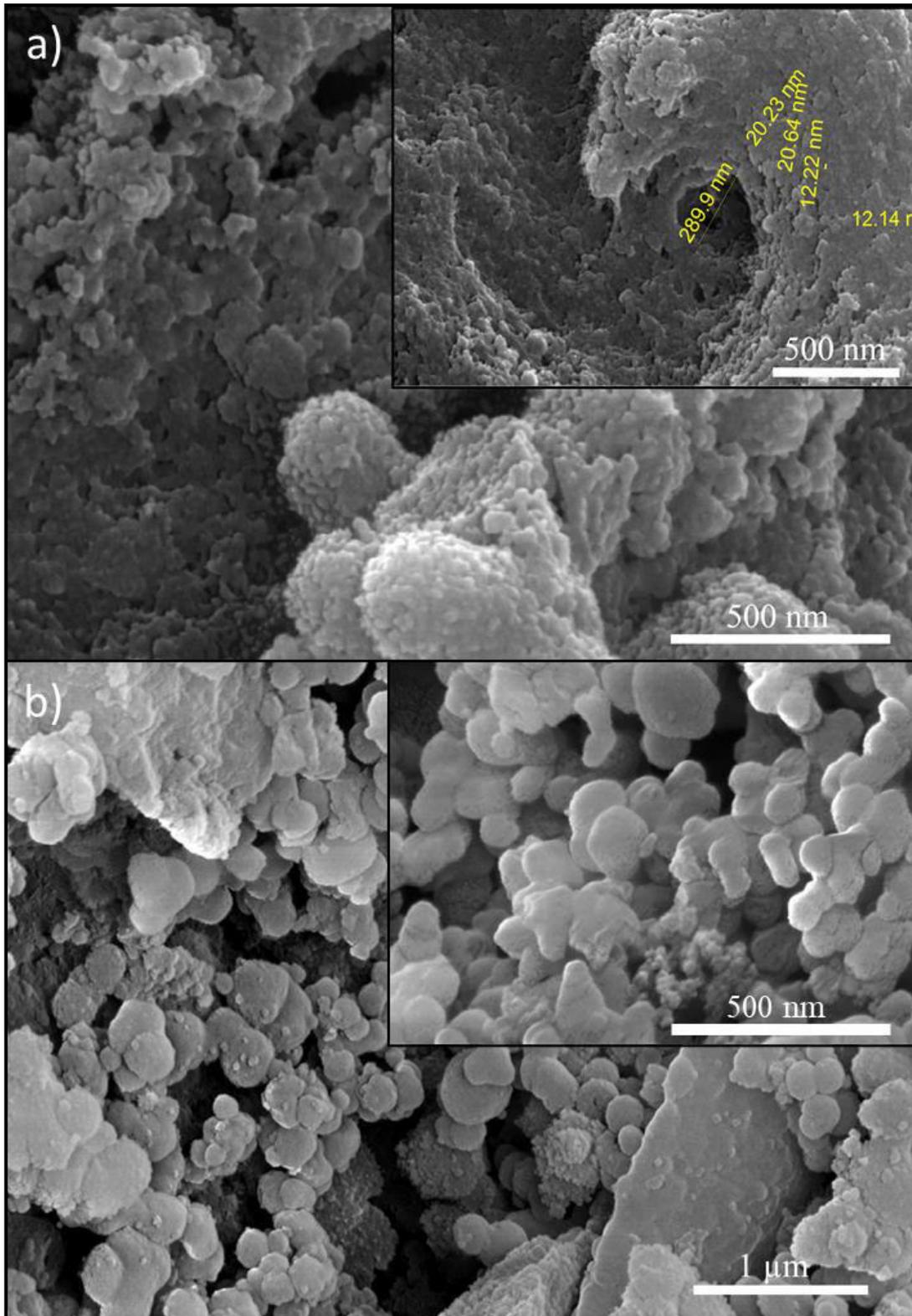
5.3 Propriedades Morfológicas dos sólidos

As propriedades morfológicas dos catalisadores foram analisadas através das micrografias de MEV-EDS (Figura 16-19).

Conforme ilustrado na Figura 16a, a morfologia das partículas do sólido TAP é constituída de agregados na forma de glóbulos rugosos e outros sem forma definida. A superfície do sólido apresenta reentrâncias denominadas de bocas de poros, com tamanho de 20 a 300 nm de diâmetro, de acordo com micrografia inclusa. Essas características morfológicas são o resultado do uso de PVP no processo de moldagem dos sólidos, de modo que esse composto orgânico volumoso dificulta a agregação das partículas e molda a estrutura porosa, de acordo com seu diâmetro cinético. Outros trabalhos na literatura demonstram que o uso de agentes estabilizadores poliméricos, tais como o álcool polivinílico, podem gerar impedimento estérico entre partículas inorgânicas para reduzir sua aglomeração e formar sólidos porosos (CARVALHO et al., 2014; HALDER et al., 2017).

No caso da amostra SAP (Fig. 16b), nota-se a presença de partículas esféricas bem definidas e agregadas, indicando que a variação do precursor inorgânico isopropóxido de titânio para tetraetoxisilano resulta em alterações morfológicas no sólido, assim como foi observado por DRX. A morfologia na forma de esfera é comumente encontrada em sólidos sintetizados pelo método sol-gel, preparados através de procedimentos semelhantes (YANAGISHITA et al., 2018). De acordo com a micrografia de maior magnificação inclusa, a amostra SAP tem elevado volume de poros que se estendem até o interior do sólido.

Figura 16 – Micrografias obtidas via MEV dos sólidos como-sintetizados: (a) TAP e (b) SAP.



Fonte: dados de pesquisa.

