



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELA MOTA BERTOLDO

**ACETILAÇÃO DO GLICEROL SOBRE HIDROXIAPATITAS CONTENDO Cu, Co
ou Ni: EFEITO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS**

FORTALEZA

2023

GABRIELA MOTA BERTOLDO

ACETILAÇÃO DO GLICEROL SOBRE HIDROXIAPATITAS CONTENDO Cu, Co ou Ni:
EFEITO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Alcineia Conceição Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Daniel Silva da Silva.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B462a Bertoldo, Gabriela Mota.
Acetilação do glicerol sobre hidroxiapatitas contendo Cu, Co ou Ni : efeito das condições reacionais /
Gabriela Mota Bertoldo. – 2023.
72 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Alcineia Conceição Oliveira.
Coorientação: Prof. Dr. Carlos Daniel Silva da Silva.
1. Triacetina. 2. Desativação. 3. Glicerol. 4. Acetilação. 5. Lixiviação. I. Título.

CDD 660

GABRIELA MOTA BERTOLDO

ACETILAÇÃO DO GLICEROL SOBRE HIDROXIAPATITAS CONTENDO Cu, Co ou Ni:
EFEITO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 22/02/2023

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Carlos Daniel Silva da Silva
Instituto Federal da Bahia (IFBA)

Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, irmãs, avós e sobrinho.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

À Universidade Federal do Ceará pela minha formação acadêmica.

Aos laboratórios PCL, Central Analítica, LEVM – Física e CETENE pela infraestrutura oferecida para realização do trabalho.

Ao professor João M. Soares pelas análises de EPR.

Ao professor Enrique Rodríguez-Castellón pelas análises de XPS.

À professora Alcineia Oliveira, por ter colaborado para minha formação, escrita e desenvolvimento pessoal e excelente orientação.

Ao Prof. Dr. Carlos Daniel Silva da Silva pela excelente coorientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Carlos Daniel Silva da Silva e Filipe Xavier Feitosa pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus amigos de Laboratório PCL, João Pedro, Rita, Vitor, Jucelino, Evanilson e Camila.

Aos colegas da turma de mestrado, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

À minha mãe, Tarcilia e meu pai, Silvio, por me incentivar e possibilitar os meus estudos, apesar de todas as dificuldades.

A minhas irmãs Brenda e Iasmim, por me proporcionarem momentos de leveza e cumplicidade.

Ao meu sobrinho, Bernardo.

Aos meus avós, por serem meu abrigo.

“Nenhuma forma de vida existiria sem enzimas, e a sociedade moderna industrial nunca poderia existir sem a catálise. ” (LE PAGE, 1987, p. 1).

RESUMO

A reação de acetilação do glicerol, com vistas a produzir ésteres de glicerol, foi estudada sobre catalisadores à base de hidroxiapatita. Os catalisadores ácido-base empregados na reação, especialmente os sólidos ácidos, desativam no meio reacional devido a elevada acidez e a presença de água, produzida durante a reação. Neste trabalho as hidroxiapatitas apresentam-se como alternativa aos catalisadores ácido-base devido à resistência ao envenenamento por água e a propriedade ácido-base modulável. Os catalisadores foram preparados através do método de co-precipitação simultânea, no qual os precursores de Cu, Co ou Ni, com diferentes teores do metal, foram inseridos na estrutura das hidroxiapatitas. Os sólidos foram calcinados a 550°C por 6 h e nomeados de MeHAPX, (Me = Co, Cu ou Ni); X representa o teor do metal. Os catalisadores foram avaliados na reação de acetilação do glicerol, inicialmente à razão molar de glicerol e ácido acético de 0,25, 25 mg de catalisador, 6 horas de reação, a 80°C e agitação de 1000 rpm. Distintas condições de temperaturas e razões molares foram testadas. Os sólidos foram caracterizados, após a reação, por Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS), Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS). Os resultados mostram que o sólido CuHAP17 apresentou conversão de glicerol de 50% e seletividade de 10,8% a triacetina. Por outro lado, CoHAP9 obteve maior seletividade à triacetina atingindo o valor de 21,6%. Os sólidos contendo cobre obtiveram maior desempenho em comparação aos contendo níquel e cobalto, devido à maior acidez observada nos primeiros. Tal fato se deve a presença de outras fases na estrutura, tais como CuO, libetenita e monetita, além da fase hidroxiapatita. Os sólidos não foram desativados na presença de água, embora ocorra a lixiviação do sítio ativo da estrutura. Por outro lado, as amostras contendo Co ou Ni desativaram em ciclos catalíticos contínuos. Adicionalmente, os sólidos contendo altos teores de Cu formam as fases Cu₂O na superfície do catalisador e observou-se adsorção de espécies advindas de possíveis oligômeros. Os materiais à base de Co e Ni tiveram menor desempenho catalítico devido à lixiviação dos sítios ativos e à adsorção de compostos orgânicos advindo dos reagentes e produtos da reação.

Palavras-chave: triacetina; desativação; lixiviação; glicerol; acetilação.

ABSTRACT

The glycerol acetylation reaction, with a view to producing glycerol esters, was studied on hydroxyapatite-based catalysts. The acid-base catalysts applied in the reaction, especially the acidic solids, deactivate in the reaction medium due to the high acidity and the presence of water. In this work, hydroxyapatites are presented as an alternative to acid-base catalysts due to their resistance to water poisoning and their modulable acid-base property. The catalysts were prepared through the simultaneous co-precipitation method, with Cu, Co or Ni precursors, different metal contents were added in the hydroxyapatites structures. The solids were calcined at 550°C for 6 h and named MeHAPX, (Me = Co, Cu or Ni); X represents the metal content. The catalysts were evaluated in the glycerol acetylation reaction, initially at a molar ratio of glycerol and acetic acid of 0.25, 25 mg of catalyst, 6 hours of reaction at 80°C and stirring at 1000 rpm. Different temperature conditions and molar ratios were tested. The solids were characterized, after the reaction, by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and X-Ray Excited Photoelectron Spectroscopy (XPS). The results demonstrated that the solid CuHAP17 showed 50% glycerol conversion and 10.8% selectivity for triacetin. On the other hand, CoHAP9 obtained greater selectivity to triacetin reaching the value of 21.6%. The solids containing copper had a better performance compared to those containing nickel and cobalt, due to the higher acidity observed in the former. This fact is due to the presence of other phases in the structure, such as CuO, libetenite and monetite, in addition to the hydroxyapatite phase. The solids were not deactivated in the presence of water, although the Cu active site leached from the structure. On the other hand, samples containing Co or Ni deactivated in continuous catalytic cycles. Additionally, solids containing high levels of Cu form Cu₂O phases on the catalyst surface and adsorption of species from possible oligomers was observed. Co and Ni-based materials had lower catalytic performance due to leaching of active sites and adsorption of organic compounds from reactants and products.

Keywords: triacetin; deactivation; leaching; glycerol; acetylation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração do Processo de Haber para a produção de amônia	15
Figura 2 – Número de publicações na área da catálise no intervalo de 2020 a 2022	16
Figura 3– Classificação dos catalisadores: mássicos, suportados, ácidos-básicos e bifuncionais	17
Figura 4– Processo de difusão em um catalisador heterogêneo	18
Figura 5– Processo de adsorção em um catalisador heterogêneo.....	19
Figura 6 – Diferentes energias de ativação comparadas com um processo em etapa única.....	21
Figura 7– Reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético	22
Figura 8 – Mecanismo da reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético	23
Figura 9 – Representação esquemática dos processos termodinâmicos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) da reação de acetilação do glicerol com ácido acético a 105°C	26
Figura 10 – Estrutura cristalina de hidroxiapatita. a) 4 células unitárias, b) 1 célula unitária e disposição dos sítios de Ca1 e Ca2	30
Figura 11 – Representação esquemática da síntese dos catalisadores à base de hidroxiapatita	34
Figura 12 – Representação esquemática do sistema catalítico utilizado na reação de acetilação do glicerol	35
Figura 13 – Conversão de glicerol na reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores à base de hidroxiapatita (a) catalisadores contendo cobre (b) catalisadores contendo cobalto ou níquel.....	42
Figura 14 – Conversão máxima de glicerol na reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores à base de hidroxiapatita em catalisadores contendo cobre em distintas temperaturas	45
Figura 15 – Energia de ativação dos catalisadores na reação de acetilação do glicerol de 40°C a 80°C	46
Figura 16 – Conversão de glicerol na reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores à base de hidroxiapatita em catalisadores contendo cobre em distintas razões molares, a 80°C	47

