



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LAÍS FERREIRA OTON

**MODELAGEM POR DFT E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA REAÇÃO DE
ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM BUTIRALDEÍDO**

FORTALEZA

2021

LAÍS FERREIRA OTON

MODELAGEM POR DFT E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA REAÇÃO DE
ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM BUTIRALDEÍDO

Dissertação apresentada ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e Bioquímicos.

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

FORTALEZA

2021

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)

- O96m Oton, Laís.
Modelagem por DFT e avaliação catalítica da reação de acetalização do glicerol com butiraldeído / Laís Oton.
– 2021.
107 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Profª. Dra. Alcinéia Conceição Oliveira.
Coorientação: Prof. Dr. Rufino Bezerra Neto.
1. Óxidos mistos. 2. Acetalização do glicerol. 3. Mecanismo reacional. 4. Estudos de DFT. I. Título.
CDD 660
-

LAÍS FERREIRA OTON

MODELAGEM POR DFT E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA REAÇÃO DE
ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM BUTIRALDEÍDO

Dissertação apresentada ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: processos químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Rufino Bezerra Neto (Co-Orientador)
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus.

Ao meu irmão, Levi Oton.

Aos meus pais, Maria Jucilene Oton e
Claudenildo Oton

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro no desenvolvimento do trabalho.

À Fundação Cearense de Apoio Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química e laboratório PCL pela infraestrutura oferecida para a realização do trabalho.

À Central Analítica da UFC pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao programa de Pós-graduação em Física (Departamento de Física) pelas medidas de espectroscopia Raman e FTIR.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pela realização de algumas medidas experimentais.

À Universidad Autónoma de México (UNAM) através do Dr. Samuel Tehuacanero-Cuapa por realizar os experimentos de microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará e ao corpo docente que colaboraram com a minha formação acadêmica.

À professora Alcineia Oliveira por sua disposição, incentivo e dedicação em contribuir para o meu trabalho de pesquisa.

Ao professor Rufino Bezerra por ter me acompanhado, pela sua paciência e atenção, as quais foram indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Fabiano Fernandes e Prof. Rufino Bezerra pelo seu tempo e contribuições valiosas para a finalização deste trabalho.

Sou grata especialmente aos meus pais, Claudenildo Oton e Maria Jucilene Oton, que se doaram e estiveram ao meu lado todo esse tempo com apoio e conselhos sob orientação de Deus.

Agradeço também, com muito carinho, ao meu irmão Levi Oton pela sua amizade, cumplicidade e apoio em todos os momentos.

Agradeço à igreja do Senhor Jesus que reside em Caucaia e Fortaleza, pelo apoio e orações; os ensinamentos incentivaram a prosseguir com esperança em mais uma etapa da minha vida.

Agradeço principalmente a Deus, por ter me guiado e regalado com saúde, fé e perseverança para prosseguir. Também sou grata ao Senhor por sua bondade e misericórdia, em dispor pessoas capazes e dispostas a contribuir com a realização deste trabalho. Ao Senhor seja dada toda honra, glória e louvor.

“E tudo quanto fizerdes, fazei-o de todo o coração como ao Senhor e não aos homens, Sabendo que recebereis do Senhor o galardão da herança porque a Cristo, o Senhor, servis.” (Colossenses 3:23,24.)

RESUMO

A reação catalítica de acetalização do glicerol na presença de aldeídos ou cetonas visa a produção de acetais cíclicos de interesse para a indústria de cosméticos, alimentos e petroquímica. Nesta reação, o glicerol reage com o butiraldeído com o auxílio de catalisadores contendo sítios ativos ácido-base ou redox. Os produtos formados, a partir da reação de acetalização do glicerol são acetais e cetais cíclicos, tais como o solketal, os quais são intermediários químicos empregados em perfumaria e como aditivos de combustíveis. A literatura aponta que os catalisadores utilizados na reação de acetalização do glicerol sofrem desativação no meio reacional, devido à lixiviação dos sítios ativos. Outros desafios a serem superados nessa reação incluem as melhorias nos parâmetros reacionais, necessários para viabilizar a implementação do processo como rota útil de recuperação do glicerol. Desta forma, catalisadores suportados em óxidos mistos baseados em $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ ou $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, contendo NiO e Co_3O_4 como sítios ativos, foram empregados na reação de acetalização do glicerol com butiraldeído. Os parâmetros reacionais foram avaliados em testes catalíticos, variando-se o solvente, temperatura e composição reacionais. As etapas da reação foram investigadas através de modelagem utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT). Os catalisadores foram avaliados por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS), Espectroscopia Raman, isotermas de fisissorção de Nitrogênio, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Os resultados obtidos revelaram elevados valores de conversão de glicerol e seletividade ao solketal sobre a série de catalisadores $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$, a 50 °C, com razão equimolar de glicerol e butiraldeído, na ausência de solventes. Os sólidos a base de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram baixas conversões e lixiviação dos sítios ativos, devido à água gerada no meio reacional. A modelagem mecanística por DFT contribuiu com informações acerca das energias de ligação dos possíveis intermediários químicos da reação e de possíveis estados de transição, bem como as distâncias interatômicas envolvidas nos centros de reação. Os estudos teóricos permitiram a elaboração de uma proposta mecanística reacional para a produção de solketal, em diferentes rotas reacionais, e corroboraram aspectos relacionados a seletividade da reação.

Palavras-chave: Óxidos mistos; Acetalização do glicerol; Mecanismo reacional; Estudos de DFT.

ABSTRACT

The catalytic reaction of glycerol acetalization in the presence of aldehydes or ketones has as an objective to produce cyclic acetals of interest to the industry of the cosmetics, food and petrochemical. In this reaction, glycerol interacts with butyraldehyde, employing catalysts containing active acid-base or redox sites. The products formed by this reaction are acetal and cyclic ketals, such as solketal, which are chemical intermediates used in perfumery and as fuel additives. The literature shows the catalysts utilized in the glycerol acetalization reaction are deactivated in the reaction medium, due to the leaching of the active sites. Other challenges to be overcome in this reaction include improvements in the reaction parameters needed to allow the process to be implemented as a useful route for glycerol recovery. In this way, catalysts supported on mixed oxides based on $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ or $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ containing NiO and Co_3O_4 , as active sites were used in the acetalization reaction of glycerol with butyraldehyde. The reaction parameters were evaluated in catalytic tests by varying the type of solvent, temperature, and reaction composition. The steps of the reaction were investigated through modeling using the density functional theory (DFT). The catalysts were evaluated using X-ray Diffraction (DRX) techniques, Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), Raman spectroscopy, Nitrogen physisorption isotherms, Fourier Transforms Infrared Spectroscopy (FTIR) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results obtained revealed high values of glycerol conversion and selectivity to solketal on the $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ catalysts series at 50 °C, with an equimolar ratio between glycerol and butyraldehyde, in the absence of solvents. The solids based on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed low conversions and leaching of the active sites, due to the water generated in the reaction medium. The mechanistic modeling by DFT presents information about the binding energies of the possible chemical intermediates of the reaction, as well as the interatomic distances involved in the reaction centers. Theoretical studies culminated in a mechanistic reaction proposal for the production of solketal, in different routes, and corroborated aspects related to the selectivity of the reaction.

Keywords: Mixed Oxides, Glycerol Acetalization; Reaction Mechanism; DFT Studies.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Efeito da introdução de catalisador na energia potencial de ligação de uma reação.	20
Figura 2 - Tipos de catalisadores em um meio reacional em fase líquida.....	21
Figura 3 - Representação esquemática de um catalisador heterogêneo (a) suportado e (b) mássico.	23
Figura 4 - Catalisador de ouro suportado em CeO ₂	24
Figura 5 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.	25
Figura 6 - Reação de transesterificação de triglicerídeos para produção do biodiesel e glicerol	26
Figura 7 - Composição de uma amostra de glicerol bruto.....	27
Figura 8 - Representação esquemática da acetalização do glicerol com aldeídos ou cetonas..	29
Figura 9 - Mecanismo da reação na presença de acetona como substrato.	30
Figura 10 – Esquema da reação de acetalização do glicerol com bultiraldeído.	32
Figura 11 – (a) Esquema de uma superfície catalítica livre. (b) Formação de uma camada limite de fluido estagnado.....	33
Figura 12 – Seletividade do solketal em função da temperatura e do tempo de reação para acetalização de glicerol cru com acetona.	34
Figura 13 – (a) Representação da célula cubica de CeO ₂ e de suas possíveis projeções na rede cristalina (100), (110) e (111); (b) esquema da distribuição de carga e da possibilidade de formação de vacâncias (círculo vazio).	38
Figura 14 – (a)Representação esquemática da célula unitária do rutilo (b) (c) e (d) Disposição dos octaedros na estrutura do α -, β -, γ -MnO ₂ respectivamente.....	39
Figura 15 – (a) Distribuição de densidade carga numa célula de MnO ₂ (b) densidade de carga próxima a uma área contendo vacância de O numa super célula de β -MnO ₂	40
Figura 16 – Representação esquemática da reidratação da alumina	41
Figura 17 – (a) Estrutura hexagonal compacta da Al ₂ O ₃ . (b) Esquema da disposição de Al tetraédricas e octaédricas na rede cristalina da γ -Al ₂ O ₃	41
Figura 18 – (a) Representação da célula unitário de La ₂ O ₃ . (b) organização hexagonal do átomo de oxigênio na estrutura da lantana.	42
Figura 19 – Transesterificação do glicerol na presença de um catalisador com sítios de Ni. ..	43

Figura 20 – Reação de combustão úmida do metano na presença de CoO_3	43
Figura 21 – Dopagem de átomo de Pt numa superfície contendo Mo e S.	48
Figura 22 – Adsorção de 3-hidroxi-butilaldeído na superfície de MgO (100).....	49
Figura 23 – (a) Molécula de Enolpiruvilchimato-3-fosfato (b) Orbitais moleculares existentes na molécula de Enolpiruvilchimato-3-fosfato.	51
Figura 24 – Etapas da preparação dos suportes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LaAl).	54
Figura 25 – Representação esquemática da síntese do suporte $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ (CeMn).	55
Figura 26 – Procedimento de impregnação de Co e Ni aos suportes LaAl e CeMn.	56
Figura 27 – Esquema do sistema reacional.	59
Figura 28 – Etapas da realização de cálculos químicos quânticos.	61
Figura 29 – DRX dos catalisadores Co/CeMn, Ni/CeMn, Ni/LaAl e Co/LaAl frescos.....	64
Figura 30 – Espectros Raman dos catalisadores frescos, suportados em CeMn.	65
Figura 31 – Imagem de SEM das amostras frescas de Co/CeMn e Ni/CeMn (direita). Mapas de EDS das amostras Co/CeMn e Ni/CeMn (esquerda).....	66
Figura 32 – Imagem de SEM das amostras frescas de Ni/CeMn na parte direita da figura. Os mapas de EDS encontram-se na parte esquerda da figura.....	67
Figura 33 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das séries (a) CeMn e (b) LaAl..	69
Figura 34 – Curvas de distribuição de tamanho de poros das séries de sólidos (a) CeMn (b) LaAl.....	70
Figura 35 – Conversão de glicerol em função do tempo para a reação de acetalização do glicerol (a) na presença de tolueno como solvente e (b) na ausência do solvente. Os catalisadores foram testados em 6 horas de reação a $50\text{ }^\circ\text{C}$, na razão molar de butiraldeído e glicerol de 1:1, utilizando-se 140 mg de catalisador.	73
Figura 36 – Efeito da variação de temperatura na acetalização de glicerol com butiraldeído. A avaliação catalítica foi realizada utilizando-se tolueno como solvente, durante 6 horas de reação, com massa de catalisador de 140 mg e na razão molar equimolar dos reagentes.	76
Figura 37 – Variação da massa de catalisador na reação de acetalização do glicerol com butiraldeído a $50\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar 1:1 de reagente na presença de tolueno como solvente.....	78
Figura 38 – Variação da massa de catalisador e razão molar de butiraldeído. As condições reacionais foram 140 mg de massa de catalisador, temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, na presença de tolueno como solvente.....	79

Figura 39 – Espectros de FTIR dos catalisadores usados na reação de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído.	80
Figura 40 – Espectros Raman das amostras usadas na da reação de acetalização do glicerol. com butiraldeído.	82
Figura 41 – Micrografias de TEM das amostras usadas Ni/CeMn e Co/CeMn. As imagens incluídas são as micrografias em alta magnificação.	83
Figura 42– Mecanismo proposto para a reação de acetalização de glicerol com butiraldeído.	85
Figura 43– a) Molécula otimizada de glicerol (esquerda) e superfície de densidade de carga do glicerol (direita) b) Molécula otimizada de butiraldeído(esquerda) e superfície de densidade de carga do butiraldeído (direita).	86
Figura 44 – (a) HOMO (esquerda) e LUMO (direita) do glicerol. (b) HOMO (esquerda) e LUMO (direita) do butiraldeído.	88
Figura 45 – (a) Iteração dos reagentes para formação do hemiacetal e (b) formação do acetal cíclico de 6 membros a partir de um estado de transição. (c) formação do solketal (d) Energias relativas dos reagentes, estados de transição (TS11, TS12 e TS13) e produtos (acetal e solketal) para a rota 1 proposta da reação acetalização do glicerol com bultiraldeído.	90
Figura 46 – (a) Iteração dos reagentes para formação do Hemiactal (b) Formação de solketal a partir de um estado de transição(c) As energias relativas dos reagentes (R1 e R2), estados de transição (TS21 e TS22) e produtos (P21 e P22) para a rota 2 proposta da reação acetalização do glicerol com bultiraldeído.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição superficial das espécies constituintes dos catalisadores frescos obtidos por EDS.	68
Tabela 2 – Propriedades texturais dos sólidos: Área superficial BET, volume e tamanho de poros.	71
Tabela 3 – Desempenho catalítico dos sólidos na reação de acetalização do glicerol com butiraldeído na ausência e presença de tolueno durante 6 horas de reação. Os catalisadores foram testados a 50 °C, na razão molar de butiraldeído e glicerol de 1:1, utilizando-se 140 mg de catalisador.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett, Teller
CeMn	Óxido misto de CeO ₂ -MnO _x
CeO ₂ -MnO _x	Óxido misto de Cério-manganês
Co/CeMn	Co ₃ O ₄ impregnado em
Co/LaAl	Co ₃ O ₄ impregnado em CeO ₂ -MnO _x
Co/AlTi	Co ₃ O ₄ impregnado em Al ₂ O ₃ - TiO ₂
Co ₃ O ₄	Óxido de cobalto
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
FUNCAP	Fundação Cearense de Apoio a Científico e Tecnológico
HOMO	Orbital desocupado de mais alta energia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Comitê Conjunto de Padrões de Difração de sólidos
La ₂ O ₃	Lantana
La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Óxido misto de lantâna-alumina
LaAl	Óxido misto de La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
LUMO	Orbital ocupado de mais baixa energia
Ni/CeMn	NiO impregnado em CeO ₂ -MnO _x
Ni/LaAl	NiO impregnado em La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
Ni/AlTi	NiO impregnado em Al ₂ O ₃ -TiO ₂
NiO	Óxido de Níquel
SEM-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Energia Dispersiva de Raios-X
AlTi	Óxido misto de Al ₂ O ₃ - TiO ₂
TOM	Teoria do Orbital Molecular
TS	Estado de Transição
γ-Al ₂ O ₃	Gama alumina
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
M06-2X	Funcional de Minnesota
TS	Estado de Transição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	20
2.1	Aspectos gerais de catalisadores químicos	20
2.2	Implementação do glicerol em sistemas catalíticos	25
2.2.1	<i>Glicerol: Natureza química e usos</i>	25
2.2.2	<i>Reação de Acetalização do glicerol</i>	28
2.2.3	<i>Catalisadores utilizados na reação de acetalização do glicerol</i>	36
2.3	Teoria do funcional de densidade (DFT)	44
2.3.1	<i>Teoria do orbital molecular</i>	50
3	OBJETIVOS	52
3.1	Geral	52
3.2	Específicos	52
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.1	Síntese dos catalisadores	53
4.1.1	<i>Impregnação das fases ativas sobre os suportes dos catalisadores</i>	56
4.2	Caracterização dos sólidos	57
4.3	Avaliação catalítica	58
4.4	Modelagem computacional	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	Caracterização estrutural por DRX e Raman	64
5.2	Avaliação das propriedades morfológicas por SEM-EDS	66
5.3	Determinação das propriedades texturais por fisissorção de N₂	69
5.4	Testes catalíticos	71
5.5	Avaliação dos catalisadores após a reação	79
5.5.1	<i>Avaliação química dos sólidos por FTIR e espectroscopia Raman</i>	79
5.5.2	<i>Caracterização das propriedades estruturais dos sólidos mais ativos por TEM</i>	82
5.6	Modelagem por DFT	84
6	CONCLUSÃO	94
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

Os catalisadores são componentes químicos capazes de alterar a taxa das reações, promovendo o rompimento ou a formação de interações intermoleculares, que não ocorrem espontaneamente. As reações desenvolvidas na presença de catalisadores se desenvolvem através de mecanismos reacionais alternativos, que conduzem à formação dos produtos sob condições energeticamente mais favoráveis. Alguns sistemas catalíticos são desenvolvidos de modo a recuperar e/ou aproveitar subprodutos para a obtenção de compostos de alto valor comercial, promovendo a otimização de processos convencionais da indústria química.

Dentre estes subprodutos, ressalta-se o glicerol, advindo da reação de transesterificação de triglicerídeos e que, no que lhe concerne, não pode ser inserido diretamente na cadeia produtiva de novos componentes, em decorrência da elevada concentração de impurezas contidas em sua composição, como metanol e matéria orgânica. A valorização do glicerol através da rota catalítica é uma opção promissora, pois se trata do desenvolvimento de sistemas reacionais, com menor consumo energético e está atrelada à produção de valiosos intermediários químicos.

Uma das formas de empregar o glicerol em sistemas catalíticos é a reação de acetalização do glicerol, a qual ocorre na presença de compostos carbonílicos (aldeídos ou cetonas) com vistas à formação de solketal e acetal. Estes produtos são valiosos intermediários químicos para indústria de cosméticos, farmacêutica e alimentos. A seletividade dos produtos principais da acetalização do glicerol na presença de aldeídos, como o butiraldeído, depende do catalisador empregado e da escolha de condições reacionais favoráveis. Esses são os principais pontos a serem aprimorados com vistas à implementação do processo pelas indústrias.

Com base na literatura, observou-se que a utilização de catalisadores do tipo óxidos metálicos ácidos, como NiO e Co₃O₄, proporcionam condições ácidas necessárias para o desenvolvimento da reação de acetalização do glicerol, bem como uma elevada atividade catalítica. O uso de óxidos mistos constituídos de CeO₂-MnO_x e La₂O₃-Al₂O₃ como base para disposição das espécies ativas pode contribuir com a maior estabilidade dos catalisadores, através da elevada interação metal/suporte atrelada a essas espécies. Entretanto, a elevada atividade catalítica e a presença de impurezas no meio reacional favorecem o desenvolvimento de reações paralelas indesejadas. Assim, faz-se necessária a investigação do mecanismo reacional em que a reação se processa.

Através de cálculos teóricos, envolvendo a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) associada à Teoria do Orbital Molecular (TOM), podem ser propostas possíveis rotas reacionais e estabelecidos os intermediários químicos mais energeticamente favoráveis a formação de acetal e solketal. Por meio do DFT, também podem ser avaliadas as distâncias interatômicas de cada componente do mecanismo e obtidas as energias potenciais das espécies em relação aos reagentes, para determinar o produto de maior seletividade na reação.

Este trabalho propõe a investigação das condições ótimas de operação da reação de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído com o uso de catalisadores de NiO e Co₃O₄ suportados em CeO₂-MnO_x e La₂O₃-Al₂O₃. Especificamente, o trabalho tem por finalidade a elaboração de uma rota mecanística mais favorável para a produção de solketal e acetal por DFT. Na primeira parte deste trabalho, a fundamentação teórica será apresentada abrangendo os fundamentos que envolvem as reações catalíticas e os catalisadores relatados na acetalização do glicerol com aldeídos e cetonas, em diferentes condições operacionais; em seguida serão abordados os princípios sobre DFT e a sua aplicação na modelagem de mecanismos reacionais.

Sequencialmente, serão apresentados os objetivos gerais e específicos, e o procedimento experimental, onde será inicialmente relatada a metodologia sol-gel utilizada nas etapas da síntese dos suportes porosos de óxidos mistos CeO₂-MnO_x e La₂O₃-Al₂O₃, bem como o processo de impregnação úmida dos metais Co e Ni sobre os suportes. Também serão relatados os procedimentos utilizados nas técnicas de caracterização dos óxidos binários suportados, como DRX, espectroscopia Raman, SEM-EDS, FTIR, propriedades texturais e TEM; e a metodologia empregada na modelagem computacional por DFT, bem como os critérios de escolha para o desenvolvimento do mecanismo reacional.

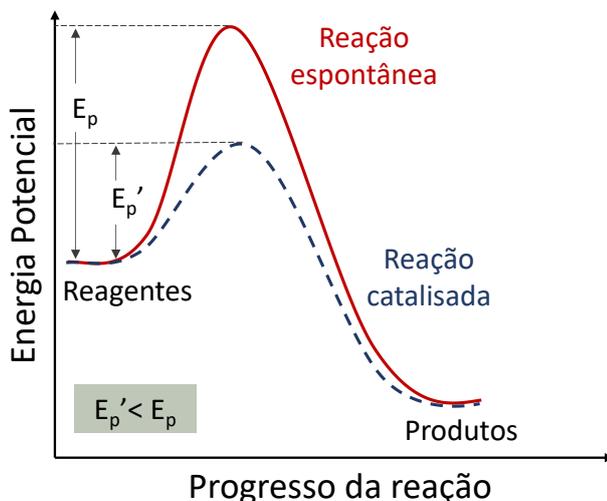
No tópico de resultados e discussão serão explanadas as propriedades texturais, estruturais e morfológicas dos sólidos e relacionadas com o desempenho catalítico na acetalização do glicerol. Também serão discutidos os efeitos da variação das condições reacionais de temperatura, razão molar acetona: glicerol e massa de catalisador na seletividade da reação, e correlacionados com os resultados teóricos da rota mecanística gerada por DFT. Finalmente, serão apresentadas as conclusões sobre as condições reacionais ótimas dos parâmetros estudados e os produtos mais seletivos da reação de acetalização do glicerol com butiraldeído.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Aspectos gerais de catalisadores químicos

Os catalisadores são compostos químicos capazes de modificar a velocidade das reações químicas e direcionar o equilíbrio cinético do meio reacional, que ocorre quando a relação estequiométrica entre reagentes e produtos atinge o estado estacionário (SILVA, 2019). Portanto, os catalisadores são componentes que viabilizam o desenvolvimento de rotas reacionais, com energia potencial de ligação inferior à condição espontânea (Figura 1) (JACINTO, 2010; LE PAGE, 1987; SILVA, 2019). Outra característica importante é que seus componentes não são consumidos ao longo da reação, pois são regenerados, ou seja, retornam à sua composição inicial. Assim, avaliando as etapas iniciais e finais de processos catalíticos, não se identifica nenhuma variação na composição dos catalisadores, possibilitando que sejam reutilizados (LE PAGE, 1987).

Figura 1 - Efeito da introdução de catalisador na energia potencial de ligação de uma reação.



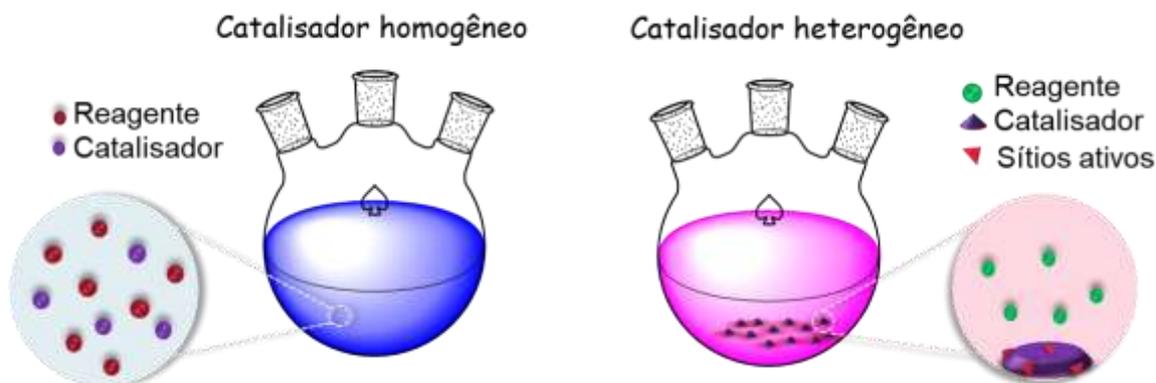
Fonte: Adaptado de Atkins (2009).

O uso de catalisadores em reações químicas foi desenvolvido inicialmente com objetivo promover à clivagem de moléculas; por exemplo, a conversão de hidrocarbonetos de cadeia longa e derivados do petróleo em moléculas menores (DORONIN *et al.*, 2021). Com o avanço no desenvolvimento tecnológico dos processos catalíticos houve, também, a evolução nos métodos de síntese dos catalisadores, para que estes componentes fossem adaptados a outras

funções no meio reacional, como promover ligações químicas; favorecer a seletividade a produtos, em detrimento de outros; fornecer área de contato entre os reagentes e, também, agir como ligantes (MIESSLER.; FISHER; TARR, 2014; SATTERFIELD, 1996).

Os catalisadores são agrupados segundo sua capacidade de solubilidade no meio reacional em duas categorias. A primeira abrange os catalisadores homogêneos, os quais se encontram na mesma fase que os reagentes no sistema reacional; já a segunda categoria envolve os heterogêneos, dispostos em uma fase distinta dos reagentes na reação (LE PAGE, 1987). Essas duas categorias de catalisadores estão representadas na Figura 2, para sistemas em fase líquida. O primeiro sistema contém um catalisador homogêneo, visto que todos os componentes encontram-se diluídos na mesma fase (líquida) no meio reacional. Na segunda representação tem-se um catalisador heterogêneo, representado pelos grãos em fase sólida localizados no fundo do recipiente, diferindo dos reagentes e produtos que se encontram em fase líquida.

Figura 2 - Tipos de catalisadores em um meio reacional em fase líquida.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Em se tratando dos catalisadores homogêneos, a principal aplicação está relacionada a reações em fase líquida, as quais dependem do grau de solubilidade entre os compostos e o catalisador presentes no meio reacional. A principal vantagem desses sistemas é a facilidade da realização de modificações na composição dos catalisadores. Isto visa a obtenção de características específicas com as quais se deseja aplicar ao modelo de reação trabalhada (MIESSLER.; FISHER; TARR, 2014).

O uso dos catalisadores homogêneos também admite alguns inconvenientes operacionais, como o fato de não serem reutilizáveis e submeterem o processo à necessidade de etapas adicionais de separação, para a extração dos produtos ao final da reação. Isto indica

uma desvantagem significativa, quando comparado com catalisadores heterogêneos, que se encontram em fase sólida e podem ser separados do sistema reacional através de processos mais simples e de baixo custo (MIESSLER.; FISHER; TARR, 2014; SATTERFIELD, 1996).

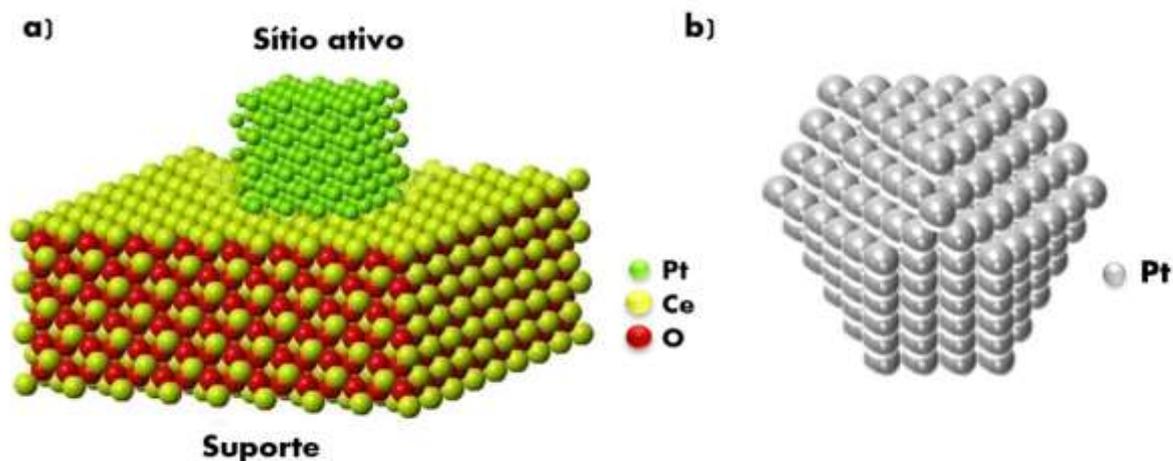
A principal vantagem da aplicação dos catalisadores heterogêneos está relacionada à etapa de síntese do sólido, em que é possível projetar a superfície do material com a finalidade de obter distâncias interatômicas ideais, para que a reação se processe com maior ou menor velocidade. Assim, pode-se promover o controle do sistema reacional ao minimizar o desenvolvimento de reações paralelas e concorrentes e manter a seletividade aos produtos desejados, mesmo na presença de venenos catalíticos, como espécies carbonáceas (coque), ou heteroátomos como o enxofre (HOSSEINPOUR; AHMADI; FATEMI, 2015;).

Os catalisadores heterogêneos podem ser subdivididos em mássicos ou suportados. Os catalisadores mássicos compreendem os sólidos cuja massa total disponível é composta uniformemente pelos sítios ativos, de modo que toda a extensão da partícula pode ser aproveitada na reação. No caso dos catalisadores suportados, há uma superfície heterogênea composta pela fase ativa e pelo suporte cuja principal função é de caráter mecânico, com objetivo de constituir uma base para o catalisador (CIOLA, 1981).

Para exemplificar as duas classes de catalisadores heterogêneos supracitados, a Figura 3 representa a disposição de átomos de platina (Pt) em catalisadores mássicos ou suportados. Na Figura 3(a) é exemplificado um catalisador suportado, cujos sítios ativos são constituídos de átomos de platina que estão adsorvidos quimicamente na superfície de uma estrutura de CeO_2 , que representa o suporte. Na Figura 3(b) é representação de um catalisador mássico composto unicamente por átomos de platina, representando uma superfície homogênea de sítios ativos.

O principal desafio da utilização de catalisadores sólidos reside na necessidade de controle e estudo das etapas de transporte de massa no meio reacional, visto que esses sistemas estão sujeitos a problemas de difusão das moléculas reagentes do seio do fluido para a superfície catalítica, onde há formação dos produtos. Nesse sentido, o uso de sólidos mássicos facilita o desenvolvimento da reação, pois toda extensão da partícula pode ser empregada no sistema reacional. Comparado a isso, o uso de catalisadores suportados depende da frequência de interação das moléculas com os sítios ativos; dado que nem toda a superfície da partícula está disponível para a reação (CREMASCO, 2004).

Figura 3 - Representação esquemática de um catalisador heterogêneo (a) suportado e (b) mássico.