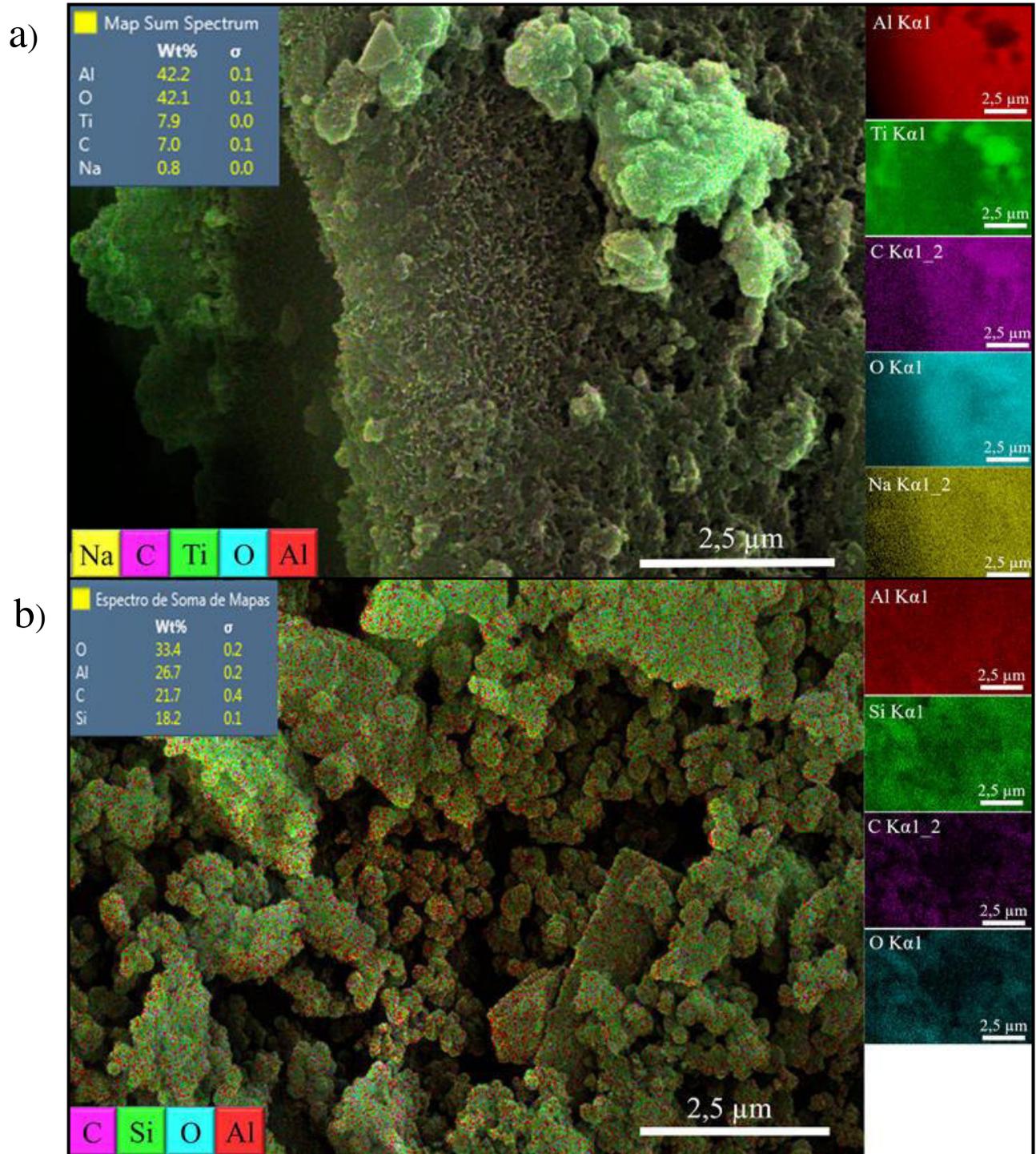
A composição e distribuição dos elementos na superfície dos sólidos como-sintetizados podem ser observados nas micrografias de EDS, conforme ilustrado na Figura 17.

A amostra TAP (Fig. 17a) apresenta uma distribuição heterogênea de Ti e Al, grande parte do Ti aglomerou-se em partículas aderidas à superfície do sólido enquanto que o Al se encontra disperso sobre a superfície. De fato, a superfície é composta em grande parte por Al, cerca de 42,2%, enquanto que há somente 7,9% de Ti. Há ainda a presença de carbono oriundo dos precursores orgânicos PVP, CTAB e alcóxidos utilizados na síntese, além do oxigênio que compõe a estrutura dos sólidos e sódio residual oriundo da síntese, mesmo após as sucessivas lavagens.

Especificamente, a amostra SAP (Fig. 17b) possui uma distribuição mais homogênea de Si e Al com cerca de 18,2 e 26,7%, respectivamente. A presença dos precursores orgânicos também é observada para este sólido, com cerca de 21,7% de carbono presente na superfície; os 33,4% restantes da superfície é constituído de oxigênio estrutural.

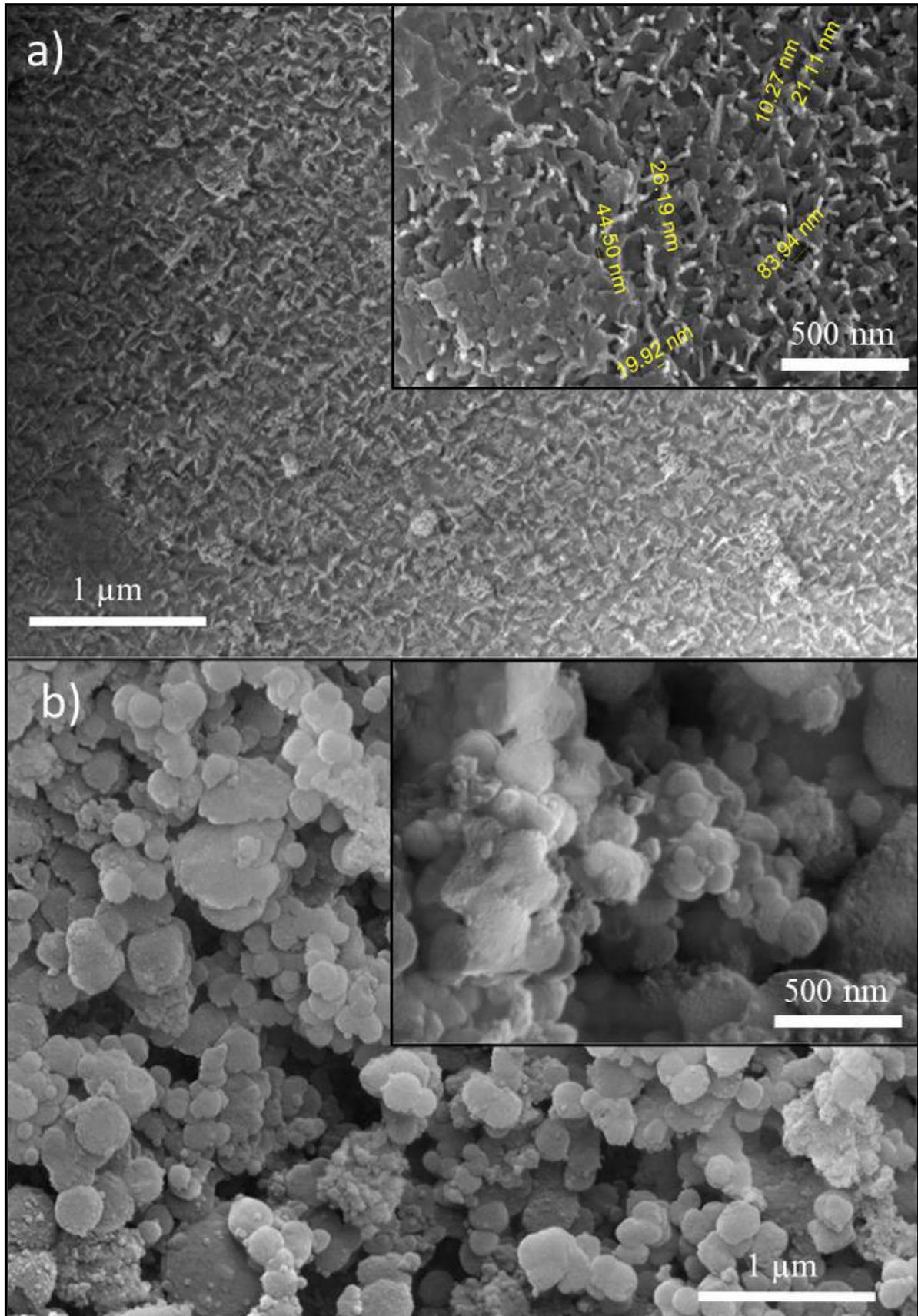
Os resultados de MEV-EDS das amostras como-sintetizadas concordam com aqueles mostrados no FTIR, confirmando a presença dos precursores orgânicos PVP e CTAB no sólido. Esses resultados também corroboram com os resultados de DRX no qual constatou-se que a amostra SAP é amorfa aos raios-X e possui uma distribuição mais homogênea de seus constituintes enquanto que o sólido TAP apresentou fases de Ti e Al em uma distribuição mais heterogênea.