Figura 17 – Conversão de glicerol na reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores à base de hidroxiapatita em reações de reciclo a 80°C e razão molar de 1:3	49
Figura 18 – Difratoograma dos sólidos após a reação de acetilação do glicerol a 80°C, razão molar glicerol:ácido acético de 0,33 e 6h de reação a) sólidos contendo Cu e b) sólidos contendo Co e Ni	50
Figura 19–Espectro de FTIR dos sólidos após a reação de acetilação do glicerol para CuHAP, CoHAP e NiHAP	52
Figura 20–Oligômero da reação entre monoacetina e triacetina	54
Figura 21 – Imagens de MEV das hidroxiapatitas contendo cobre, após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar 1:3.....	55
Figura 22 – Imagens de MEV das hidroxiapatitas contendo cobalto, após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar 1:3.....	55
Figura 23 – Composição dos sólidos após a reação de esterificação do glicerol a 80°C e razão molar 0,25 a partir da análise de EDS.....	56
Figura 24 – Imagens de MEV-EDS das hidroxiapatitas contendo cobre após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético 1:3	57
Figura 25 – Imagens de MEV-EDS das hidroxiapatitas contendo cobalto, após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar 1:3.....	57
Figura 26 – Imagens de MEV-EDS das hidroxiapatitas contendo cobalto, após a reação de acetilação do glicerol, em reciclo a 80°C e razão molar 1:3.....	58
Figura 27 – Espectro de EPR das hidroxiapatitas após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar 1:3.....	59
Figura 28 – Espectros de XPS do nível de a) Cu 2p; b) Co 2p e c) Ni 2p dos sólidos CuHAP17, CoHAP16 e NiHAP, após o 5° ciclo da a reação de acetilação do glicerol.	62
Figura 29 – Espectros de XPS do nível de C 1s dos sólidos a) CuHAP17 b) CoHAP16 e c) NiHAP após o 5° ciclo da a reação de acetilação do glicerol.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de ΔH_f^0 e ΔS_f^0 para monoacetina, diacetina, seus isômeros e triacetina.....	25
Tabela 2 – Nomenclatura e teor dos metais estudados das hidroxiapatitas obtidas.....	35
Tabela 3 – Teores de cálcio (Ca), cobre (Cu), cobalto (Co) e fósforo (P) em massa, das hidroxiapatitas obtidas	39
Tabela 4 – Fases DRX das hidroxiapatitas obtidas.....	40
Tabela 5 – Acidez, basicidade e propriedades texturais dos sólidos a base de hidroxiapatita..	41
Tabela 6 – Seletividade das hidroxiapatitas contendo Co, Cu ou Ni na reação de acetilação do glicerol batelada a 80°C, razão molar 0,25 e 25 mg de catalisador	43
Tabela 7 – Atribuições de FTIR dos sólidos à base de hidroxiapatita após a reação de acetilação do glicerol a 80°C, razão molar 0,25 e 25 mg de catalisador.....	53
Tabela 8–Energia de ligação das espécies de C 1s, Ca 2p _{3/2} , O 1s, P 2p e Cu 2p para o sólido CuHAP17, CoHAP16 e NiHAP.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido acético
DAG	Diacetina
DRX	Difração de Raio-X
EPR	Ressonância Paramagnética de Elétrons
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HAP	Hidroxiapatita
MAG	Monoacetina
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Energia Dispersiva de Elétrons
RAG	Reação de Acetilação do Glicerol
TAG	Triacetina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Catálise: aspectos gerais.....	15
2.1.1	<i>Catalisadores heterogêneos</i>	<i>17</i>
2.2	Análise termodinâmica e cinética.....	19
2.3	Acetilação do glicerol.....	21
2.3.1	<i>Termodinâmica e cinética da acetilação do glicerol.....</i>	<i>24</i>
2.4	Catalisadores utilizados na reação	28
2.5	Hidroxiapatita	29
3	OBJETIVOS.....	32
3.1	Objetivo geral.....	32
3.2	Objetivos específicos	32
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.1	Síntese dos catalisadores	33
4.2	Teste catalítico	35
4.3	Caracterização dos catalisadores usados.....	36
4.3.1	<i>DRX</i>	<i>36</i>
4.3.2	<i>FTIR.....</i>	<i>37</i>
4.3.3	<i>MEV-EDS.....</i>	<i>37</i>
4.3.4	<i>EPR.....</i>	<i>38</i>
4.3.5	<i>XPS.....</i>	<i>38</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Caracterização dos catalisadores frescos.....	39
5.2	Conversão catalítica e seletividade das HAPs em razão molar de 0,25 glicerol:ácido acético.....	41
5.2.1	<i>Efeito da temperatura</i>	<i>44</i>

5.2.2	<i>Efeitos da razão molar</i>	46
5.2.3	<i>Testes de reciclo</i>	48
5.3	Difração de Raio-X (DRX)	50
5.4	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Energia Dispersiva de Elétrons (MEV-EDS)	54
5.5.1	<i>MEV-EDS dos sólidos após o reciclo</i>	57
5.6	Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)	58
5.7	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)	60
6	CONCLUSÃO	64
7	PERSPECTIVAS	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

A reação de acetilação do glicerol é uma alternativa promissora para a produção de substâncias químicas valiosas tais como monoacetina (MAG), diacetina (DAG) e triacetina (TAG). Os catalisadores homogêneos aplicados na reação, como ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico estão relacionados com problemas ambientais, corrosão de equipamentos e dificuldade de separação dos produtos do catalisador.

Propondo-se contornar tais entraves, os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens operacionais, tais como fácil separação dos produtos do catalisador e menor corrosão de equipamentos. No entanto, os sólidos ácidos aplicados na reação, incluindo o ácido sulfônico mesoporoso, resina polimérica ácida, óxidos metálicos, SBA-15, alumina e zeólitas, apresentam baixa seletividade à triacetina. Tal fato se deve ao envenenamento a água, advinda da reação, e à lixiviação dos sítios ativos. Adicionalmente, sólidos com acidez elevada apresentam baixa seletividade à triacetina devido à formação de oligômeros.

As hidroxiapatitas apresentam-se como materiais promissores para a reação de acetilação do glicerol devido a propriedade ácido-base modulável, elevada resistência ao envenenamento por água, resistência térmica e estrutura mesoporosa. As propriedades morfológicas, estruturais e texturais de hidroxiapatitas modificadas com Co, Cu ou Ni foram estudadas. No presente trabalho os catalisadores serão aplicados na reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético e será investigada a influência das condições reacionais sobre as propriedades do catalisador após a reação.

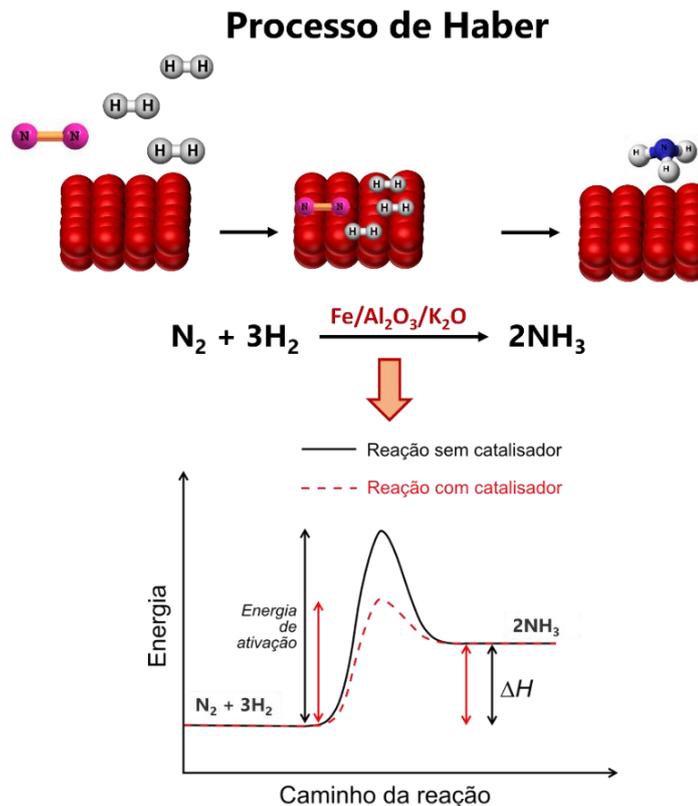
Na primeira parte do trabalho será apresentada a fundamentação teórica contendo aspectos gerais de catálise heterogênea, bem como a reação de acetilação do glicerol e as características físico-químicas das hidroxiapatitas. Em seguida, os objetivos, o procedimento experimental o qual aborda a síntese dos materiais e a caracterização dos sólidos e a reação catalítica. Posteriormente, os resultados de conversão catalítica e as propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas dos sólidos após a reação serão discutidos. Por fim as conclusões e referências serão apresentadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Catálise: aspectos gerais

Catálise é a ciência que estuda as entidades químicas responsáveis por aumentar a velocidade das reações sem serem consumidas ao término do processo, e não alterando o equilíbrio químico da reação (SATTERFIELD,1996). Tais características advêm da formação de um caminho alternativo de menor nível energético para o processo. Por exemplo, a síntese de amônia ilustrada na Figura 1, sem a presença de catalisadores, ocorre em elevadas temperaturas e pressão. A aplicação de ferro como catalisador nessa reação possibilita o uso de condições reacionais mais brandas, visto que o catalisador metálico atua diminuindo a energia de ativação da reação. O processo de obtenção de amônia revolucionou a síntese de fertilizantes, sendo responsável pelo prêmio Nobel em Química (1918) para Fritz Haber (LIU, 2014). Atualmente, a produção de alimentos em grande escala só é possível devido a introdução de catalisadores na reação (LIU, 2014).

Figura 1– Ilustração do Processo de Haber para a produção de amônia



Fonte: Elaborado pelo autor.

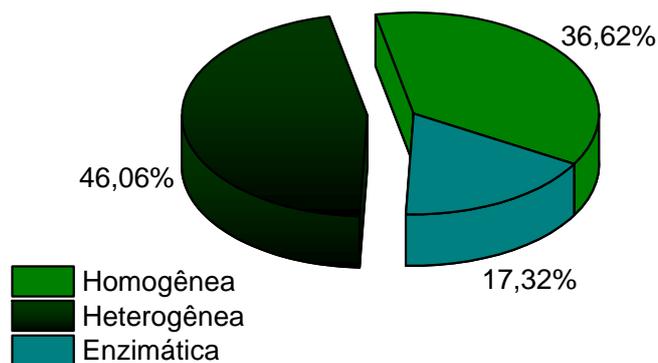
As reações catalíticas podem ocorrer por via homogênea, heterogênea ou enzimática (SATTERFIELD,1996). Na catálise heterogênea, o substrato e o catalisador formam duas ou mais fases, tais como no Processo de Haber. Cerca de 80% dos processos

industriais utilizam a catálise heterogênea (FERREIRA *et al.*, 2021). Na catálise homogênea, o catalisador e o substrato formam uma fase, como a reação de transesterificação de óleos para obtenção do biodiesel (ATADASHI *et. al.*, 2017). Apenas 17% dos processos industriais ocorrem via catalisadores homogêneos (FERREIRA *et al.*, 2021). Em contrapartida, os processos enzimáticos estão relacionados às reações químicas diante de enzimas e apresentam elevada especificidade, quanto ao sítio ativo (LE PAGE, 1978). Estas reações ocorrem com controle de pH, temperatura e concentração de substratos, o que torna os processos enzimáticos limitados às condições reacionais e de elevado custo (FOGLER,2009). A catálise enzimática representa 3% dos processos catalíticos industriais (FERREIRA *et al.*, 2021).

As reações catalíticas homogêneas geram problemas ambientais, oriundos da separação, corrosão de equipamentos e contaminação de água. No tocante à catálise heterogênea, há a facilidade de separação e a resolução de problemas relacionados à corrosão de equipamentos, o que torna o processo mais viável de um ponto de vista ambiental (FRIEND, 2017). Há uma tendência mundial para a substituição de processos danosos ao meio ambiente por processos menos prejudiciais. Entretanto, alguns dos processos catalíticos homogêneos não são substituídos por heterogêneos devido à baixa seletividade, lixiviação dos sítios ativos e limitações difusionais presentes nos catalisadores heterogêneos (CIOLA, 1981). Nos anos de 2020 a 2022 foram publicados cerca de 132.139 artigos na área da catálise (Figura 2), sendo 46,06% em catálise heterogênea, 36,62% em catálise homogênea e 17,32% em catálise enzimática, segundo dados obtidos pelo através das fontes Elsevier, ACS Publications e Wiley.