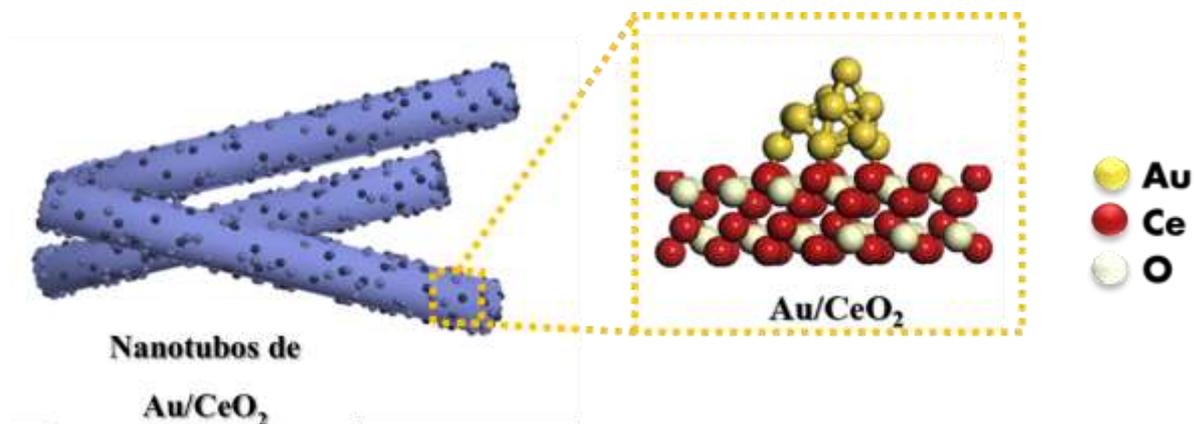


Fonte: Adaptado de Hossain (2018) e Wang *et al.* (2013).

Apesar das implicações mencionadas, o emprego de catalisadores suportados infere a possibilidade do uso complementar das funções do sítio ativo e do suporte. Assim, o emprego do suporte pode variar além da função de ancorar os sítios ativos e admite outras funções como a viabilização do equilíbrio de carga da superfície do sólido, que contribui com a estabilidade eletrônica do catalisador; condicionar o distanciamento dos sítios ativos, evitando possíveis aglomerações e sinterização das partículas; catalisar parte dos intermediários químicos da reação e favorecer a adsorção de possíveis venenos, que podem suprimir o componente ativo (HOSSAIN, 2018).

Além do caráter multifuncional dos catalisadores suportados, destaca-se outra vantagem relacionada ao custo dos componentes ativos; como, por exemplo, os sólidos compostos de partículas de ouro suportadas em CeO_2 . Nesse caso, o componente ativo é constituído de átomos de ouro, que atuam como agentes oxidantes fortes nas reações químicas de superfície; porém sua utilização em catalisadores mássicos torna-se inviável, devido à valorização da matéria-prima (FAN *et al.*, 2020). Alternativamente, utilizam-se materiais com menor custo, como o CeO_2 , para dispor de quantidades mínimas dos sítios ativos, diminuindo o custo de produção do catalisador (FAN *et al.*, 2020). Na Figura 4 está representado de um sólido, com morfologia característica de nanotubos constituídos por CeO_2 , contendo partículas de ouro, Au, dispostas em sua superfície.

Figura 4 - Catalisador de ouro suportado em CeO₂.



Fonte: Fan *et al.* (2020).

Ressalta-se, todavia, que a utilização de catalisadores suportados apresenta alguns aspectos que exigem maior atenção, como problemas relacionados à composição dos materiais (MIESSLER.; FISHER.; TARR, 2014). Durante a etapa de síntese, a combinação entre os componentes não pode ser realizada de forma arbitrária, em razão das limitações entre as interações atômicas, mais expressivas em fase sólida do que em fase líquida ou gasosa. Em alguns casos há repulsões interatômicas, culminando em sólidos com propriedades texturais e estruturais inferiores às requeridas, como a baixa estabilidade estrutural ou a porosidade diminuta (KORETSKY, 2007).

A reprodução dos catalisadores suportados é outro fator relevante para a escolha dos componentes e do método de síntese. Nesse sentido, alguns materiais são bastante sensíveis a mudanças de temperatura, pressão e tempo de exposição a determinados agentes químicos, como impurezas, oxigênio ou água gasosa. Por conseguinte, erros operacionais simples podem resultar em um sólido com propriedades distintas das esperadas. (LE PAGE, 1987).

Apesar dessas limitações, o desenvolvimento de catalisadores suportados é primordial para o desenvolvimento de processos industriais, nos quais as reações químicas são propícias à baixa seletividade aos produtos desejados, pela possibilidade de desdobramento de reações paralelas indesejadas. Um exemplo desse tipo de reação é a acetalização do glicerol, na presença de compostos carbonílicos cetônicos ou aldeídicos. A referida reação promove a valorização do glicerol, um subproduto do processo de manufatura do biodiesel, para conversão

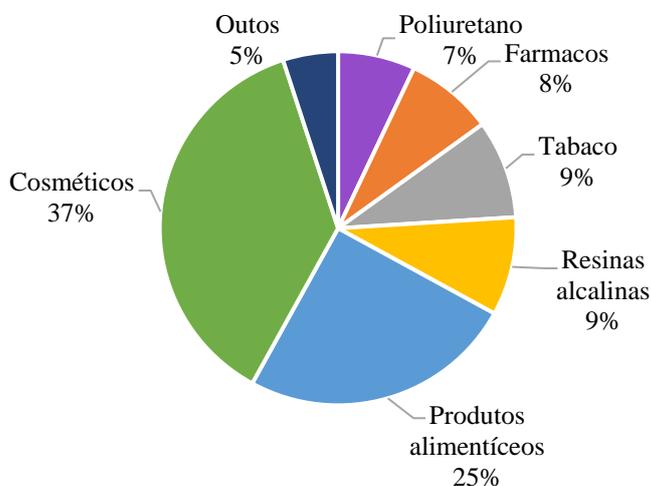
em cetais cíclicos, intermediários químicos valiosos para a indústria química, alimentícia e farmacêutica.

2.2 Implementação do glicerol em sistemas catalíticos

2.2.1 Glicerol: Natureza química e usos

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um triácool, que pode ser extraído de óleos de origem animal ou vegetal, sendo considerado um dos mais importantes insumos químicos do mundo por ser um precursor direto (ou indireto) na produção de mais de 2000 produtos (ADENIYI; IGHALO, 2019; TALEBIAN-KIAKALAIIEH; TARIGHI, 2019). Na Figura 5 estão descritos os principais setores de utilização do glicerol, destacando-se os setores de produtos alimentícios e cosméticos, nos quais são exigidas matérias-primas com elevado grau de pureza e de qualidade.

Figura 5 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.

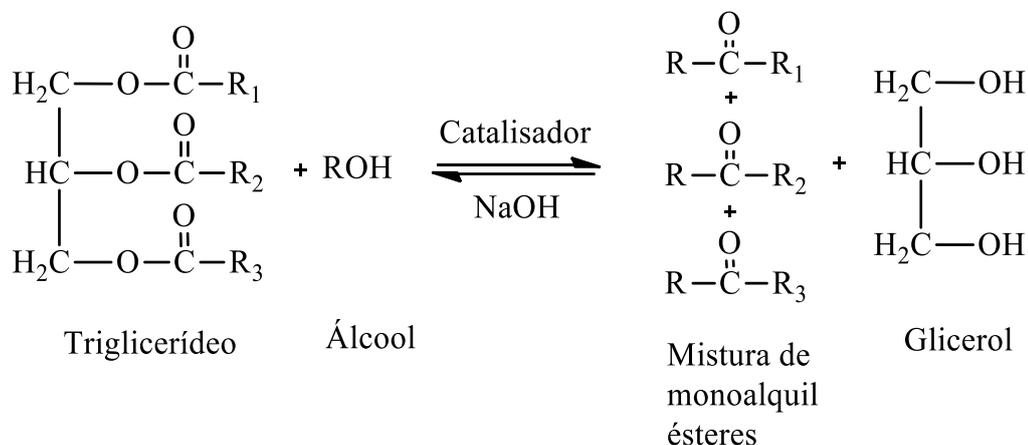


Fonte : Adeniyi e Ighalo (2019).

Atualmente, uma das principais fontes de obtenção do glicerol está atrelada à reação de transesterificação de óleos e gorduras para produção de biodiesel (Figura 6). Esta reação é exotérmica e se processa através da clivagem de triglicerídeos, na presença de álcoois, para a formação de uma mistura de ésteres e glicerol. O referido triálcool é subproduto da

transesterificação de óleos e produzido numa razão 1/10 em massa de glicerol, por biodiesel obtido (ADENIYI; IGHALO, 2019; KUMAR; JOSEPH; JAIN, 2020).

Figura 6 - Reação de transesterificação de triglicerídeos para produção do biodiesel e glicerol



Fonte: Adaptado de Kumar, Joseph e Jain (2020).

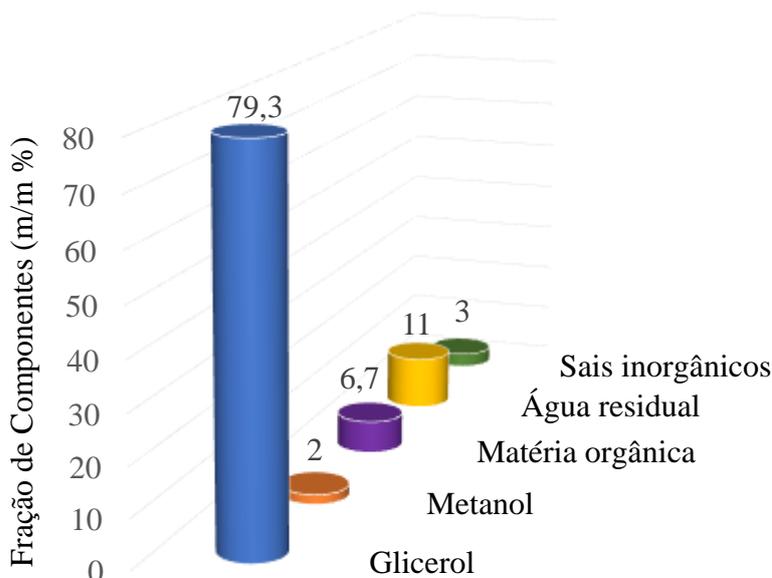
Nos últimos anos, a produção de biodiesel vem sendo revista para promover o uso de combustíveis renováveis, como fontes de energia, atendendo as demandas estabelecidas por normas internacionais (KOWALSKA-KUŚ; HELD; NOWIŃSKA, 2020). No Brasil, desde 2005, entrou em vigor a Lei 10.097, que tornou obrigatória, a adição de uma fração mínima inicial de 2% de biodiesel ao gasóleo. Desde março de 2021, a fração de biodiesel exigida deve corresponder a 13% do volume de gasóleo, e atingirá um valor máximo de 15% até 2023, como consta no cronograma disposto pela resolução núm. 16 de 29 de outubro de 2018 (Brasil, 2018).

Em consequência do aumento da produção de biodiesel eleva-se o volume de glicerol que é comumente descartado por incineração. Este procedimento de elevado custo energético vem sendo adotado para minimizar o excedente de glicerol gerado, dado que este subproduto não pode ser reaproveitado para fabricação de novos produtos, em decorrência elevada concentração de impurezas contidas em sua composição (AKINNAWO *et al.*, 2021; TALEBIAN-KIAKALAEH; TARIGHI, 2019).

A Figura 7 apresenta uma relação da composição de uma amostra de glicerol, extraída de uma planta de produção do biodiesel. Observa-se da figura que o glicerol representa 79,3% da fração total. Além do glicerol, encontram-se presentes outras substâncias, como metanol, matéria orgânica e sais dissolvidos, provenientes dos processos de lavagem e neutralização para a extração do biodiesel (GATTI *et al.*, 2020; KOWALSKA-KUŚ; HELD;

NOWIŃSKA, 2020). Tais impurezas inviabilizam o envolvimento de operações convencionais de recuperação do glicerol, como a destilação ou a extração líquido líquido, seja pela elevada complexidade e/ou pelo elevado gasto energético inerente às operações, que elevam o custo do processo.

Figura 7 - Composição de uma amostra de glicerol bruto.



Fonte: Adaptado de Gatti *et al.* (2020).

Relatos na literatura apontam haver o aproveitamento direto do glicerol residual a partir de rotas catalíticas, como a reação de oxidação do glicerol, para produção de ácido glicérico na presença de Pd adsorvido em hidroxiapatita. Esta reação apresenta elevada conversão do glicerol e o produto final é bastante valorizado. No entanto, a complexidade do mecanismo da reação diminui a seletividade ao ácido glicérico e favorece a oxidação parcial da molécula do glicerol, gerando dihidroxiacetona ou gliceraldeído (PENG *et al.*, 2020).

Outra alternativa é a utilização de glicerol como substrato para a esterificação de colofonia, uma resina extraída da madeira, na presença de catalisadores magnéticos como o Fe₃O₄ encapsulados por estruturas orgânicas. Os resultados apresentaram elevada conversão do glicerol (94,1%) em um tempo relativamente curto (150 min), embora os efeitos de transferência de massa exijam temperatura superiores a 250 °C, o que eleva o custo do processo (ZHOU *et al.*, 2020).

Semelhantemente, a reforma seca do glicerol para produção de CO e H₂ (gás de síntese) é bastante relevante para a diminuição de gases do efeito estufa; a ocorrência da reação se dá em temperaturas elevadas (800 °C). Além disso, os estudos desenvolvidos sobre a reforma seca do glicerol, na presença de catalisadores ácidos tais como a γ -Al₂O₃ e NiO, resultaram em baixos desempenhos catalíticos, em razão da alta deposição de espécies carbonáceas (ROSLAN *et al.*, 2021).

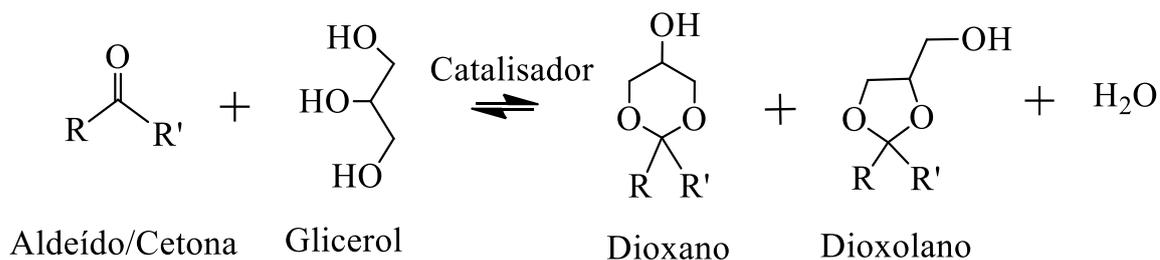
A reação de conversão do glicerol, por via fotocatalítica é uma tecnologia inovadora, onde o catalisador sofre irradiação da luz ultravioleta e, quando em contato com o glicerol pode produzir H₂. No entanto, os catalisadores empregados na referida reação mostraram resultados de baixa seletividade aos produtos em razão da baixa estabilidade das superfícies catalíticas, quando expostas à radiação (KOZLOVA *et al.*, 2021).

A acetalização do glicerol é uma alternativa de reação catalítica que permite a produção de cetais e acetais cíclicos de alto valor agregado, aplicáveis como solventes de polímeros e de fármacos ou com aditivos de combustíveis (APPATURI *et al.*, 2020; JANISZEWSKA *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2021). Esta reação vem sendo estudada na presença de diferentes substratos e catalisadores, com vistas a avaliar o melhor desempenho com respeito a conversão de glicerol e seletividade.

2.2.2 Reação de Acetalização do glicerol

A acetalização do glicerol é uma reação de condensação exotérmica e reversível, em que o glicerol interage com aldeídos ou cetonas e conduz à formação de cetais e acetais cíclicos de cinco e seis membros, tais como dioxolanos e dioxanos (KULKARNI; ARVIND, 2021; PENG *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2019). Além disso, esta reação promove a liberação de água e ocorre na presença de catalisadores ácidos (ZHOU *et al.*, 2020). A Figura 8 apresenta os produtos formados, a partir acetalização do glicerol com um composto carbonílico genérico.

Figura 8 - Representação esquemática da acetalização do glicerol com aldeídos ou cetonas.



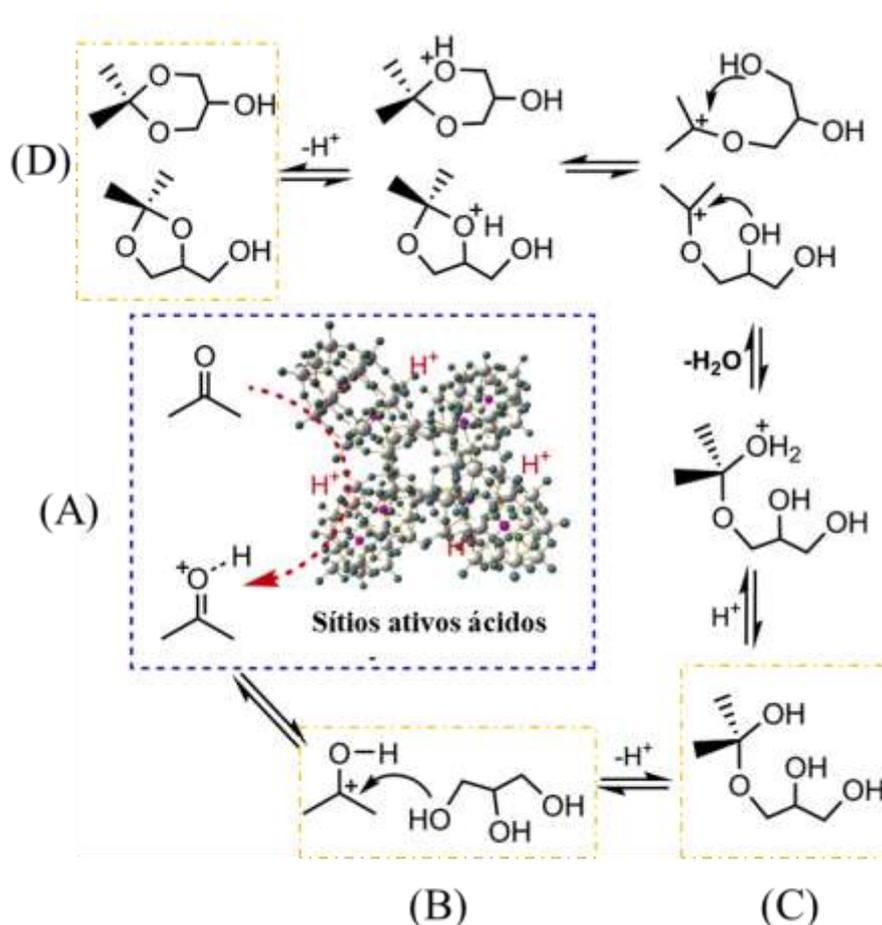
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A literatura sugere que o glicerol interage de duas maneiras com o substrato, as quais diferem, a partir da posição da hidroxila do glicerol envolvida na reação. A primeira possibilidade envolve o ataque nucleofílico da hidroxila central do glicerol, culminando na formação majoritária de um produto de controle cinético contendo um grupo dioxolano, denominado solketal. Outra rota mecanística consiste interação hidroxilas terminais do glicerol com a carbonila existente no substrato, através de um mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, gerando acetais contendo um agrupamento dioxano, como produto de controle termodinâmico (KULKARNI; ARVIND, 2021; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A Figura 9 mostra uma proposta mecanística presente na literatura para acetalização do glicerol, na presença de acetona sobre uma superfície catalítica ácida. A protonação da acetona (A) ocorre quando os reagentes são expostos aos sítios ativos do catalisador, seguida da ligação com o glicerol (B) a partir de uma de suas hidroxilas terminais. O passo seguinte é a formação do hemiacetal (C), prosseguindo com as subseqüentes etapas de desprotonação e desidratação necessárias para a ciclização; por fim, há a formação de acetal e solketal, os quais representados em (D).

O mecanismo representado na Figura 9 indica haver possibilidade de formação de pelo menos dois produtos principais na reação de acetalização do glicerol. Entretanto, o mecanismo se processa com custo energético elevado, além de que os reagentes estão sujeitos à interação com os intermediários, levando às reações paralelas indesejadas. Essas probabilidades ampliam a discussão a respeito dos fatores influentes na seletividade da reação, como a escolha do substrato, solvente, razão molar dos reagentes, temperatura da reação e interação com o catalisador (LI, X *et al.*, 2020; ZAHER *et al.*, 2017)

Figura 9 - Mecanismo da reação na presença de acetona como substrato.



Fonte: Peng *et al.* (2020).

Com relação ao substrato, há uma grande variedade de aldeídos ou cetonas capazes de promover acetalização do glicerol (KULKARNI; ARVIND, 2021). A acetona é um dos substratos mais empregados, atingindo níveis de conversão de glicerol em torno de 90%, a 40 °C e em 10 horas de reação (LI, X. *et al.*, 2020). Outros trabalhos apontam que o uso de acetona como substrato conduz a valores de seletividade ao solketal entre 98 – 100%, a 25 °C em 40 min de reação (PENG *et al.*, 2020). Janiszewska *et al.* (2019) concluíram que a seletividade ao solketal é máxima (100%) utilizando-se o glicerol puro e acetona 50 °C.

A acetalização de glicerol bruto na presença de acetona foi estudada por Kowalska-Kuś, Held e Nowińska (2020). Os resultados apresentaram conversão máxima de 85% a 50 °C obtida na primeira hora de reação; no decorrer da reação ocorre a diminuição da atividade catalítica até valores nulos de conversão. Os estudos envolvendo cetonas apontam maior seletividade ao solketal, o qual é o produto mais instável termodinamicamente.

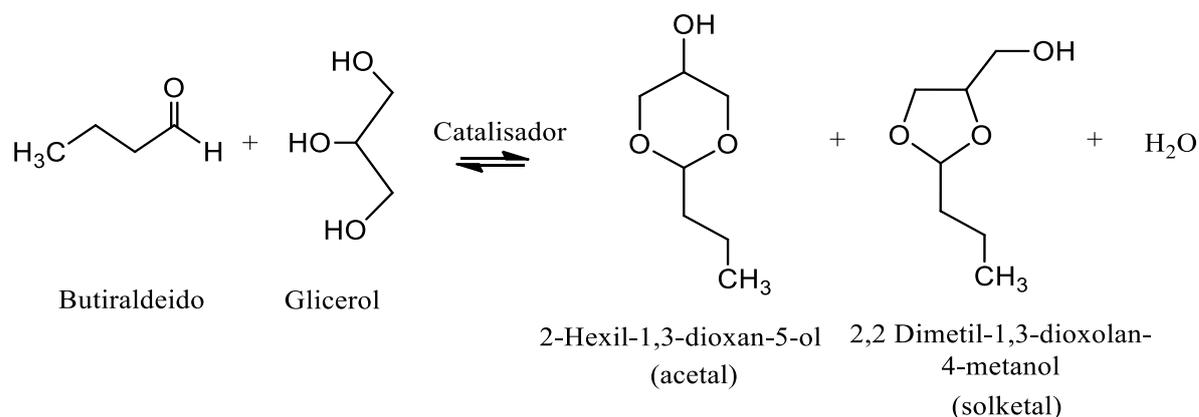
A formação de uma mistura de acetal e solketal é favorecida quando substratos aldeídicos são utilizados na acetalização do glicerol. Estes componentes são preferíveis, em relação às cetonas, dado o menor impedimento estérico da cadeia alifática presente nessas moléculas; isto favorece o contato entre o grupo hidroxila do glicerol e a carbonila do substrato (SUN *et al.*, 2017).

Dentre os aldeídos utilizados destaca-se o benzaldeído, o qual foi aplicado nesta reação a 100 °C, na presença de SO_4^{2-} suportado em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Obteve-se uma conversão de 91,8% e seletividade para solketal e acetal de 87,2% e 12,8%, respectivamente (KULKARNI; ARVIND, 2021). Apesar deste resultado ser similar ao valor obtido utilizando-se acetona, outros trabalhos indicam que o uso de benzaldeído conduz favoravelmente a produção de uma mistura dos cetais cíclicos supracitados. Por exemplo, a realização da acetalização do glicerol com benzaldeído a 60 °C apresentou 51% de conversão, para uma razão 39/61 de solketal por acetal produzido (ZAHER *et al.*, 2017).

O formaldeído foi empregado como substrato na acetalização do glicerol, utilizando-se um catalisador constituído de resinas de troca iônica; o aldeído favoreceu a produção majoritária do produto cíclico de 6 membros, atingindo a casos em que, há total seletividade ao referido acetal (KULKARNI; ARVIND, 2021). Chen *et al.* (2018) também avaliaram a acetalização de glicerol com Formaldeído e constataram que o aumento da temperatura do meio reacional conduz a um incremento na seletividade aos isômeros do acetal, em detrimento da produção de solketal. Consequentemente, obteve-se uma razão constante de 35/65 de solketal/acetal produzido a 90 °C em 24 horas de reação.

O bultiraldeído também foi empregado na acetalização por ser altamente reativo frente ao glicerol, cujas moléculas são bastante estáveis. Estudos anteriores apresentaram a utilização de bultiraldeído na acetalização com elevada conversão do glicerol para valores em torno de 90%, a 50 °C e em 6 horas de reação (GOMES *et al.*, 2018). Os produtos formados da reação de acetalização do glicerol com bultiraldeído são apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Esquema da reação de acetalização do glicerol com butiraldeído.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A elevada reatividade do butiraldeído em meio a sítios ácidos é primordial para desencadear a reação de acetalização; contudo, nestas mesmas condições este substrato pode ser induzido a reações paralelas, levando a formação de subprodutos como o 2-etilhexanol, ou se auto condensar em temperaturas acima de 70 °C (HAN *et al.*, 2019; LI, S. *et al.*, 2021). A literatura aponta ainda a formação de um composto cíclico denominado trioxano, caso a concentração de butiraldeído no meio reacional seja muito elevada (GÜEMEZ *et al.*, 2013).

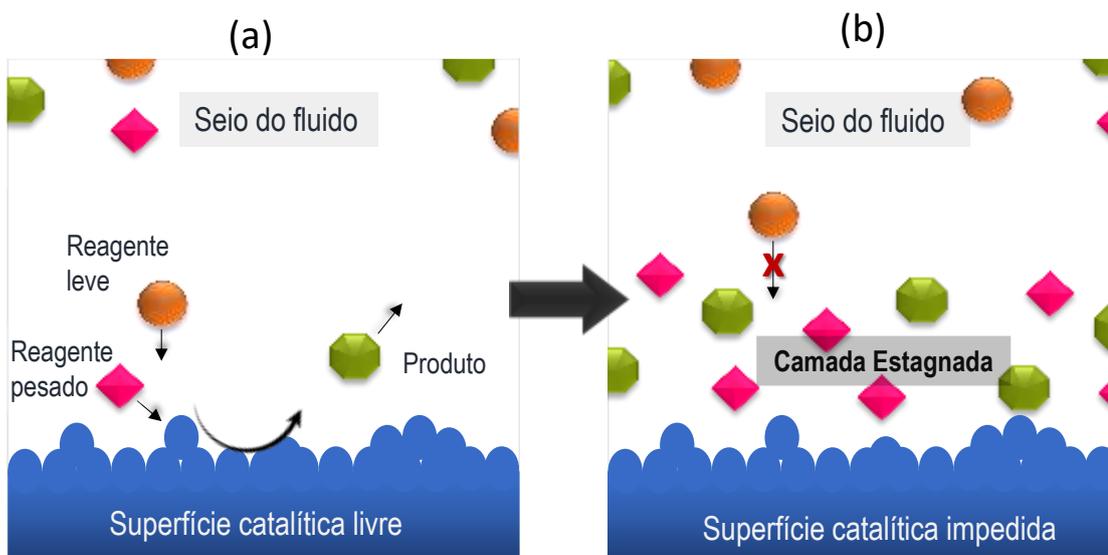
Assim, além do tipo de substrato, a concentração molar dos reagentes pode ser um fator decisivo para definir a seletividade da reação. O excesso de substrato pode favorecer o máximo aproveitamento da interação entre os reagentes. Em contrapartida, a elevada diluição de glicerol no substrato dificulta o desenvolvimento da reação de acetalização, pela diminuição de probabilidade do contato das moléculas de glicerol com os sítios ativos do catalisador, ou ainda favorecer o desenvolvimento de reações paralelas (KULKARNI; ARVIND, 2021).

Nesse sentido, Peng *et al.* (2021) relataram o efeito da utilização de diferentes razões molares de glicerol por substrato, na reação de acetalização de glicerol com acetona. Na condição de 1:2 mols, a conversão de glicerol foi mais acentuada do que em razões molares inferiores; ressalta-se também que valores superiores à razão 1:3 não surtiram efeito no aumento da conversão. Na razão molar 1:2 entre glicerol e o substrato tem-se a produção de solketal, embora não houve contribuição para a observação da seletividade em outros valores de razão molar.

Outro fator relevante para reação de acetalização está ligado diretamente às propriedades do glicerol, como elevada densidade e viscosidade em determinadas condições de

temperatura e pressão, que contribuem para uma baixa mobilidade no meio reacional. Tal fato impede que os sítios ativos do catalisador sejam acessados livremente e haja trocas entre o seio do fluido e a superfície do sólido, pela formação de uma camada estagnada de moléculas, com representado na Figura 11. Dessa forma, a transferência de massa é um dos fatores limitantes para a reação catalítica (CREMASCO, 2004 ; KULKARNI; ARVIND, 2021).

Figura 11 – (a) Esquema de uma superfície catalítica livre. (b) Formação de uma camada limite de fluido estagnado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Observa da Figura 11 (a) que no início da reação os reagentes leves ou pesados interagem livremente com a superfície catalítica desimpedida, formando os produtos da reação. À medida que a reação se processa, forma-se um novo cenário - representado em (b) – onde os reagentes mais pesados e os produtos formam uma camada estagnada na superfície do catalisador, impedindo que o reagente mais leve alcance os sítios ativos. Nessas condições, a escolha da temperatura do meio reacional torna-se um parâmetro decisivo para o desenvolvimento da reação (PENG *et al.*, 2021).

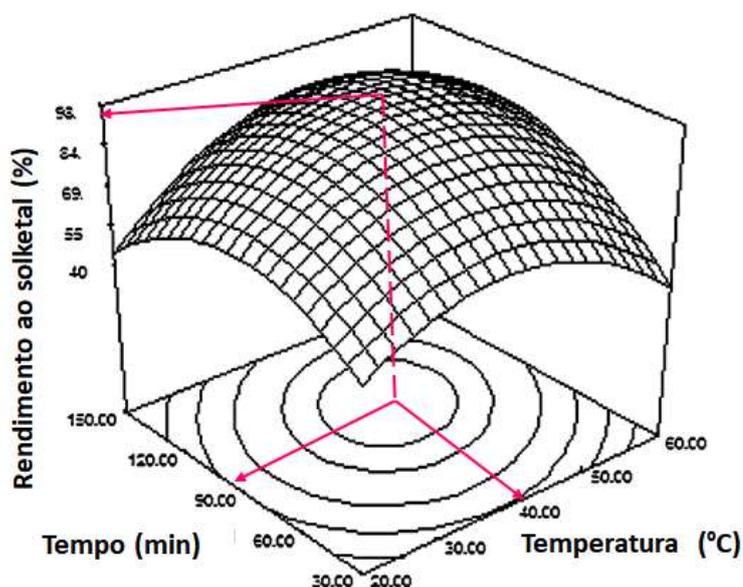
A maioria dos estudos (envolvendo a acetalização do glicerol) são realizados numa faixa de temperatura de 50 — 110 °C; temperaturas inferiores à essa faixa, impedem o desenvolvimento da reação, promovendo menor mobilidade das moléculas no meio reacional, em razão da elevada viscosidade do glicerol; por outro lado, o valor máximo de temperatura

considera a volatilidade dos substratos empregados e a estabilidade dos catalisadores (KULKARNI; ARVIND, 2021; MOTA; PERES PINTO; DE LIMA, 2017).