Figura 17 – Micrografias de EDS dos sólidos como-sintetizados: (a) TAP e (b) SAP.



Fonte: dados de pesquisa.

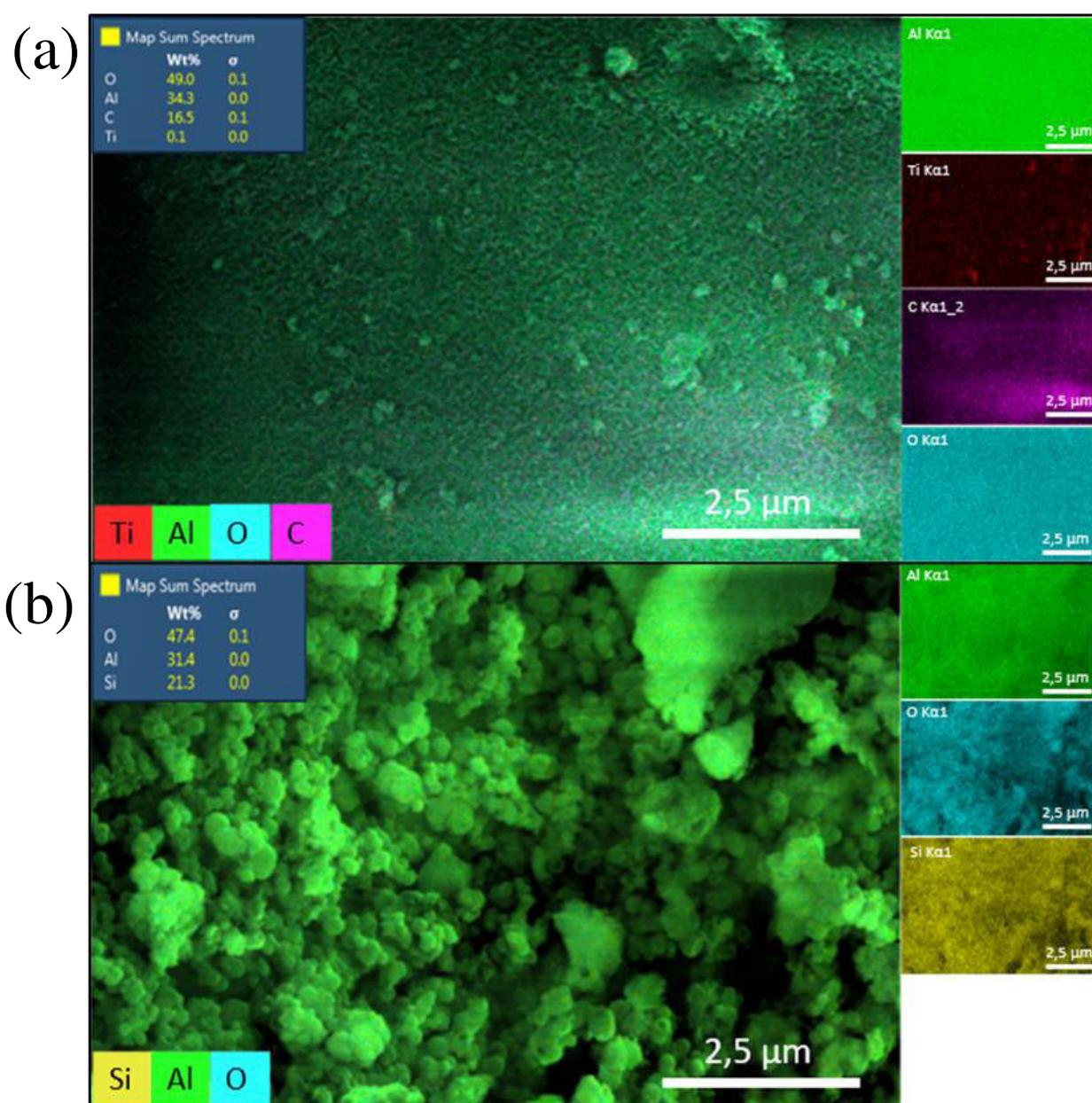
Figura 18 – Micrografias de MEV dos sólidos calcinados (a) TAC e (b) SAC.



Fonte: dados de pesquisa.

De acordo com a Figura 18a, a remoção dos precursores orgânicos decorrentes da calcinação levou a uma alteração na morfologia do sólido TAP, a qual possui uma forma similar a uma esponja. Nota-se também o surgimento de grandes volumes de poros, com bocas possuindo 10 a 90 nm de diâmetro (Micrografia de maior magnificação inclusa na Fig. 18a), em razão da eliminação de PVP e CTAB durante a calcinação; tal fato confirma os resultados de propriedades texturais observados.

Figura 19 – Micrografias de EDS dos sólidos calcinados (a) TAC e (b) SAC.



Fonte: dados de pesquisa.

As imagens de EDS das amostras calcinadas (Fig. 19) sugerem que a distribuição dos elementos Ti, Al e Si não se modificaram, após a remoção dos precursores PVP e CTAB por calcinação. Adicionalmente, o sólido SAC (Fig. 19b) não exibe o elemento carbono, o que indica que houve a remoção dos compostos orgânicos desse material. A amostra TAC (Fig. 19a) apresenta fontes de carbono na superfície do sólido indicando que a calcinação não removeu completamente os precursores orgânicos.

A partir desses resultados, pode-se observar que o método sol-gel proporcionou a preparação de sólidos à base de alumina porosa, com morfologias distintas, dependendo do precursor inorgânico utilizado. A calcinação do sólido TAP conduziu a um aumento no volume de poros e mudanças na morfologia, distintamente o sólido SAP manteve sua morfologia e porosidade após a calcinação.