Figura 2– Número de publicações na área da catálise no intervalo de 2020 a 2022

Publicações na área da catálise entre 2020 e 2022

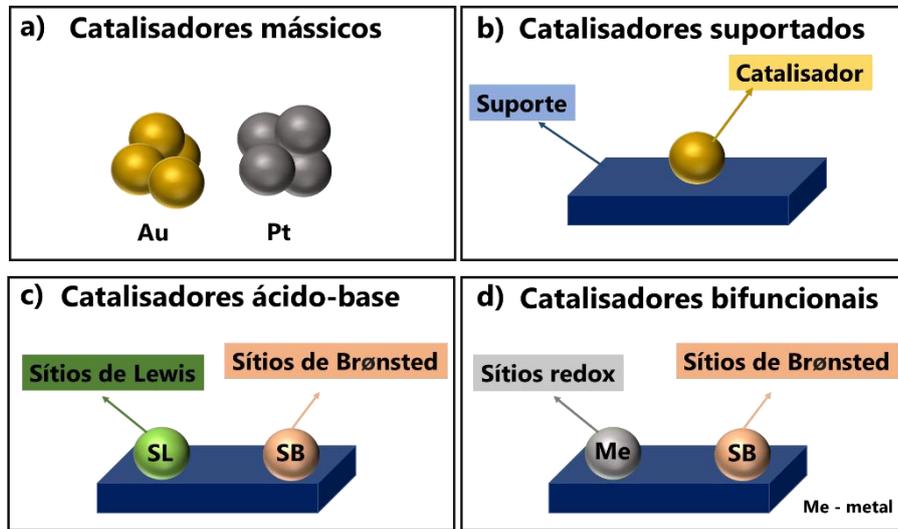


Fonte: Elaborado pelo autor.

2.1.1 Catalisadores heterogêneos

Catalisadores sólidos contêm uma superfície definida e podem ser classificados como mássicos, suportados, ácidos, básicos e bifuncionais como demonstra a Figura 3 (LE PAGE, 1978).

Figura 3 – Classificação dos catalisadores: mássicos, suportados, ácidos-básicos e bifuncionais

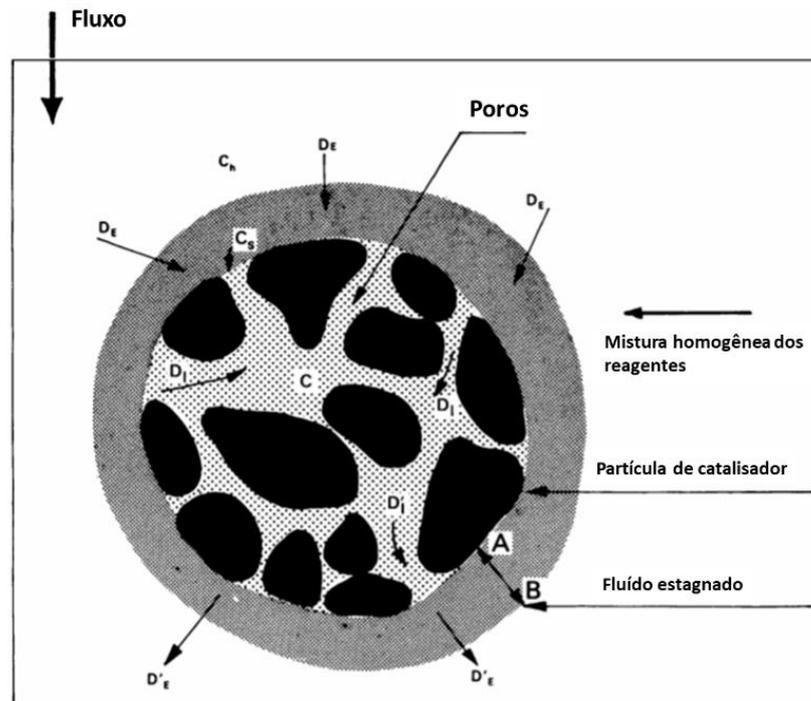


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os catalisadores mássicos são constituídos de materiais puros, em que a composição superficial e do interior da partícula não se diferenciam de forma significativa. A substância ativa é representada por toda a massa de catalisador (CIOLA, 1981). Em catalisadores suportados, o sítio ativo é incorporado em um suporte inerte (Figura 3b). O catalisador ácido-base contém sítios de Lewis e Brønsted, conforme ilustrado na Figura 3c. Os catalisadores bifuncionais são sólidos com dois ou mais sítios ativos de natureza diferentes, formando catalisadores com duas ou mais funções balanceadas (LE PAGE, 1978).

Os fenômenos físico-químicos regem a catálise heterogênea, a qual depende de processos de difusão, adsorção, dessorção e reação na superfície. A disponibilidade do reagente na superfície ocorre através de processos físicos governados pela Lei de Fick, como demonstrado na Figura 4 (CIOLA, 1981). De um modo geral, quando o catalisador sólido interage com o meio reacional, há a formação de um fluido estagnado na superfície externa. A formação de um gradiente de concentração entre o fluido dos reagentes estacionário e a superfície do catalisador é denominada de difusão externa (LE PAGE, 1978). Após a disponibilidade de reagentes na superfície, o movimento de difusão prossegue para dentro dos poros, fenômeno denominado de difusão interna. A difusão interna ocorre por meio dos caminhos tortuosos presentes nos poros do catalisador (FOGLER, 2009).

Figura 4– Processo de difusão em um catalisador heterogêneo



D_I = difusão interna dos reagentes, D'_I = difusão interna dos produtos, D_E = difusão externa dos reagentes, D'_E = difusão externa dos produtos, C_h = concentração dos reagentes na fase homogênea do fluido, C_s = concentração dos reagentes na superfície externa do catalisador, C = concentração dos reagentes dentro do catalisador. Fonte: Adaptado de LE PAGE, 1978.

Em seguida, ocorre a adsorção (Etapa 1, figura 5). Nesse processo, as moléculas de reagentes interagem com o sítio ativo, por meio de fisissorção ou quimissorção (LE PAGE, 1978). A reação ocorre em seguida (etapa 2), mediante à interação geométrica entre a superfície do sólido e o reagente; há a formação do complexo “catalisador-reagente” que acarreta a diminuição da energia de ativação do processo (LE PAGE, 1978, SATTERFIELD,1996). Os produtos, subsequentemente, são desorvidos da superfície e retornam ao fluido através do mesmo mecanismo de difusão. O catalisador, por sua vez, retorna à forma original para a realização de um novo ciclo catalítico (LE PAGE, 1978, SATTERFIELD,1996). Do ponto de vista prático, entretanto, o catalisador sofre alterações e raramente retorna ao seu estado original após a reação (SATTERFIELD,1996).

Atualmente, os estudos voltados para a catálise heterogênea consideram os processos-chave para a redução de impactos ambientais e do consumo de energia, tais como a redução do CO_2 , a produção de H_2 e a produção de biodiesel. Destaca-se o reaproveitamento de subprodutos advindos da indústria da biorefinaria, tais como a valorização do glicerol para a

produção de intermediários químicos valiosos através da reação de acetilação do glicerol (FRIEND, 2017; CARMO *et al.*, 2018; MOTA *et al.*, 2021; REINOSO; BALDRINI, 2020).

Figura 5 – Processo de adsorção em um catalisador heterogêneo



(1) adsorção dos reagentes, (2) reação química entre as entidades adsorvidas, (3) adsorção e dessorção dos produtos.

Fonte: Adaptado de LE PAGE, 1978.

2.2 Análise termodinâmica e cinética

Os catalisadores, de um modo geral, propiciam o aumento da velocidade das reações, sem alterar o equilíbrio químico do processo. Em uma reação reversível $A \leftrightarrow B$, a energia livre de Gibbs (ΔG°) é determinada através da Equação 1. Em que, f_B e f_A são fugacidade dos produtos e reagentes, respectivamente. R a constante dos gases, T a temperatura da reação e K a constante de equilíbrio (SATTERFIELD, 1996).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{f_B}{f_A} \right) \quad (1)$$

As reações químicas podem apresentar inúmeros produtos em condições de equilíbrio, entretanto em processos industriais, apenas um determinado produto ou um grupo de produtos é desejado. Nesse contexto, insere-se a seletividade de um catalisador, a qual está relacionada com a habilidade de direcionar a reação para a formação do produto desejado, de acordo com a equação 2 (SATTERFIELD, 1996). Em que “N” representa a quantidade em massa do componente “i”.

$$Seletividade_i = \frac{N_{i\text{produto desejado}}}{N_{\text{produtos obtidos}}} \quad (2)$$

A seletividade está relacionada com o mecanismo de adsorção superficial, de forma que diferentes sítios ativos podem promover o favorecimento de produtos desejados. Por exemplo, a conversão de monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H₂) para produção de metanol (CH₃OH), conforme a Equação 3, apresenta como subprodutos: óleos, oleofinas e álcoois, os quais são indesejáveis na reação (SATTERFIELD,1996).

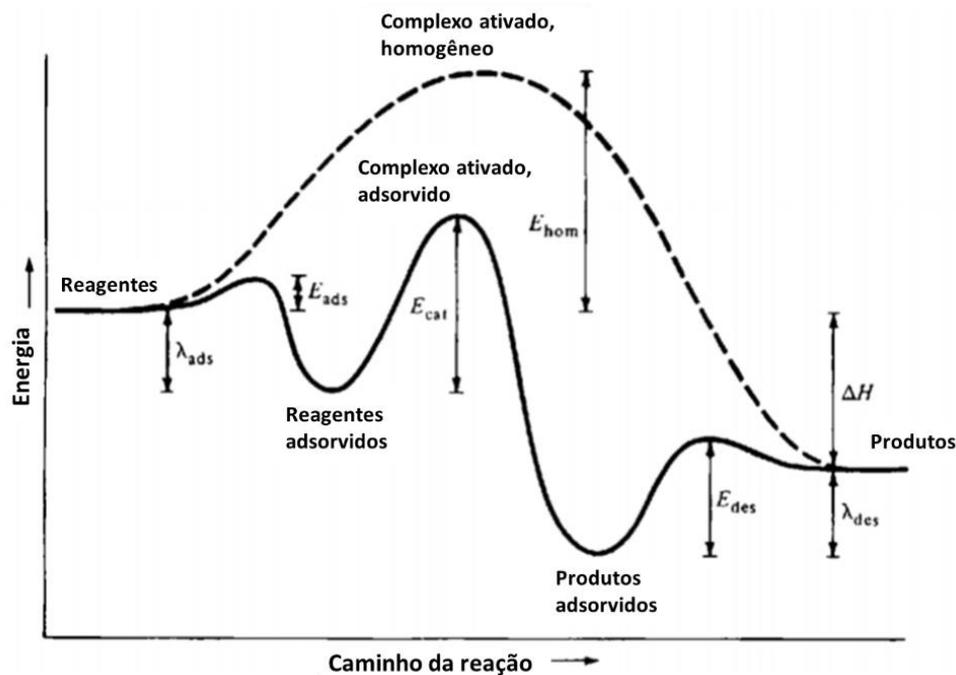


Tais entidades químicas são termodinamicamente favoráveis ($\Delta G^\circ < 0$), no entanto, na presença de catalisadores à base de alumina CuZnO/Al₂O₃ estes produtos são dificilmente formados. Por outro lado, na presença de catalisadores contendo Fe ou Co a reação é seletiva para a produção de oleofinas, nesse contexto a produção de metanol é baixa. Assim, a direção de uma determinada reação pode ser realizada por meio da estrutura do sólido, baseando-se na termodinâmica da reação (SATTERFIELD,1996). Em termos cinéticos, a velocidade de uma reação em fase homogênea é proporcional a constante de velocidade k (Equação 4), tal parâmetro varia com a temperatura, de acordo com Arrhenius.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (4)$$