No caso da reação com cetonas, o uso de temperaturas mais brandas, por exemplo, 25 — 50 °C é suficiente para promover acetalização e formar o solketal; entretanto, a reação com aldeídos geralmente é avaliada em temperaturas mais elevadas (80 — 120 °C), nas quais a possibilidade de se obter uma combinação de acetal e solketal é maior (CHEN *et al.*, 2018; KULKARNI; ARVIND, 2021).

Entre os estudos que avaliaram o efeito da temperatura sobre a reação de acetalização do glicerol, evidencia-se o trabalho feito por Talebian-Kiakalaieh e Tarighi (2019), em que os autores avaliaram o ponto ótimo da acetalização do glicerol bruto, na presença de acetona. Os resultados desta avaliação são apresentados no gráfico de superfície mostrado na Figura 12, onde se identifica o melhor rendimento ao solketal (97%) em temperatura em torno de 40 °C, para um tempo de reação de 90 minutos.

Figura 12 – Seletividade do solketal em função da temperatura e do tempo de reação para acetalização de glicerol cru com acetona.



Fonte : Talebian-Kiakalaieh e Tarighi (2019).

Além das condições termodinâmicas do meio reacional, a presença ou ausência de solventes também afeta diretamente o desenvolvimento da reação de acetalização do glicerol. Os solventes podem ser implementados sob diferentes funções, tais como diluentes, ligantes e

até como componentes hidrofílicos ou hidrofóbicos, de modo a remover a água formada no meio reacional e contribuir com o aumento da eficiência da reação (ZAHER *et al.*, 2017). Os principais solventes empregados convencionalmente na acetalização do glicerol são: benzeno, tolueno, clorofórmio, diclorometano, terc-butanol, pentanol e n-hexano. (KULKARNI; ARVIND, 2021; TALEBIAN-KIAKALAIIEH; TARIGHI, 2019; ZAHER *et al.*, 2017)

Dentre os solventes aromáticos, o tolueno é considerado como eficiente na reação de acetalização, ao promover maior seletividade à produção de cetais cíclicos 5 membros (POLY *et al.*, 2019). Trata-se de um solvente hidrofóbico, cuja viscosidade (0,58 cP) é inferior a maioria dos solventes empregados na reação em questão, portanto, possuindo elevada mobilidade no meio reacional. Essa condição permitiria maior acesso às moléculas de água formadas e sua remoção do meio reacional (POLY *et al.*, 2019). Apesar disso, o tolueno não pode ser amplamente empregado, dado ao fato de dissolver os sítios ativos dos catalisadores, como os à base de Fe (ZAHER *et al.*, 2017).

Vale ressaltar que a maioria dos solventes utilizados apresenta desvantagens ecológicas e elevada toxicidade, além de submeter o processo a operações unitárias adicionais para separação dos produtos ao final da reação (ZAHER *et al.*, 2017). Quando não há a presença de solvente, a rota se torna eficaz, de menor custo e com maior confiabilidade ambiental. Caso o substrato seja potencialmente reativo como o butiraldeído, a presença de mais um componente no meio reacional contribuiria para a possibilidade de reações indesejadas; portanto, a ausência de solventes no meio reacional pode ser de grande valia (KHAYOON; HAMEED *et al.*, 2013).

A literatura apresenta uma diversos estudos que comprovam a eficiência da reação de acetalização do glicerol, sem a presença de solventes. Akinnawo *et al.* (2021), avaliaram o uso de diferentes aldeídos no meio reacional, na presença de ZrO₂. Os melhores resultados de rendimento aos cetais cíclicos de cinco e seis membros foram obtidos utilizando-se o furfuraldeído, fato que conduziu à conversão de glicerol em 87% e valores de seletividade ao solketal de 50% e ao acetal, em torno de 30%.

O butiraldeído foi empregado na referida reação, sem solvente, utilizando-se resinas iônicas (Amberlyst-47) como catalisador. Os melhores desempenhos foram observados para a razão molar de reagentes de 1:1 e temperatura de 83 °C. Nessas condições foram obtidos valores de conversão de glicerol em 90%, com produção de solketal e acetal numa razão de 1,02, após 24 horas de reação. Além disso, a presença de água no meio reacional não alterou

significativamente o desempenho do processo, mesmo após 5 ciclos de reação (GÜEMEZ *et al.*, 2013).

No caso supracitado, a principal deficiência do processo se deu pelas reações indesejadas de ciclomerização do butiraldeído (GÜEMEZ *et al.*, 2013). Esse aspecto está ligado diretamente com à capacidade do catalisador em promover seletivamente à formação dos produtos desejados da reação. Assim, ainda há necessidade de obter e aprimorar catalisadores para a reação de acetalização do glicerol.

2.2.3 Catalisadores utilizados na reação de acetalização do glicerol

A acetalização do glicerol foi estudada na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, com acidez moderada a forte (PENG *et al.*, 2021). O uso de catalisadores homogêneos, tais como H_3PO_4 , HCl e ácido p-toluenosulfônico (PTSA), conferiu elevada eficiência e melhor desempenho catalítico nesta reação. No entanto, o processo homogêneo possui problemas de corrosão e conferem dificuldades de separação de produtos ao final da reação. Isto impõe a necessidade de etapas adicionais de neutralização, as quais encarecem o processo e tornam o efluente ambientalmente impróprio (JI *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2020).

No âmbito dos catalisadores sólidos solúveis, contendo sítios ácidos de Lewis metálicos, destacam-se o $ZnCl_2$ e $NiCl_2$. Estes compostos promoveram conversões elevadas de glicerol na acetalização com acetona, apesar de que estudos de seletividade não foram mencionados. O catalisador homogêneo de $FeCl_3$ também foi utilizado, na acetalização do glicerol, na presença de acetaldeído e acetona, obtendo-se uma conversão de 100% de glicerol ao final da reação; os autores também relatam uma mistura de isômeros do solketal e acetal. Entretanto, a utilização desse sistema conduz à solubilização do catalisador no solvente, diminuindo a atividade catalítica (ZAHER *et al.*, 2017).

O emprego de catalisadores heterogêneos na acetalização do glicerol é vantajoso, no sentido de favorecer a reutilização e separação imediata dos produtos, através de processos simples como a centrifugação (JI *et al.*, 2020). Contudo, estes catalisadores podem sofrer diminuição do seu desempenho catalítico, caso haja solubilização de seus sítios ativos, bem como a deposição de impurezas e na superfície do sólido (KOWALSKA-KUŚ; HELD; NOWIŃSKA *et al.*, 2020; LI, X. *et al.*, 2020). Outro fator seria a formação de água como

subproduto, que pode se adsorver fortemente nos sítios ativos e limitar a conversão de glicerol (AKINNAWO, *et al.*, 2021)

As zeólitas do tipo faujasita também foram empregadas na reação em questão, por apresentarem elevada acidez e estabilidade térmica; mas devido à hidrofilicidade e problemas de difusão, causados pelo pequeno tamanho dos poros, o desempenho das faujasitas pode ser afetado negativamente. Por esse motivo, o estudo da acetalização do glicerol, na presença de zeólitas, vem sendo aprimorado para evitar desativação dos sítios ácidos na presença de água devido à superfície hidrofílica dos aluminossilicatos, (TALEBIAN-KIAKALAIEH; TARIGHI *et al.*, 2019).

Os óxidos mistos metálicos também vêm sendo estudados na acetalização do glicerol. Dentre estes, o catalisador a base de cério e zircônia sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) mostrou-se promissor dada sua elevada acidez, resistência térmica e propriedades redox, que contribuem com a estabilidade da estrutura do sólido (KULKARNI; ARVIND, 2021). Apesar da elevada conversão de glicerol e seletividade ao solketal, a preparação desse sólido requer um gasto energético inerente ao processo de combustão, o que inviabiliza o custo de produção (KULKARNI; ARVIND, 2021).

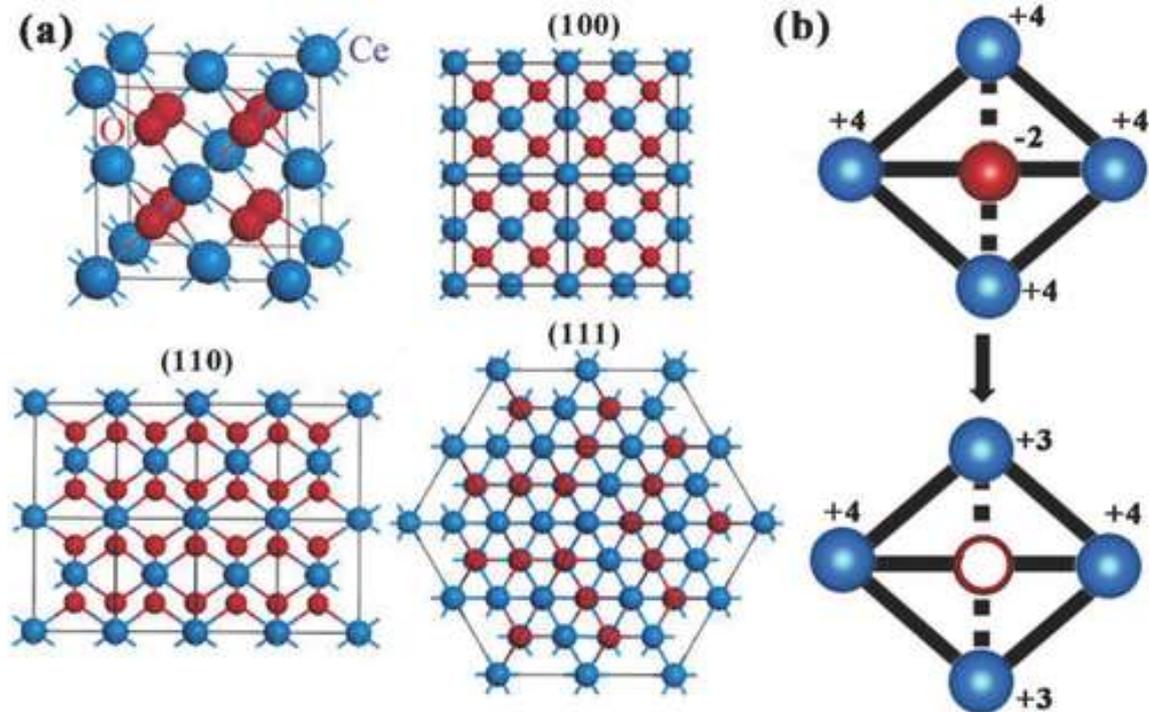
Outros métodos de preparação de catalisadores podem ser mais eficientes e menos onerosos. Dentre os quais destaca-se o método sol-gel, o qual pode ser empregado para preparação de suportes com tamanho de partícula de dimensões nanométricas, bem como afinidade química e porosidade adaptáveis (CHEN *et al.*, 2021; LI, Y. *et al.*, 2021). O método sol-gel permite também preparar óxidos mistos com alta pureza e homogeneidade, bem como facilita o a síntese de materiais com composição e estrutura projetáveis (FERREIRA, A. *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2021).

O dióxido de cério (CeO_2) é um óxido misto que pode ser preparado pelo método sol-gel e que possui uma estrutura típica da fluorita, cuja rede cristalina apresenta defeitos pontuais (vacâncias). Tais defeitos são representados por buracos na rede cristalina, que possibilitam a livre movimentação de átomos de oxigênio e caracterizam-se como centros reversíveis de oxigenação/desoxigenação, redox. (BUMAJDAD; EASTOE; MATHEW, 2009; MENG *et al.*, 2020; ZHANG; BALS; VAN TENDELOO, 2019).

A estrutura cúbica fluorita do CeO_2 (Figura 13(a)) mostra suas possíveis conformações da sua rede cristalina, revelando a elevada concentração de átomos de oxigênio que interligam os átomos de Ce. Na Figura 13(b) está representado o efeito da formação das

vacâncias de oxigênio e o seu efeito nas cargas dos átomos adjacentes. Nota-se que a rede de átomos não se rompe, mas se mantém estável, devido ao número de oxidação variável do átomo de cério ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$).

Figura 13 – (a) Representação da célula cubica de CeO_2 e de suas possíveis projeções na rede cristalina (100), (110) e (111); (b) esquema da distribuição de carga e da possibilidade de formação de vacâncias (círculo vazio).



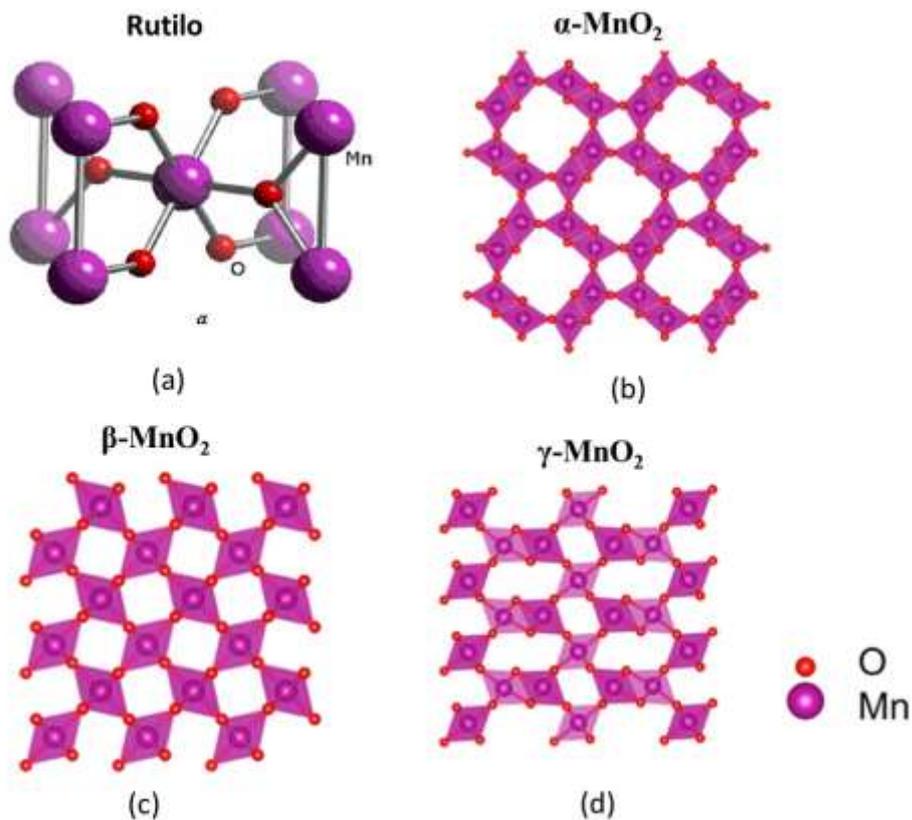
Fonte: Zhang; Bals e Van Tendeloo (2019).

Similar a céria, o óxido de manganês (MnO_2) pode ser preparado pelo método sol-gel. O MnO_2 possui estrutura do tipo rutilo, apresentando valência mista ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$). Na Figura 14 os interstícios da rede cristalina do MnO_x são bastante espaçosos e dependem da conformação da rede de átomos. As valências do MnO_x podem variar devido as seis formas cristalográficas diferentes, por exemplo, nas fases α -, β -, γ -, δ -, ϵ - e λ - MnO_2 . A configuração das referidas fases revelam um estrutura, onde se conectam as unidade octaédricas de MnO_6 e octaedros de O vazios (HAN *et al.*, 2020; MENG *et al.*, 2020).

Os espaços vazios presentes nesse óxido podem agir como estabilizadores de carga e potencializam os ciclos redox na estrutura. Conseqüentemente, esse material torna-se um hospedeiro para sítios ácidos, com forte atração eletrostática e com a vantagem adicional de

possuir baixo custo (SHIN *et al.*, 2020). A Figura 14(a) apresenta a estrutura cúbica do MnO_x , onde se verifica um arranjo aberto, contendo um único átomo de Mn central, ligado a átomos de O, que conectam outros átomos da estrutura. Esta estrutura possibilita a formação de diversos arranjos de octaedros de MnO_6 na rede cristalina, com interstícios espaçosos, principalmente para o α - MnO_2 , Figura 14(c) e γ - MnO_2 , Figura 14(d).

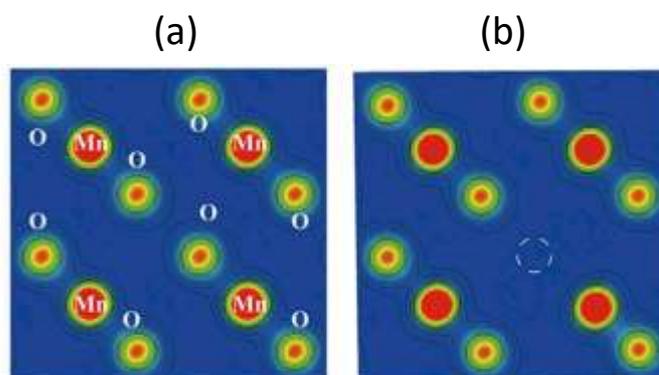
Figura 14 – (a) Representação esquemática da célula unitária do rutilo (b) (c) e (d) Disposição dos octaedros na estrutura do α -, β -, γ - MnO_2 respectivamente.



Fonte: Adaptado de Malinenko, *et al* (2013) e Yang *et al* (2017).

O MnO_2 também possui defeitos do tipo vacâncias de oxigênio na sua estrutura, que contribuem para o transporte de carga e íons sem desordenar rede cristalina. A Figura 15 apresenta um estudo feito para avaliação da distribuição de carga de uma célula de β - MnO_2 . Nota-se que, mesmo com a remoção do átomo de oxigênio, comparando as Figuras 15(a) e 15(b), há a formação de vacâncias, e os demais átomos adjacentes permanecem estáveis não havendo alteração na estrutura (HAN *et al.*, 2020).

Figura 15 – (a) Distribuição de densidade carga numa célula de MnO_2 (b) densidade de carga próxima a uma área contendo vacância de O numa super célula de $\beta\text{-MnO}_2$.



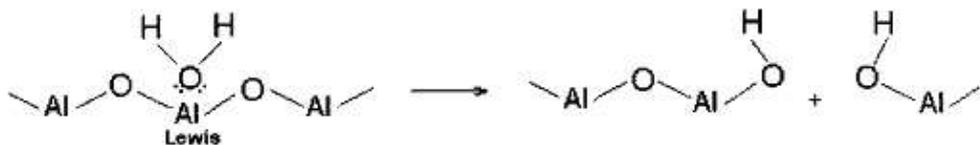
Fonte: Han *et al.* (2019).

A combinação das fases CeO_2 e MnO_x resulta em um óxido binário do tipo $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$, cuja relação entre as fases confere ao sólido propriedades redox e estabilidade; visto que ambas as fases apresentam uma característica comum, vacâncias em suas estruturas, contribuindo para a estabilidade global da estrutura cristalina (MENG *et al.*, 2020).

Adicionalmente, ambas as fases CeO_2 e MnO_x possuem sítios de Lewis representados pelos cátions de valência dos átomos de Mn e Ce e sítios de Brønsted, constituídos por ânions de oxigênio ligados a prótons (OH), presentes na superfície (WU *et al.*, 2020). Estas vantagens, combinadas com a dispersão homogênea do material, tornam o óxido misto de $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$, um potencial candidato a ser empregado como suporte na acetalização do glicerol e adsorver quimicamente sítios ativos metálicos ácidos.

A alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) preparada pelo método sol-gel vem sendo amplamente utilizada como suporte em catalisadores. Tal fato se dá pela condição de mesoporosidade da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que confere elevada área superficial ao sólido; além da presença de cátions metálicos (Al^{3+}) insaturados na superfície deste sólido, os quais atuam como ácidos de Lewis e conferem elevada acidez ao material (PRINS *et al.*, 2020). Esta condição favorece a adsorção química de sítios ativos, como óxidos metálicos; por outro lado, também pode contribuir com a deposição de ânions OH^- provenientes de moléculas de água presentes no meio reacional, resultando na hidratação da estrutura (Figura 16). Nesse caso, pode haver o rompimento de ligações da rede cristalina conferindo baixa estabilidade estrutural (LI, L. *et al.*, 2019; TRUEBA; TRASATTI *et al.*, 2005).

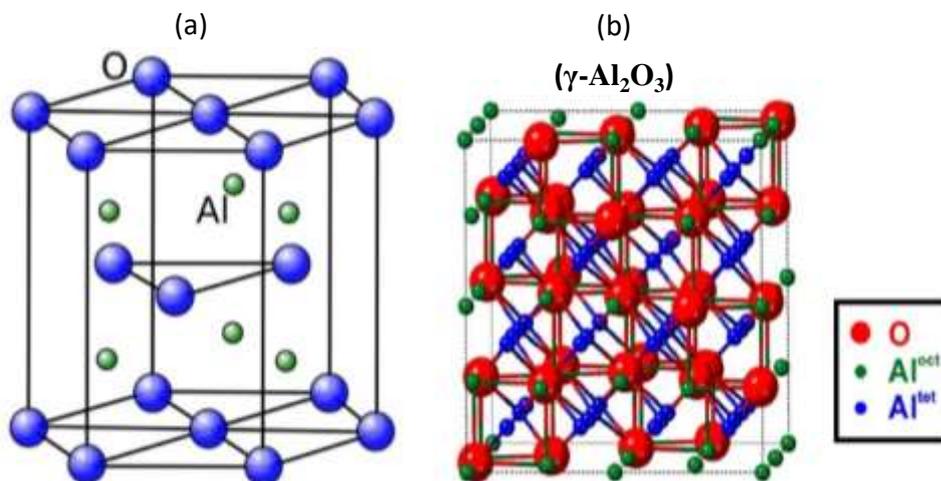
Figura 16 – Representação esquemática da reidratação da alumina



Fonte: Trueba *et al.* (2005).

A estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainda está em discussão, mas alguns autores sugerem que se trata de uma estrutura do tipo corundum, representada na Figura 17(a), onde estão dispostas redes de átomos de O e átomo de Al sobrepostas alternadamente. Os átomos de Al se dividem em tetraédricos e octaédricos, Figura 17(b), sendo que os últimos se dispõem preferivelmente na superfície do material (PRINS *et al.*, 2020).

Figura 17 – (a) Estrutura hexagonal compacta da Al_2O_3 . (b) Esquema da disposição de Al tetraédricas e octaédricas na rede cristalina da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



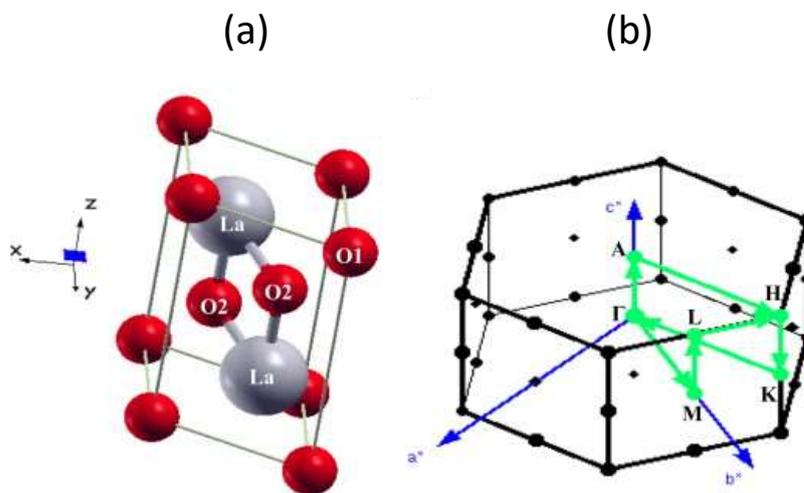
Fonte: Adaptado de Ayoola *et al.* (2020) e Tripathi *et al.* (2019).

Como alternativa para diminuir a acidez da alumina, pode ser implementada a lantana (La_2O_3), que pode atua como promotor estrutural da alumina. O óxido La_2O_3 apresenta átomos de oxigênio estruturais em sua superfície, os quais contribuem para a formação de sítios ácidos de Brønsted capazes de diminuir a acidez da alumina, bem como reduzir a afinidade de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por água (SHARMA *et al.*, 2014).

A Figura 18(a) apresenta a estrutura da célula unitária de La_2O_3 (lantana). Os átomos de oxigênio estão expostos na parte externa da célula, organizando-se em uma

conformação hexagonal volumosa (Figura 18(b)). A combinação das duas fases supracitadas forma o óxido misto $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual conseguiria adsorver quimicamente os sítios ativos dos reagentes na acetalização do glicerol na presença de substratos.

Figura 18 – (a) Representação da célula unitário de La_2O_3 . (b) organização hexagonal do átomo de oxigênio na estrutura da lantana.



Fonte: Sharma *et al.* (2014).

Dentre os sítios ativos ácidos que podem ser empregados na acetalização do glicerol estão os óxidos metálicos, como o NiO , amplamente utilizado pela elevada acidez e pelo baixo custo inerente ao seu uso. Estudos envolvendo a utilização de NiO suportado em uma superfície de CeO_2 revelaram excelentes desempenhos catalíticos, na reação de transesterificação do glicerol para produção de acetais cíclicos de cinco membros (ZHANG *et al.*, 2018).

A Figura 19 apresenta um esquema da reação de transesterificação do glicerol ocorrendo sobre uma superfície catalítica contendo Ni adsorvido quimicamente na superfície. (ZHANG *et al.* 2018) observaram que pequenas concentrações de NiO favoreciam a reação, enquanto concentrações elevadas deste óxido metálico elevavam a atividade catalítica, mas diminuía a seletividade ao solketal.

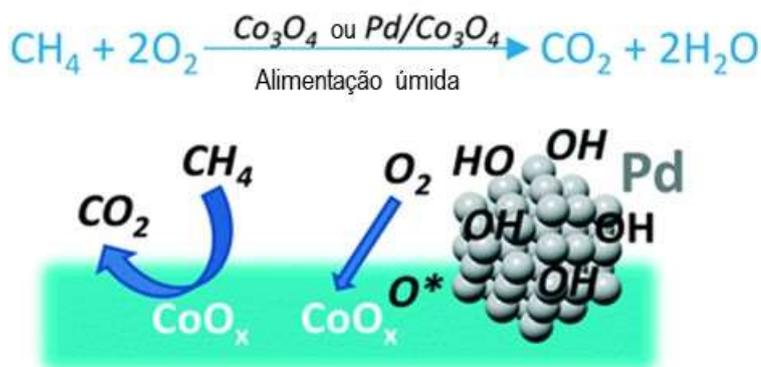
Figura 19 – Transesterificação do glicerol na presença de um catalisador com sítios de Ni.



Fonte: Zhang *et al.* (2018).

Outro óxido metálico que contribui com elevada acidez no meio reacional é o Co_2O_3 , o qual também pode ser empregado em sistemas catalíticos em que há presença de água. Com base na literatura, o emprego de o Co_2O_3 na reação de combustão úmida do metano, comprovou a elevada eficiência deste catalisador para formação de CO_2 e H_2O , mesmo após vários ciclos de reação, conforme mostra a Figura 20 (BARRETT *et al.*, 2020). Este trabalho também mostrou que a utilização do CoO_3^- como suporte para o Pd resultou em resultados promissores, revelando o suporte como um material resistente mecanicamente e termicamente. Tais vantagens são cruciais para acetalização do glicerol, onde um dos principais desafios é a obtenção de um catalisador resistente a formação de água no meio reacional (BARRETT *et al.*, 2020).

Figura 20 – Reação de combustão úmida do metano na presença de CoO_3



Fonte: Barrett *et al.* (2020).

Os catalisadores baseados em óxidos binários supracitados viabilizam as condições para o desenvolvimento da acetalização do glicerol. No entanto, dadas as várias etapas necessárias para o desenvolvimento da reação, os intermediários químicos formados no meio reacional estão suscetíveis a diferentes interações intermoleculares e condições energéticas; estas últimas podem conduzir à formação dos produtos de interesse. A identificação das possíveis rotas reacionais e da predisposição de cada intermediário químico, possivelmente formado no meio, pode ser feita somente através da modelagem computacional.

2.3 Teoria do funcional de densidade (DFT)

A avaliação de sistemas reacionais permite observar a influência de cada componente da reação, unicamente por testes práticos. Porém, não há como ter o controle dos centros reacionais durante a reação. Uma forma de avaliar em escala molecular dos componentes percussores, bem como os intermediários químicos formados, ou seja, a rota mecanística da reação, é a utilização da modelagem computacional (SHUKLA *et al.*, 2021).

A modelagem tem suas raízes nos princípios da mecânica quântica ondulatória, inicialmente desenvolvidos por Schroedinger em 1926, que possibilitou a representação de sistemas atômicos, através de uma função de onda quântica (ψ), que contém toda a informação necessária para caracterizar o estado do sistema (LÍBERO, 2011; SANTOS, 2018). Essa equação de onda é representada pela Equação (3.1), independente do tempo. A energia (E) da equação de onda é igual ao seu hamiltoniano (H), avaliado com N elétrons e M núcleos e, também, de suas coordenadas nucleares (\vec{R}), espaciais (\vec{r}) e de spin ($\vec{\varphi}$).

$$H\psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1; \vec{\varphi}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{\varphi}_n) = E\psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1; \vec{\varphi}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{\varphi}_n) \quad 3.1$$

Mesmo para um sistema simples, envolvendo poucos elétrons, é impossível obter uma solução analítica para a equação de onda desenvolvida por Shrodinger, haja vista que a quantidade de graus de liberdade do sistema é muito grande, comparada com a quantidade de informações disponíveis ou coletáveis. Essa problemática é acentuada no caso de sistemas complexos, onde a quantidade de átomos envolvidos é abundante e a quantidade de coordenadas do sistema é de sobremaneira imensurável (SANTOS, 2018; QUISPE, 2020).

Com vistas a contornar essa limitação Hohenberg & Kohn, em 1964, desenvolveram um teorema, o qual possibilitou a determinação das propriedades eletrônicas das moléculas, através da densidade de carga. Esta proposição é resumida na Equação 3.2, em que a energia de um sistema torna-se equivalente à relação dos operadores de energia cinética (T), da energia coulombiana (U) e do potencial externo (V_{ext}), funções da densidade eletrônica, ρ (GÓES, 2017; SANTOS, 2018).

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad 3.2$$

Essa definição é uma aproximação indireta, que substitui a função de onda ψ pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, onde são necessárias apenas três coordenadas espaciais para prescrever os observáveis, facilitando a representação de sistemas mais complexos e com muitos corpos (GOES, 2017; QUISPE, 2020). A densidade eletrônica, portanto, representa a região no espaço tridimensional onde é possível identificar um elétron dentre os existentes no sistema. Apesar dessa simplificação, o teorema de Hohenberg & Kohn não estabelecia um método de equacionamento explícito para representação dos funcionais $T[\rho(\vec{r})]$ e $U[\rho(\vec{r})]$, sem ser completamente conhecida a função de onda (SANTOS, 2018).