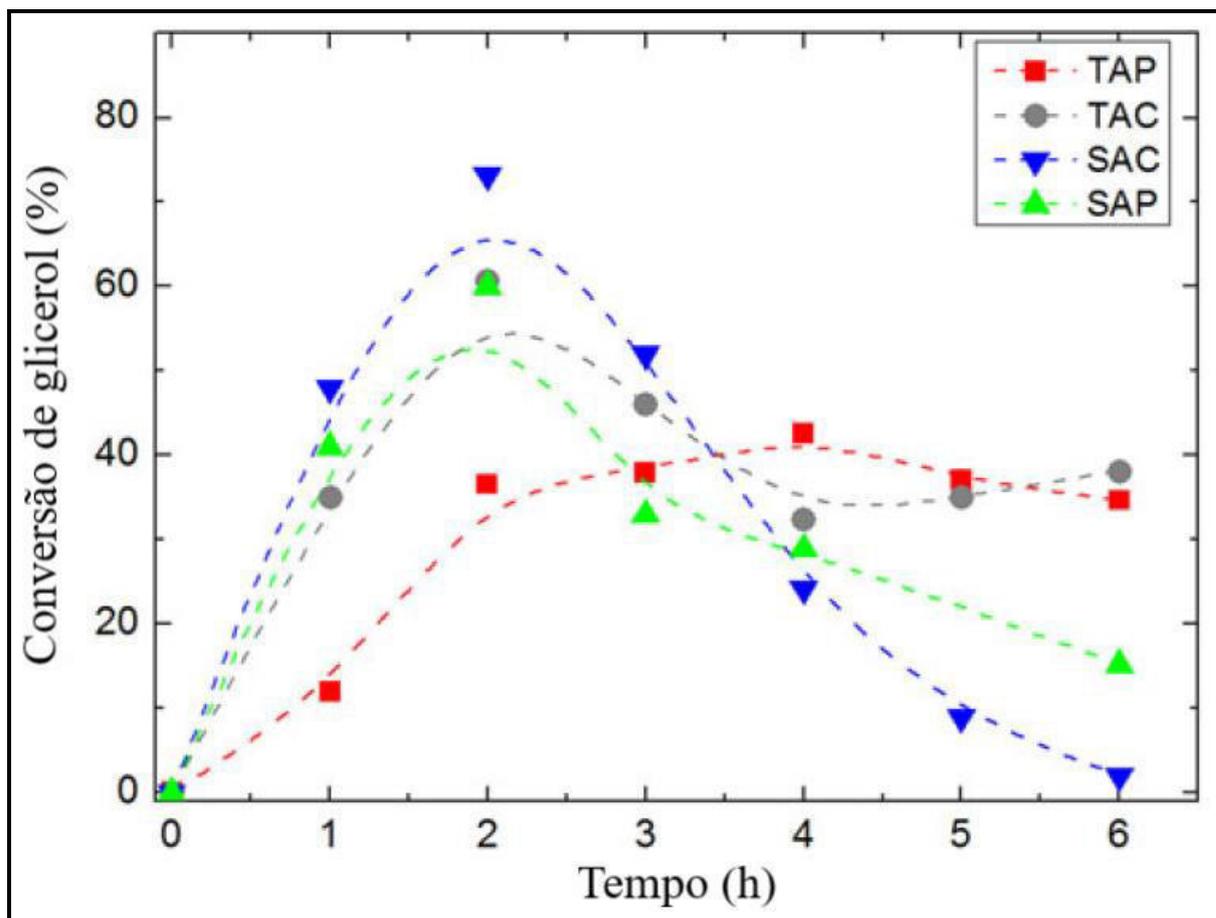
5.4 Avaliação catalítica

Os sólidos TAP, SAP, SAP e SAC foram avaliados na reação de esterificação do glicerol na presença ácido acético, durante 6 h de reação com uma razão glicerol/ácido acético de 1:3, temperatura de 80°C e 50 mg de catalisador. Tais condições reacionais foram adotadas após uma série de experimentos iniciais para outros sólidos testados em várias condições (ALVES et al., 2016).

A Figura 20 mostra os resultados da avaliação catalítica dos sólidos obtidos. Observa-se que todos os catalisadores à base de alumina são ativos na esterificação do glicerol, em 2 h de reação. Esse resultado indica que a reação do glicerol com ácido acético ocorre rapidamente formando os produtos no estágio inicial da reação.

Tal fato também foi demonstrado para a reação de acetalização do glicerol sobre catalisadores ácidos (HUANG et al., 2014; KIM; KIM; LEE, 2014). À medida que a reação prossegue, há um declínio na conversão de glicerol para todos os catalisadores, exceto para TAP que manteve conversão constante em torno de 35% ao longo das 6 h. A queda na conversão dos catalisadores está relacionada com a desativação dos sítios ácidos por lixiviação.

Figura 20 – Conversão de glicerol em função do tempo para cada catalisador sintetizado.



Fonte: dados de pesquisa.

Ao final dos testes catalíticos, as amostras TAP e TAC apresentaram conversão de glicerol de aproximadamente 36% e 40%, respectivamente. A atividade desses catalisadores está associada a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis dos polimorfos anatase e rutilo do TiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, os demais sólidos apresentaram desempenho insatisfatório, alcançando conversão inferior a 16% devido à desativação em 6 h de reação, como no caso dos catalisadores SAP e SAC.

Na parte introdutória deste trabalho demonstrou-se que a reação de EG obedece a um mecanismo ácido-base. Portanto, a acidez dos sólidos foi determinada através do uso de uma molécula sonda básica (amônia) para interagir com os sítios ácidos presentes na superfície ou no interior dos poros do sólido. As medidas de acidez total dos sólidos são mostradas na tabela 5.

Os resultados de TPD- NH_3 ilustram que, mesmo na ausência de calcinação, os sólidos como-sintetizados TAP e SAP têm sítios ácidos de baixa acidez. Por exemplo, o catalisador como-sintetizado TAP possui acidez total de 2,7 μmol de NH_3 por grama do

sólido, isto ocorre devido à presença do agente estruturante CTAB que possui características básicas e do agente expensor de poros (PVP) ocluídos nos poros, em conformidade com resultados de MEV-EDS e propriedades texturais. A elevada porosidade dos sólidos SAC e SAP, em combinação com seus sítios de baixa acidez, não favorecem a reação de esterificação do glicerol após 6 h de reação. A amostra SAC por exemplo, apresentou uma queda na taxa de conversão de 70% para 3% associada à perda de seus sítios ácidos ao longo da reação.

Tabela 5 – Conversão de glicerol e seletividade a monoacetina, diacetina e triacetina para as amostras estudadas, bem como a acidez total dos sólidos medidas por NH₃-TPD.

Catalisador	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Monoacetina	Diacetina	Triacetina
TAP	2,7	36,5	...	1,0	99,0
TAC	121,0	40,0	...	1,3	99,0
SAP	1,1	16,0	1,6	...	98,4
SAC	89,0	3,0	3,6	0,6	95,3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^a$	187,0	94,0	2,0	...	97,9

Fonte: dados de pesquisa.