E é a energia de ativação, R a constante dos gases e A é o fator de colisões, a constante da teoria das colisões. A capacidade de o catalisador aumentar a velocidade da reação está relacionada com a diminuição da energia de ativação. As mudanças na energia de ativação de uma determinada reação geram efeitos na velocidade da reação (SATTERFIELD,1996). Em uma reação catalisada, os processos envolvidos são (I) adsorção, (II) formação e decomposição do complexo ativado e (III) dessorção dos produtos. Cada etapa mencionada apresenta uma certa energia de ativação característica. Através da reação catalítica heterogênea promove-se um mecanismo, através do qual a ativação do complexo intermediário (catalisador-reagentes) seja de menor energia do que a reação catalisada de forma homogênea. Assim, reações em fase heterogênea podem ser mais rápidas do que as homogêneas, mesmo quando a energia de ativação da formação do complexo não é menor que a da reação homogênea, devido a propriedades de área superficial (SATTERFIELD,1996). Há mudanças na energia associada às três etapas anteriormente citadas; por exemplo em uma reação exotérmica (Figura 6). A energia de ativação aparente pode ser calculada através da inclinação do gráfico do logaritmo da constante cinética k em função da temperatura absoluta recíproca (SATTERFIELD,1996).

Figura 6 – Diferentes energias de ativação comparadas com um processo em etapa única

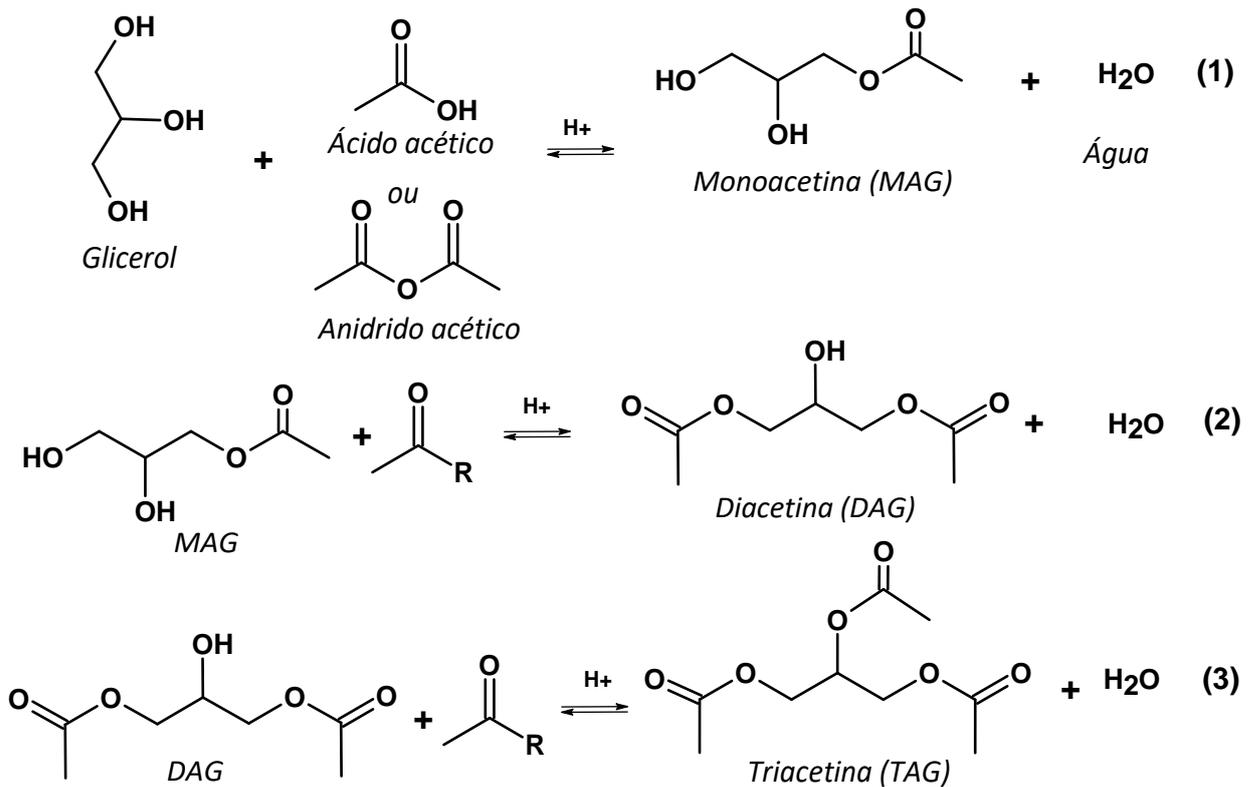


E_{hom} é a energia de ativação para a reação homogênea, E_{ads} a energia associada à adsorção dos reagentes na superfície, E_{cat} a formação do complexo ativado, e E_{des} a dessorção dos produtos. O calor de adsorção dos reagentes assumido exotérmica λ_{ads} , o calor de dessorção dos produtos endotérmicos λ_{des} . Fonte: adaptado de SATTERFIELD, 1996.

2.3 Acetilação do glicerol

As reações envolvidas no aproveitamento de biomassa vêm sendo amplamente estudadas, devido as demandas ambientais e de mercado. A produção de glicerol advindo do processo de obtenção do biodiesel insere-se, neste contexto, como alternativa a processos de separação e purificação onerosos para valorizar o tri-álcool. A reação de acetilação do glicerol vem ganhando destaque, por ser uma opção economicamente viável, de modo que os produtos podem ser aplicados na própria biorrefinaria (MAMTANI *et al.*, 2021; ABIDA *et al.*, 2022). A referida reação ocorre na presença de ácido acético ou anidrido acético (Figura 7). Os ácidos mencionados contêm grupamentos acila capazes de causar a esterificação (acetilação) do glicerol, formando ésteres de glicerol (CARMO *et al.*, 2018; MOTA *et al.*, 2021; REINOSO; BALDRINI, 2020).

Figura 7– Reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético

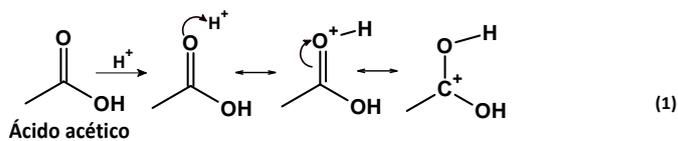


Fonte: Elaborado pelo autor.

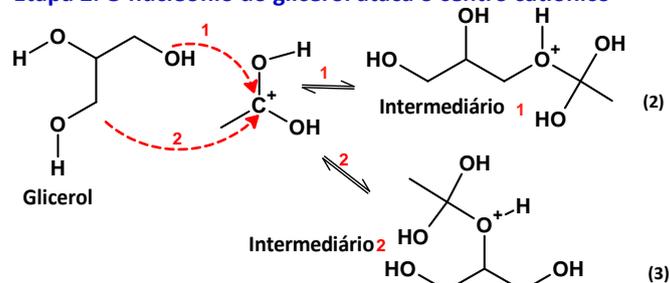
De acordo com a Figura 8, a reação de acetilação do glicerol ocorre em três etapas consecutivas para a formação dos ésteres de glicerol, tais como monoacetina (MAG), diacetina (DAG) e triacetina (TAG). O monoéster de glicerol (MAG), por exemplo, é utilizado em aditivos alimentícios, na fabricação de explosivos, e líquidos criogênicos além de corantes (HIDAYATI *et al.*, 2021; MAMTANI *et al.*, 2021). O diéster de glicerol tem sido utilizado como agente emulsificante, plastificante e solvente (MAMTANI *et al.*, 2021), enquanto que o triéster de glicerol como aditivo para combustível, com vistas a aumentar o índice de octanagem de gasolina (MAMTANI *et al.*, 2021). Este último éster apresenta-se como o produto de maior interesse devido a sua aplicação *in situ* na planta de processamento do biodiesel. Adicionalmente, deseja-se obter seletividade a um único éster de glicerol, tendo em vista a dificuldade de separação das acetinas, por apresentarem pontos de ebulição próximos (HIDAYATI *et al.*, 2021).

Figura 8 – Mecanismo da reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético

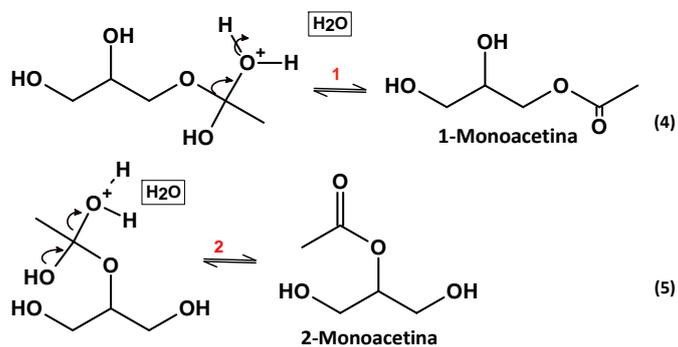
Etapa 1: Protonação do grupo acila



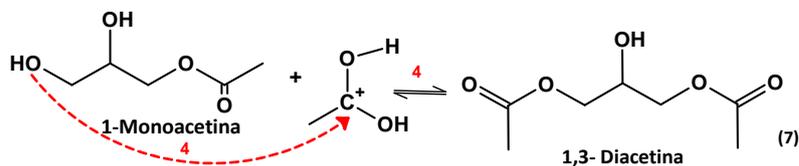
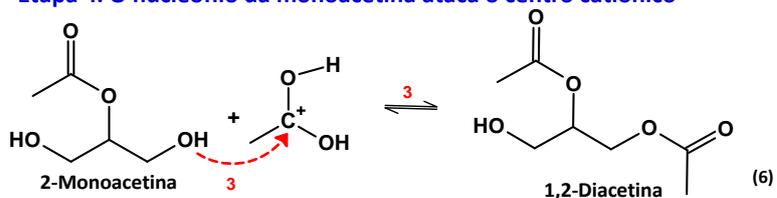
Etapa 2: O nucleófilo do glicerol ataca o centro catiônico