Em 1965, Kohn e Sham desenvolveram um formalismo, que superou as lacunas ainda deixadas pelo teorema anterior. Neste formalismo foi possível estabelecer um modelo idealizado, contendo corpos independentes, em que a densidade de carga no estado fundamental fosse equivalente à densidade de carga do sistema real, como descrito na equação 3.3 (QUISPE, 2020; SANTOS, 2018). O equacionamento de Kohn e Sham permitiu a associação da energia no estado fundamental E_0 em função de ρ_0 , de forma prática, através da minimização de $E[\rho]$, para obtenção de alto funções, $\varphi(r)$, que determinam a densidade eletrônica através de gradientes de funções monoelétrônicas (PAULETTI, 2019; SANTOS, 2018).

$$\rho_{0,ideal}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi(r)|^2 = \rho_{real}(\vec{r}) \quad 3.3$$

A partir dessas formulações iniciais foram desenvolvidos sistemas e métodos de equacionamento capazes de representar, de forma cada vez mais verossímil o comportamento dos observáveis reais (ATKINS; 2009). O avanço tecnológico e a evolução de sistemas computacionais aprimorados tornaram concebível a avaliação desses teoremas em sistemas moleculares mais desenvolvidos e com maior especificidade e equidade, utilizando *softwares*

de simulação (ABREU, 2004; QUISPE, 2020). Um desses métodos é a teoria do funcional de Densidade (DFT), que dispõe da densidade eletrônica para descrever as interações entre os elétrons e obter todas as informações contidas no sistema, com elevada exatidão (ATKINS; 2009). Dessa forma, a distribuição de carga eletrônica é responsável pela determinação de propriedades como potencial químico, eletronegatividade, polarizabilidade, etc. (PAULETTI, 2019).

Para se utilizar apropriadamente o DFT, leva-se em conta desenvolvimento numérico e matricial de Roothaan e Hall (1951). Em seus estudos, estes pesquisadores implementaram os primeiros conjuntos de bases, funcionais específicos necessários para correlacionar e representar as propriedades eletrônicas, de modo a corresponder às necessidades de cada sistema (NASCIMENTO *et al.*, 2013). Desde o desenvolvimento dos primeiros funcionais em 1951 houve uma evolução significativa, sendo possível obter resultados mais verossímeis, incluindo nos cálculos de parâmetros que representem o efeito da polarização (ORTOLAN *et al.*, 2014).

Um dos funcionais mais empregados no DFT é o funcional híbrido B3LYP, popularmente empregado pelo baixo gasto computacional a boa precisão dos dados, que o torna ideal para descrever as interações eletrônicas de sistemas complexos e de muitos corpos. Nesta aproximação são contidas funções de troca e correlação (*exchange-correlation*) representadas pelo termo E_{xc}^{B3LYP} na equação 3.3. Trata-se de um método semiempírico cuja inicial B refere-se ao funcional de Becke, desenvolvido em 1988 (E_x^{B88}), onde são representadas as funções de troca eletrônica. O número 3 na nomenclatura está associado aos três parâmetros (a_0 , a_x e a_c), contidos na Equação 3.3 e obtidos através de ajustes de dados experimentais. Além disso, as iniciais LYP representam as correlações de dinâmica dos elétrons (E_c^{LYP}), desenvolvidas por Lee Yam Par (CAMARGO, 2001; PAULETTI, 2019).

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_0E_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad 3.3$$

Adicionalmente na equação 3.3, o termo E_x^{HF} contém função de troca extraída do método Hartree Fock, desenvolvidos primordialmente ao DFT, que associa a representação dos spins eletrônicos em função da densidade de carga. O termo de troca E_x^{LSDA} (LSDA — *Local Spin Density Approximation*) é um funcional que depende da densidade eletrônica e de sua variação com relação às coordenadas espaciais, para representar as geometrias e vibrações das

moléculas, bem como os momentos de dipolo. Ademais, a correlação E_c^{VWN} é um funcional de correlação local dependente da densidade de carga, sendo desenvolvida por Vosko Wilk Nusair (1980) como complemento ao método LSDA (CAMARGO, 2001; LEDO, 2018).

O funcional B3LYP representa com acurácia a densidade eletrônica de sistemas que envolvem principalmente ligações de hidrogênio; no entanto, possui limitações relacionadas a dispersão das iterações eletrônicas, devido à falta de correlações de longo alcance no método, além de problemas provenientes da subestimação das barreiras energéticas. Por isso, nos últimos anos os estudos de modelagem computacional vêm incluído a comparação entre diferentes modelos de funcionais mais atualizados, que incluem correções envolvendo a dispersão das iterações eletrônicas, como o Funcional Minnesota 06 denominado M06-2X (PAULETTI, 2019 WALKER *et al.*, 2013).

O funcional M06-2X (ZHAO; TRUHLAR, 2007) é amplamente empregado em estudos de otimizações geométricas e possui a vantagem de representar detalhadamente propriedades termodinâmicas e cinéticas de moléculas orgânicas, bem como as energias de interações não covalentes (COSTA, 2019). A equação do funcional M06-2X (E_X^{M062X}) é apresentada na Equação 3.4, a qual depende da energia de troca Hartree Fock não local (E_X^{HF}) e dos funcionais de energia de DFT de troca local (E_X^{DFT}) e de correlação local (E_C^{DFT}). O parâmetro X representa de percentagem de troca Hartree Fock existente no modelo e é dado em 54% de influencia (SERVILLA, 2019; ZHAO; TRUHLAR, 2007).

$$E_C^{M062X} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad 3.4$$

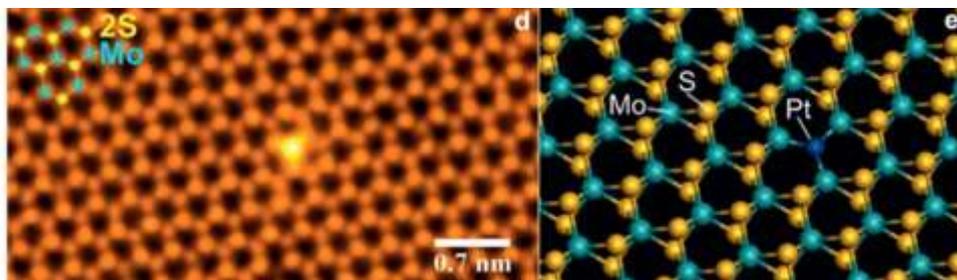
Além da representação global da densidade de carga do sistema, são necessárias funções de bases atômicas capazes de descrever os orbitais moleculares. A função de base mínima é a mais simples possível e contém uma única função primitiva para cada orbital dos elétrons de valência. Assim, para modelar um átomo de hidrogênio seria necessário apenas uma função referente ao orbital 1s, enquanto para átomos com maior número de camadas eletrônicas a quantidade de funções primitivas envolvidas para cada orbital também é maior. Tal aproximação simplificada não é ideal, em razão da quantidade de informações suprimidas. (LEDO, 2018; ORTOLAN *et al.*, 2014).

A melhor representação do sistema se dá quanto maior for a abrangência dos orbitais pelas funções de base. Por isso foram desenvolvidas bases mais aprimoradas, dentre as quais destaca-se a 6-311G++(d,p), ideal para implementação em sistemas com átomos pesados.

Na nomenclatura o “6” refere-se as seis funções primitivas; o “3” indica o número de funções de base de valência interna e, na sequência, os dois números “1” conferem uma função primitiva para as duas camadas de valência externas de cada átomo no sistema. O “G” está associado ao tipo da função Gaussiana denotada para todas as funções primitivas empregadas. O primeiro símbolo “+” representa o conjunto de funções difusas adicionado aos orbitais (s , p) dos átomos pesados e o segundo “+” representa as funções difusas adicionadas aos orbitais s dos átomos de hidrogênio. Por fim, d,p indicam as funções de polarização (IRIKURA, 2020; ORTOLAN *et al.*, 2014).

A aplicação do DFT pode ser direcionada à investigação de estruturas de materiais, para obter informações sobre às interações atômicas. Um exemplo desse tipo de investigação é a observação da interferência da inserção de um elemento extra na rede cristalina do material, como no estudo da dopagem de átomos de Platina (Pt) na estrutura de um sólido, constituído inicialmente de Molibdênio e enxofre, (Figura 21). Nesta análise é possível, por exemplo, compreender o efeito da dopagem sobre os átomos próximos, ou identificar a fração de átomos de Pt máxima que o sólido suporta considerando sua estabilidade (CHEN *et al.*, 2019).

Figura 21 – Dopagem de átomo de Pt numa superfície contendo Mo e S.



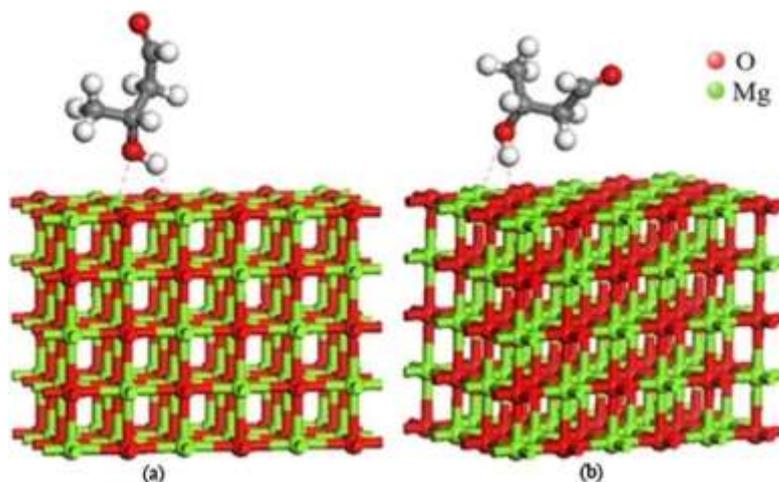
Fonte: Chen, Z. *et al.* (2019).

Outra vertente da aplicação de DFT é estabelecer mecanismos reacionais, e prever as interações intermoleculares como a avaliação dos sítios disponíveis para reação, e o efeito da aproximação entre as moléculas. A literatura aborda a avaliação mecanismos reacionais com a predição das energias de ligação necessárias para a formação de intermediários químicos e as rotas para obtenção dos produtos (SHUKLA *et al.*, 2021).

Recentemente, reações paralelas à reação de condensação aldólica de etanol em uma superfície catalítica de MgO, para formação de 1,3-butadieno foram investigadas por DFT (YU *et al.*, 2021). Os autores observaram que o 3-hidroxibutiraldeído é um dos intermediários

químicos finais para formação 1,3-butadieno; porém, a interação com estruturas específicas do catalisador poderia levar a vertentes favoráveis a seletividade de acetona, um produto indesejado na reação. Na Figura 22, a representação da interação de uma molécula de 3-hidroxi-butiraldeído na superfície do catalisador em duas configurações espaciais diferentes (YU *et al.*, 2021).

Figura 22 – Adsorção de 3-hidroxi-butiraldeído na superfície de MgO (100).



Fonte: Yu *et al.* (2021).

A partir desses cálculos foi possível avaliar a energia de ligação e a estabilidade da molécula intermediária, para a determinação rota mais adequada ao produto desejado (1,3-butadieno). Neste estudo, diferentes conformações de MgO foram avaliadas, bem como seu efeito na interação com etanol para determinar qual tipo de estrutura seria mais seletiva a produção de 1,3-butadieno. Esses estudos permitiram a identificação de mecanismos reacionais, que pode ser aplicado para propor melhorias nos testes experimentais (YU *et al.*, 2021).

Cada estudo diferencia-se quanto ao objetivo de análise, seja por prever unicamente o mecanismo, ainda não existente, seja para aprimoramento de estudos já estabelecidos na literatura. Em todo caso é necessária a compreensão das técnicas utilizadas no DFT e uma avaliação preliminar dos princípios físico-químicos que regem o sistema estudado. Um desses princípios é a teoria do orbital molecular que permite, por exemplo, avaliar as afinidades entre os centros de reação e a estabilidade da molécula, considerando-se sua distribuição de densidade de carga (NASCIMENTO, 2013).

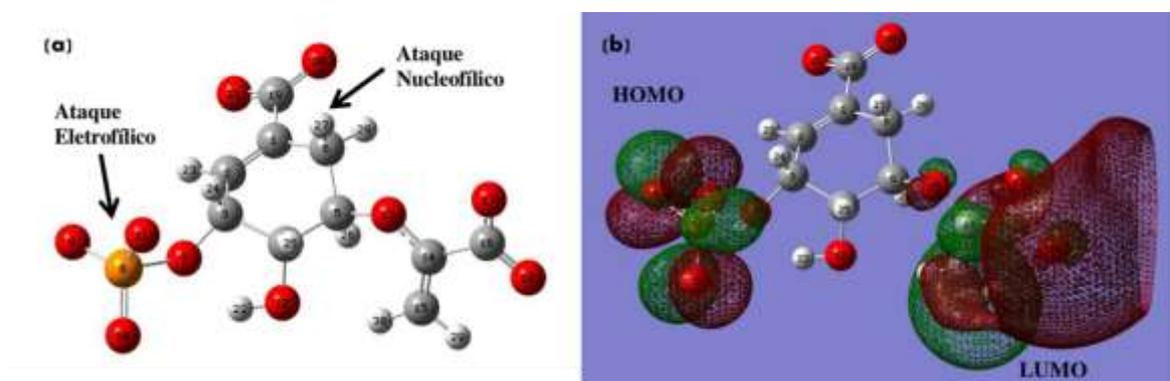
2.3.1 Teoria do orbital molecular

A teoria do orbital molecular sugere que cada elétron contém parte das informações da molécula que compõe. As possíveis alterações desse sistema são ocasionadas, principalmente, pelas interações dos elétrons de valência enquanto os elétrons mais próximos ao núcleo pouco influem na variação dessas grandezas (NASCIMENTO, 2013). Nesta teoria há a distribuição espacial da densidade eletrônica para cada molécula, denominada orbitais moleculares, as quais apresentam informações sobre as interações atômicas na própria molécula ou na presença de outro componente, o que compreende as reações (NASCIMENTO *et al.*, 2013).

Estes orbitais são denominados orbitais de fronteira, característicos dos elétrons externos, e são subdivididos em orbitais ocupados de mais alta energia (HOMO) ou orbitais desocupados de mais baixa energia (LUMO). A localização destes orbitais oferece informações sobre a regioselectividade dos grupos presentes na molécula, visto que os orbitais HOMO correspondem a regiões com elevada concentração de elétrons, portanto, sujeitas ao ataque eletrofílico; os orbitais LUMO correspondem a regiões com baixa concentração de elétrons, os quais estão disponíveis para o ataque nucleofílico (KENOUCHE *et al.*, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2013).

A Figura 23 mostra um exemplo de orbitais presentes na molécula de enolpiruvilchímato-3-fosfato. A Figura 23(a) revela que na molécula em questão há regiões de interesse onde poderiam ocorrer dois modos de eliminação, para desencadear a reação, o ataque eletrofílico ao grupo fosfato ou o ataque nucleofílico ao grupo H(27). A Figura 23(b) mostra que a região referente ao grupo fosfato corresponde exatamente ao orbital HOMO, configurando-se como uma região com energia suficientemente alta para promover a reação; esta região poderia receber o ataque eletrofílico; o grupo H(27), porém não corresponde ao LUMO da molécula, o que desfavorece a reação.

Figura 23 – (a) Molécula de Enolpiruvilchimato-3-fosfato (b) Orbitais moleculares existentes na molécula de Enolpiruvilchimato-3-fosfato.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2013).

Estas constatações corroboram com a determinação das possíveis regiões que são ativas, ou seja, possuem energia suficiente para promover a interação molecular e desenvolver a reação. (KENOUCHE *et al.*, 2021; SHUKLA *et al.*, 2021). Na acetalização do glicerol com bultiraldeído há diferentes possibilidades de rotas reacionais que conduzem a formação dos acetais e cetais cíclicos, portanto, a aplicação de DFT e TOM a esse estudo torna concebível avaliar a regioseletividade desse sistema e propor um mecanismo reacional mais energeticamente favorável.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

- Estudar as melhores condições reacionais e rota mecanística mais favorável para a reação catalítica de acetalização do glicerol na presença butiraldeído, com vistas à produção de solketal e acetal.

3.2 Específicos

- Verificar experimentalmente o desempenho de catalisadores constituídos de NiO e Co₃O₄, suportados nos óxidos mistos CeO₂-MnO₂ e La₂O₃-Al₂O₃, na reação de acetalização do glicerol;
- Realizar ensaios catalíticos, em distintas condições de temperatura, massa de catalisador e razão molar de reagentes para os sólidos mais ativos na reação de acetalização do glicerol;
- Propor uma rota mecanística mais favorável para reação de acetalização do glicerol, na presença de butiraldeído, utilizando o método de DFT;
- Comparar as energias potenciais envolvidas nas rotas de produção de solketal e acetal, na reação de acetalização do glicerol com butiraldeído.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos catalisadores

Os suportes dos catalisadores de oxido binários $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ foram obtidos através do método-sol gel, segundo as metodologias adaptadas de Araujo *et al.* (2020) e Carvalho *et al.* (2014).

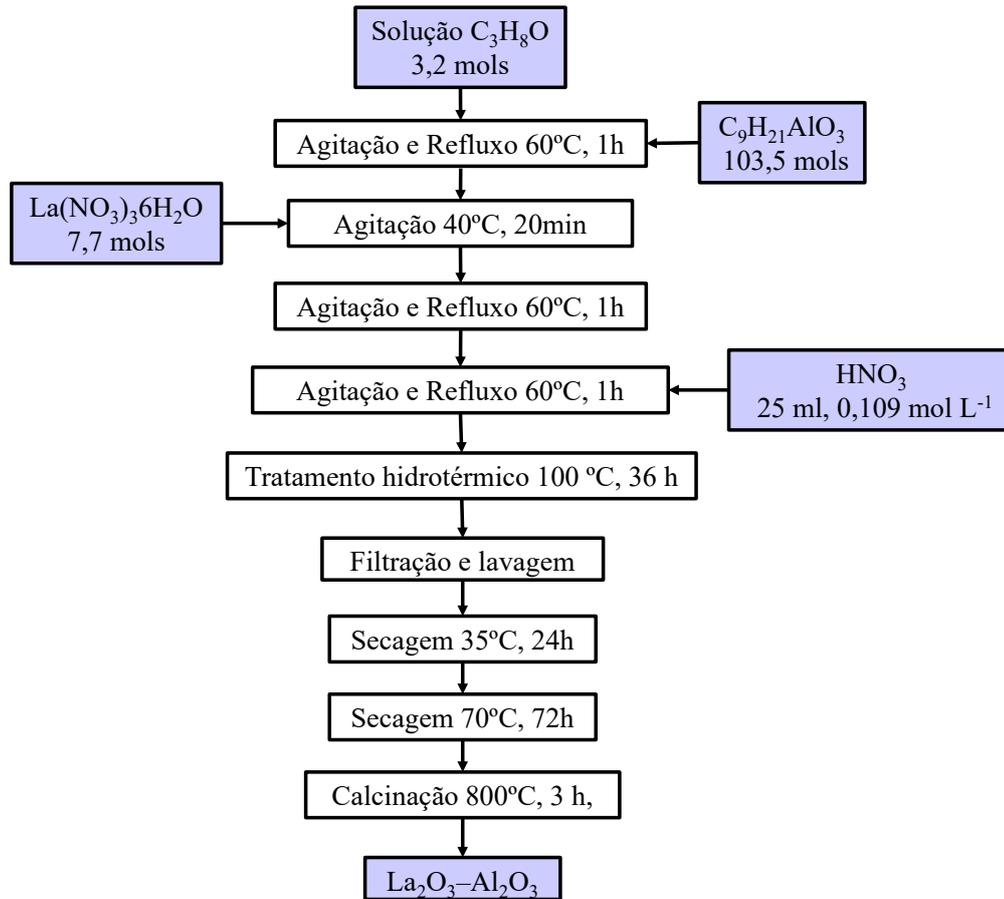
Para preparação do suporte $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram empregados nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Aldrich), trisebutóxido de alumínio ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$, Sigma-Aldrich 97%), etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 98%, Aldrich) e ácido nítrico (HNO_3 , Vetec 70%,). A síntese do referido suporte foi realizada através da dispersão do alcóxido trisebutóxido de alumínio (103,5 mols) em uma solução de etanol (3,2 mol) e de água destilada (1,4 mol) em um balão volumétrico acoplado a um sistema de refluxo, sob agitação constante a 60°C , por 1h (ARAUJO *et al.*, 2020).

Posteriormente, 25,6 ml da solução de nitrato de lantânio foi adicionada a mistura anterior, sob agitação por 20 minutos, a 40°C , para se obter uma suspensão contendo cerca de 7,7 mmol de La (III) na sua composição. Depois do intervalo de 1 hora adicional de refluxo e agitação da mistura anterior, a 60°C , adicionou-se 25 ml de uma solução $0,109 \text{ mol. L}^{-1}$ de ácido nítrico mantendo-se o sistema sob refluxo e agitação por 1h para peptização.

Sequencialmente, a mistura resultante foi submetida a tratamento hidrotérmico em autoclave contendo um copo de teflon revestido com aço 304 inoxidável e aquecido em estufa a 100°C , durante 36 h. Após este período, a autoclave foi resfriada através da imersão em um banho de água com gelo. O gel resfriado foi então filtrado em funil de Büchner e lavado com água destilada, por cinco vezes, para remoção de íons nitrato. O processo de secagem do gel foi realizado em estufa a 35°C , por aproximadamente 24 h, para evaporação do solvente.

Por fim, o sólido resultante foi novamente seco em estufa a 70°C durante 72 h. O sólido final foi calcinado desde a temperatura ambiente a 800°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ por 3h sob atmosfera oxidante. O suporte obtido foi denominado de LaAl. A Figura 24 representa o sumário das etapas da síntese do suporte LaAl.

Figura 24 – Etapas da preparação dos suportes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LaAl).

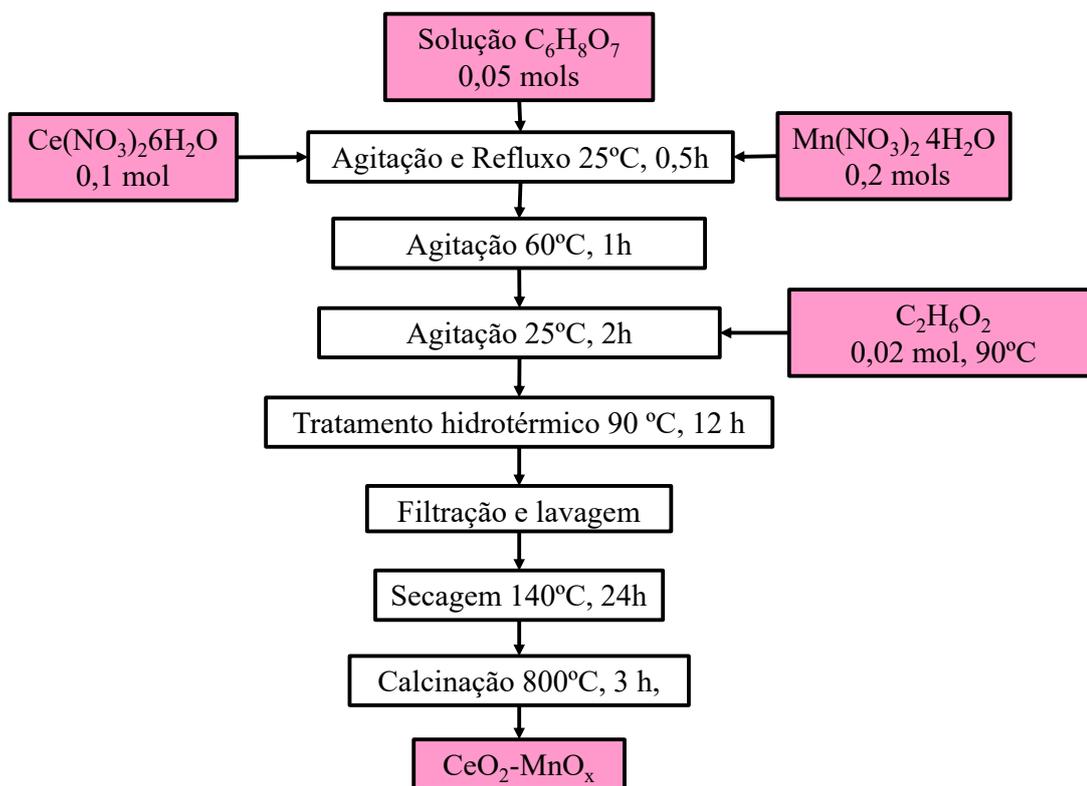


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

O suporte $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ também foi obtido através do método sol-gel conforme a metodologia adaptada de Carvalho *et al.* (2014). Os precursores dos sólidos foram o nitrato de manganês tetra hidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich, 97%), nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98%), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ Aldrich 98%) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ Sigma-Aldrich, 99%).

A síntese do suporte $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ foi realizada através da adição de soluções aquosas de 0,1 mol de nitrato de cério, 0,2 mol de nitrato do manganês e 0,05 mol de ácido cítrico através de uma bomba peristáltica a um béquer, sob agitação a temperatura ambiente por 0,5 horas (Figura 25).

Figura 25 – Representação esquemática da síntese do suporte $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ (CeMn).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

O sistema reacional foi aquecido a 60°C , sob agitação durante 1 h, com a finalidade de que a complexação dos metais fosse realizada. Na etapa posterior, transferiu-se a mistura prévia, resfriada à 25°C , para um balão volumétrico ao qual 0,02 mol de etilenoglicol, a 90°C foi adicionado, subsequentemente, sob agitação vigorosa por 2h adicionais. Esta etapa visa a poliesterificação das espécies químicas contidas no sistema reacional, segundo Jampaiah *et al.* (2015).

Posteriormente, a mistura resultante foi submetida a tratamento hidrotérmico em autoclave, contendo um copo de teflon revestido com aço 304 inoxidável, e aquecido em estufa a 90°C durante 12 horas. Após este período, a autoclave foi resfriada através da imersão em um banho de água gelada. O gel obtido foi então filtrado em funil de Büchner e lavado com água destilada, por nove vezes, para remoção do excesso dos compostos orgânicos adsorvidos fisicamente no gel. O processo de secagem do gel foi realizado em estufa, a 140°C , por aproximadamente 24 horas. Por fim, o sólido resultante foi calcinado desde a temperatura ambiente a 800°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, por 3 horas, sob atmosfera oxidante de ar, para remoção das impurezas adsorvidas na superfície do material e aquisição de O nas

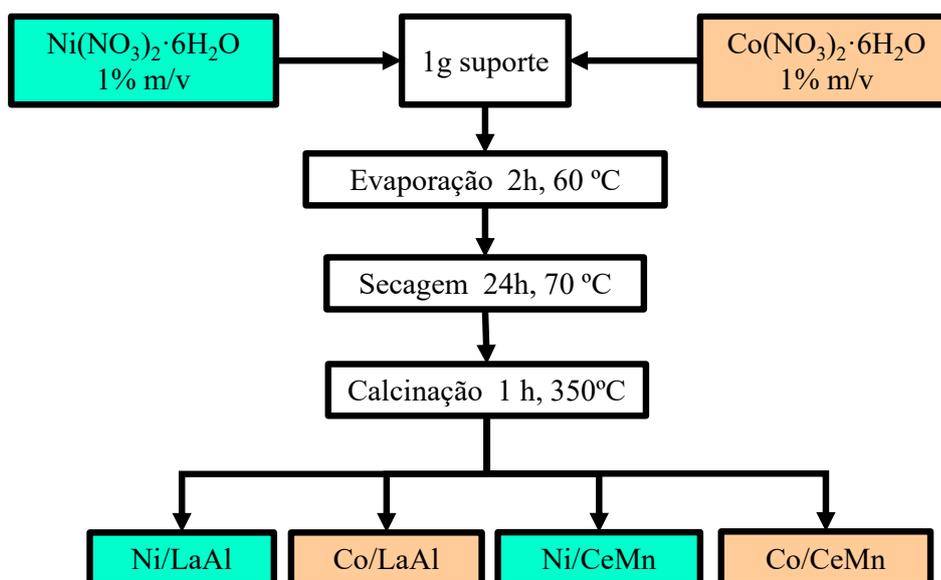
ligações da rede de átomos do material. O suporte obtido foi denominado de CeMn com teores de Ce e Mn equimolares.

4.1.1 Impregnação das fases ativas sobre os suportes dos catalisadores

A dispersão dos sítios ativos sobre os suportes LaAl e CeMn foi realizada via impregnação úmida dos precursores nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98%) e nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98%). As soluções etanólicas contendo cerca de 1% m/v de Co ou Ni foram preparadas a partir dos sais precursores.

A preparação dos catalisadores suportados consistiu na pesagem em balança analítica de 1,0 g do suporte LaAl, ao qual foi adicionada a quantidade referente a 1% m/m da solução Co. A mistura foi submetida a um evaporador rotativo sob agitação durante 2 horas, a 60 °C, até a completa evaporação do solvente. Após impregnação, o sólido foi seco em estufa a 70 °C por 1 hora e, posteriormente, calcinado a 350 °C, durante 1 hora, a taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , sob fluxo de ar. Ao final do processo de impregnação foi obtido o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual foi denominado de Co/LaAl. De maneira similar, o nitrato de níquel foi utilizado para obtenção do catalisador suportado $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual foi abreviado de Ni/LaAl, seguindo o mesmo procedimento experimental (Figura 26).

Figura 26 – Procedimento de impregnação de Co e Ni aos suportes LaAl e CeMn.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A série de catalisadores suportados $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ foi obtida seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente, utilizando-se volumes de soluções etanólicas contendo cerca de 1% m/m de Co ou Ni por massa de suporte. Ao final do processo de impregnação foram obtidos os catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ e $\text{NiO}_4/\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$, os quais foram denominados de Co/CeMn e Co/LaAl, respectivamente.

Adicionalmente, sólidos de referência tais como $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, abreviados respectivamente de Ni/AlTi e Co/AlTi foram utilizados para comparação de seus desempenhos catalíticos com as amostras sintetizadas neste trabalho. Os catalisadores Ni/AlTi e Co/AlTi foram sintetizados pelo método sol-gel, segundo Castro *et al.* (2012), com procedimentos similares aos descritos anteriormente.

4.2 Caracterização dos sólidos.

A estrutura dos sólidos frescos foi avaliada por difração de raios-X (DRX). As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance, usando radiação de emissão $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$), no laboratório de espectroscopia vibracional do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). O equipamento foi operado a tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram medidos com valores de 2θ na faixa de 5- 60°, com passo de 0,02°, a cada 10s de tempo de acumulação por passo. Os padrões de difração foram tratados através do *software High Score X Pert Pro* e comparados às fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

A morfologia e composição superficial dos catalisadores frescos foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura, acoplada a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS). O microscópio eletrônico FEG Quanta 200 foi operado a 200 kV. Previamente, as amostras foram dispersas em um porta-amostra de alumínio revestido com fita de carbono e recobertas de ouro, para melhorar a condutividade dos sólidos. As análises foram realizadas na Central Analítica da UFC.

As propriedades vibracionais dos sólidos frescos e usados na reação foram observadas por espectroscopia Raman, em um espectrofotômetro confocal (LabRAM 515 Horiba Scientific), acoplado a um sistema detector CCD (Charge-Coupled Device) e resfriado a nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente utilizando laser de íons argônio com potência 5 mW e linha de emissão de 725 nm. Os espectros foram coletados sob calibração do equipamento com uma amostra de Silício em 521 cm^{-1} , em um intervalo de

100-2000 cm^{-1} , perfazendo 3 acumulações sucessivas. As medidas foram realizadas no laboratório de espectroscopia vibracional no Departamento de Física da UFC.