Em contrapartida, a influência da porosidade e da acidez sobre a conversão do glicerol é correlacionada com as propriedades catalíticas, como no caso das amostras TAP e TAC. Nesses catalisadores, as fases ácidas como TiO₂ anatase, TiO₂ rutilo e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentam estruturas cúbica de corpo centrado, primitiva cúbica e espinélio, respectivamente. Nestas fases, a presença de defeitos na superfície da estrutura promove a formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis elevando a acidez e conseqüentemente, a atividade destes catalisadores. Esses fatos corroboram com os resultados de DRX

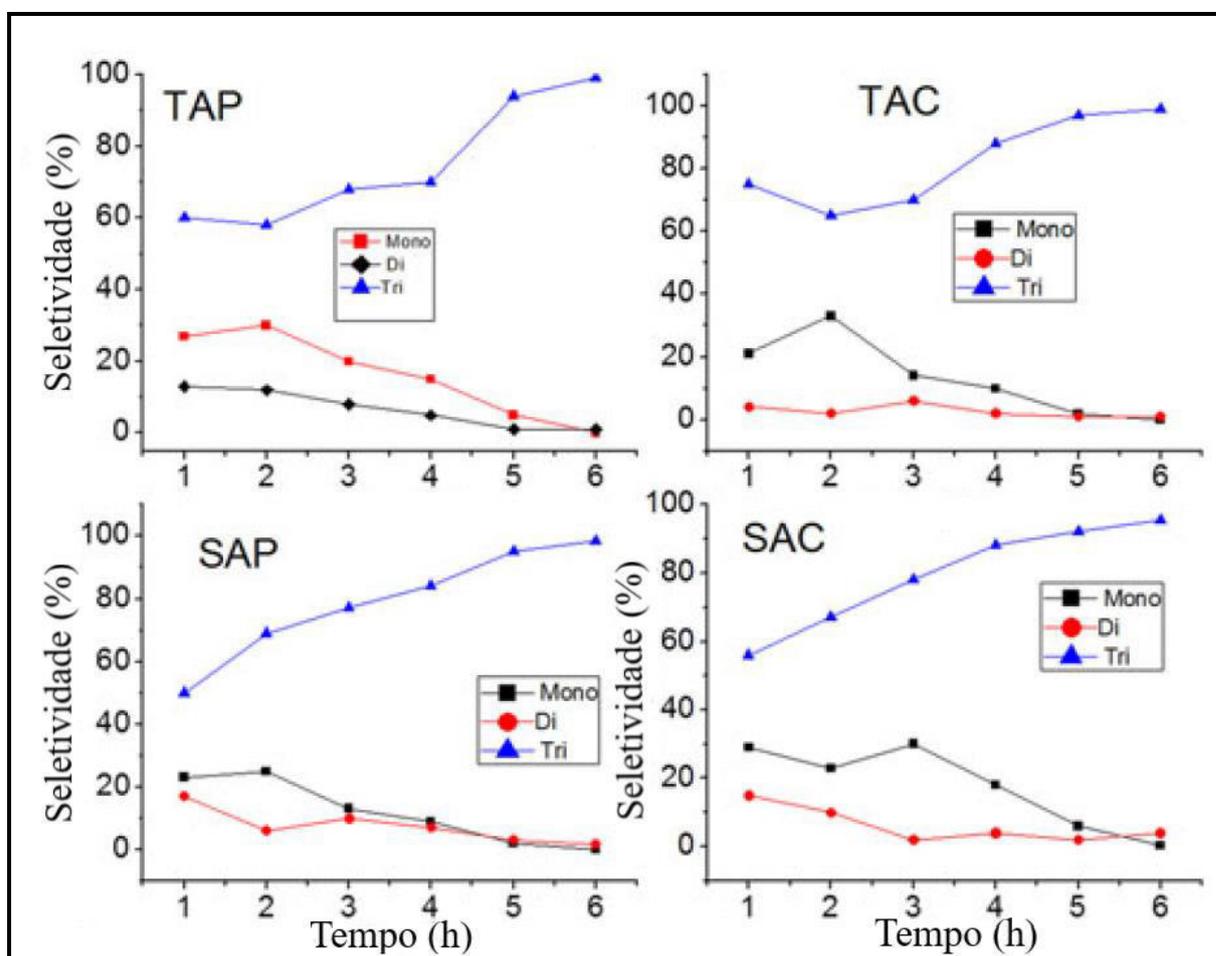
A amostra TAC apresentou acidez total de aproximadamente 121 μmol de NH₃ por grama de catalisador. Tal característica é altamente desejável para a reação de esterificação do glicerol e resulta numa elevada conversão, conforme indicado na literatura (ALVES et al., 2016; HU et al., 2015; BETIHA et al, 2016; SILVA et al., 2016; SERAFIM et al., 2011). Comparando o desempenho do sólido TAC com aquele da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesoporosa que possui 187 μmol de NH₃ por grama de catalisador (CARVALHO et al, 2017) pode-se concluir que ambos os sítios ácidos de Brønsted e Al³⁺ parecem ser benéficos para a reação, de modo que o sólido $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta 94% de conversão de glicerol. Isso sugere que o desempenho

na reação é influenciado principalmente pela estrutura, porosidade e pela acidez dos catalisadores.

Apesar da baixa porosidade, o catalisador TAP mostrou-se ativo e estável na reação de EG, devido aos poros grandes, provavelmente facilitando um maior contato do glicerol e ácido acético com os centros ativos de Brønsted e Lewis localizados nas paredes dos poros.

As seletividades para os principais produtos da reação de esterificação estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Seletividade aos produtos em relação ao tempo de reação dos catalisadores.