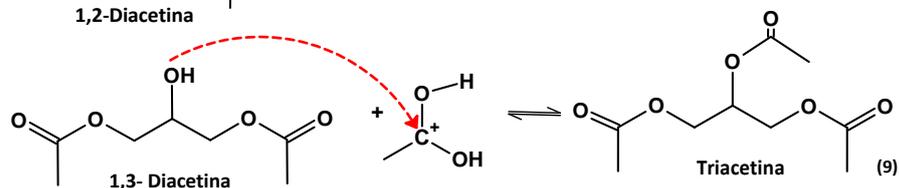
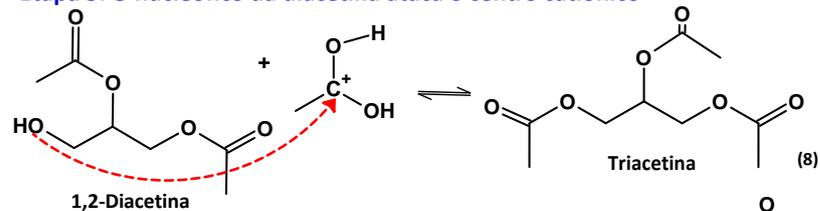
Etapa 3: Rearranjo de carga e formação de água e monoacetina



Etapa 4: O nucleófilo da monoacetina ataca o centro catiônico



Etapa 5: O nucleófilo da diacetina ataca o centro catiônico

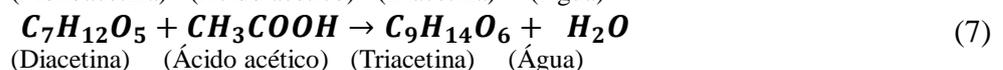
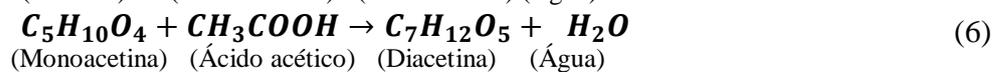
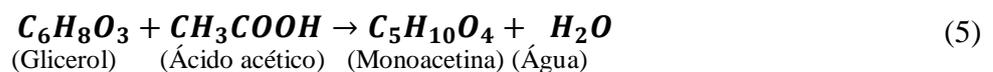


Fonte: Elaborado pelo autor.

Do ponto de vista mecanístico, a reação de acetilação do glicerol inicia-se quando o ácido acético (AC) é protonado através dos sítios ácidos do catalisador (etapa 1, figura 8), formando um carbocátion. Em seguida, o grupamento hidroxil presente na molécula de glicerol promove o ataque nucleofílico, gerando um intermediário instável (etapa 2, figura 8), no qual há rearranjo de cargas; e conseqüente, há a formação de água e monoacetina, de acordo com a etapa 3. (SOLOMONS, 2002; MOLINERO *et al.*, 2022; LIAO *et al.*, 2010). O éster de glicerol formado apresenta reatividade na presença de AC, devido ao grupo hidroxil (–OH) terminal ou central que atuam como nucleófilos na etapa 4. A diacetina e triacetina são geradas a partir da reação anterior com subsequente liberação de água (etapa 5). A reação apresenta-se como não espontânea na presença de ácido acético, enquanto que na presença de anidrido acético é favorável espontaneamente, devido a maior facilidade de acetilação do último reagente (LIAO *et al.*, 2010). No entanto, a reação na presença de anidrido é altamente exotérmica tornando-se desfavorável do ponto de vista de controle de reação. Adicionalmente, o referido reagente possui custos elevados comparando-o ao ácido acético, portanto, o ácido acético é o agente acetilante mais utilizado na reação (LIAO *et al.*, 2010).

Termodinâmica e cinética da acetilação do glicerol

Conforme mencionado anteriormente, a reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético, ocorre através de três etapas (Equações 5, 6 e 7), segundo as quais a energia livre de Gibbs indica um processo não-espontâneo (LIAO *et al.*, 2010).



As espécies envolvidas na reação representam um sistema complexo, cujo equilíbrio químico é determinado via método de minimização da energia de Gibbs. Para realizar os cálculos termodinâmico, necessita-se de um modelo para determinar o potencial químico padrão (μ°), como exemplo a energia de formação de Gibbs molar padrão (PEREZ *et al.*, 2022). O cálculo desta última propriedade envolve a determinação da entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) de formação em condições padrão ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 101,325 \text{ kPa}$). Correções são realizadas com as expressões de calor específico (c) para obter os valores nas condições do sistema. Utiliza-se o método de contribuição de grupo desenvolvido por Domalski e Hearing (PEREZ *et al.*, 2022). A variação de entalpia molar de formação (ΔH_f°) e a variação de entropia molar de formação (ΔS_f°) são representadas através das Equações 8 e 9.

$$\Delta H_{f,i}^0 = \sum_{j=1}^J \nu_j \Delta H_{f,i}^s \quad (8)$$

$$\Delta S_{f,i}^s = \sum_{j=1}^J \nu_j S_{f,i}^s - \sum_{m=1}^3 \alpha_m S_m^s \quad (9)$$

Em que, i representa o composto i dos grupos químicos ν_j ($j = 1 \dots J$), com variação de entalpia molar de formação $\Delta H_{f,i}^s$. Nesse sentido, S_m^s representa a entropia molar absoluta do elemento m , e o coeficiente α_m representa o número de átomos do elemento m (C, H e O) presentes no composto i ($m = 1 \dots 3$). Para obter a variação de energia livre de formação de Gibbs molar nas condições do sistema (P e T operativos), os valores de $\Delta H_{f,i}^s$ e $\Delta S_{f,i}^s$ calculados são empregados nas Equações 10 e 11 a seguir.

$$\Delta H_{f,i}^0 = \Delta H_{f,i}^s + \int_{T_s}^T \Delta c_{p,i}^0(T) dT \quad (10)$$

$$\Delta S_{f,i}^0 = \Delta S_{f,i}^s + \int_{T_s}^T \frac{\Delta c_{p,i}^0(T) dT}{T} \quad (11)$$

Os valores de $\Delta H_{f,i}^0$ e $\Delta S_{f,i}^0$ descritos na literatura estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de ΔH_f^0 e ΔS_f^0 para monoacetina, diacetina, seus isômeros e triacetina. Análise termodinâmica em 300-500 K, razão molar de 1:12 de glicerol para ácido acético e pressão de 2MPa.

Composto	Literatura			
	cp^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH_f (kJ mol ⁻¹)	ΔS_f^0 (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH_r^0 (kJ)
Glicerol	221,90	-669,6	-0,641	-
Ácido acético	123,10	-483,5	-0,319	-
1-MAG	291,36	-903,5	-0,815	- 35,26
2-MAG	273,92	-868,6	-0,811	-1,2
1,2-DAG	323,54	-1121	-0,945	26,8
1,3-DAG	340,98	-1077	-0,949	25,5
TAG	373,16	-1272	-1,088	3,07
H ₂ O	75,38	-286,03	0,0041	-

Fonte: PEREZ *et al.*, 2022

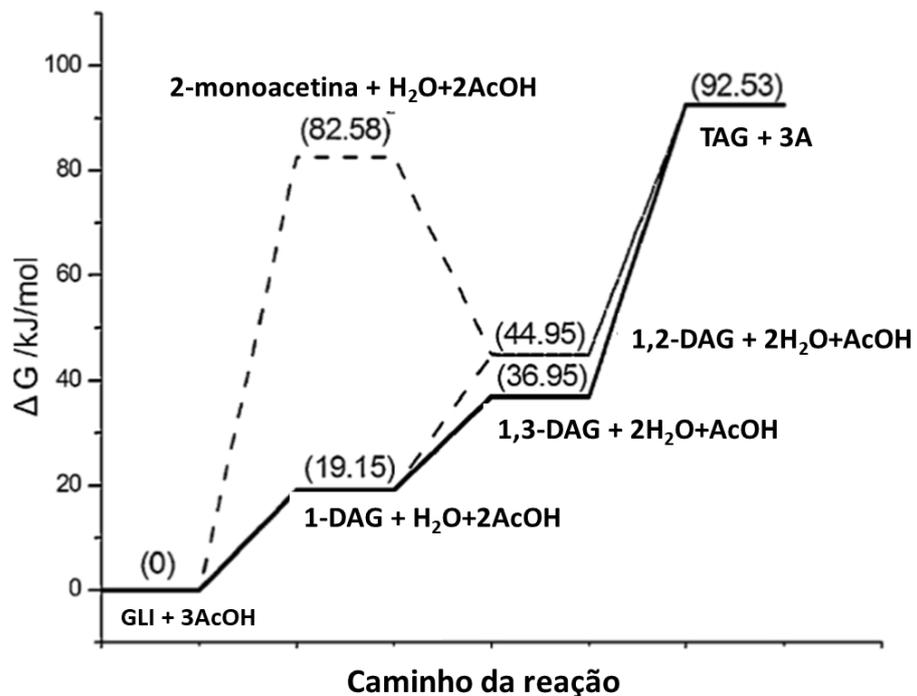
De posse dos valores da tabela, a variação de energia livre de formação de Gibbs molar nas condições do sistema de cada composto $\Delta G_{f,i}^0$ é calculada de acordo com a Equação 12.

$$\Delta G_{f,i}^0 = \Delta H_{f,i}^0 - T \Delta S_{f,i}^0 \quad (12)$$

Verificou-se, em trabalhos anteriores, que valor de ΔG^0 para a formação de monoacetina a 105°C e 1 bar é de 19,15 kJ.mol⁻¹ enquanto que a diacetina é de 17,80 kJ.mol⁻¹

(Figura 9), e a etapa de formação de triacetina é de $55,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, por isso a seletividade ao triéster de glicerol é menor (LIAO *et al.*, 2010). As constantes de equilíbrio obtidas a 120°C para as reações descritas nas equações de 5 a 7, foram $K_1 = 4,35$, $K_2 = 1,10$ e $K_3 = 0,20$, respectivamente, demonstrando a elevada reversibilidade nas reações, sobretudo na reação de formação de triacetina (TONUTTI *et al.* 2021).

Figura 9 – Representação esquemática dos processos termodinâmicos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) da reação de acetilação do glicerol com ácido acético a 105°C



Fonte: Adaptado de LIAO *et al.*, 2010.

O aumento na conversão de glicerol bem como na seletividade de mono, di e triacetina podem ser atingidos utilizando-se elevados teores de ácido acético, a fim de alterar a constante de equilíbrio, de modo a modificar a energia de Gibbs da reação (LIAO *et al.*, 2010). A seletividade aos ésteres de glicerol é maior em condições reacionais mais brandas, devido ao caráter exotérmico global da reação. A medida que a quantidade de água aumenta na reação, a conversão do glicerol e a seletividade a TAG diminuem. Este efeito é mais notável para baixas razões molares ácido acético/glicerol e altas temperaturas (PEREZ *et al.*, 2022; TONUTTI *et al.* 2021).