As propriedades texturais dos catalisadores frescos foram investigadas através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, em um Micromeritics ASAP 2000, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), em Recife-Pe. As amostras foram tratadas previamente a vácuo a 120 °C, durante 12 horas, para remoção de gases adsorvidos presentes na superfície. A área superficial foi calculada utilizando-se o método Brunauer–Emmett–Teller (BET). A distribuição do tamanho dos poros foi determinada pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), utilizando-se o ramo de dessorção da isoterma.

A espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) foi empregada para avaliação da estrutura dos sólidos, utilizados na reação de acetalização do glicerol. Os espectros foram obtidos em um equipamento Vertex 70 V (Bruker), no Departamento de Física da UFC. Inicialmente, as amostras foram preparadas por diluição de 1% em peso de KBr na razão de 1:100 de amostra e KBr. Após a peletização, as amostras foram analisadas no referido equipamento e os espectros foram registrados numa faixa de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

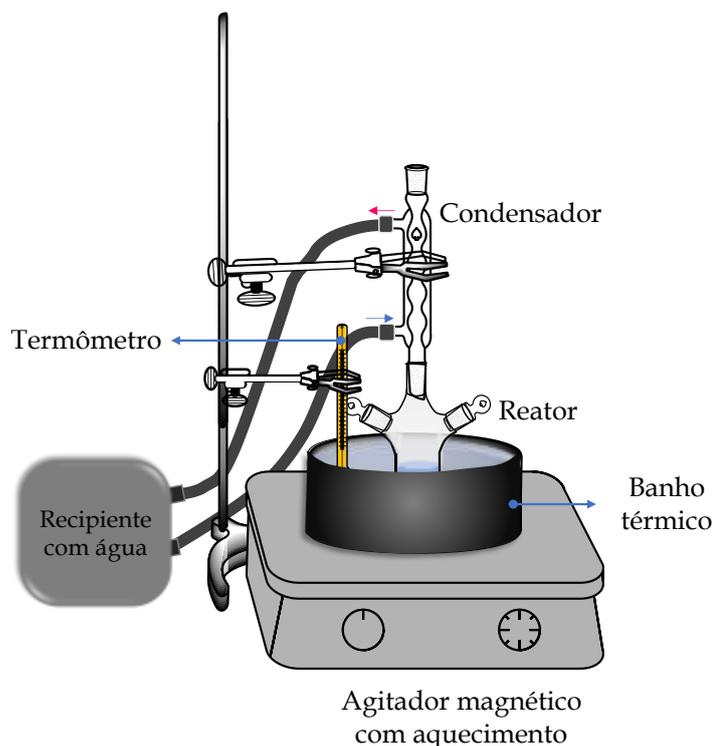
Os sólidos usados na reação também foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um equipamento JEOL JEM 2010F. As medidas foram realizadas com tensão de aceleração de 200 kV e magnificação de até 370.000x, em campo escuro anular de alto ângulo. Previamente, as amostras foram dispersas em etanol utilizando-se o ultrassom, por 2 minutos. Após a sonicação, gotas das soluções contendo as amostras foram colocadas em grades de cobre e carbono sendo a evaporação do efetuada a temperatura ambiente. As análises de TEM foram realizadas na Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). As imagens de TEM, obtidas dos sólidos, foram analisadas por meio do *software Digital Micrograph*, para determinação das distâncias interplanares.

4.3 Avaliação catalítica

A reação catalítica de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído foi conduzida em um sistema cuja representação encontra-se na Figura 27. Utilizou-se um reator de quartzo do tipo batelada (Wildmad LabGlass), contendo três bocas e volume útil de 100 mL, O referido reator foi acoplado a um condensador de refluxo e disposto sob um sistema de

agitação magnética, em um banho térmico, cuja temperatura foi controlada através de termômetro. Adicionalmente, a entrada de água do condensador de refluxo foi conectada a um recipiente com água resfriada, para fornecer a troca de calor dos fluidos no condensador, com vistas a permitir o processo de evaporação e condensação das espécies oriundas do reator.

Figura 27 – Esquema do sistema reacional.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Inicialmente, os testes sem catalisador foram conduzidos a 50 °C, composição equivalente a 2,25 ml de glicerol ($C_3H_8O_3$ Synth, 99%) e 2,76 ml de butiraldeído (C_4H_8O Reagen, 98%), na razão molar butiraldeído: glicerol igual a 1 durante o tempo de reação de 6 horas. Os testes catalíticos também foram conduzidos no sistema descrito na Figura 27, utilizando-se uma massa inicial de sólido de 0,141 g, perfazendo cerca de 5% da massa total de glicerol. A reação de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído foi realizada a 50 °C, na razão molar butiraldeído: glicerol igual a 1, durante o tempo de reação de 6 h, à pressão atmosférica. Mantendo essas mesmas condições, os catalisadores avaliados neste trabalho foram testados quanto a presença de um solvente aprótico, o tolueno, e na ausência deste solvente.

Os sólidos mais ativos, na presença de solvente, foram submetidos à variação de temperatura (30, 50, 70 e 90 °C) e composição da razão molar butiraldeído: glicerol (1:1, 1:2 e 1:3), com vistas à otimização do processo. Em seguida, os catalisadores mais ativos foram submetidos testes de estabilidade e variação de massa de catalisador na faixa de 2,5-7,5% da quantidade de glicerol adicionado ao sistema.

Durante cada condição testada foram recolhidas alíquotas reacionais, a cada 1 hora de tempo decorrido e acondicionadas em refrigerador a -18°C. Posteriormente, as alíquotas da reação foram diluídas em ácido acético na razão de 0,05 ml de alíquota reacional por 1 ml de ácido acético (CH₃COOH, Vetec, 99%). A análise dos produtos formados foi realizada em um cromatógrafo a gás Geração 8000, munido de detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar. A referida coluna foi aquecida com 2 segmentos de análise e rampa de aquecimento a 1°C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 70°C, mantida nesta condição por 0,5 min e com subsequente aquecimento até 240°C, por 2h. O padrão interno utilizado foi a dimetilformamida (CH₃)₂NCOH, Vetec 99%). Os padrões observados das alíquotas reacionais foram comparados com aqueles do teste sem catalisador (teste em branco), em que estavam presentes somente os reagentes. Por fim, a identificação dos produtos foi realizada por cromatografia gasosa, acoplada a um espectrômetro de massas (CG-MS) da Shimadzu.

A conversão de glicerol (X_{Gli}) e seletividade (Sel) e TOF (*Frequência de Turnover*) foram calculadas, respectivamente, pelas Equações 4.1 e 4.2. e 4.3 Na primeira equação, o termo $\%mol_{Gli,t=0}$ equivale da fração de glicerol presente no momento inicial da reação, apresentado no branco, e o termo $\%mol_{Gli,t}$ refere-se aos dados obtidos das 6 alíquotas no CG-MS. A Equação 4.3 foi determinada com base na quantidade molar de glicerol convertido ($mol_{gli,convertido}$), por cada sítio catalítico disponível ($mol_{sítios\ ácidos}$) e tempo de reação (t).

$$X_{Gli} = \frac{\%mol_{Gli,t=0} - \%mol_{Gli,t}}{\%mol_{Gli,t=0}} \quad (4.1)$$

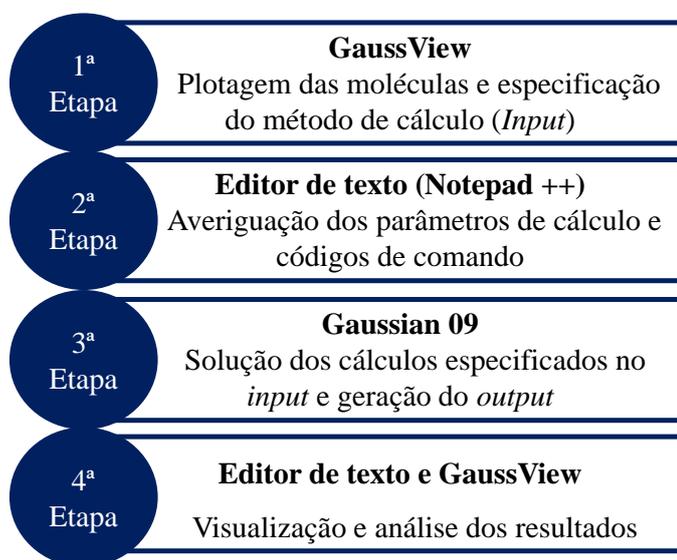
$$Sel = \frac{mols\ do\ produtos\ de\ interesse}{\sum mols\ de\ todos\ os\ produtos\ formado} \quad (4.2)$$

$$TOF = \frac{mol_{gli,convertido}}{mol_{sítios\ ácidos} * t} \quad (4.3)$$

4.4 Modelagem computacional

A modelagem computacional do mecanismo da reação de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído foi realizada considerando ausência de solventes, fase gasosa e na condição de vácuo. A primeira etapa da modelagem consistiu na otimização de cada molécula presente no mecanismo reacional, sendo dividida em 4 etapas, as quais são mostradas na Figura 28. Inicialmente, a interface do programa GaussView (GaussView 5, 2013), versão 5.0.9 foi empregada para desenho das estruturas e ajuste das condições de otimização. O método de Berny, foi utilizado para cálculo iterativo das coordenadas espaciais das estruturas (LI; FRISCH, 2006)

Figura 28 – Etapas da realização de cálculos químicos quânticos.



Fonte: Adaptado de Ortolan (2014).

As formas de cálculo escolhidas foram associados à otimização estrutural e determinação da frequência vibracional. Atribuiu-se o método de DFT, sem restrição de simetria, para moléculas não radicalares e empregou-se o funcional M06-2X, para cálculo das energias da excitação eletrônica dos estados de valência, condicionado o valor máximo de 1000 execuções de ciclos de geometria nos calculo iterativos (SERVILLA, 2019; ZHAO; TRUHLAR, 2007). A função de base utilizada foi a 6-311+G(d,p) (FRISCH *et al.*, 1984) e, para cada molécula, foi determinada a carga e escolhido o estado energético singleto para implementação nos cálculos. Ao final da escolha dos parâmetros foi obtido um arquivo de

entrada (*input*) para cada molécula desenhada. Ademais, utilizou-se ainda um programa de editor de texto auxiliar (Notepad++) para averiguar as linhas de código do *input* e corrigir possíveis erros.

O arquivo *input* foi submetido ao cálculo, através do *software* Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2009), no *cluster* do Centro Nacional de Pesquisa de Alto Desempenho (CENAPAD) da UFC, o qual opera com capacidade de até 4G de memória e até 12 nós comunicados em paralelo. Eventualmente, alguns testes foram realizados em um computador com memória de 2G, com 4 nós de subdivisão de cálculo. A convergência dos resultados foi estabelecida através do critério de convergência *tight*; o qual inclui limite de convergência de força de $1,5 \cdot 10^{-5}$ Hartree/Bohr, de deslocamento de $6,0 \cdot 10^{-5}$ Å e de energia em $2 \cdot 10^{-9}$ Hartree para os valores de iteração (FRISCH *et al.*, 2009). A partir dessa etapa foi obtido um arquivo de saída (*output*) contendo a solução das especificações inseridas no *input*. O *output* foi, então, analisado quanto à convergência e coerência das estruturas utilizando-se o GaussView e no Notepad ++.

Para a visualização dos dados químicos em três dimensões de cada estrutura obtida realizou-se a conversão do *output*, em um arquivo de extensão “fchk” (*Formatted Checkpoint File*), utilizando o comando “formchk” (GAUSSIAN 16 REV. C.01 NOTAS DE VERSÃO, 2020) no painel de controle do computador ou diretamente no diretório do CENAPAD. Os arquivos fchk foram abertos no programa GaussView e, na aba de Resultados, foi selecionada a função *surfaces/contours*, para geração da densidade de carga das moléculas. A partir dos resultados da matriz de densidade, obtidos do arquivo fchk, foi escolhida a opção de Superfície Mapeada, para visualização e gravação da superfície de densidade eletrônica de cada molécula (MANUALHOM, 2015).

Os dados relativos aos orbitais HOMO e LUMO foram obtidos no GaussView, através do arquivo *output* e selecionado a função MO Editor (*Molecular Orbital editor*), para inspecionar os orbitais moleculares concebidos em cada estrutura. Foi aberta uma janela de diálogo onde foi carregado na aba *New MOs* o arquivo fchk. Em seguida na aba *visualize* foram selecionados os orbitais HOMO e LUMO, para serem visualizados e gravados (MANUALHOM, 2015).

Após a otimização, procedeu-se a segunda fase da modelagem, referente à obtenção das energias dos estados de transição (TS) do mecanismo reacional. Nessa fase também foi aplicado o método de DFT, com funcional M06-2X e função de base 6-311+G(d,p) (FRISCH

et al., 2009). Na interface do GaussView, foi selecionada a opção *Redundant Coordinate Editor* para realizar a varredura do tipo PES relaxada, capaz de otimizar as estruturas em cada ponto da superfície gerada, via coordenadas internas. Tais coordenadas foram selecionadas para promover ligação/distanciamento entre os átomos (*Bond*), em passos de tempo e quantidade dependentes das distâncias interatômicas iniciais. Adicionalmente, para diminuir as interações indesejáveis das hidroxilas do glicerol, através de ligação de hidrogênio, algumas ligações foram fixadas por uma coordenada fixa (*Freeze*) (COSTA, 2019).

O arquivo *input* gerado anteriormente foi calculado no CENAPAD, utilizando-se o código Gaussian 09, aplicando-se o critério de convergência *tight*. Os dados obtidos do *output* foram avaliados quanto à convergência das interações no Notepad++ e, no GaussView, quanto a coerência das ligações formadas para cada TS. Nesse último caso, o resultado das interações obtidas no *output* foi dado através de um gráfico bidimensional, para cálculos desenvolvidos a partir de uma única variável, ou superfícies tridimensionais, para varreduras de duas ou mais variáveis. Em cada ponto da superfície ou do gráfico foram obtidas estruturas otimizadas, referentes as coordenadas estabelecidas no *input* (MANUALHOM, 2015).

A seleção dos estados de transição, dentre as estruturas geradas, foi feita com base na superfície ou no gráfico de energia obtido. Criteriosamente, foram escolhidas as moléculas de maior energia potencial possível (extremos da superfície ou do gráfico), que mostrasse a transição mais adequada do estado de quebra e formação de ligações de interesse. Nessa etapa, levou-se em consideração o aspecto visual das estruturas e as distancias interatômicas obtidas nos centros de reação. Obteve-se então, dados de energia potencial relativos para cada sequência de estados de transição (COSTA, 2019).

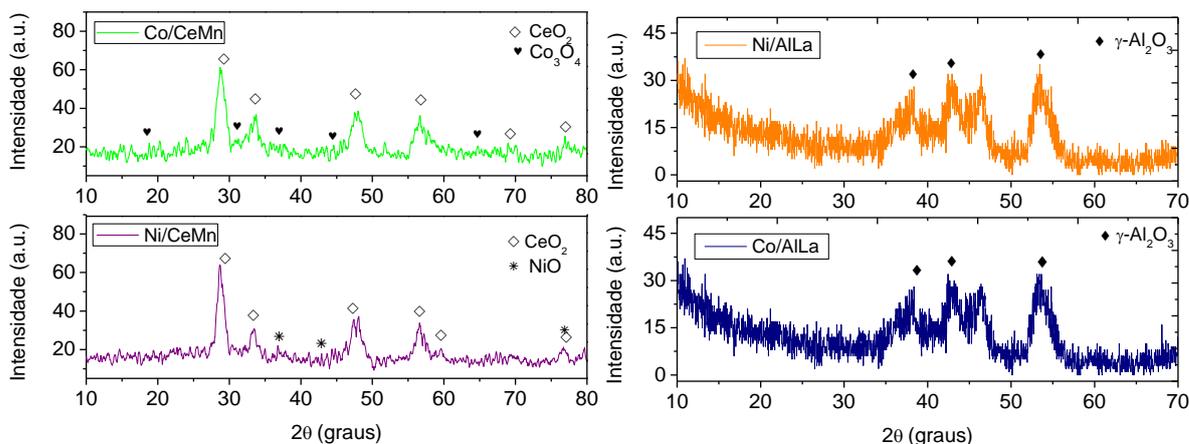
Os valores de energia potencial das estruturas, dos estados de transição e dos produtos foram calculados relativamente aos valores de energia potencial obtidos para os reagentes, em cada rota e em cada etapa (COSTA, 2019; MANUALHOM, 2015). Por fim, os dados foram organizados em curvas de energia potencial, para cada rota reacional, com auxílio do programa *Oringin* (versão 8.5).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural por DRX e Raman

Os difratogramas de DRX das amostras Co/CeMn, Ni/CeMn, Ni/LaAl e Co/LaAl são mostrados na Figura 29. Na série de CeMn foram observados picos de reflexão associadas à fase fluorita CeO_2 de estrutura cúbica (conforme ilustrado na Figura 13(a)). Os valores de 2θ em torno de $28,3^\circ$ (111), $33,1^\circ$ (200), $47,7^\circ$ (220), $56,5^\circ$ (111), $69,3^\circ$ (220) e $76,5^\circ$ (310) relacionam as reflexões da fase fluorita cúbica, correspondente com a ficha JCPDS 34-0394 (MADHURI *et al.*, 2020; MENG *et al.*, 2020). O sólido Co/CeMn mostra picos relativos à fase de espinélio Co_3O_4 de estrutura é cúbica. A fase cobaltita apresenta reflexões em valores de $2\theta=18,4^\circ$ (111), $31,4^\circ$ (220), $36,9^\circ$ (311), $44,0^\circ$ (400) e $65,9^\circ$ (440), conforme a ficha JCPDS 42-1467. A amostra Ni/CeMn exibiu picos referentes a fase cúbica NiO com reflexões em $2\theta=36,9^\circ$ (111), $42,8^\circ$ (200), e $75,4^\circ$ (222), em concordância com a ficha JCPDS 47-1049.

Figura 29 – DRX dos catalisadores Co/CeMn, Ni/CeMn, Ni/LaAl e Co/LaAl frescos.



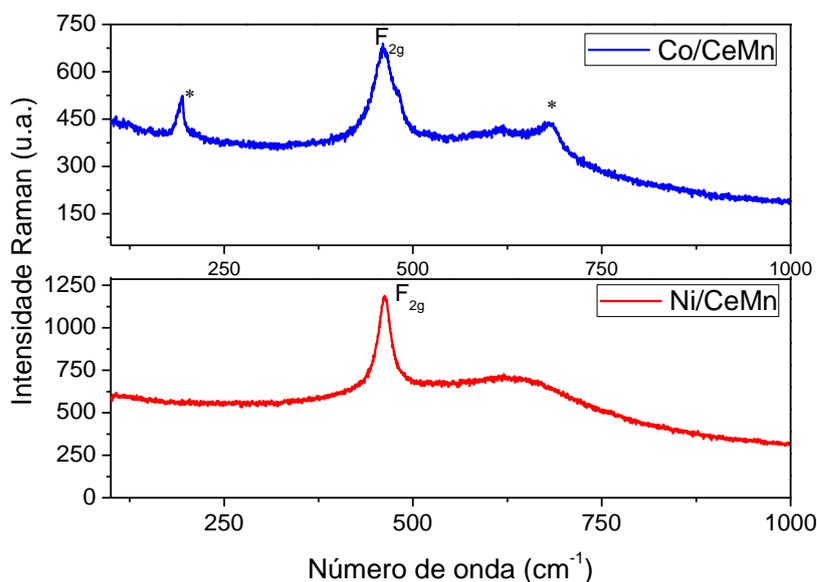
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Na série CeMn não foram observados os padrões das espécies de Mn. A ausência de picos do Mn pode estar atrelada a dois fatores: (1) a provável sobreposição dos picos da série de Mn aos da fase CeO_2 ; (2) a baixa intensidade e largura dos picos associada à baixa cristalinidade, característicos das espécies α - e γ - MnO_2 (XIE *et al.*, 2015). Nesse caso, estudos anteriores também relataram que materiais sintetizados via método sol-gel apresentam semi-cristalinidade, devido ao tamanho das partículas geradas nos sólidos e consoante ao que foi observado para os suportes CeMn e LaAl em estudo (CARVALHO *et al.*, 2014).

Os difratogramas da série LaAl apresentam picos associados a fase γ -Al₂O₃ correspondendo a estrutura cúbica de grupo espacial $Fd-3m$ (JCPDS 10-425). Os valores de 2θ iguais a 38,0 (311), 45,5 (400), e 56,8° (440) e a baixa intensidade dos picos indicam a semi-cristalinidade dos sólidos. Não foi possível identificar picos característicos dos óxidos de Co ou Ni que foram impregnados no suporte LaAl, o que se deve a boa dispersão dos referidos óxidos sobre o suporte.

Os espectros Raman das amostras CeMn são mostradas na Figura 30. O principal modo localiza-se em torno de 464 cm⁻¹, o qual é característico da fase CeO₂ com simetria F_{2g} cúbica (LIU, J. *et al.*, 2020). Essa observação está em concordância com os resultados de DRX, os quais demonstraram a presença da fase cúbica. Somente na amostra Co/CeMn foi identificado o modo em 600 cm⁻¹ — relativo às oscilações do modo F_{2g} — e a vibração em 144 cm⁻¹ da fase α -MnO₂. As vibrações das espécies NiO e Co₃O₄ não foram identificadas nas amostras suportadas da série CeMn respaldando a elevada dispersão dos sítios ativos, a qual foi previamente observada por DRX. Os espectros Raman da série LaAl não foram apresentados devido à elevada luminescência características dos compostos de Al e La.

Figura 30 – Espectros Raman dos catalisadores frescos, suportados em CeMn.

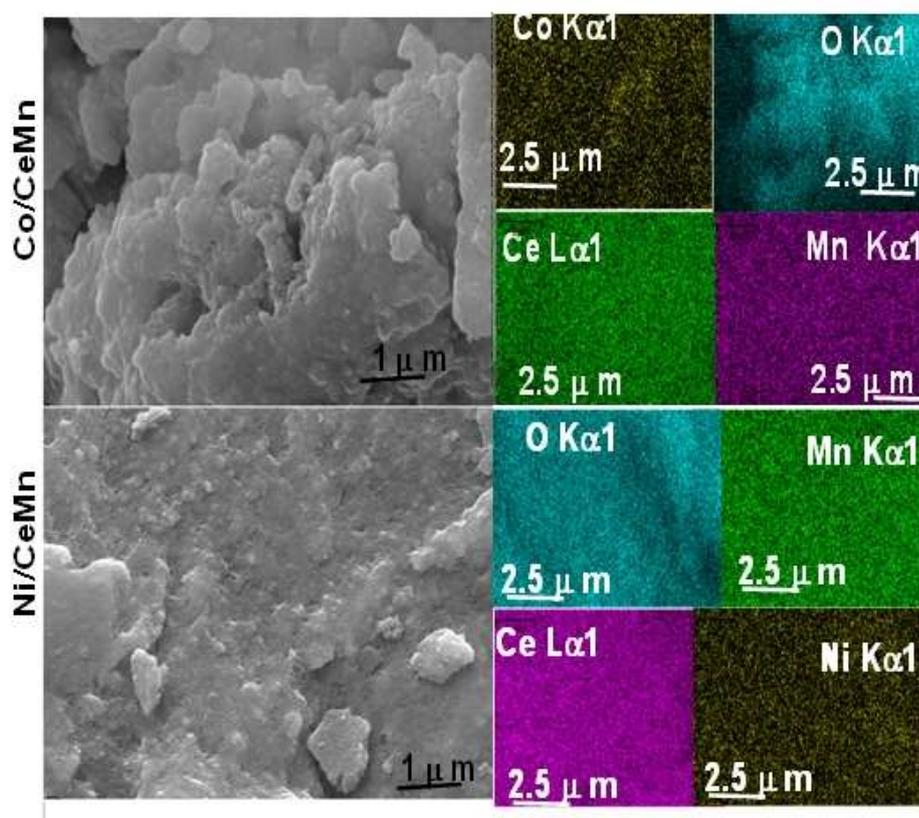


Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

5.2 Avaliação das propriedades morfológicas por SEM-EDS.

As Informações sobre a morfologia e a composição superficial dos sólidos foram demonstrados através das micrografias de SEM-EDS. A amostra Co/CeMn possui uma morfologia não uniforme de aglomerados de partículas, com poros formados entre as placas sobrepostas (Figura 31). Observa-se também que o sólido Co/CeMn é constituído dos elementos Ce, Mn, O e Co, identificados na superfície através dos espectros de EDS. O mapa espectral da amostra Co/CeMn ainda mostrou a elevada dispersão dos componentes Ce e o Mn presentes no suporte. Esta observação corrobora com os dados de DRX e Raman, os quais mostraram a homogeneidade das fases do óxido $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$.

Figura 31 – Imagem de SEM das amostras frescas de Co/CeMn e Ni/CeMn (direita). Mapas de EDS das amostras Co/CeMn e Ni/CeMn (esquerda).



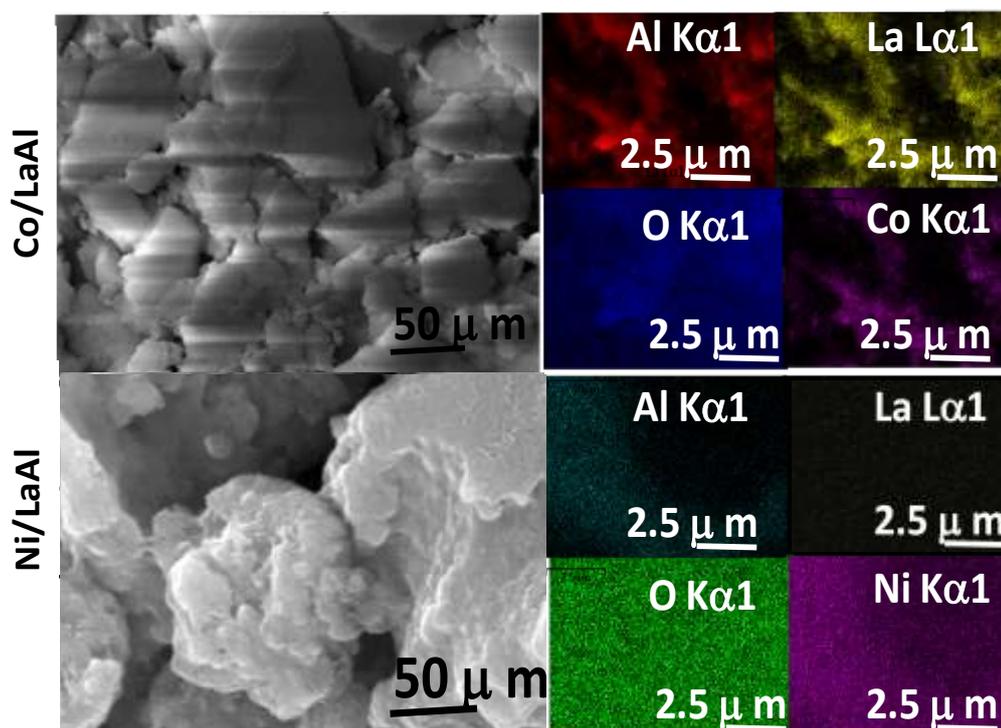
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

As imagens de SEM-EDS da amostra Ni/CeMn sugerem que a superfície tem morfologia rugosa, onde há elevada dispersão das espécies de O, Ce e Mn, advindas do suporte.

Esta característica também foi encontrada no sólido análogo Co/CeMn. Observou-se também, a presença de átomos de Ni dispersos sobre toda a superfície da amostra, em consonância com os dados DRX que apresentaram a fase NiO bastante dispersa sobre o suporte.

As imagens da superfície dos sólidos da série LaAl são mostradas na Figura 32. Nota-se, para ambos os sólidos da série LaAl, que as partículas possuem a forma de placas sobrepostas e aglomeradas. Os mapas de EDS das amostras de Ni/LaAl e Co/LaAl apresentam distribuição uniforme dos elementos La, Al e O, os quais constituem o suporte. DE modo geral há boa dispersão dos óxidos de Ni e Co impregnados sobre o suporte, concordando com os resultados de DRX e espectroscopia Raman. Especificamente o sólido Ni/LaAl tem superfície rugosa nas áreas externas das placas, indicando regiões em que há partículas aglomeradas das espécies presentes no sólido.

Figura 32 – Imagem de SEM das amostras frescas de Ni/CeMn na parte direita da figura. Os mapas de EDS encontram-se na parte esquerda da figura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

De modo geral, a distribuição homogênea das espécies presentes na superfície dos suportes CeMn e LaAl, em todas as amostras, pode ser atribuída ao método sol-gel empregado

na síntese dos catalisadores. A literatura relata que o método sol-gel conduz a formação de uma rede de átomos entrelaçada e homogênea com sólidos porosos, quando os precursores de alcóxidos de metais e/ou agentes quelantes são empregados durante a síntese de materiais (SOUZA *et al.*, 2021; CARVALHO *et al.*, 2014; JAMPAIAH *et al.*, 2015). As fases ativas dos óxidos de Ni e Co também apresentaram elevada dispersão devido ao método de impregnação úmida, o qual promove uma mistura da solução de metal impregnado com o suporte, favorecendo assim a distribuição homogênea de átomos de Ni e Co sobre toda a superfície do suporte (CARVALHO *et al.*, 2017; LARRY; WEST 1990).

A Tabela 1 mostra a fração mássica das espécies presentes na superfície dos sólidos. As amostras da série CeMn apresentam valores de composição dos elementos Ce e Mn semelhantes, o que sugere que a impregnação de Ni ou Co não modificou a composição do suporte. De maneira similar, as amostras da série LaAl têm teores de La e Al similares, o que corrobora com o fato de homogeneidade da superfície do suporte após a impregnação. Além disso, verificou-se que os sólidos da série CeMn apresentaram maiores frações dos elementos Ni e Co, respectivamente 1,7% e 3,2%. que aquelas da série LaAl. Isto se deve a que houve aglomeração de partículas em algumas regiões dos sólidos, o que não permitiu uma análise mais detalhada da composição dos materiais da série LaAl.

Tabela 1 – Distribuição superficial das espécies constituintes dos catalisadores frescos obtidos por EDS.

Catalisador	Fração mássica das espécies (%)						
	Ce	Mn	La	Al	Ni	Co	O
Co/CeMn	46,5	13,8	--	--	--	3,2	36,5
Ni/CeMn	52,7	11,4	--	--	1,7	--	34,2
Co/LaAl	--	--	46,4	21,7	--	0,1	20
Ni/LaAl	--	--	46,4	21,7	0,1	--	20

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

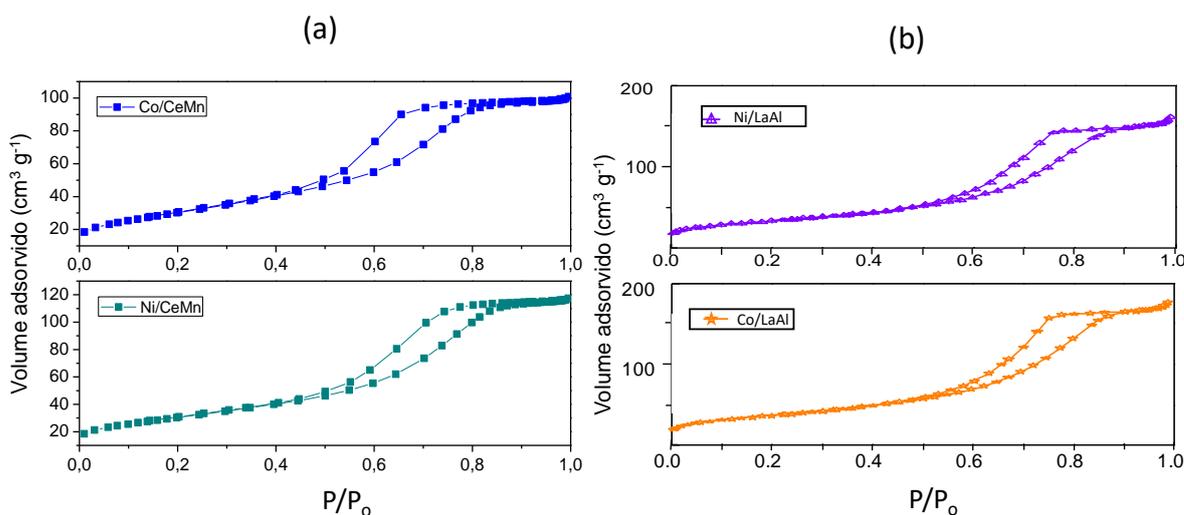
Os valores encontrados para as amostras da série LaAl correspondem ao limite de 0,1% de detecção da técnica de EDS, portanto, considera-se que os elementos não foram identificados nestes materiais, sendo necessária a construção de mapas em outros pontos da

superfície. Esse resultado corrobora com os resultados de DRX das amostras de LaAl, os quais sugeriram que as fases dos óxidos de Co e Ni não foram tão dispersos como as fases dos sólidos de CeMn. A baixa interação metal/suporte, decorrente da elevada acidez da fase γ -Al₂O₃, presente no suporte LaAl pode ter ocasionado tal observação.