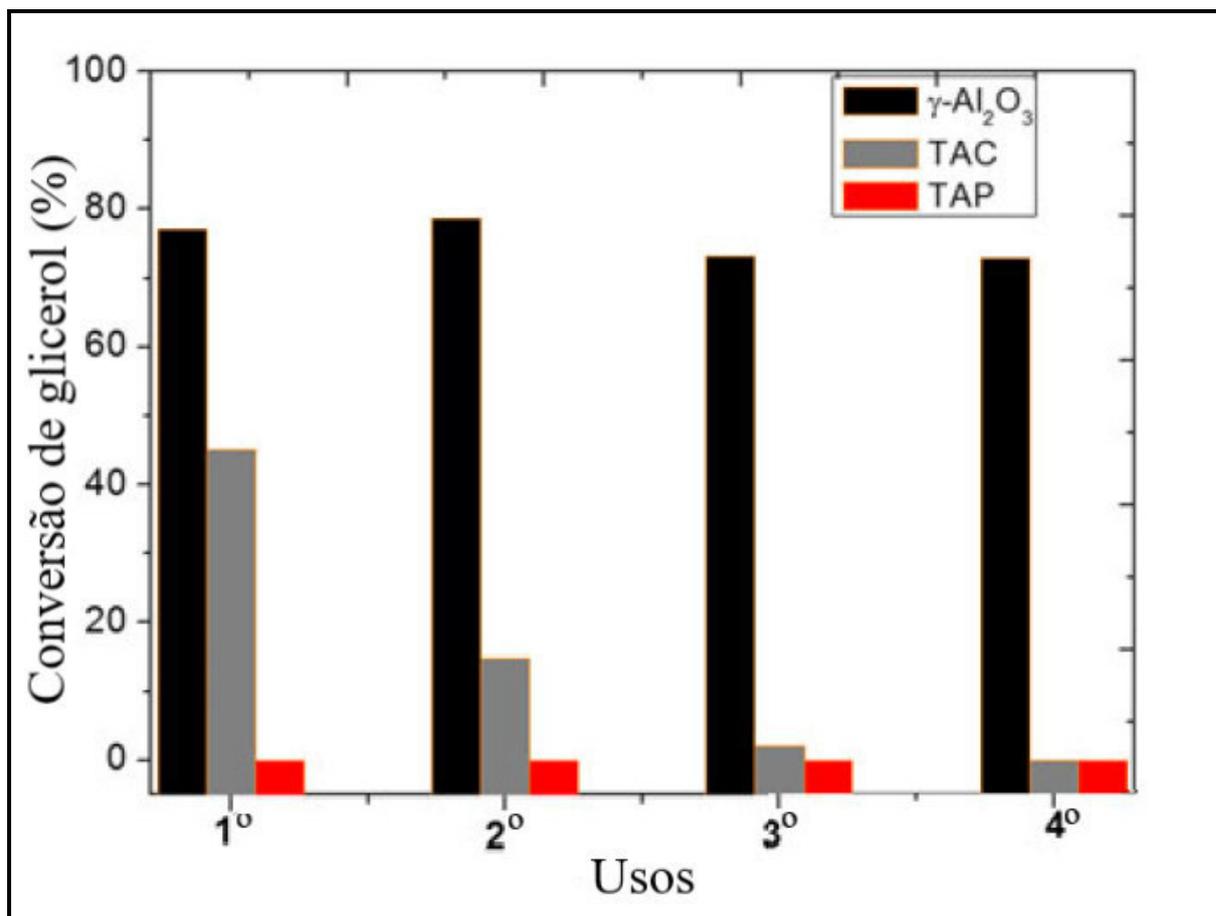
Fonte: dados de pesquisa

Como pode ser visto, a monoacetina e a diacetina são formadas juntamente com a triacetina, nas primeiras horas de reação, conforme pode ser demonstrado pelas reações 1, 2 e 3. Os resultados estão de acordo com os dados termodinâmicos que mostraram a produção favorável de monoacetina e diacetina em relação à triacetina, uma vez que a triacetina é o

produto da reação subsequente da monoacetina e diacetina com ácido acético (TANGESTANIFARD; GHAZIASKAR, 2017). No entanto, o aumento da produção de triacetina é notavelmente evidente sobre todos os sólidos ao longo da reação. Isso também é acompanhado pela diminuição da quantidade de monoacetina e diacetina sobre todos os sólidos. Em outras palavras, a acidez e a porosidade dos sólidos afetam o desempenho catalítico. A seletividade dos catalisadores à monoacetina e diacetina é baixa devido à sua posterior esterificação à triacetina como mostrado na Figura 6.

Os estudos de reciclabilidade dos sólidos são conduzidos para determinar, se os catalisadores mantêm a integridade de suas estruturas durante ciclos consecutivos de 24 h (Figura 22). O estudo é realizado utilizando-se os catalisadores mais ativos, como TAP, TAC e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Exceto para a amostra TAP, todos os sólidos atingiram uma conversão superior a 45% dentro do período de 24 h. Assim, a degradação da estrutura da amostra como-sintetizada TAP é mais severa que a dos demais sólidos. Uma explicação razoável para esse resultado reside no fato de que a eficiência da reação de esterificação do glicerol é significativamente influenciada pela força dos sítios ácidos dos sólidos TAC e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, além de suas estabilidades, em contraposição as suas áreas de superfície, os quais não estão presentes na amostra TAP.

Dentre as amostras calcinadas, o catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atinge a mais alta conversão, dentre os sólidos estudados no 1º ciclo de uso, nota-se também um declínio da conversão em todos nos demais ciclos. Por outro lado, a amostra TAC é parcialmente inativa após o 3º ciclo de uso, de aproximadamente 72 h de reação. Enquanto isso, a amostra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui mais sítios ácidos de Lewis que a amostra TAC. Em decorrência, a reação procede sobre os sítios ácidos de Lewis da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provavelmente gerando mais triacetina, no quarto ciclo. A lixiviação dos sítios ativos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode não ocorrer, devido à sua alta estabilidade, em comparação com o catalisador TAC, em quatro ciclos consecutivos, de aproximadamente 96 h de reação.

Figura 22 – Estudo de reciclabilidade dos catalisadores TAP, TAC e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: dados de pesquisa.

Portanto, uma comparação das propriedades catalíticas dos sólidos em estudo com outros catalisadores ácidos descritos na literatura revela que a razão para diminuição do desempenho catalítico na reação de esterificação do glicerol com ácido acético é a falta de estabilidade dos sólidos TAP e TAC (KIM et al, 2014; BETIHA et al., 2017).

6 CONCLUSÃO

Os óxidos binários nanoestruturados à base de alumina TAP, TAC, SAP e SAC (com nomenclatura: T de titânio, A de alumínio, S de silício, P para sólidos como-sintetizados e C para sólidos calcinados) foram obtidos a partir do método sol-gel, com algumas modificações durante a síntese.

As propriedades morfológicas mostraram que a remoção dos direcionadores de estrutura CTAB e expansor de poros PVP conduziu à formação de um sólido com morfologia semelhante à de uma esponja como se observou para o sólido TAC. Além disso, a remoção dos direcionadores de estrutura presentes no interior dos sólidos propiciou a formação de uma rede de poros interconectados, constituída de meso macroporos.

Os resultados de propriedades texturais dos sólidos revelaram que a presença dos direcionadores de estrutura PVP e CTAB, oriundos da síntese dos sólidos, conferindo aos catalisadores elevadas propriedades texturais, tais como área superficial, tamanho e volume de poros. Por outro lado, houve um aumento dessas propriedades após a remoção por calcinação dos direcionadores de estrutura e expansor de poros.

As propriedades estruturais revelaram que os sólidos estudados SAP e SAC são amorfos enquanto que TAP e TAC mostraram-se semicristalinos aos raios-X, apresentando fases tais como TiO_2 anatase, TiO_2 rutilo e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Essas fases atuam como sítios ácidos de Bronsted e Lewis ativos na reação de esterificação do glicerol e justificam a atividade dos catalisadores à base de titânio e alumina determinados neste trabalho.

A avaliação catalítica na reação EG mostrou que em 6 h de as amostras contendo titânio, TAP e TAC, apresentaram conversão em torno de 36% e 40%, respectivamente, sugerindo uma maior resistência à lixiviação dos sítios ácidos. A seletividade dos catalisadores aos ésteres de glicerol foi diretamente relacionada às suas características macro e mesoporosas e às condições de reação.

7 PERSPECTIVAS

1. Realizar estudos complementares com outras fontes de agentes acetilantes como o ácido anidrido acético;
2. Estudar o equilíbrio ácido acético-água, a fim de promover o aumento na conversão de glicerol;
3. Realizar testes de lixiviação das soluções por análise química;
4. Avaliar o efeito da temperatura, razão molar ácido acético/glicerol, bem como o uso de outros solventes na reação.