A reação de acetilação ocorre em sequência de formação de MAG, DAG e TAG, a qual caracteriza-se por uma reação série-paralelo, Eq. 13, 14 e 15 (TONUTTI *et al.* 2021; REINOSO; BALDRINI, 2020).



Tais reações obedecem a uma série de equações de balanço descritas nas Equações 16 a 20.

$$\frac{d[G]}{dt} = k_{-1}[MAG][H_2O] - k_1[G][AA] \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[MAG]}{dt} = & k_1[G][AA] - k_{-1}[MAG][H_2O] - k_2[MAG][AA] \\ & + k_{-2}[DAG][H_2O] \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[DAG]}{dt} = & k_2[MAG][AA] - k_{-2}[DAG][H_2O] - k_3[DAG][AA] \\ & + k_{-3}[TAG][H_2O] \end{aligned} \quad (18)$$

$$\frac{d[TAG]}{dt} = k_3[DAG][AA] - k_{-3}[TAG][H_2O] \quad (19)$$

$$\frac{d[AA]}{dt} = - \left\{ \frac{d[MAG]}{dt} + 2 \frac{d[DAG]}{dt} + 3 \frac{d[TAG]}{dt} \right\} \quad (20)$$

As equações são utilizadas em modelos pseudo-homogêneos, nos quais a velocidade da reação na superfície é a etapa determinante do processo. A agitação reacional acima de 100 rpm diminui limitações causada pela difusão externas das partículas (TONUTTI *et al.* 2021). Em outros estudos, o modelo cinético de Eley-Rideal foi o que mais se adequou ao mecanismo reacional, pelo fato de descrever a reação ocorrendo entre o ácido acético adsorvido na superfície e o glicerol presente no seio do fluido ou fissorvido na multicamada, descritos pelas Equações 21-28 (REINOSO; BALDRINI, 2020).

$$r_1 = k_1^{ER} C_G K_{AA} C_{AA} C_S - k_{-1}^{ER} K_{MAG} C_{MAG} C_A C_S \quad (21)$$

$$r_2 = k_2^{ER} C_{MAG} K_{AA} C_{AA} C_S - k_{-2}^{ER} K_{DAG} C_{MAG} C_A C_S \quad (22)$$

$$r_3 = k_3^{ER} C_{DAG} K_{AA} C_{AA} C_S - k_{-3}^{ER} K_{DAG} C_{MAG} C_A C_S \quad (23)$$

$$k_{-1}^{ER} = \frac{k_1^{Eq} \cdot C_G^{Eq} \cdot K_{AA} C_{AA}^{Eq}}{K_{MAG} C_{MAG}^{Eq} \cdot C_A^{Eq}} \quad (24)$$

$$k_{-2}^{ER} = \frac{k_2^{Eq} \cdot C_{MAG}^{Eq} \cdot K_{AA} C_{AA}^{Eq}}{K_{DAG} C_{DAG}^{Eq} \cdot C_A^{Eq}} \quad (25)$$

$$k_{-3}^{ER} = \frac{k_3^{Eq} \cdot C_{DAG}^{Eq} \cdot K_{AA} \cdot C_{AA}^{Eq}}{K_{TAG} \cdot C_{TAG}^{Eq} \cdot C_A^{Eq}} \quad (26)$$

$$k = k_{i0} e^{-\left[\frac{E_i}{RT}\right]} \quad (27)$$

$$K_I = K_{i0} e^{-\left[\frac{\Delta H_i}{RT}\right]} \quad (28)$$

Em que C representa a concentração do composto, k a constante cinética e K a constante de equilíbrio de adsorção. De acordo com Arrhenius, k é uma função da temperatura (REINOSO; BALDRINI, 2020). A constante da reação direta apresenta o comportamento $k_1 > k_2 > k_3$ e a inversa $k_{-1} > k_{-2} > k_{-3}$. Ou seja, a velocidade de formação de monoacetina é maior, seguida da velocidade de formação de diacetina e por fim triacetina (TONUTTI *et al.* 2021; REINOSO; BALDRINI, 2020). O aumento na massa de catalisador e temperatura conduz ao aumento da velocidade da reação, além da elevada acidez (TONUTTI *et al.* 2021; REINOSO; BALDRINI, 2020). O estado final da reação é diretamente relacionado à termodinâmica do processo e não à cinética (estado dinâmico).

2.4 Catalisadores utilizados na reação

Catalisadores homogêneos e enzimáticos foram aplicados na reação de acetilação do glicerol. Dentre estes, a enzima lipase destacou-se, porém apresenta inibição na presença de álcool e elevado custo (MAMTANI *et al.*, 2021; OKOYE; HAMEED, 2016; GOFFERJÉ *et al.*, 2014). No tocante aos catalisadores homogêneos destacam-se aqueles contendo sítios ácidos de Arrhenius, tais como HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ (ABIDA *et al.*, 2022; MOLINERO *et al.*, 2022). Todavia, os catalisadores mencionados estão correlacionados com problemas ambientais e corrosão de equipamentos (ABIDA *et al.*, 2022). Os sólidos, contendo sítios de Brønsted e Lewis vêm sendo empregados na reação de esterificação do glicerol, por exemplo, os ácidos sulfônicos mesoporosos (MOLINERO *et al.*, 2022), resina polimérica ácida (REINOSO; BALDRINI, 2020), óxidos metálicos como o ZnO₂, Al₂O₃, SBA-15 contendo Al, zeólitas e dentre outros (ABIDA *et al.*, 2022). A maioria dos catalisadores heterogêneos testados apresentam baixa seletividade à triacetina, devido ao envenenamento por água produzida durante a reação, elevada força ácida nos sólidos e a lixiviação dos sítios ativos (ABIDA *et al.*, 2022). Estudos demonstraram que sítios com baixa acidez, tais como aqueles presentes em sílica mesoporosa, obtiveram baixa seletividade às acetinas, principalmente à triacetina (CARMO *et al.*, 2018).

A resina polimérica e o carbono sulfonados mostraram elevada seletividade à triacetina (80 e 100%, respectivamente). O uso destes materiais concomitante com destilação azeotrópica para remoção de água durante a reação (RASTEGARI, *et al.*, 2017) e o sistema

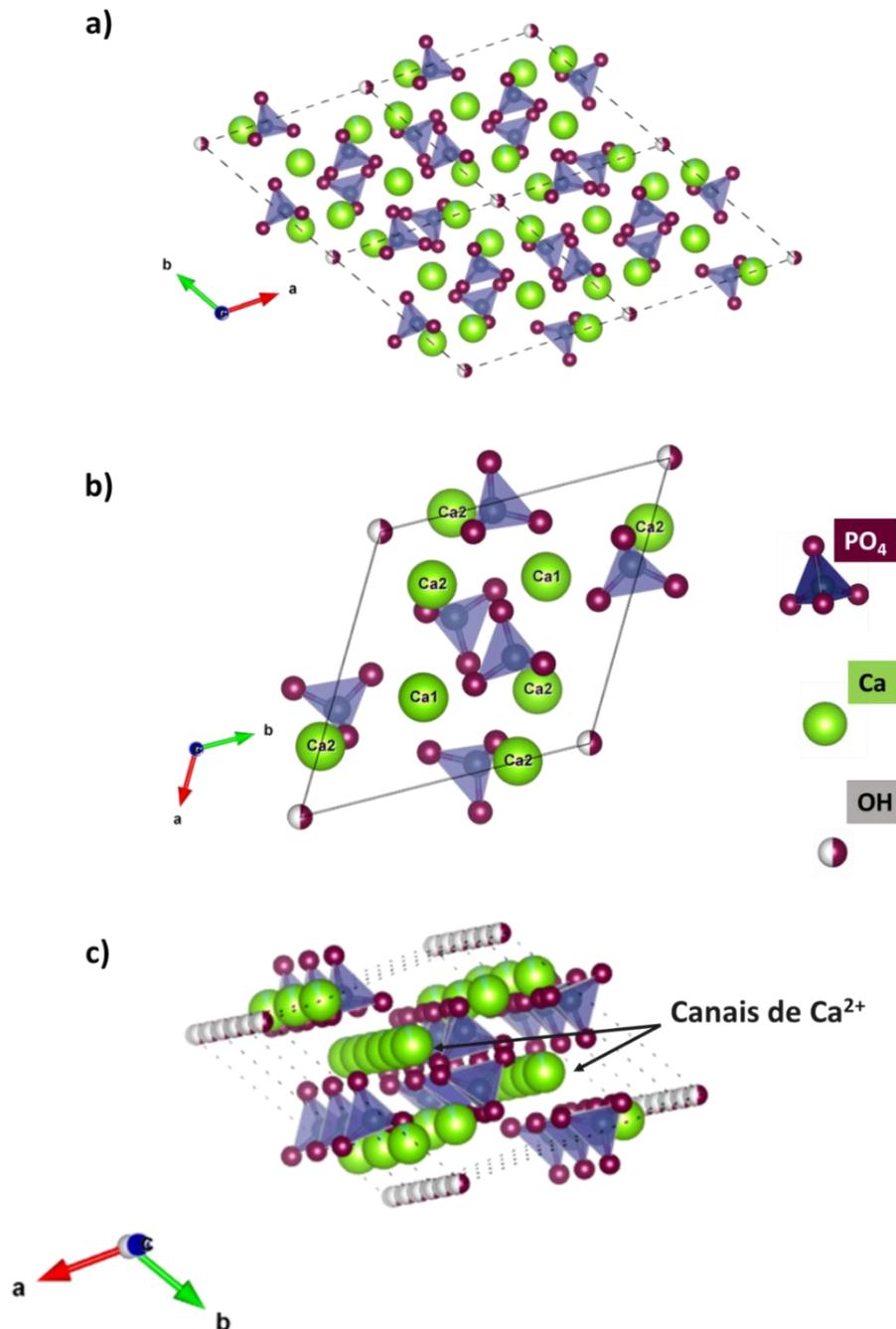
ultrassônico (KARNJANAKOM *et al.*, 2018) são métodos viáveis devido à elevada seletividade a triacetina, embora os custos podem dificultar a produção do tri-éster de glicerol. Dessa forma, para aplicação da esterificação do glicerol, o catalisador deve ter acidez moderada, elevada reusabilidade, estabilidade, baixo custo e resistência ao envenenamento por água, a qual é formada durante a reação de acetilação do glicerol (ABIDA *et al.*, 2022). Desse modo, as hidroxiapatitas apresentam-se como sólidos promissores a essas demandas, visto que são tolerantes a água, possuem a capacidade de troca de ânions e cátions em sua estrutura, os quais controlam a força ácida do material (CARRERA *et al.*, 2021). Os íons presentes na hidroxiapatita podem ser substituídos por íons de relação carga/raio próximos, gerando sítios de Lewis, tais como Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} (HABRAKEN *et al.*, 2016; CARRERA *et al.*, 2021). As HAPs apresentam sítios de Brønsted (OH^- , PO_4^{3-}) que podem controlar a força ácida dos sítios de Lewis, produzindo materiais com acidez moderada (AZIZ *et al.*, 2017). Pode-se enfatizar que catalisadores sólidos contendo sítios de Lewis são pouco investigados na reação, devido à maior eficiência dos sítios de Brønsted (MAMTANI *et al.*, 2021; OKOYE; HAMEED, 2016; HIDAYATI *et al.*, 2021).