5.3 Determinação das propriedades texturais por fisissorção de N₂

As isotermas de fisissorção de N₂ dos sólidos em estudo são apresentadas na Figura 33. Todos os sólidos possuem isotermas do tipo IV, indicando materiais mesoporosos, com base na nomenclatura IUPAC (GOMES *et al.*, 2018).

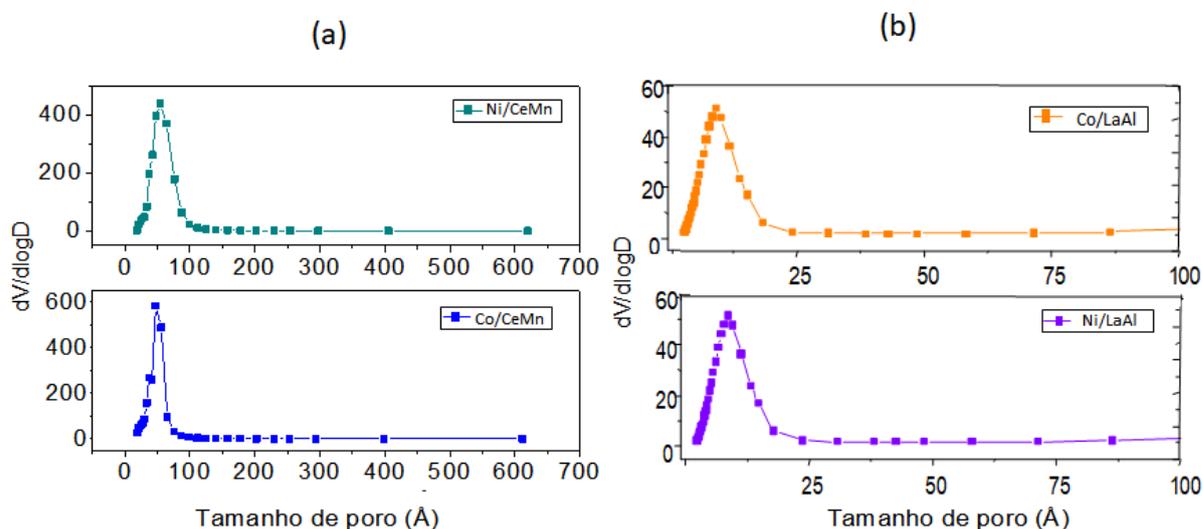
Figura 33 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das séries (a) CeMn e (b) LaAl.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Os sólidos apresentam *loops* de histereses do subtipo H₂, em valores de P/P₀ na faixa de 0,4 a 0,6, característicos de poros com forma não definida. As curvas de distribuição do tamanho de poros de todas as amostras apresentam uma distribuição unimodal, indicando que os sólidos são mesoporos (AMGARTEN, 2006; Li, L. *et al.*, 2019). Na série CeMn são observados poros com tamanhos médios de 50 Å (Figura 34 (a)), maiores que aqueles observados para a série LaAl, os quais apresentam poros com tamanhos inferiores a 25 Å (Figura (34(b))). Esses resultados respaldam as imagens de SEM-EDS, onde observou-se a presença de poros grandes nos sólidos Ni/CeMn e Co/CeMn.

Figura 34 – Curvas de distribuição de tamanho de poros das séries de sólidos (a) CeMn (b) LaAl.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

As propriedades texturais das amostras são apresentadas na Tabela 2. Todas as amostras apresentam valores próximos de área BET, exceto a amostra Ni/LaAl. A série de CeMn apresentou propriedades texturais ligeiramente superiores àquelas da série LaAl, o que pode ser atribuído a aglomeração partículas presentes na última série de sólidos. Especificamente o sólido Ni/CeMn exibiu os maiores valores de propriedades texturais, com área superficial BET igual a $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; enquanto o sólido Ni/LaAl apresentou os menores valores, conforme mencionado anteriormente.

As informações supracitadas sugerem que as partículas de Ni/LaAl são maiores que na amostra Ni/CeMn. Embora os dados de DRX não apontem diferenças relevantes de cristalinidade e não indiquem a formação de grandes partículas de Ni/LaAl; os resultados de SEM-EDS revelaram a possível aglomeração das placas presentes na superfície deste sólido.

Tabela 2 – Propriedades texturais dos sólidos: Área superficial BET, volume e tamanho de poros.

Catalisadores	^a Area BET (m ² g ⁻¹)	^b Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	^b Tamanho de poro (Å)
Co/CeMn	109	0,16	24
Ni/CeMn	110	0,18	31
Co/LaAl	102	0,15	23
Ni/LaAl	97	0,14	23

Fonte: Elaborado pelo autor

^a método Brunauer–Emmet–Teller (BET).

^b método Barrett–Joyner–Halenda (BJH)

A curva de distribuição do tamanho de poros sugere que a amostra Ni/CeMn possui tamanho de poros de 31 Å, sendo este o maior valor encontrado dentre todos os sólidos, o que é decorrente da boa dispersão do óxido de Ni sobre a superfície da amostra. Os demais sólidos possuem valores de tamanhos poros próximos a 23 Å; indicando que a método de impregnação úmida foi eficiente para dispersar as fases de óxido de Ni e Co.

5.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos dos sólidos sintetizados são mostrados na Figura 35. As amostras das séries CeMn e LaAl em estudo foram comparadas a catalisadores de referência contendo Ni e Co, dispersos sobre o suporte AlTi. Esta comparação visa investigar o desempenho catalítico dos sólidos sintetizados com catalisadores com propriedades ácido-base e redox conhecidas e anteriormente testados nas mesmas condições de reação.

Os catalisadores foram testados em 6 horas de reação à temperatura de 50 °C, na razão equimolar molar de butiraldeído e glicerol, na presença de tolueno como solvente no meio reacional. O tolueno é um solvente polar aprótico (UE *et al.*, 2009) capaz de interagir com o reagente mais instável (butiraldeído), de polaridade próxima ao hidrocarboneto aromático. Esta propriedade é vantajosa minimizar para atividade do butiraldeído no meio reacional, dificultando uma possível reação paralela à acetalização do glicerol, que seria a autocondensação do butiraldeído (GÜEMEZ *et al.*, 2013; HANET *al.* 2019). Dessa forma, o butiraldeído estaria, portanto, disponível para reagir com o glicerol formando solketal, acetal e água (Figura 10).

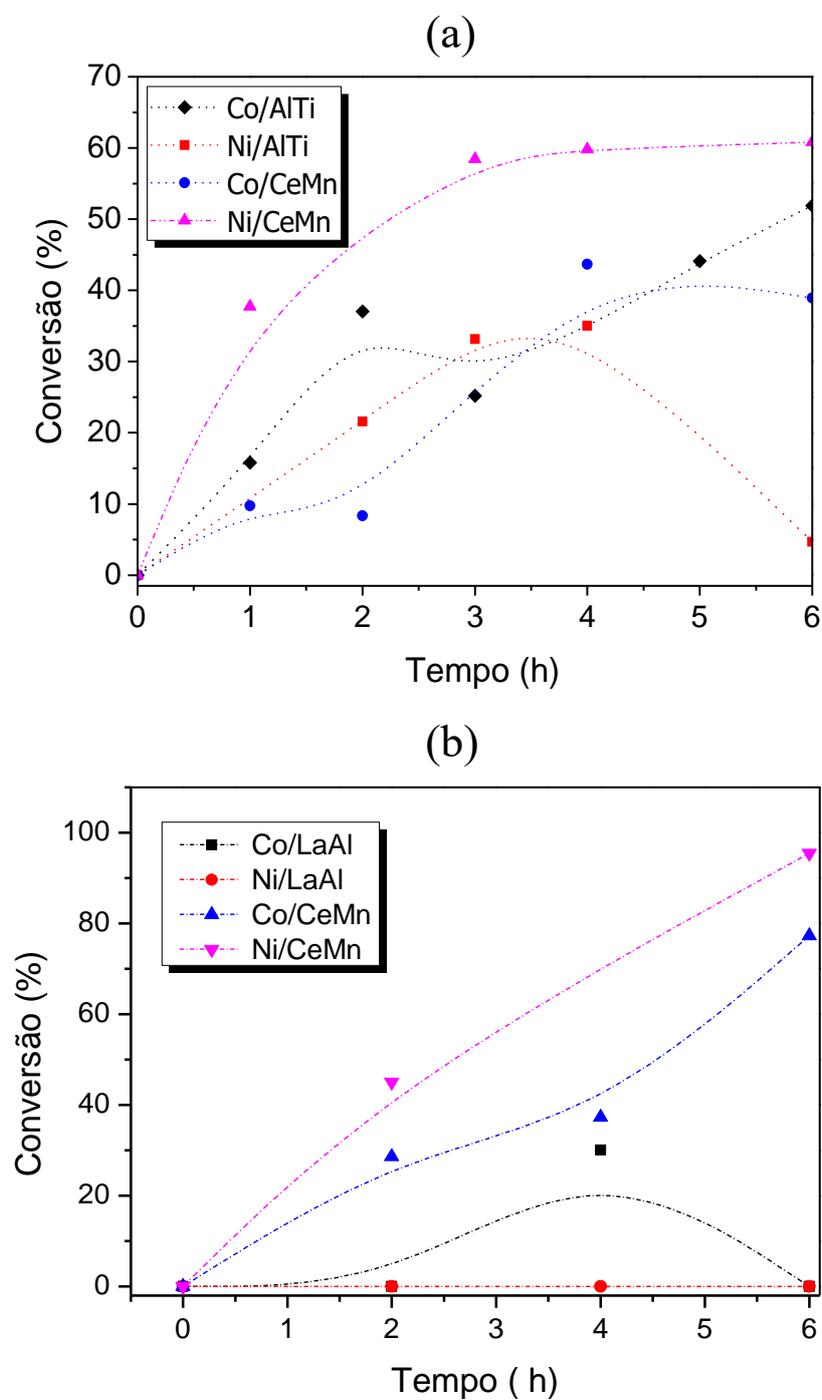
Comparando os catalisadores por meio dos testes catalíticos (Figura 35), observa-se que a série LaAl é inativa na condição testada; indicando que os sítios ativos de NiO e Co₃O₄ dispersos no suporte LaAl foram lixiviados no meio reacional, como será confirmado posteriormente com os resultados de FTIR das amostras LaAl obtidos após o teste catalítico. Observou-se que somente as amostras sintetizadas (Ni/CeMn e Co/CeMn), bem como os catalisadores de referência (Ni/AlTi e Co/AlTi) foram ativos na reação de acetalização do glicerol, na presença de tolueno. Confirmou-se ainda que os sítios ativos de óxidos de Ni e Co podem promover a acetalização de glicerol quando dispersos em suportes ácidos (AlTi) ou redox (CeMn).

A Figura 35 (a) mostra que a conversão de glicerol aumenta para nas primeiras 3 horas de reação em todos os sólidos. A partir desse intervalo de tempo, os testes realizados na presença dos catalisadores contendo CeMn apresentaram os maiores valores de conversão de glicerol, até o final das 6 horas de reação.

As conversões de glicerol sobre Ni/CeMn e Co/CeMn são 61% e 44% respectivamente decorridas 6 horas de teste catalítico na presença de tolueno. Por outro lado, os sólidos de referência Co/AlTi e Ni/AlTi apresentaram conversão de glicerol de 51% e 10%, respectivamente. Este resultado sugere que, nas condições testadas, os sólidos Ni/CeMn e Co/CeMn são resistentes a desativação por lixiviação dos sítios ativos, pela elevada interação metal/suporte atribuída às fases com elevadas propriedades redox identificadas previamente e confirmadas pelas observações de espectroscopia Raman, FTIR e TEM dos catalisadores usados.

A reação de acetalização de glicerol na butiraldeído foi investigada na ausência de solvente (Figura 35(b)). A série de sólidos contendo CeMn, foi mais ativo que as demais amostras analisadas da série LaAl. Os catalisadores de referência Co/AlTi e Ni/AlTi foram inativos na ausência de solvente, isto foi atribuído associado às reações de autocondensação de butiraldeído, que contribuiriam com a desativação dos sólidos. À medida que a reação se processa há um aumento da conversão de glicerol até valores de 95,4% para Ni/CeMn; enquanto o catalisador Co/CeMn contribuiu com 75,3% de conversão de glicerol, ao final das 6 horas de teste.

Figura 35 – Conversão de glicerol em função do tempo para a reação de acetalização do glicerol (a) na presença de tolueno como solvente e (b) na ausência do solvente. Os catalisadores foram testados em 6 horas de reação a 50 °C, na razão molar de butiraldeído e glicerol de 1:1, utilizando-se 140 mg de catalisador.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

O elevado desempenho dos catalisadores da série CeMn pode ser explicado com base no caráter oxidativo do suporte (MENG *et al.*, 2020). Este último auxilia os sítios ativos diminuindo a possível atração pelas moléculas de água, geradas como subproduto da acetalização (WU, X. *et al.*, 2020). Em contrapartida, os sólidos suportados em LaAl apresentaram baixas conversões, desativando após 6 horas de teste catalítico, devido à adsorção de água na superfície dos catalisadores. Essa proposição será comprovada mais adiante pelas caracterizações dos sólidos usados por FTIR. Estudos na literatura relataram fatos similares quanto à adsorção de água gerada no meio reacional sobre catalisadores redox (LI *et al.*, 2019; TRUEBA; TRASATTI, 2005).

De maneira geral, a conversão de glicerol na ausência de tolueno seguiu a ordem: Ni/CeMn > Co/CeMn > Ni/LaAl \cong Co/LaAl. Este comparativo e os valores de seletividade dos catalisadores obtidos dos testes catalíticos em 6 horas de reação, são apresentados na Tabela 3. Os catalisadores da série CeMn apresentaram os maiores valores de seletividade ao solketal, tanto na presença quanto na ausência de tolueno, destacando-se o Ni/CeMn, como o catalisador que apresentou a maior seletividade ao solketal (20%) em condições drásticas de reação. Ressalta-se que os sólidos da série LaAl são inativos, em ambas as condições de reação, devido à desativação dos sítios ativos na ausência e na presença de solvente.

Os subprodutos da reação de acetalização, tais como ésteres do glicerol e hidroxiacetona também foram gerados, os quais foram resultados de reações paralelas de esterificação e desidratação do glicerol. Os éteres do butiraldeído, como o 2-etil-hexano e trioxano também podem ter sido formados, pela possibilidade de reações paralelas de ciclomerização do aldeído (GÜEMEZ *et al.*, 2013; HANET *al.* 2019). Além disso, outros produtos são atribuídos a compostos formados de reações de condensação aldólica, polimerização, ou de simples desidratação do glicerol e butiraldeído (MOTA; SILVA.; GONÇALVES, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Os valores de TOF são proporcionais as conversões obtidas nos testes catalíticos na ausência e presença de tolueno. Os valores de TOF corroboraram com a premissa de que os catalisadores da série CeMn são os mais ativos e apresentaram os melhores desempenhos, principalmente na condição de reação sem solvente, onde foram obtidos valores de TOF de 62 h⁻¹ e 51 h⁻¹, respectivamente, para Ni/CeMn e Co/CeMn.

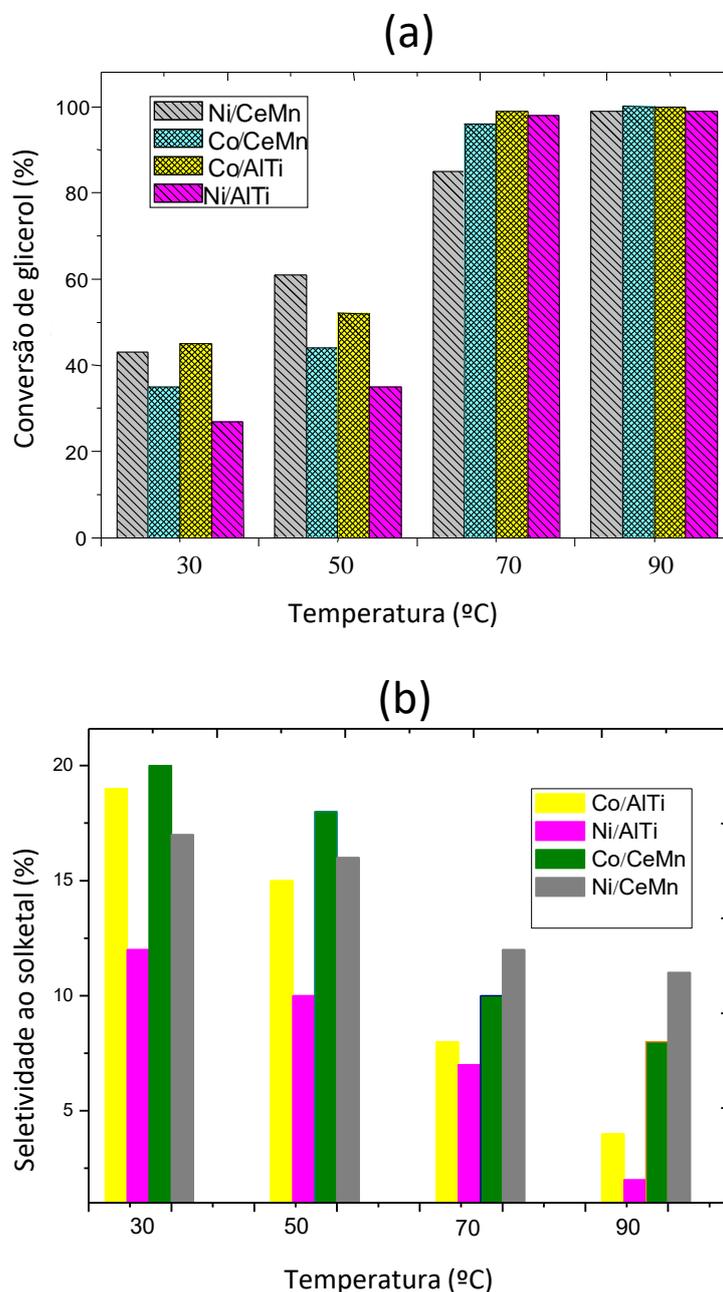
Tabela 3 – Desempenho catalítico dos sólidos na reação de acetalização do glicerol com butiraldeído na ausência e presença de tolueno durante 6 horas de reação. Os catalisadores foram testados a 50 °C, na razão molar de butiraldeído e glicerol de 1:1, utilizando-se 140 mg de catalisador.

Solvente	Amostras	Conversão (%)	Seletividade (%)					TOF (h ⁻¹)
			Acetal	Solketal	Ésteres de glicerol	Éteres de butiraldeído	Outros	
Ausência de tolueno	Ni/CeMn	95,4	1,6	10,8	6,5	15,1	66,0	62
	Co/CeMn	77,3	0,8	10,3	34,0	54,3	1,7	51
	Ni/LaAl	--	--	--	--	--	--	--
	Co/LaAl	--	--	--	--	--	--	--
Presença de tolueno	Ni/CeMn	61	6,2	20,1	9,6	10,3	53,8	27
	Co/CeMn	44	4,2	17,1	8,3	7,4	63,0	29
	Ni/AlTi	52	3,4	12,1	5,5	5,2	63,8	3
	Co/AlTi	35	6,0	19,2	9,2	10,4	55,2	21

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

O efeito da variação da temperatura do sistema reacional sobre a conversão de glicerol é mostrado na Figura 36. Os catalisadores da série LaAl são inativos nas condições investigadas. Todos os sólidos apresentaram baixas conversões de glicerol na temperatura de 30 °C (Figura 36(a)). Portanto, o estudo de otimização foi conduzido com os sólidos da série CeMn e os catalisadores de referência da série AlTi. A conversão de glicerol dos catalisadores Co/AlTi e Ni/CeMn foi em torno de 40% enquanto Co/CeMn e Ni/AlTi apresentaram menor desempenho obtendo conversões de glicerol abaixo de 35%.

Figura 36 – Efeito da variação de temperatura na acetalização de glicerol com bultiraldeído. A avaliação catalítica foi realizada utilizando-se tolueno como solvente, durante 6 horas de reação, com massa de catalisador de 140 mg da na razão molar equimolar dos reagentes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

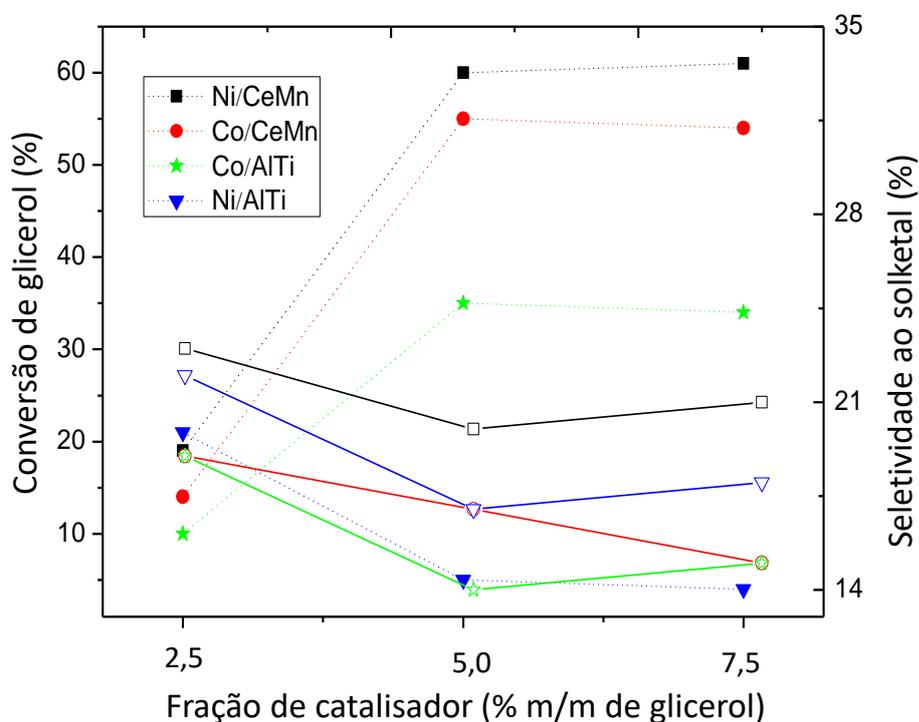
As conversões de glicerol aumentam à medida que se eleva a temperatura do sistema reacional de 30 °C para 50 °C, com valores superiores a 30%, à exceção do sólido

Ni/CeMn. Em temperaturas superiores 70 °C, todos os sólidos atingiram conversões de glicerol superiores a 70%, até o alcance da máxima conversão de glicerol a 90 °C. Observações semelhantes foram apresentadas em outros estudos presentes na literatura, que mostraram altas conversões de glicerol em temperaturas superiores a 70 °C (KULKARNI; ARVIND, 2021; TALEBIAN-KIAKALAEH; TARIGHI, 2019).

Os valores de seletividade (Figura 36 (b)) demonstraram que temperaturas mais brandas (até 50 °C) contribuíram para melhorar a seletividade ao solketal em cerca de 20%. Por outro lado, em temperaturas a partir de 70 °C, a seletividade ao solketal diminuiu consideravelmente, para todas as amostras, em especial na série AlTi. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da reação de acetalização ser uma reação exotérmica, onde o aumento da temperatura submete o sistema a condições menos prováveis de formação de solketal (CHEN *et al.*, 2018). Outro fator para esse comportamento seria que, em temperaturas acima de (70 °C), os catalisadores favorecem a ocorrência de etapas mecânicas mais energéticas, como confirmado posteriormente pelos resultados de DFT. Tais condições aumentam a possibilidade de haver mais interações químicas entre os reagentes e produtos. Isto favorece a produção de acetais disponíveis para reações paralelas, diminuindo a seletividade da reação de acetalização (KULKARNI; ARVIND, 2021).

A Figura 37 apresenta os resultados dos testes catalíticos realizados com variação da massa de catalisador na reação, expressa em percentagem mássica. As percentagens de 2,5, 5,0 e 7,5% correspondem respectivamente as massas de 70, 140 e 240 mg de catalisador empregado na reação. Nota-se que o aumento da massa de catalisador de 2,5% para 5,0% favorece o aumento da conversão do glicerol na série CeMn. Valores superiores a este, como 7,5% do total da massa de reagente, não apresentou melhoria significativa na conversão de glicerol. A seletividade ao solketal é constante para Ni/CeMn, em todos os testes realizados, apesar de que, para o sólido Co/CeMn, a seletividade diminuiu proporcionalmente com o aumento da massa de catalisador.

Figura 37 – Variação da massa de catalisador na reação de acetalização do glicerol com butiraldeído a 50 °C, razão molar 1:1 de reagente na presença de tolueno como solvente.



Fonte: elaborado pelo autor (2012)

..... Linhas pontilhadas e ícones cheios referem-se à conversão do glicerol

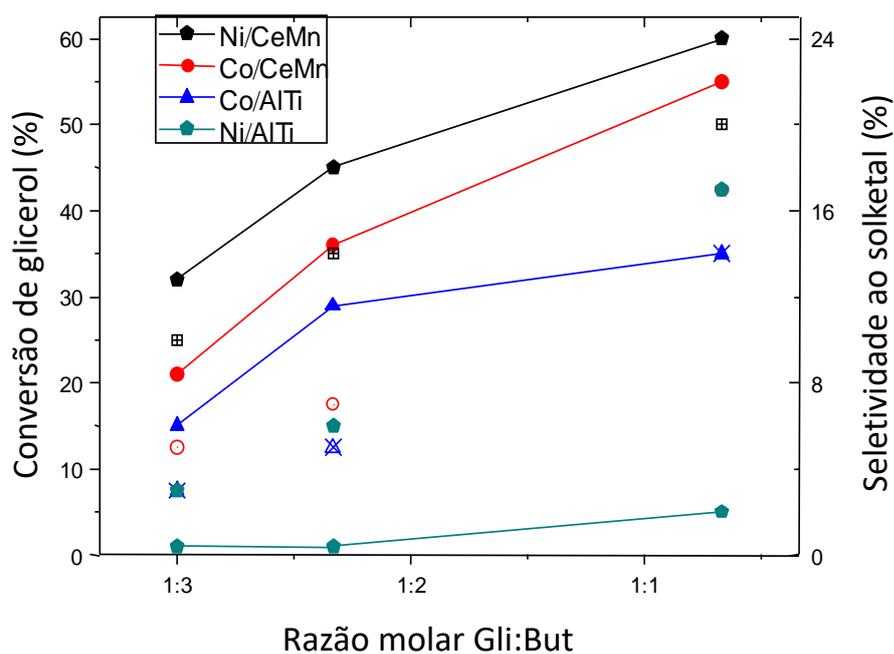
— Linhas contínuas e ícones vazios representam a seletividade ao solketal

Após a obtenção das condições ótimas de temperatura e massa de catalisador, dadas por 50 °C e 5,0% da massa de reagente (140 mg), foi estudado o efeito da variação da razão molar de reagente sobre a produção de solketal (Figura 38). Observou-se que o excesso de butiraldeído não contribuiu para elevar a conversão de glicerol. Nesse caso, a razão molar de 1:3 resultou em conversão de glicerol de 32%, considerando o catalisador mais ativo que foi o Ni/CeMn, entretanto a seletividade ao solketal em tal teste foi dada abaixo de 16%.

Esses resultados são atribuídos ao excesso de butiraldeído, que conduz às reações paralelas com condições energéticas mais favoráveis que a acetalização; por conseguinte há uma diminuição da conversão de glicerol e seletividade ao solketal (GÜEMEZ *et al.*, 2013; HAN *et al.* 2019. A avaliação da influência da massa de catalisador e da razão molar permite a otimização do sistema, contudo os aspectos que justifiquem o comportamento observado ainda

necessitam de investigações adicionais dos sólidos após a reação, para serem completamente elucidados.

Figura 38 – Variação da massa de catalisador e razão molar de butiraldeído. As condições reacionais foram 140 mg de massa de catalisador, temperatura de 50 °C, na presença de tolueno como solvente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Linhas contínuas ícones cheios referem-se à conversão do glicerol

Ícones vazios representam a seletividade ao solketal

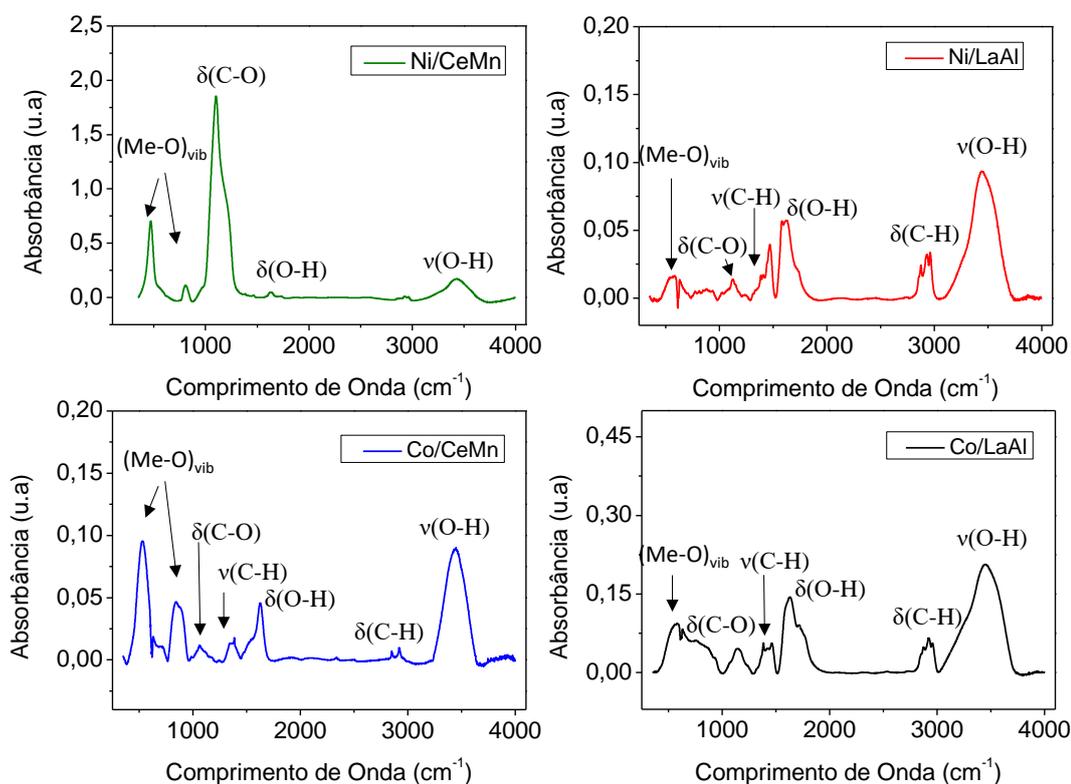
5.5 Avaliação dos catalisadores após a reação.