8 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8.1 Artigos científicos

1. PINHEIRO, André Luís G.; DO CARMO, José Vitor C.; CARVALHO, Davi C.; OLIVEIRA, Alcineia C.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Enrique; TEHUACANERO-CUAPA, Samuel; OTUBO, Larissa; LANG, Rossano. Bio-additive fuels from glycerol acetalization over metals-containing vanadium oxide nanotubes (MeVOx-NT in which, Me=-Ni, Co, or Pt). **Fuel Processing Technology**, v. 184, p. 45-56, 2019.

2. DO CARMO, José Vitor; OLIVEIRA, Alcineia C.; ARAÚJO, Jesuína C. S.; CAMPOS, Adriana; DUARTE, Gian C. S. Synthesis of highly porous alumina-based oxides with tailored catalytic properties in the esterification of glycerol. **Journal of Materials Research**, v. 33, p. 1-9, 2018.

8.2 Trabalhos apresentado em congressos regionais, nacionais e internacionais:

1. BESSA, B. S.; CARMO, J. V. C.; CAMPOS, A. F.; OLIVEIRA, A. C.. Nanotubos de titanatos contendo metais para a produção de compostos α,β -insaturados. **20º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat)**, 2019.

2. CARMO, J. V. C.; OLIVEIRA, A. C.; ARAÚJO, J. C. S.; CAMPOS, A. F.; DUARTE, G. C. S. Óxidos nanoestruturados à base de alumina aplicados na esterificação do glicerol com ácido acético. **20º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat)**, 2019.

3. SILVA, A. N.; ASSIS, P. B. N.; GONCALVES, M. D. L.; REGO, F. S. C.; OLIVEIRA, A. C.; CARMO, J. V. C.; OTTON, L. F. Efeitos de aquecimento induzido por laser sobre catalisadores nanoestruturados de CeAl, CeMn e NiAl. **20º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat)**, 2019.

4. CARMO, J. V. C.; OLIVEIRA, A. C.; ARAÚJO, J. C. S. Esterificação do glicerol com ácido acético na presença de óxidos binários porosos. **Encontros Universitários – UFC**, 2018.

5. CARMO, J. V. C.; PIRES, A. M. L. Introdução ao meio laboratorial: Normas de segurança e vidrarias. **XXIV Semana Universitária – UECE**, 2016.

REFERÊNCIAS

AL-AMIN, Mohammad; DEY, Shaikat C.; RASHID, Taslim U.; ASHADUZZAMAN, Md. SHAMSUDDIN, Sayed Md. Solar assisted photocatalytic degradation of reactive azo dyes in presence of anatase titanium dioxide. **International Journal of Latest Research in Engineering and Technology**, v. 2, p. 14–21, 2016.

ALMAS, Qandeel; SIEVERS, Carsten; JONES, Christopher W. Role of mesopore generation method in structure, activity and stability of MFI catalysts in glycerol acetylation. **Applied Catalysis A: General**, v. 571, n. September 2018, p. 107–117, 2019.

ALVES, Amanda P.; FILHO, Geraldo M. R.; MENDES, Marisa F. Avaliação técnica de diferentes processos de separação para purificação do glicerol como subproduto – Revisão. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 5, p. 955–982, 2017.

ALVES, Nuryana Ferreira; NETO, Antonio de Brito Santiago; BESSA, Bruno dos Santos; *et al.* Binary oxides with defined hierarchy of pores in the esterification of glycerol. **Catalysts**, v. 6, n. 10, 2016.

ARAUJO, J. C.S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; *et al.* The effects of La₂O₃ on the structural properties of La₂O₃-Al₂O₃ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La₂O₃-Al₂O₃ towards steam reforming and partial oxidation of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3–4, p. 552–562, 2008.

ARCANJO, Maria R.A.; DA SILVA, Ivanildo J.; CAVALCANTE, Célio L.; *et al.* Glycerol valorization: conversion to lactic acid by heterogeneous catalysis and separation by ion exchange chromatography. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, p. 1–14, 2019.

BANU, Ionut; BOZGA, Grigore; BUMBAC, Gheorghe; *et al.* A kinetic study of glycerol esterification with acetic acid over a commercial Amberlyst-35 ion exchange resin. **Revista de Chimie**, v. 70, n. 7, p. 2325–2329, 2019.

BANU, Ionut; BUMBAC, Gheorghe; BOMBOS, Dorin; *et al.* Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275. Product yields and process kinetics. **Renewable Energy**, v. 148, p. 548–557, 2020.

BARTOLI, Mattia; ZHU, Chengyong; CHAE, Michael; *et al.* Glycerol acetylation mediated by thermally hydrolysed biosolids-based material. **Catalysts**, v. 10, n. 1, 2020.

BETIHA, M. A.; HASSAN, Hassan M.A.; EL-SHARKAWY, E. A.; *et al.* A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous-homogenous catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 15–25, 2016.

CARVALHO, Davi C.; SOUZA, Helvio S.A.; FILHO, Josué M.; *et al.* Nanosized Pt-containing Al₂O₃ as an efficient catalyst to avoid coking and sintering in steam reforming of glycerol. **RSC Advances**, v. 4, n. 106, p. 61771–61780, 2014.

CARVALHO, Davi C.; OLIVEIRA, Alcemira C.; FERREIRA, Odair P.; *et al.* Titanate nanotubes as acid catalysts for acetalization of glycerol with acetone: Influence of the

synthesis time and the role of structure on the catalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1454–1467, 2017.

CERON, L. B. **Síntese de éteres e ésteres da glicerina utilizados como aditivo ao biodiesel: uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas**. 2010. 136 f. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2010.

DILL, Laís Pastre; KOCHEPKA, Débora Merediane; MELINSKI, André; *et al.* Microwave-irradiated acetylation of glycerol catalyzed by acid activated clays. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 127, n. 2, p. 991–1004, 2019.

DOMINGUEZ, Carmen M.; ROMERO, Arturo; SANTOS, Aurora. Improved etherification of glycerol with tert-butyl alcohol by the addition of dibutyl ether as solvent. **Catalysts**, v. 9, n. 4, 2019.

DUNN, Alan M.; HOFMANN, Owen S.; WATERS, Brent; *et al.* Cloaking malware with the trusted platform module. **Proceedings of the 20th USENIX Security Symposium**, p. 395–410, 2011.

EL ROZ, Ayman; FONGARLAND, Pascal; DUMEIGNIL, Franck; *et al.* Glycerol to glyceraldehyde oxidation reaction over Pt-based catalysts under base-free conditions. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. MAR, p. 1–9, 2019.

GOFFERJÉ, G.; STABLER, A.; HERFELLNER, T.; *et al.* Kinetics of enzymatic esterification of glycerol and free fatty acids in crude *Jatropha* oil by immobilized lipase from *Rhizomucor miehei*. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 107, p.1–7, 2014.