2.5 Hidroxiapatita

Hidroxiapatitas (HAP) são minerais inorgânicos pertencentes à família dos fosfatos de cálcio, sendo constituintes dos dentes e ossos (HABRAKEN, *et al.* 2016). Estes sólidos mostram-se promissores por inúmeras aplicações em bioquímica, catálise e biomedicina (GRUSELLE, 2015). As hidroxiapatitas aplicadas como catalisadores apresentam estabilidade térmica, estrutura mesoporosa e propriedades ácido-base nas reações em que foram avaliadas (DOBOSZ *et al.*, 2018).

A fórmula geral da hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, consiste em célula unitária hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$. Nesta configuração, tetraedros de fosfatos (PO_4^{3-}) e íons de cálcio são distribuídos em distintos canais (Figura 10). Quatro destes íons de cálcio (Ca 1) encontram-se localizados ao redor do grupo fosfato; seis destes átomos de cálcio estão (Ca 2) próximos aos íons de OH^- , localizados na periferia (GRUSELLE, 2015). O primeiro tipo de canal tem um diâmetro de cerca de 2,5 Å enquanto que o segundo 3,5 Å de diâmetro (CARVALHO *et al.*, 2014). Destacam-se as propriedades do sólido, cuja capacidade de troca de aniônica e catiônica ocorrem na estrutura da hidroxiapatita.

Figura 10 – Estrutura cristalina de hidroxiapatita. a) 4 células unitárias, b) 1 célula unitária e disposição dos sítios de Ca1 e Ca2



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tetraedros de fosfatos podem ser substituídos por espécies tais como VO₄³⁻, AsO₄³⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻ e SO₄²⁻ (HABRAKEN *et al.*, 2016; CARRERA *et al.*, 2021; VAN RIJT *et al.*, 2021). As espécies de cálcio (Ca²⁺), por sua vez, pode ser substituído por íons divalentes, trivalentes ou monovalentes os quais devem possuir razão carga/raio próximos àqueles de Ca²⁺, o qual apresenta raio iônico de 100 pm (HABRAKEN *et al.*, 2016;

CARRERA *et al.*, 2021; VAN RIJT *et al.*, 2021). As hidroxiapatitas deficientes em cálcio são não-estequiométricas possuindo a fórmula geral $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, em que $0 \leq x \leq 2$ (CARRERA *et al.*, 2021). Tal propriedade promove versatilidade, quanto à composição e interações resultantes do sólido. A propriedade ácido-base pode ser modificada pela razão Ca/P, em que hidroxiapatitas deficientes em cálcio ($\text{Ca/P} < 1,67$) representam sólidos ácidos, enquanto que hidroxiapatitas contendo $\text{Ca/P} = 1,67$ são sólidos básicos. Em alguns casos, a adição de cátions tais como Cu^{2+} (69 pm), Ni^{2+} (78 pm) ou Co^{2+} (79 pm), causam a substituição dos íons de cálcio e favorecem a adsorção desses sais na superfície do sólido. A obtenção de materiais que atuam como catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis (Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) e de Brønsted (PO_4^{3-} e OH) para reações catalíticas é, portanto, descrita (LI *et al.*, 2022; CARRERA *et al.*, 2021).

Destaca-se o uso de HAPs em reações de oxidação, desidratação, epoxidação e condensação, dentre outros (GRUSELLE, 2015; LI *et al.*, 2022). Especificamente, as HAPs são investigadas como suporte, como por exemplo, a reforma a vapor do glicerol, a qual ocorre na presença de hidroxiapatita bimetalica contendo cério e cobalto, a oxidação seletiva do glicerol sobre paládio suportada em hidroxiapatita e a produção de ácido láctico através da reação catalisada por cobre suportado em HAP (DOBOSZ *et al.*, 2018; YIN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2022). As modificações na estrutura das HAPs com metais foram avaliadas para produção de hidroxiacetona (CARVALHO *et al.*, 2014). No entanto, estudos sobre HAPs aplicadas à reação de acetilação do glicerol são escassos. Tendo em vista que, não há na literatura relatos sobre a produção de ésteres de glicerol a partir de hidroxiapatitas modificadas. A proposta deste trabalho insere-se no contexto apto a aplicabilidade do sólido em catálise, de modo viável, através da inserção de sítios de Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+} na estrutura rica em Ca^{2+} e em tetraedros de fosfatos que podem ser substituídos e modulados devido à estabilidade hidrotérmica do material (LI *et al.*, 2022).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Avaliar o desempenho catalítico de hidroxiapatitas modificadas com cobre, cobalto ou níquel, na reação de acetilação do glicerol, na presença de ácido acético.

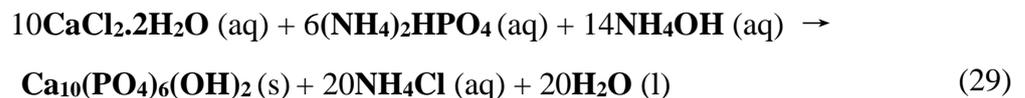
3.2 Objetivos específicos

- Verificar o desempenho catalítico dos sólidos à base de hidroxiapatita na acetilização do glicerol na presença de ácido acético;
- Avaliar a influência dos parâmetros reacionais, tais como temperatura e razão molar sobre o desempenho catalítico;
- Avaliar o comportamento dos sólidos em 5 ciclos catalíticos consecutivos;
- Avaliar a influência do teor do metal sobre o desempenho catalítico dos sólidos;
- Caracterizar a morfologia; estrutura e propriedades eletrônicas dos sólidos usados após a reação de acetilação do glicerol.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados através do método de co-precipitação, de acordo com a literatura (CARVALHO *et al.*, 2014). Em linhas gerais, o método consiste no uso de uma solução aquosa de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e di-hidrogenofosfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para a formação da hidroxiapatita, com pH e temperatura controlados (Equação 29).



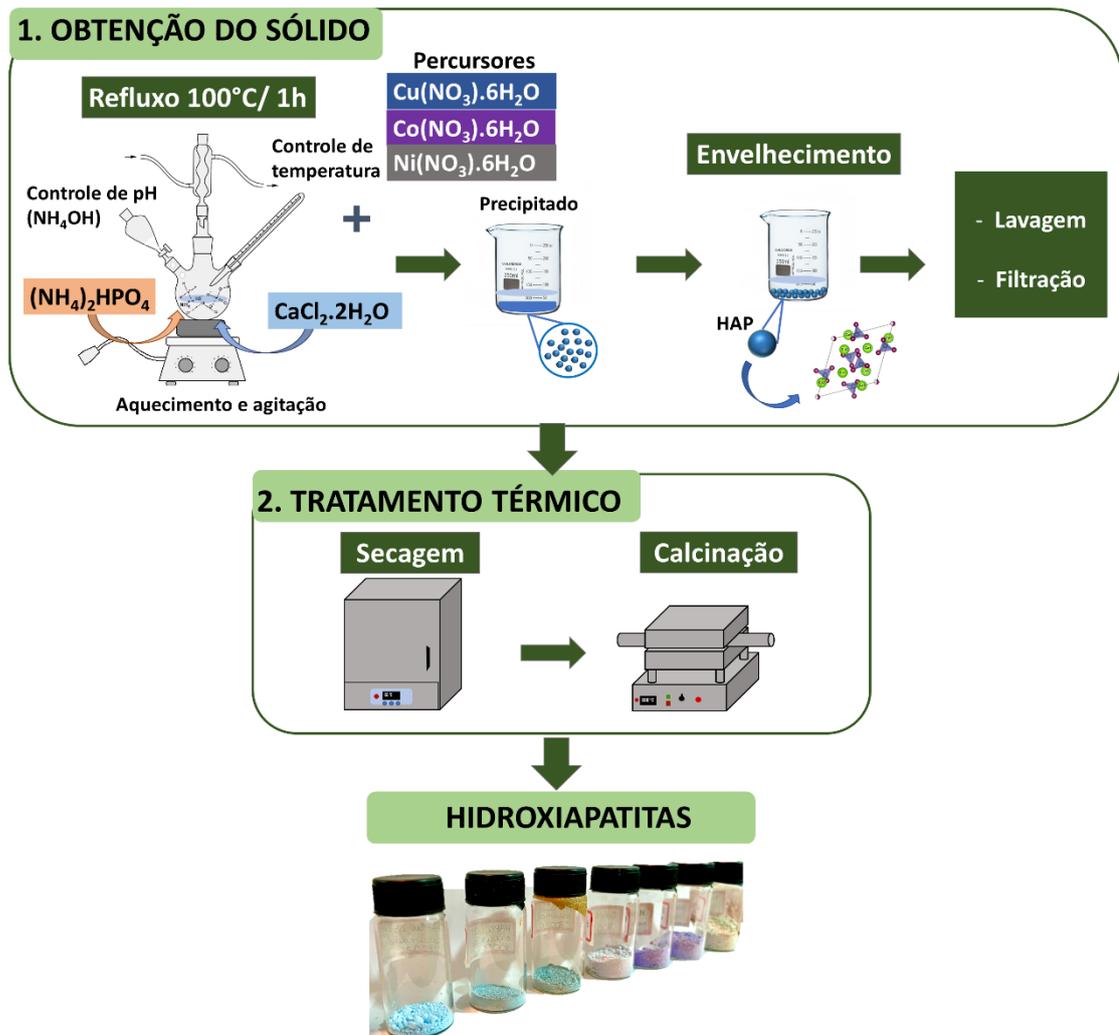
O pH é contido através de uma solução de hidróxido de amônio ($\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$), o qual também atua na precipitação do sólido (Equação 30). A constante de solubilidade (K_{ps}) para HAP é de cerca de $5,5 \cdot 10^{-118}$ M (SIMMER *et al.*, 2020). O baixo valor de K_{ps} acarreta a precipitação do sólido, devido à baixa solubilidade em água. Inicialmente, os íons de fosfato (PO_4^{3-}) e cálcio (Ca^{2+}) interagem eletrostaticamente com a água, em solução. Com o aumento do pH (10 a 12), e excesso de íons hidróxido no meio reacional, os íons dos cristais interagem para a formação do sólido, de acordo com a Eq. 30. Dessa forma, o equilíbrio da reação é deslocado para a formação do sólido, de modo a favorecer a produção de hidroxiapatita estequiométrica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. As Equações a seguir mostram que, em meio ácido a dissolução dos íons é favorável para a formação de ácido fosfórico.