5.5.1 Avaliação química dos sólidos por FTIR e espectroscopia Raman

Os catalisadores sintetizados neste estudo foram caracterizados após a reação, de modo a justificar os fenômenos associados à atividade e desativação durante a acetalização glicerol. Os espectros de FTIR dos catalisadores usados na reação são mostrados na Figura 39.

Os sólidos apresentaram bandas associadas às vibrações dos grupos funcionais presentes nas amostras. As vibrações típicas de rede dos sólidos $(\text{Me-O})_{\text{vib}}$ são observadas em regiões de número de onda inferiores a 620 cm^{-1} , através das ligações Me-O (Me=Al, La, Ce, Mn, Ni ou Co).

Figura 39 – Espectros de FTIR dos catalisadores usados na reação de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Os modos vibracionais relativos ao grupo funcional O-H são identificados em todas as amostras. Assim, em 1635 cm^{-1} observam-se flexões (*bending*, δ) do grupo O-H ($\delta(\text{O-H})$), enquanto em estiramentos simétricos (*stretching*, ν), representados por $\nu(\text{O-H})$ do referido grupo são visíveis em 3420 cm^{-1} . Essas vibrações são oriundas da água estrutural e fisissorvida na superfície dos sólidos. Adicionalmente, foram identificadas bandas em 1382 cm^{-1} e na faixa de $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ relativas, respectivamente, aos estiramentos e flexões da ligação C-H ($\nu(\text{C-H})$ e $\delta(\text{C-H})$), os quais são oriundos dos grupamentos CH_2 e CH_3 (ALVES *et al.*, 2016;

HOSSEINI *et al.*, 2021). Isto sugere que butiraldeído e glicerol estão adsorvidos na superfície dos sólidos. Tais vibrações foram encontradas sobre todos os sólidos estudados após a reação

A presença de butiraldeído e glicerol adsorvidos sobre a superfície dos sólidos foi confirmada através dos estiramentos e flexões, relativos aos grupos metila, e flexões do grupo C-O ($\delta(\text{C-O})$), identificadas a cerca de 1200 cm^{-1} . A amostra Ni/CeMn apresenta um espectro de FTIR distinto dos demais, com vibração correspondente ao grupo C-O, mais intensa dentre as demais amostras. Isto sugere a maior capacidade de adsorção aos reagentes pelos sítios NiO, além dos sítios ácidos de Brønsted do suporte, promovendo a reação sobre a amostra mais ativa das séries de sólidos estudadas.

Os espectros Raman dos catalisadores usados na reação são mostrados na Figura 40. As curvas espectrais mostram modos vibracionais associados aos hidrocarbonetos adsorvidos na superfície dos sólidos. Os modos de baixa intensidade, em torno de 1199 , 1413 , 1459 , 1503 e 1718 cm^{-1} confirmam a existência de grupos funcionais oriundos de glicerol e carbonílicos oriundos de butiraldeído. Isto concorda com os espectros de FTIR observados para glicerol e butiraldeído puros observados na literatura (CASILDA *et al.*, 2014).

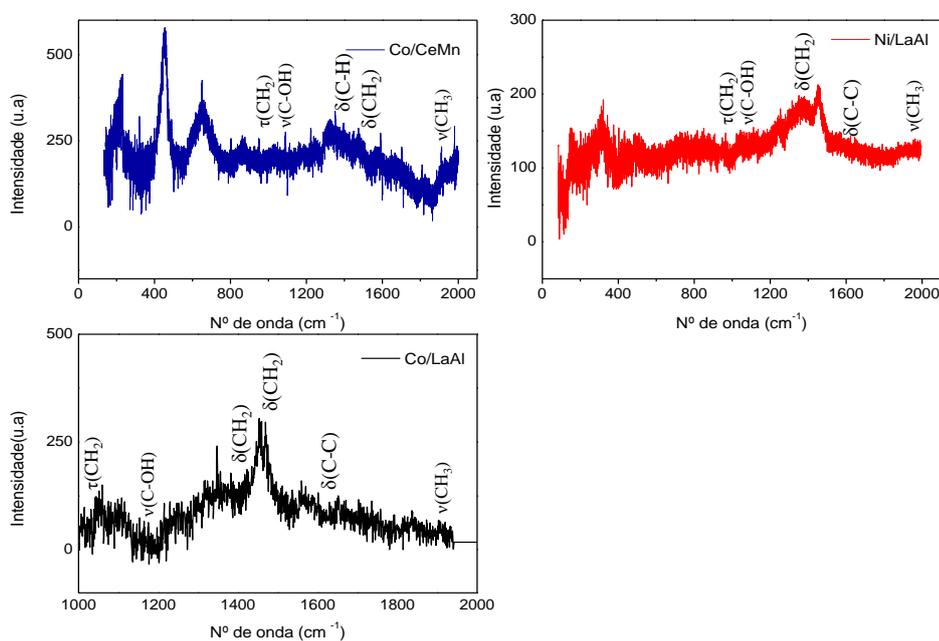
Adicionalmente, as vibrações de estiramento (*stretching*, ν), flexão (*bending*, δ) e torção (*rocking*, τ) de grupamentos CO, CH₂ e COH além das vibrações do grupo OH primário e secundários da molécula de glicerol também foram identificados. Somente na amostra de Co/CeMn verificou-se a presença de modos bastante evidentes abaixo de 700 cm^{-1} , indicando a presença das espécies de metais impregnadas mesmo após a reação (ALVES *et al.*, 2016).

Em todas as amostras o modo vibracional de estiramento em 1051 cm^{-1} está associado à ligação $\nu(\text{C-OH})$ do carbono primário (CASILDA *et al.*, 2014). O estiramento em torno de 1127 cm^{-1} foi atribuído à ligação $\nu(\text{C-OH})$ do carbono secundário enquanto o modo em 1096 cm^{-1} está associado à torção de $\tau(\text{CH}_2)$. Os fatos anteriores indicam que as moléculas de glicerol foram adsorvidas quimicamente na superfície dos catalisadores e que para as amostras Ni/LaAl e Co/LaAl, tal condição, favoreceu a desativação destes sólidos no meio reacional.

Os modos vibracionais em 1459 cm^{-1} (flexão de CH₂, $\delta(\text{CH}_2)$), 1618 cm^{-1} (estiramento C-C, $\delta(\text{C-C})$), 1890 e 1950 cm^{-1} (deformações assimétricas de CH₃, $\nu(\text{CH}_3)$), sobre as amostras Ni/LaAl e Co/LaAl sugerem a formação de acetal e solketal oriundos da reação de acetalização do glicerol (CASILDA *et al.*, 2014). Embora os produtos desejados tenham sido formados, os sólidos da série LaAl desativaram nas condições reacionais testadas devido às

reações paralelas que conduziram a formação de subprodutos adsorvidos na superfície do catalisador. Nota-se ainda que o modo em 1460 cm^{-1} pode ser atribuído aos estiramentos C-H presentes da molécula solketal somente sobre o sólido Co/CeMn. Este fato pode ser correlacionado ao bom desempenho catalítico desta amostra em todas as condições reacionais testadas. Os espectros Raman da amostra Ni/CeMn apresentaram luminescência durante as medidas Raman, por isso não foram apresentados neste trabalho.

Figura 40 – Espectros Raman das amostras usadas na da reação de acetalização do glicerol com butiraldeído.

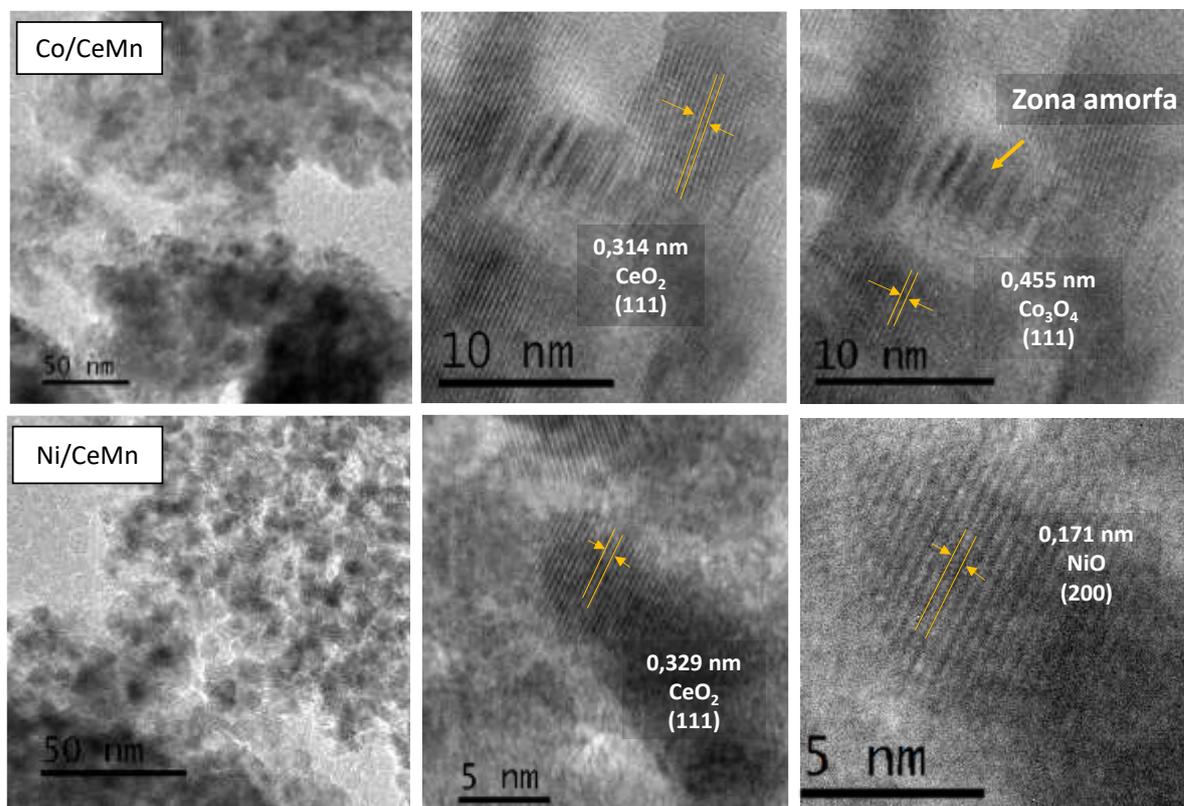


Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

5.5.2 Caracterização das propriedades estruturais dos sólidos mais ativos por TEM

As micrografias de TEM dos catalisadores da série CeMn usados na reação são mostradas na Figura 41. As imagens em baixa magnificação mostram as nanopartículas de dos óxidos de Ni e Co dispersas sobre os suportes CeMn.

Figura 41 – Micrografias de TEM das amostras usadas Ni/CeMn e Co/CeMn. As imagens incluídas são as micrografias em alta magnificação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

O tamanho das partículas da série CeMn apresenta valores inferiores a 13 nm sugerindo uma melhor dispersão e interação com o suporte, o que dificultaria a lixiviação das fases ativas. Observou-se para a amostra de Co/CeMn a presença de uma zona amorfa, atribuída às fases de Mn, e ainda a presença da fase fluorita de CeO₂ (111) (0,314 e 0,329 nm), que haviam sido observadas antes da reação, corroborando com os resultados de DRX das amostras frescas (LU *et al.*, 2019; SILVA, 2015).

Determinou-se através das imagens de alta magnificação dos sólidos Co/CeMn (parte superior da Figura 41) e Ni/CeMn (parte inferior da Figura 41), as distâncias interplanares com os valores de 0,171 nm (200) e 0,455 nm (111), para NiO e Co₃O₄ respectivamente (NAGAOKA, 2019; NEIVA; 2012). Isto confirma que os sítios ativos ainda estão dispersos sobre os suportes, mesmo após a reação com observado pelos resultados de espectroscopia Raman e FTIR.

Esses resultados inferem que as amostras Co/CeMn e Ni/CeMn são mais estáveis, portanto, ativas na reação. A forte interação metal/suporte impede a lixiviação das espécies ativas de NiO e Co₃O₄ presente no suporte CeMn para o meio reacional. Tais espécies promovem um mecanismo em que a acidez do suporte e propriedade redox das fases ativas são relevantes, apesar dos sólidos mostrarem baixa seletividade aos cetals cíclicos.

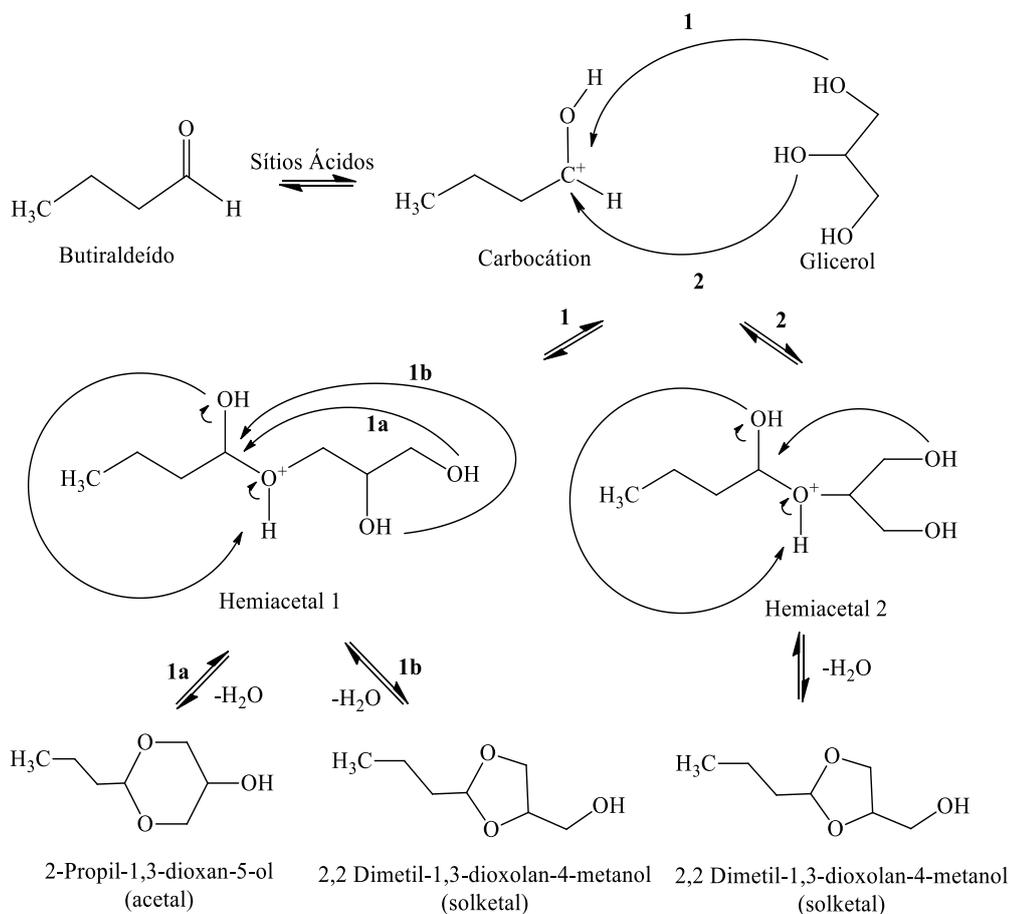
5.6 Modelagem por DFT

O mecanismo proposto para a reação de acetalização glicerol com bultiraldeído é apresentado na Figura 42. Duas rotas reacionais são propostas com base em dados da literatura. A primeira rota reacional (1) conduz a formação de acetal e solketal enquanto a segunda (2) produz unicamente o solketal (TALEBIAN-KIAKALAEH; TARIGHI, 2019). Considerando a ausência de solvente, o bultiraldeído interage com os sítios ácidos de Brønsted (OH) presentes na superfície do catalisador, formando um *carbocátion* como intermediário químico protonado, que é bastante reativo.

Na primeira etapa da reação, o *carbocátion* está sujeito ao ataque nucleofílico de uma das hidroxilas do glicerol. A interação a partir das hidroxilas terminais do glicerol conduz à rota 1; enquanto a interação pela hidroxila central, inicia a rota 2. Em ambas as rotas há formação de hemiacetals e liberação de prótons para o meio reacional. Os hemiacetals 1 e 2 formados permanecem adsorvidos quimicamente, aos sítios ácidos, na superfície do catalisador, mediante as ligações de hidrogênio. Tais moléculas possuem regiões de elevada concentração eletrônica, concentrando-se nas hidroxilas restantes e que são centros fortemente nucleofílicos; há também regiões fortemente eletrofílicas, representadas pelas carbonilas centrais (PENG *et al.*, 2020).

A segunda etapa da reação ocorre devido à regioseletividade dos hemiacetals e pela necessidade de restauração do meio ácido. Nesse caso os hemiacetals 1 e 2 são submetidos à desidratação e, concomitantemente, à ciclização através de um mecanismo S_N2, por meio das hidroxilas originárias do glicerol. Tais interações resultam na formação de um cetal cíclico de seis membros (ciclização 1a) e um produto contendo um anel de 5 membros, o solketal (ciclização 1b e rota 2).

Figura 42– Mecanismo proposto para a reação de acetalização de glicerol com butiraldeído.



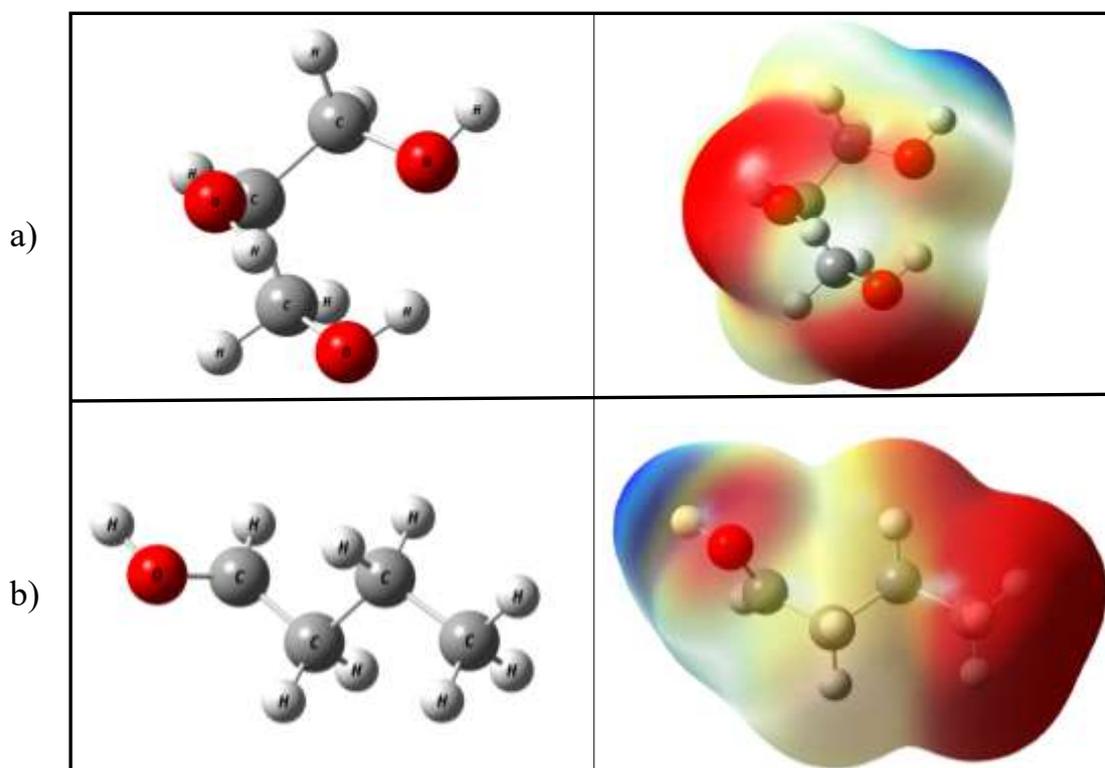
Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A avaliação preliminar da regioseletividade das moléculas reagentes foi realizada por meio da densidade de carga (Figura 43). Na Figura 43(a) verifica-se da otimização molecular que a disposição final das hidroxilas de glicerol apresenta uma organização espacial de distanciamento máximo possível, principalmente com relação a hidroxila central, localizada em um plano distinto das hidroxilas terminais. A superfície de densidade de carga (lado direito da Figura 43 a)) apresenta distribuição heterogênea da nuvem eletrônica, dada pela concentração da densidade de carga nas hidroxilas do glicerol (regiões em vermelho) e de uma região com menor concentração eletrônica (região em azul), próxima a um dos hidrogênios, posicionado mais afastado da molécula.

Na figura 43(b) observa-se o resultado da otimização geométrica da molécula desprotonada de butiraldeído. A estrutura final dispõe-se em um modelo de cadeia carbônica alifática, com deslocamento da hidroxila em um plano distinto do restante da molécula. A

densidade de carga apresenta o hidrogênio, ligado ao átomo de oxigênio, como a região com menor densidade eletrônica (região em azul); enquanto a maior concentração de elétrons se concentra no lado oposto da hidroxila (região em vermelho). Além disso, observa-se uma concentração eletrônica significativa próximo ao oxigênio e uma região com baixa densidade de carga localizada próxima ao *carbocátion*.

Figura 43– a) Molécula otimizada de glicerol (esquerda) e superfície de densidade de carga do glicerol (direita) b) Molécula otimizada de butiraldeído(esquerda) e superfície de densidade de carga do butiraldeído (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

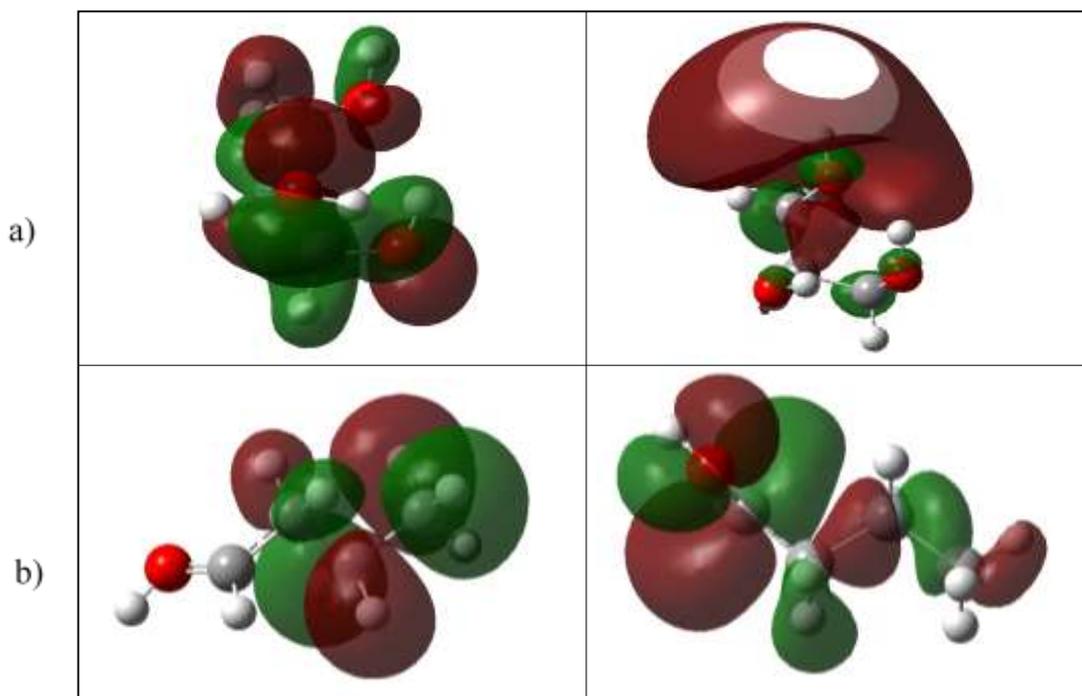
A molécula de glicerol obtida constitui, portanto, um modelo que fomenta a interação necessária para a primeira etapa da reação de acetalização como o butiraldeído, corroborando a premissa de que todas as hidroxilas disponíveis são regiões que podem fornecer o ataque nucleofílico. Contrariamente, A região de baixa densidade eletrônica representada pelo hidrogênio, que corresponde à região em azul, apresenta a possibilidade de desidratação da molécula o que levaria às reações paralelas indesejadas (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A distribuição heterogênea de densidade de carga do butiraldeído confirma o pressuposto de que se trata de uma molécula bastante reativa, onde uma das possibilidades de interação pode se desenvolver através da atração eletrofílica da carbonila do butiraldeído, o que seria desejável para a reação de acetalização do glicerol. No entanto, a molécula estaria também sujeita à formação de outros compostos, dado que apresenta o hidrogênio pertencente à hidroxila como um átomo facilmente removível, bem como o oxigênio presente poderia desenvolver uma interação indesejada, inclusive com outra molécula de butiraldeído (HAN *et al.*, 2019).

Os orbitais HOMO e LUMO das moléculas de glicerol e butiraldeído são apresentados na Figura 44 e corroboram com os resultados de densidade de carga. A Figura 44(a) à esquerda mostra haver distribuição homogênea de orbitais ligantes e antiligantes sobre todas as hidroxilas do glicerol, caracterizando-as como regiões que podem fornecer o ataque nucleofílico necessário para formação do hemiacetal. Considera-se também que a molécula de glicerol possui um orbital LUMO (Figura 44(a), direita) presente em um dos átomos de hidrogênio, espacialmente posicionada mais afastada da molécula, isto implica em uma única região provável para sofrer o ataque nucleofílico de outras espécies.

Na Figura 44(b) têm-se os orbitais presentes na molécula de butiraldeído, em que se observa que a região referente ao HOMO se encontra estritamente concentrada na cadeia carbônica do butiraldeído e não ocupa a carbonila, que é a região de interesse para interação com o glicerol. Na figura 44(B) à direita verifica-se a disposição dos orbitais LUMO, os quais encontram-se deslocados para a região referente à carbonila do butiraldeído. Tal fato indica uma região suscetível ao ataque eletrofílico das hidroxilas do glicerol, sobretudo favorável ao início da reação. Esta avaliação sugere as possíveis regiões de interação das moléculas; porém, há necessidade de realização de cálculos aprofundados envolvendo a observação dos orbitais de todas as moléculas do mecanismo.

Figura 44 – (a) HOMO (esquerda) e LUMO (direita) do glicerol. (b) HOMO (esquerda) e LUMO (direita) do butiraldeído.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Após a otimização das estruturas, foi realizado o cálculo da energia potencial superficial para obtenção dos estados de transição (TS) e energia de ligação das moléculas. Os resultados que conferem o mecanismo da rota 1 são mostra na Figura 45. Em (a) observa-se a diminuição da distância interatômicas dos reagentes de 2,97 Å para 1,47 Å. A distância inicial considera a menor interação possível entre o glicerol e o butiraldeído; enquanto a distância obtida ao final dos cálculos compreende uma ligação química concretizada. A formação do Hemiacetal 1 finaliza a primeira etapa da reação, sendo desenvolvida em 19 etapas de otimização com passo de 0,1 Å.

Subsequentemente, na segunda etapa o Hemiacetal pode se ciclizar de duas maneiras, como previsto pelo mecanismo na Figura 42. Na Figura 45(b) forma-se um estado de transição (TS12), resultante do Hemiacetal 1, que favorece a formação de um cetel com fechamento do anel de seis membros de 1,75 Å para 1,52 Å e liberação de água. Semelhantemente, em (c) o Hemiacetal 1 forma um TS (TS13) que está suscetível à formação de solketal, com fechamento do anel de cinco membros de 2,09Å para 1,69 Å.

As diferenças nas distâncias de ligação finais observadas para os dois produtos obtidos da rota 1 são associadas as tensões moleculares geradas pelos anéis. Nesse caso a formação de um anel de 6 membros é favorecida em detrimento da formação de um anel de cinco membros (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; SOLOMONS, 2001). Assim, as distancias finais da ligação da rota 1a são menores que no caso da rota 1b, que gera o solketal. Estes resultados refletem no gráfico da energia potencial do mecanismo da rota 1 (Figura 45(d)), onde foi obtida maior energia potencial para o solketal do que para o acetal.

Observa-se inicialmente da Figura 45(d) que a primeira etapa da reação apresenta uma energia de 6,3 Kcal.mol⁻¹; sugerindo que os reagentes estão suscetíveis à formação do Hemiacetal 1, como apontado pela densidade de carga e pelos orbitais HOMO e LUMO. Após a formação do hemiacetal o gráfico da Figura 45(d) se divide em duas rotas para a formação de cetal e solketal. Observa-se que a formação do cetal, rota 1a, ocorre a partir de um estado de transição (TS12) com variação de energia potencial de 108,36 Kcal.mol⁻¹, maior que o estado de transição da rota 1b (TS13), que apresentou um valor de 59,85 Kcal.mol⁻¹. Isto concorda com os resultados experimentais de seletividade e com informações da literatura, que apontam que a formação do cetal ocorre em condições de maior energia (maior temperatura) que a formação de solketal (CHEN *et al.*, 2018).

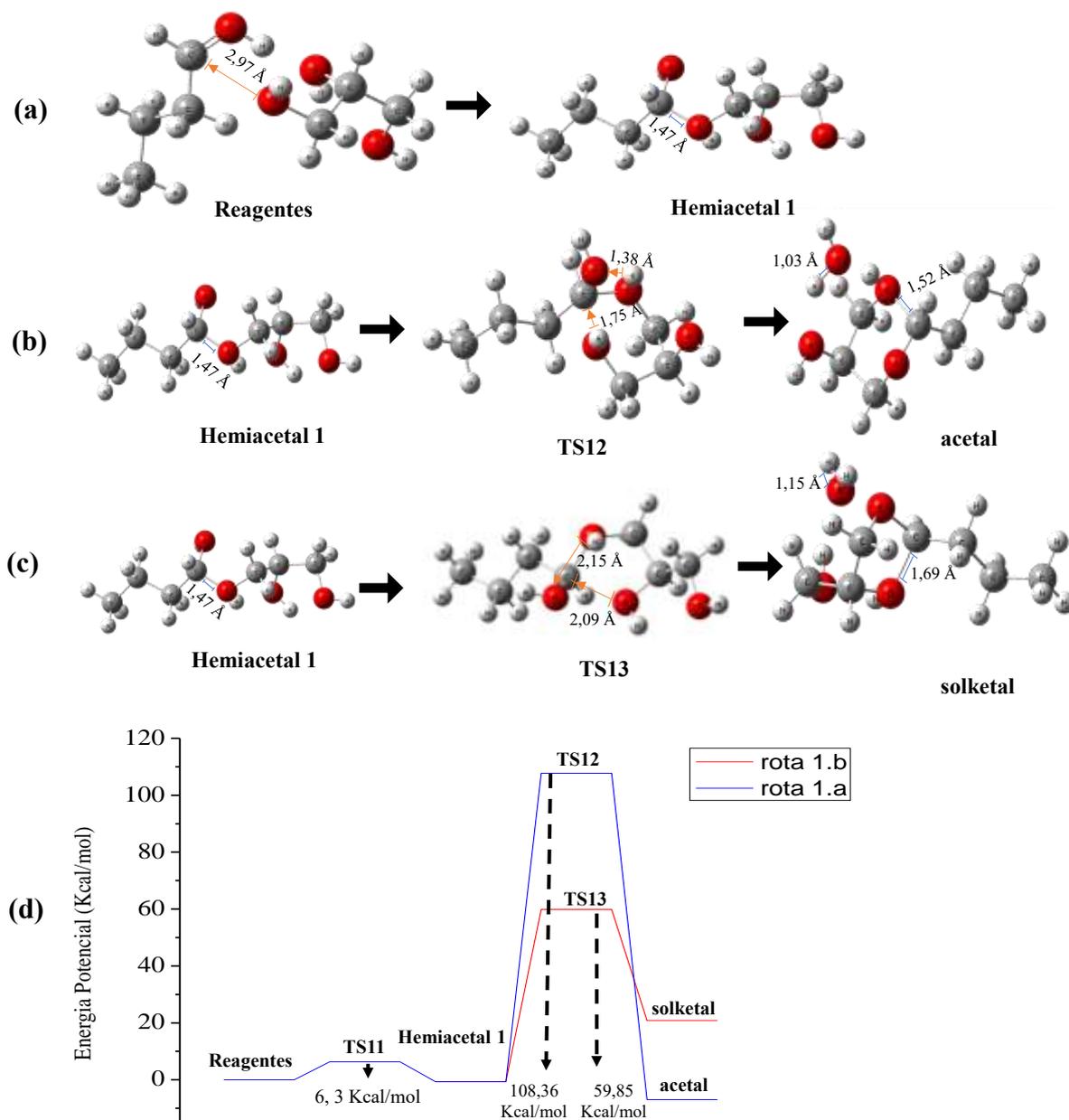
Comparando com os resultados experimentais e considerando os valores dos estados de transição da segunda etapa da rota 1, observa-se uma concordância nos resultados no sentido de que o acetal configura-se, como produto de controle termodinâmico. Nesse caso, a formação de tal produto exige condições energéticas superiores para se desenvolver; enquanto que o glicerol pode ser mais formado mais facilmente, quando comparado ao acetal, pelo menor gasto energético inerente ao seu desenvolvimento.