HALDER, Sudipta; PRASAD, Tankeshwar; KHAN, Nazrul Islam; *et al.* Superior mechanical properties of poly vinyl alcohol-assisted ZnO nanoparticle reinforced epoxy composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 192, p. 198–209, 2017.

HENCH, Larry L.; WEST, Jon K. The sol-gel process. **Chemical Review**, v. 90, p. 33–72, 1990.

HOU, Xiaowei; LIU, Shimin; ZHU, Yanming; YANG, Yun. Experimental and theoretical investigation on sorption kinetics and hysteresis of nitrogen, methane, and carbon dioxide in coals. **Fuel**, v. 268, 2020.

HU, Wenfei; ZHANG, Yan; HUANG, Yizheng; *et al.* Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 632–636, 2015.

HUANG, Ming Yu; HAN, Xiao Xiang; HUNG, Chin Te; *et al.* Heteropolyacid-based ionic liquids as efficient homogeneous catalysts for acetylation of glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 320, n. 1, p. 42–51, 2014.

KALE, S. S.; ARMBRUSTER, U.; ECKELT, R.; *et al.* Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 9–18, 2016.

KANSY, Dawid; BOSOWSKA, Kornelia; CZAJA, Krystyna; *et al.* The formation of glycerol oligomers with two new types of end groups in the presence of a homogeneous alkaline catalyst. **Polymers**, v. 11, n. 1, 2019.

KATRYNIOK, Benjamin; MELÉNDEZ, Roger; BELLIÈRE-BACA, Virginie; *et al.* Catalytic dehydration of glycerol to acrolein in a two-zone fluidized bed reactor. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. MAR, 2019.

KLEIN, David. Química Orgânica, Volume 2. Ed 2. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

KIM, Inbae; KIM, Jaesung; LEE, Doohwan. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 295–303, 2014.

KONG, Pei S.; AROUA, Mohamed K.; DAUD, Wan M. A. W.; *et al.* Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: a review. **RSC Advances**, v. 6, 2016.

KONWAR, Lakhya Jyoti; BEGUM, Pakiza; KUMAR, Narendra; *et al.* **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 237-297, 2015.

KRISHNA, K. S.; MALTY, S.; DATTA, K. K. R.; Carbon spheres assisted synthesis of porous oxides with foam-like architecture. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, p. 3121–3126, 2013.

LIU, Chengshuai; SHIH, Kaimin; GAO, Yuanxue; LI, Fangbai; WEI, Lan. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina. **Journal of soils and Sediments**, v. 12, p. 724–733, 2012.

LIU, Yuanqing; GUO, Xiaoming; REMPEL, Garry; *et al.* The Promoting Effect of Ni on Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol with In Situ Hydrogen from Methanol Steam Reforming Using a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. **Catalysts**, v. 9, n. 5, p. 412, 2019.

MALAIKA, Anna; KOZŁOWSKI, Mieczysław. Glycerol conversion towards valuable fuel blending compounds with the assistance of SO₃H-functionalized carbon xerogels and spheres. **Fuel Processing Technology**, v. 184, n. October 2018, p. 19–26, 2019.

National Center for Biotechnology Information (2020). “PubChem Compound Summary for CID 753, Glycerol”. Recuperado em 25 de setembro 2020 de: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycerol>.

NDA-UMAR, Usman Idris; RAMLI, Irmawati; TAUFIQ-YAP, Yun Hin; *et al.* An overview of recent research in the conversion of glycerol into biofuels, fuel additives and other bio-based chemicals. **Catalysts**, v. 9, n. 1, 2019.

NOMANBHAY, Saifuddin; HUSSEIN, Refal; ONG, Mei Yin. Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: A review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 2, p. 135–157, 2018.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. Introdução à espectroscopia. Ed 2. São Paulo: Cengage Learning, 2016.

PEITER, Gabrielle C.; ALVES, Helton J.; SEQUINEL, Rodrigo; BAUTITZ, Ivonete R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519–537, 2016.

REINOSO, D. Mariana; TONETTO, G. Marta. Bioadditives synthesis from selective glycerol esterification over acidic ion exchange resin as catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3399–3407, 2018.

REINOSO, D. Mariana; BOLDRINI, D. E. Kinect study of fuel bio-additive synthesis from glycerol esterification with acetic acid over polymeric resin as catalyst. **Fuel**, v. 264, 2020.

RODRIGUES, Abel; BORDADO, João Carlos; DOS SANTOS, Rui Galhano. Upgrading the glycerol from biodiesel production as a source of energy carriers and chemicals - A technological review for three chemical pathways. **Energies**, v. 10, n. 11, p. 1–35, 2017.

SAIDI, Majid; MORADI, Pantea. Conversion of biodiesel synthesis waste to hydrogen in membrane reactor: Theoretical study of glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 8715–8726, 2020.

SAMAIN, Louise; JAWORSKI, Aleksander; EDÉN, Mattias; et al. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 1–8, 2014.

SARKAR, Ayan; KHAN, Gobinda G. The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures. **Nanoscale**, v. 11, 2019.

SEO, Kyungah; SINHA, Kaustav; NOVITSKAYA, Ekaterina; et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) effects on iron oxide nanoparticle formation. **Materials Letters**, v. 215, p. 203–206, 2018.

SERAFIM, H.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; et al. Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 291–296, 2011.

SILVA, Márcio José da; LIBERTO, Natalia Aparecida; DE ANDRADE LELES, Lorena Cristina; et al. Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃-catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 69–83, 2016.

SING, K.S.W., EVERET, D. H., HAUL, R.A.W. PROVISIONAL INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY SUBCOMMITTEE ON REPORTING GAS ADSORPTION DATA * REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of S. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SMIRNOV, Andrey A.; SELISHCHEVA, Svetlana A.; YAKOVLEV, Vadim A. Acetalization catalysts for synthesis of valuable oxygenated fuel additives from glycerol. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p. 1–25, 2018.

SUN, Jinyan; TONG, Xinli; YU, Linhao; *et al.* An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions. **Catalysis Today**, v. 264, p. 115–122, 2016.

TANGESTANIFARD, Maryam; GHAZIASKAR, Hassan S. Arenesulfonic acid-functionalized bentonite as catalyst in glycerol esterification with acetic acid. **Catalysts**, v. 7, n. 7, 2017.

TORREZAN, Guilherme S.; POLAQUINI, Carlos Roberto; LIMA, Marcelo Freitas; REGASINI, Luis O. Use of glycerol, waste of glycerol from biodiesel production and other protic solvents in bioactive α,β -insaturated ketones synthesis. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 16, 2020.

VAFEI, Saeid; SPLINGAIRE, Lucas; SCHNUPF, Udo; *et al.* Low temperature synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals using na organic-inorganic gel precursor. **Powder Tecnology**, v. 368, p. 237–244, 2020.

YANAGISHITA, Takashi; IMAIZUMI, Masahiko; KONDO, Toshiaki; *et al.* Preparation of nanoporous alumina hollow spheres with a highly ordered hole arrangement. **RSC Advances**, v. 8, n. 4, p. 2041–2047, 2018.