Portanto, apesar da menor energia potencial final do acetal (Figura 45(d)) ocasionada pelas tensões anelares inferiores atuantes na estrutura, o acetal não compreende o produto mais regioseletivo. Em vez disso, o solketal, produto menos estável, é o que apresenta maior possibilidade de formação, caracterizando-se como produto de controle cinético. Isto ocorre dado que a etapa de formação do estado de transição torna-se limitante para determinar a seletividade da reação.

Verifica-se ainda que na segunda etapa da rota 1 os valores obtidos da energia potencial dos estados de transição, são maiores que na primeira etapa. Isto indica que a formação do hemiacetal ocorre sem impedimentos estéricos a partir dos reagentes em análise;

porém a formação de acetal e solketal requer condições energeticamente mais favoráveis. Esta observação pode então ser associada aos resultados experimentais, os quais revelaram que, apesar das elevadas conversões do glicerol, há baixa seletividade ao solketal e acetal.

Figura 45 – (a) Iteração dos reagentes para formação do hemiacetal e (b) formação do acetal cíclico de 6 membros a partir de um estado de transição. (c) formação do solketal (d) Energias relativas dos reagentes, estados de transição (TS11, TS12 e TS13) e produtos (acetal e solketal) para a rota 1 proposta da reação acetalização do glicerol com bultiraldeído.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A rota 2 do mecanismo racional é apresentada na Figura 46. A distância inicial de glicerol e butiraldeído foi de 3,0 Å, para 1,5 Å (Figura 46 (a)), em um único cálculo de 17 etapas e passo de 0,1 Å. O hemiacetal resultante foi então submetido a um cálculo em duas vias, para ciclização e liberação concomitante de água (Figura 46(b)). A distância inicial do hidrogênio precursor da molécula de água foi reduzida de 1,3 Å para 0,99 Å. Na segunda etapa da reação, a distância do oxigênio e da carbonila, responsáveis pelo fechamento do anel de 5 membros foi diminuída de 1,8 Å para 1,5 Å.

A Figura 46 (c) mostra o diagrama de energia potencial com os valores relativos de energia potencial para a rota 2, bem como as barreiras de energia referente às duas etapas supracitadas. Na primeira etapa, observa-se a formação do primeiro estado de transição da rota 2 (TS21) com variação de energia de 45,4 Kcal.mol⁻¹, o qual foi inferior à energia da etapa subsequente (TS22= 66,9 Kcal.mol⁻¹), onde há formação do solketal. Semelhante à rota 1, a primeira ligação ocorre de modo mais fácil, devido à predisposição e regioseletividade das moléculas reagentes, como mostrados pela otimização geométrica para determinação de orbitais HOMO e LUMO. Além disso, os centros reacionais encontram-se desimpedidos estericamente e não há interferência de tensões angulares, evidentes na segunda fase (SOLOMONS, 2001).

Adicionalmente, comparando as rotas 1 e 2 considerando a primeira etapa da reação, a rota 2 apresenta maior valor energia potencial em decorrência da maior dificuldade de interação do butiraldeído com as hidroxilas centrais do glicerol, do que com as hidroxilas terminais. Dessa forma, a condição mais regioseletiva para desencadear a reação de acetalização seria a interação a partir das hidroxilas terminais do glicerol (rota 1). Isso ocorre devido à interferência dos grupos de hidroxilas adjacentes e da maior possibilidade de formação de ligação de pontes de hidrogênio, que configuram maior impedimento estérico na primeira etapa da rota 2 do que na rota 1 (SOLOMONS, 2001).

Observa-se ainda da Figura 45(d) e Figura 46(c) maiores valores de da energia potencial na segunda etapa do mecanismo do que na primeira etapa, em ambas as rotas 1 e 2. A razão para essa condição, pode também estar associado à necessidade de mais de uma etapa para formação do solketal, diminuindo a velocidade da reação, como observado em outros estudos presentes na literatura, que sugerem a formação dos produtos finais da acetalização através de mecanismos lentos (FANG *et al.*, 2020). Além disso, a formação de solketal obtido em ambas as rotas 1b e 2 revelou o desenvolvimento de estados de transição com valores de

computacional, supõe-se minimamente o efeito da presença de sítios ácidos pela desprotonação nos momentos iniciais de cada etapa. Dessa forma os estados de transição obtidos são especulados com relação a regioseletividade das estruturas obtidas na ausência de catalisador. A presença contínua de um catalisador seletivo poderia conduzir a valores de TS inferiores aos observados. Contudo, para esses resultados seria necessário a investigação e modelagem da superfície catalítica ideal para desenvolvimento da reação de acetalização do glicerol.

Durante os testes de otimização dos estados de transição, verificou-se que as ligações de hidrogênio interferem diretamente nas ligações das hidroxilas do glicerol. Por isso foram necessários comandos adicionais de congelamento das ligações, mencionados no procedimento experimental. Essa função poderia estar atribuída ao papel do catalisador, como o de adsorver os intermediários formados e estabilizar os centros reacionais, para promover a acetalização do glicerol. Isto reforça que maiores valores de seletividade ao solketal e acetal sejam observados na presença de catalisadores e não na condição espontânea de reação (CHEN *et al.*, 2018).

6 CONCLUSÃO

A reação de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído foi estudada sobre catalisadores contendo NiO e Co₃O₄ suportados em CeMn e LaAl. Os resultados das caracterizações dos sólidos frescos e usados indicaram que a série de CeMn apresentou a melhor interação metal/suporte, devido às propriedades redox do CeMn, que contribuíram com a estabilidade dos sítios ativos. O uso do método sol-gel e da impregnação úmida conduziram a materiais com elevada distribuição das espécies de Ce, Mn, La e Al, bem como de Ni e Co. Os catalisadores foram avaliados na reação de acetalização do glicerol com butiraldeído e obteve-se para a série de CeMn os melhores desempenhos, que contribuíram com elevada conversão do glicerol.

A otimização dos parâmetros de reação da acetalização do glicerol com butiraldeído resultaram melhores valores de conversão de glicerol, na reação desenvolvida na ausência de solvente, a 50 °C. Este resultado foi atribuído às características oxidativas do CeMn, que suprimiu a desativação dos sítios catalíticos na presença da água. Os melhores valores de seletividade ao solketal foram obtidos, na presença de tolueno, a 50 °C, na razão molar 1:1 e com massa de catalisador e equivalente a 5,0% da massa de reagente. Por outro lado, série de LaAl não foi ativa na reação de acetalização do glicerol com butiraldeído, pela lixiviação dos sítios ativos, após a deposição de moléculas de água no suporte, como observado na caracterização dos catalisadores após a reação.

Foi proposto um mecanismo para a acetalização do glicerol com butiraldeído, utilizando modelagem por DFT, em duas etapas. Os resultados apontaram a formação favorecida de solketal, como produto de controle cinético, através de duas rotas distintas. Os orbitais HOMO e LUMO dos reagentes apontaram a predisposição das moléculas de glicerol e butiraldeído em formar os intermediários químicos iniciais sem impedimentos estéricos. O desenvolvimento da segunda etapa ocorre através de uma reação lenta, seguida de desidratação, a qual está sujeita a reações paralelas mais estáveis, como validado pelos resultados experimentais. Ademais, o solketal foi o produto mais seletivo, em razão dos menores valores de energia potencial dos estados de transição referentes à sua formação.

REFERÊNCIAS

ABREU, H. A., **Estudo de sistemas químicos aplicando-se a teoria do funcional de densidade**. 163 f., Tese (Doutorado), Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

ADENIYI, A. G.; IGHALO, J. O., A review of steam reforming of glycerol. **Chemical Papers**, [S.L.], v. 73, n. 11, p. 2619–2635, 4 nov. 2019.

AKINNAWO, C. A. *et al.*, Eco-friendly synthesis of valuable fuel bio-additives from glycerol. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 152, p. 106287-106287, abr. 2021.

ALVES, N. F. *et al.* Binary Oxides with Defined Hierarchy of Pores in the Esterification of Glycerol. **Catalysts**, [S.L.], v. 6, n. 10, p.151-160, 27 set. 2016.

AMGARTEN, D. R. **Determinação Do Volume Específico De Poros De Sílicas Cromatográficas Por Dessorção De Líquidos Em Excesso**. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

APPATURI, J. N. *et al.* Selective synthesis of dioxolane biofuel additive via acetalization of glycerol and furfural enhanced by MCM-41-alanine bifunctional catalyst. **Fuel**, [S.L.], v. 288, p. 119573, 15 mar. 2020.

ARAUJO, J. C. *et al.* Catalytic assessment of nanostructured Pt/xLa₂O₃-Al₂O₃ oxides for hydrogen production by dry reforming of methane: Effects of the lanthana content on the catalytic activity, **Catalysis Today**. [S.L.] v.349, p. 141-149, June 2020,

AYOOLA, H. O. *et al.*, Evaluating the accuracy of common γ -Al₂O₃ structure models by selected area electron diffraction from high-quality crystalline γ -Al₂O₃. **Acta Materialia**, [S.L.], v. 182, p. 257-266, jan. 2020.

BARRETT, W. *et al.* Strong metal–support interactions in Pd/Co₃O₄ catalyst in wet methane combustion: in situ x-ray absorption study. **Catalysis Science & Technology**, [S.L.], v. 10, n. 13, p. 4229-4236, 2020.

BUMAJDAD, A.; EASTOE, J.; MATHEW, A. Cerium oxide nanoparticles prepared in self-

assembled systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 147–148, n. C, p. 56–66, 2009.

CAMARGO, A. J. **Estudo Químico-Quântico Ab Initio e Semi-Empírico de Compostos Inorgânicos e Orgânicos com Possíveis Aplicações Tecnológicas**. 221 f. Tese (Doutorado) - Curso de Físico-Química, Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2001.

CARMO, J. V. C. *et al.* Synthesis of highly porous alumina-based oxides with tailored catalytic properties in the esterification of glycerol. **Journal of Materials Research**, [S.L.], v. 33, n. 21, p. 3625-3633, 22 out. 2018.

CARVALHO, D. C. *et al.* A study on the modification of mesoporous mixed oxides supports for dry reforming of methane by Pt or Ru. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 473, p. 132-145, mar. 2014.

CARVALHO, D. C. *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, **Chem. Eng. J.**, [S.L.], v. 313, p 1454–1467. 2017.

CASILDA, V. C. *et al.* Real-Time Raman Monitoring and Control of the Catalytic Acetalization of Glycerol with Acetone over Modified Mesoporous Cellular Foams. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 118, n. 20, p. 10780-10791, 13 maio 2014.

CASTRO, A. J. R. *et al.* Nanosized aluminum derived oxides catalysts prepared with different methods for styrene production, **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v.209, p. 345-355, out, 2012

CHEN, C. H. *et al.* Structural properties of ferroelectric characteristics of mixed NiTiO₃-BiFeO₃ thin film by the sol-gel method. **Journal of Physics and Chemistry Of Solids**, [S.L.], v. 152, p. 109986, 2021

CHEN, L. *et al.* Glycerol acetalization with formaldehyde using heteropolyacid salts supported on mesostructured silica. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 549, p. 207–215, 5 jan. 2018.

CHEN, Z. W. *et al.* Atomic (single, double, and triple atoms) catalysis: Frontiers, opportunities, and challenges. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 7, n. 8, p. 3492–3515, 2019.

Ciola, R. **Fundamentos da catálise**, 1ª edição, Editora Moderna e Edusp, São Paulo, 1981.

COSTA, L. H. M. **Regiosseletividade de reações N-/O- Nitroso Aldol: um estudo DFT das reações de Nitrosobenzeno com Morfilina e Pirrolidina**. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**, 2ª. Edição revista, Campinas, UNICAMP, 2004.

DORONIN, V. P. *et al.* Features of petrochemical cracking catalysts produced by aluminosilicate technology. **Catalysis Today**, [S.L.], p. 126382-126393, fev. 2021.

FAN, L. *et al.* Biomimetic Au/CeO₂ Catalysts Decorated with Hemin or Ferrous Phthalocyanine for Improved CO Oxidation via Local Synergistic Effects. **iScience**, v. 23, n. 12, p. 101852, dez. 2020.

FANG, J. *et al.* Molecular design and experimental study on the synergistic catalysis of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural with Brønsted–Lewis acidic ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 385, p. 123796, abr. 2020.

FERREIRA, A. *et al.* Effect of the CeO₂ content on the surface and structural properties of CeO₂–Al₂O₃ mixed oxides prepared by sol–gel method. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 388, n. 1-2, p. 45-56, nov. 2010.

FRISCH, M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009

FRISCH, M. J. *et al.* Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. **The Journal of Chemical Physics**, [S.L.], v. 80, n. 7, p. 3265-3269, abr. 1984

GATTI, M. N. *et al.* High yield to 1-propanol from crude glycerol using two reaction steps with ni catalysts. **Catalysts**, [S.L.], v. 10, n. 6, 1 jun. 2020.

GAUSSIAN 16 REV. C.01 (Wallingford-Eua) (org.). **Expanding the limits of computational chemistry. formchk. 2020**. Disponível em: <https://gaussian.com/formchk/>. Acesso em: 14 jun. 2021

GÓES, C. B. D. **Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade da estrutura eletrônica de calcogenídeos nanoestruturados**. 117 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Física, Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

GOMES, I. S. *et al.* On the reasons for deactivation of titanate nanotubes with metals catalysts in the acetalization of glycerol with acetone. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 334, n. November 2017, p. 1927–1942, 2018.

GÜEMEZ, M. B. *et al.* Acetalization reaction between glycerol and n-butyraldehyde using an acidic ion exchange resin. Kinetic modelling. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 228, p. 300-307, jul. 2013.

HAN, M. *et al.*, Oxygen Defects in β -MnO₂ Enabling High-Performance Rechargeable Aqueous Zinc/Manganese Dioxide Battery. **iScience**, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 100797, 2020.

HAN, X. *et al.* Chitosan-catalyzed n-butyraldehyde self-condensation reaction mechanism and kinetics. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 27, n. 10, p. 2447-2454, out. 2019.

HOSSAIN, S. T. **Synthesis and Kinetic Study of CeO₂ and SiO₂ Supported CuO Catalysts for CO Oxidation**. 232 f., Tese (Doutorado), curso de Engenharia e Ciência dos Materiais Universidade estadual de Youngstown, Estados Unidos, 2018

HOSSEINI, M. S. *et al.* New approach for sulfonation of carbonaceous materials: highly efficient solid acid catalysts for benzaldehyde acetalization with ethylene glycol. **Journal Of Physics and Chemistry of Solids**, [S.L.], v. 150, p. 109846, mar. 2021.

HOSSEINPOUR, M.; AHMADI, S. J.; FATEMI, S. Successive co-operation of supercritical water and silica-supported iron oxide nanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue: Suppression of coke deposition over catalyst. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 100, p. 70–78, 2015.

IRIKURA, K. **Glossary of Common Terms and Abbreviations in Quantum Chemistry**. 2020. Disponível em: <https://cccbdb.nist.gov/glossary.asp>. Acesso em: 19 maio 2021.

JACINTO, M. J. **Desenvolvimento de catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de hidrogenação em fase líquida**. 156 f. Tese (Doutorado). Instituto de química, Química orgânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

JAMPALIAH, D. *et al* Effect of MnO_x Loading on Structural, Surface, and Catalytic Properties of CeO₂-MnO_x Mixed Oxides Prepared by Sol-Gel Method, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, [S.L.], v. 641, p. 1141-1149, 07 abril.

JANISZEWSKA, E. *et al*. Modification of silicalite-1 with ammonium compounds aimed at preparation of acidic catalyst for acetalization of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 581, p. 1–10, 5 jul. 2019.

JI, Y. *et al*. Solventless ketalization of glycerol to Solketal with acetone over the ionic liquid [P(C₄H₉)₃C₁₄H₂₉][TsO]. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 158–164, 1 jan. 2020.

JIANG, Y. *et al*. Layered α -zirconium phosphate: An efficient catalyst for the synthesis of Solketal from glycerol. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 174, n. December 2018, p. 120–126, jun. 2019.

KENOUCHE, S. *et al*. High regioselectivity in the amination reaction of isoquinolinequinone derivatives using conceptual DFT and NCI analysis. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, [S.L.], v. 104, p. 107828, maio 2021.

KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni-Zr supported on mesoporous activated carbon catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 464–465, p. 191–199, 15 ago. 2013.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**, 1ª ed, Rio de Janeiro, LTC, 2007

KOWALSKA-KUŚ, J.; HELD, A.; NOWIŃSKA, K. continuous-flow process for the acetalization of crude glycerol with acetone on zeolite catalysts. **Chemical Engineering**

Journal, [S.L.], v. 401, p. 126143, 1 dez. 2020.

KOZLOVA, E. A. *et al.* Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO₂ and CuO_x/TiO₂ photocatalysts under UV light. **Materials Letters**, [S.L.], v. 283, p. 128901, 15 jan. 2021.

KULKARNI, R.; ARVIND, N. Acetalization of glycerol and benzaldehyde to synthesize biofuel additives using SO₄²⁻/CeO₂-ZrO₂ catalyst. **Heliyon**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 06018, jan. 2021.

KUMAR, U.; JOSEPH PAUL, S.; JAIN, S. Biochar: A source of nano catalyst in transesterification process. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], 26 out. 2020.

LARRY, L. H.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 90, n. 1, p. 33-72, jan. 1990.

LE PAGE, J. F. *et al.* **Applied Heterogeneous catalysis**. Editions, 19 ed. Paris, TECHNIP, 1987.

LEDO, R. M. D. **Propriedades ópticas de sistemas polímero-solvente para aplicações fotovoltaicas: um estudo de caso para o complexo n2200/p3ht/clorofórmio**. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

LI, L. *et al.* Gas-phase dehydration of tetrahydrofurfuryl alcohol to dihydropyran over Γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 245, p. 62–70, 15 maio 2019.

LI, L. *et al.* More octahedral Cu⁺ and surface acid sites in uniformly porous Cu-Al₂O₃ for enhanced Fenton catalytic performances. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 406, p. 124739, 15 mar. 2021.

LI, S. *et al.* Preparation and catalytic performance of NiO-MnO₂/Nb₂O₅-TiO₂ for one-step synthesis of 2-ethylhexanol from n-butyraldehyde. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 149, p. 106250, 15 jan. 2021.

LI, X.; FRISCH, M. J. Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method. **Journal Of Chemical Theory And Computation**,

[S.L.], v. 2, n. 3, p. 835-839, maio 2006.

LI, X.; ZHENG, L.; HOU, Z. Acetalization of glycerol with acetone over Co[II](Co[III] Al²⁻)O₄ derived from layered double hydroxide. **Fuel**, [S.L.], v. 233, n. June, p. 565–571, dez. 2018.

LI, Y. *et al.* Preparation and antifouling performance of thin inorganic ultrafiltration membrane via assisted sol-gel method with different composition of dual additives. **Ceramics International**, [S.L.], v. 47, n. 2, p. 2180-2186, jan. 2021.

LÍBERO, V. L. **Teoria do funcional da densidade aplicada ao modelo de heisenberg**. 72 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Física, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2011.

LIU, J. *et al.* Preparation of oxygen vacancy-controllable CeO₂ by electrotransformation of a CeCl₃ solution and its oxidation mechanism. **Ceramics International**, [S.L.], v. 46, n. 5, p. 5976-5982, abr. 2020.

LIVAGE, J. Sol–gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 41, n. 1-3, p. 3-19, maio 1998.

LU, J. *et al.* Catalytic performance of transition metals (Co, Ni, Zn, Mo) doped CuO-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ based catalysts for CO preferential oxidation in H₂-rich streams. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.L.], v. 784, p. 1248-1260, maio 2019.

MADHURI, C. *et al.* Effect of La³⁺, Pr³⁺, and Sm³⁺ triple-doping on structural, electrical, and thermal properties of ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.L.], v. 849, p. 156636, dez. 2020.

MALINENKO, V. P. *et al.* Switching Effects and Metal–Insulator Transition in Manganese Oxide. **Journal on Selected Topics in Nano Electronics and Computing**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 44-50, dez. 2013.

MANUALHOM (org.). **GaussView 5 Reference Table of Contents**. Viewing Gaussian Results. 2015. Disponível em: <http://gohom.win/ManualHom/Gaussian/G09W/help/toc.htm>. Acesso em: 14 jun. 2021.

MENG, Q. *et al.* Facile preparation of hollow MnO_x-CeO₂ composites with low Ce content and

their catalytic performance in NO oxidation. **Molecular Catalysis**, [S.L.], v. 493, n. June, p. 111107, 2020.

MIESSLER, D.; FISHER, G.; TARR, P. **Química Inorgânica**. [S.L.], 5. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

MOTA, C.; PINTO, B.; DE LIMA, A. Glycerol Utilization. **Glycerol**, [S.L.], v 9, n 1, p. 11–19, 2017.

MOTA, C.; SILVA, C.; GONÇALVES, V. Glycerochemistry: New Products and Processes from Glycerin of Biodiesel Production. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

NAGAOKA, D. A. **Síntese e caracterização de nanocompositos baseados em derivados de grafeno de alta qualidade e óxido de grafeno bidimensionais**. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Engenharia de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2019.

NASCIMENTO, M. S. **Estudo químico-teórico da reação de síntese da corismato sintase**. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013.

NEIVA, E. G. C. **Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas: preparação, caracterização e aplicação em sensores eletroquímicos**. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

OLIVEIRA, H. *et al.* Nb and V-modified silicate for conversion of glycerol: comparison between the waste and commercial product. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 289, p. 258-263, jul. 2017

ORTOLAN, A. O. **Apostila de práticas de química computacional**, 88 f, TCC (graduação)-Curso de Química, Universidade Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

OTON, L. F. *et al.* Catalytic acetalization of glycerol to biofuel additives over NiO and Co₃O₄ supported oxide catalysts: experimental results and theoretical calculations. **Molecular Catalysis**, [S.L.], v. 496, p 1. September, 2020.

PAULETTI, B. S. **Descrição teórica do perfil mecanístico da incorporação de um**

monômero polar na ligação PD-CH₃. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

PENG, Q. *et al.* Synthesis of bio-additive fuels from glycerol acetalization over a heterogeneous Ta/W mixed addenda heteropolyacid catalyst. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 214, p. 106705, 2021.

PENG, Q. *et al.* Vicinal hydroxyl group-inspired selective oxidation of glycerol to glyceric acid on hydroxyapatite supported Pd catalyst. **Green Energy & Environment**, [S.L.], 21 nov. 2020.

Percentual obrigatório de biodiesel no óleo diesel sobe para 12% — Português (Brasil). , [s.d.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-sobe-para-12>>.

Acesso em: 17 jan. 2021

PINHEIRO A. G. *et al.* Bio-additive fuels from glycerol acetalization over metals-containing vanadium oxide nanotubes (MeVO_x-NT in which, Me = Ni, Co, or Pt). **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 184, n. July 2018, p. 45–56, 2019.

POLY, S. *et al.* Acetalization of glycerol with ketones and aldehydes catalyzed by high silica H β zeolite. **Molecular Catalysis**, [S.L.], v. 479, p. 110608, 1 dez. 2019.

PRINS, R. **On the structure of γ -Al₂O₃** **Journal of Catalysis**, Academic Press Inc. , 1 dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.010>>. Acesso em: 16 jan. 2021

QUISPE, A. **Estudo teórico de sistemas ferroelétricos usando a teoria do funcional de densidade (DFT)**. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Física. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

RIPOLL, M; BETANCOR, L. Opportunities for the valorization of industrial glycerol via biotransformations. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 28, p. 100430, 1 dez. 2020.

RODRIGUES, C. V. *et al.* Bioconversion of crude glycerol from waste cooking oils into hydrogen by sub-tropical mixed and pure cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 144–154, 1 jan. 2019.

ROSLAN, N. *et al.* Extracted γ -Al₂O₃ from aluminum dross as a catalyst support for glycerol dry reforming reaction. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], 8 jan. 2021.

ROSSA, V. *et al.* Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 56, n. 2, p. 479–488, 18 jan. 2017.

SANTOS, C. **Análise teórica das propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e ópticas dos defeitos substitucionais Cu e Ag no composto Li₂B₄O₇**. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous catalysis in industrial practice**. 2^o ed. Florida EUA: Krieger Publishing Company, 1996.

SERVILLA, B. M. Estudos computacionais sobre reações de Heck-Matsuda enantioselectiva e intramoleculares. 2019. 81 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, São Paulo, 2019.

SHARMA, S. *et al.* Electronic structure of lanthanum sesquioxide: A Compton scattering study. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 450, p. 25–29, 2014.

SHIN, J. *et al.* A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems. **International Materials Reviews**, [S.L.], v. 65, n. 6, p. 356–387, 2020.

SHUKLA, M. *et al.* Experimental and DFT calculation study of interaction between silver nanoparticle and 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. **Heliyon**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 6065, 1 jan. 2021.

SILVA, A. N. **Caracterização de óxidos nanoestruturados através de espectroscopia raman em condições de pressões elevadas..** 116 f. Tese (Doutorado) – Curso de Física, Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

SILVA, G. C. O. **Catalisadores Heterogêneos Aplicados Na Reação De Biginelli E Abertura De Anel Epóxido De Ésteres Graxos.**Tese(Doutorado) – Curso de Química, Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica 1**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001

SOUZA, P. A. F. *et al.* Optimization of thermal conditions of sol-gel method for synthesis of TiO₂ using RSM and its influence on photodegradation of tartrazine yellow dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 104753, abr. 2021.

SUN, S. *et al.* Catalytic Acetalization: an efficient strategy for high-value utilization of biodiesel-derived glycerol. **Catalysts**, [S.L.], v. 7, n. 6, p. 184, 2017.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; TARIGHI, S. Hierarchical faujasite zeolite-supported heteropoly acid catalyst for acetalization of crude-glycerol to fuel additives. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 79, p. 452–464, 25 nov. 2019.

TAMBOLI, I. **Zeolite Y Market Analysis with Research Report 2021 to 2026 – The Courier**. Disponível em: <<https://www.mccourier.com/zeolite-y-market-analysis-with-research-report-2021-to-2026/>>. Acesso em: 14 fev. 2021.

TRIPATHI, A. K. **What percentage of octahedral voids are occupied by Al if corundum oxide ions have an HCP arrangement?** 2019. Disponível em: <https://www.quora.com/What-percentage-of-octahedral-voids-are-occupied-by-Al-if-corundum-oxide-ions-have-an-HCP-arrangement>. Acesso em: 21 mar. 2021.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 2005, n. 17, p. 3393–3403, 2005.

UE, M. SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Electrolytes: nonaqueous. **Encyclopedia Of Electrochemical Power Sources**, [S.L.], p. 71-84, 2009.

WALKER, M. *et al.* Performance of M06, M06-2X, and M06-HF Density Functionals for Conformationally Flexible Anionic Clusters: m06 functionals perform better than b3lyp for a model system with dispersion and ionic hydrogen-bonding interactions. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [S.L.], v. 117, n. 47, p. 12590-12600, 8 nov. 2013.

WANG, X. *et al.* **Quantitating the surface-strain dominated oxygen-reduction activity of monolayer Pt shell catalysts (Press Release)**. 2013. Disponível em: http://www.spring8.or.jp/en/news_publications/press_release/2013/130410_2/. Acesso em: 01 mar. 2021.

WU, X. *et al.*, Mechanism by which three-dimensional ordered mesoporous CeO₂ promotes the activity of VO_x-MnO_x/CeO₂ catalysts for NO_x abatement: Atomic-scale insight into the catalytic cycle. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 399, n. January, 2020.

YU, Y. *et al.* DFT study on the side reactions of Aldol condensation on MgO in the production of 1,3-butadiene from ethanol. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 543, p. 148771, 30 mar. 2021.

XIE, Y *et al.* Effect of the crystal plane figure on the catalytic performance of MnO₂ for the total oxidation of propane. **CrystEngComm**, v. 17, n. 15, p. 3005-3014, 2015.

ZAHER, S. *et al.* Green acetalization of glycerol and carbonyl catalyzed by FeCl₃·6H₂O. **Molecular Catalysis**, [S.L.], v. 438, p. 204–213, set. 2017.

ZHANG, J. *et al.* Thermodynamic and kinetic studies for synthesis of glycerol carbonate from glycerol and diethyl carbonate over Ce–NiO catalyst. **Chemical Papers**, [S.L.], v. 72, n. 11, p. 2909-2919, jun. 2018

ZHANG, Y.; BALS, S.; VAN TENDELOO, G., Understanding CeO₂-Based Nanostructures through Advanced Electron Microscopy in 2D and 3D. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 36, n. 1, p. 1–32, 2019.

ZHANG, Z. *et al.* Preparation and characterisation of ordered mesoporous SO₄²⁻/Al₂O₃ and its catalytic activity in the conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.L.], v. 280, p. 120991, 1 dez. 2019.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals

and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, [S.L.], v. 120, n. 1-3, p. 215-241, 12 jul. 2007.

ZHOU, D. *et al.* Reaction mechanism investigation on the esterification of rosin with glycerol over annealed Fe₃O₄/MOF-5 via kinetics and TGA-FTIR analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126024, 1 dez. 2020a.

ZHOU, R. *et al.* Acetalization of glycerol with acetone over appropriately-hydrophobic zirconium organophosphonates. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 189, p 10555, 2020.

ZHOU, R. *et al.* Synthesis of Solketal from glycerol over modified SiO₂ supported p-phenolsulfonic acid catalyst., **Fuel**, [S.L.], v 291, p 120207, 2021.