Inicialmente, 300 mL de uma solução de di-hidrogenofosfato de amônio $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ foi aquecida a 100°C por 30 minutos, sob refluxo (Figura 11). A solução de cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1}$ e hidróxido de amônio 25% são adicionadas sob agitação, juntamente com a solução do precursor de nitrato dos metais a 100°C , durante 60 minutos. A adição de precursores de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), concomitantemente com a solução de cloreto de cálcio, conduz à

formação de hidroxiapatitas não-estequiométricas, nas quais os íons de cálcio são substituídos pelos demais íons bivalentes (Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}).

Figura 11 – Representação esquemática da síntese dos catalisadores à base de hidroxiapatita



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para diferentes teores de metais, adicionam-se distintas concentrações molares da solução precursora. Após a dissociação dos reagentes, a interação entre os íons de fosfato e cálcio forma a hidroxiapatita, a qual é insolúvel em água, fato que acarreta a precipitação da HAP (AZIZ *et al.*, 2017). O crescimento dos cristais, ocorre na etapa de envelhecimento, para a nucleação das partículas. Os sólidos, em seguida, são lavados até testes de nitrato negativo, eliminando, portanto, solutos iônicos ou moleculares que são indesejáveis na superfície e nos poros do catalisador. Em uma etapa subsequente, a filtração. A segunda etapa da síntese é representada pelo tratamento térmico, no qual o sólido é seco a 100°C por 24 horas, e calcinado a 550°C por um período de 6 horas, conduzindo a formação de HAP. A quantidade

de precursores foi variada e foram obtidos sólidos com distintas porcentagens de metais, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Nomenclatura e teor dos metais estudados das hidroxiapatitas obtidas

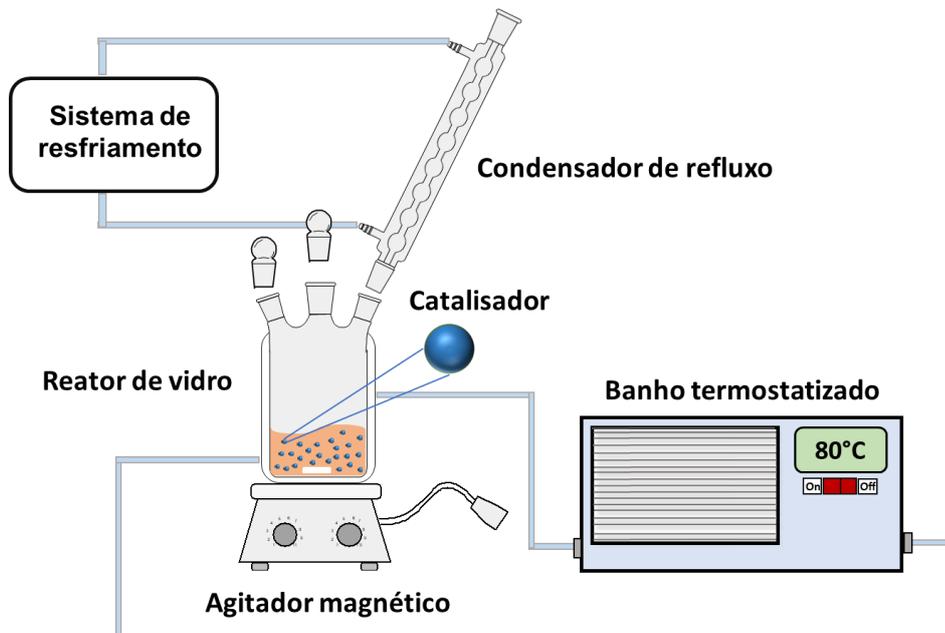
Sólido	Teor de metal (%)		
	Cu	Co	Ni
CuHAP17	17,5	-	-
CuHAP13	13,3	-	-
CuHAP9	9,0	-	-
CuHAP2	2,3	-	-
CoHAP9	-	8,7	-
CoHAP12	-	12,5	-
CoHAP16	-	16,2	-
NiHAP16	-	-	16,1

Nomenclatura: MeHAPX, (Me = Co, Cu ou Ni) e X representa o teor do metal. Dados obtidos em análise de espectroscopia de absorção atômica em aparelho GBC 808 AA.

4.2 Teste catalítico

Os catalisadores foram avaliados na reação de acetilação do glicerol, inicialmente à 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético de 0,25, em reator batelada isoperibólico encamisado, o qual foi conectado a um sistema de refluxo (Figura 12).

Figura 12 – Representação esquemática do sistema catalítico utilizado na reação de acetilação do glicerol



Fonte: Elaborado pelo autor.

Adicionou-se 4 mL de glicerol ao reator concomitantemente com 12 mL de ácido acético, o qual atua como agente acetilante. Cerca de 25 mg de catalisador foram, na

sequência, adicionados ao reator, de modo que a reação ocorreu durante 6 horas, sob refluxo. Controlou-se a temperatura da reação e agitação decorreu-se a 1000 rpm. Distintas temperaturas de 40, 60, além de 80°C foram testadas. Ademais, distintas razões molares de glicerol:ácido acético foram avaliadas entre 0,25, 0,33 e 0,50. Os produtos da reação foram analisados, em intervalos regulares de 2 horas de reação, através de um Cromatograma Gasoso (Shimatzu) de coluna capilar conectado a um Detector de Ionização por Chama (FID).

Os sólidos que obtiveram desempenho catalítico satisfatório na reação foram aplicados em testes de reciclo, o qual o catalisador é reaproveitado e aplicado novamente em uma nova solução, através do mesmo procedimento anteriormente descrito. Cerca de 25 mg de catalisadores foram utilizados em uma solução contendo razão molar de 0,25 de glicerol:ácido acético, a 80°C durante 24 horas. Quando a massa de catalisador foi significativamente diminuída durante a reação, foi adicionado 10% de catalisador %m/m. Foram realizados no total de 5 ciclos a fim de verificar a resistência do catalisador em reações contínuas.

A conversão e seletividade foram calculadas a partir das Eq. 37 e 38, enquanto que a energia de ativação a partir da Eq. 39 (FOGLER, 2009).

$$\%Convers\tilde{a}o = \left[\frac{(massa\ de\ glicerol)_i - (massa\ de\ glicerol)_f}{(massa\ de\ glicerol)_i} \times 100 \right] \quad (37)$$

$$(\%)Seletividade = \frac{massa\ de\ produto\ desejado}{\sum produtos\ obtidos} \times 100 \quad (38)$$

$$\ln a_2 - \ln a_1 = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (39)$$

Em que: i representa o tempo inicial da reação; f representa o tempo final da reação; t tempo de reação; a atividade; Ea energia de ativação e T temperatura.

4.3 Caracterização dos catalisadores usados

As propriedades dos sólidos foram avaliadas após a reação, por Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Energia Dispersiva de Elétrons (MEV-EDS), Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS).

4.3.1 DRX

A medida de Difração de Raio-X é uma técnica que determina a estrutura cristalina de um material. A incidência dos Raios-X no sólido de estudo mensura a intensidade e o espalhamento dos Raios-X irradiados (SKOOG *et. al.*, 2006). Assim, de acordo com a Lei de Bragg é possível correlacionar o comprimento de onda da fonte de energia e o ângulo de incidência com a distância entre os planos cristalinos, de acordo com a equação 40, em que d

é o espaçamento entre planos de difração, θ é o ângulo de incidência, n a ordem de difração e λ é o comprimento de onda do feixe (SKOOG *et. al.*, 2006).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (40)$$

Neste trabalho, as fases cristalinas dos sólidos foram estudadas em um difratômetro Shimadzu XRD6000 com radiação Cu K α 40 kV com $\lambda = 0,154$ nm, e 30 mA. Os padrões de amostras foram coletados em uma faixa de 2θ entre 5° e 70° . As fases cristalinas foram identificadas a partir das referências presentes no comitê internacional Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

4.3.2 FTIR

A técnica espectrométrica de FTIR determina a presença de bandas associadas a vibrações moleculares, possibilitando o estudo das propriedades físico-químicas de um sólido (SKOOG *et. al.*, 2006). Os números de onda na região do infravermelho (IV) permitem identificar as ligações químicas e ângulos de ligação. Tais ligações tendem a vibrar com frequências que correspondem à luz infravermelho e, portanto, podem ser facilmente absorvidas em determinados comprimentos de onda (SKOOG *et. al.*, 2006). Comumente, a espectroscopia IV abrange números de onda que variam de 200 a 4000 cm^{-1} . Os espectros de FTIR, neste estudo foram obtidos com vistas a estudar a estrutura dos sólidos após a reação, bem como a presença da possível quimissorção de compostos orgânicos ou água. O equipamento utilizado Bruker foi operado em intervalos de comprimentos de onda de 4000 e 350 cm^{-1} . Previamente às medidas, os sólidos foram dissolvidos em pastilhas de KBr a 1% sendo em seguida subtraídos do espectro do KBr puro.

4.3.3 MEV-EDS

Os microscópios eletrônicos de varredura usam um feixe de elétrons, os quais analisam a superfície da amostra (SKOOG *et. al.*, 2006). Obtendo-se imagens com resolução até a escala nanométrica. Os elétrons são emitidos a partir de um filamento e colidem em um feixe na fonte de elétrons. O feixe é então focado na superfície da amostra por um conjunto de lentes, na coluna de elétrons. Os elétrons de alta energia são espalhados para fora da amostra, perdendo apenas uma pequena quantidade de energia. Os elétrons atingem o interior da amostra (alguns microns abaixo da superfície) e interagem fortemente com o sólido. Assim, informações sobre a composição e imagens de resolução mais baixa são obtidos. A morfologia dos sólidos foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a energia dispersiva de elétrons (EDS), em um equipamento QUANTA 200 FEG-FEI, com a voltagem de 2 kV. Os sólidos foram dispersos em uma fita de carbono aderidas à superfície da porta amostra, sendo recobertas por uma fina camada de ouro, antes do experimento.

Adicionalmente, o acessório de EDS foi utilizado para avaliar a composição superficial das micrografias obtidas.

4.3.4 EPR

A espectroscopia de ressonância paramagnética de elétron (EPR) estuda os spins dos um elétron dos elementos presentes na amostra e seu momento magnético associado (SKOOG *et. al.*, 2006). A técnica baseia-se na aplicação de um campo magnético B_0 , e, através do efeito de Zeeman, verifica-se o estado de oxidação do elemento em estudo (CHANDRA; GUPTA, 2004). O estado de energia mais baixa ocorre quando o momento magnético do elétron, μ , está alinhado com o campo magnético e um estado de energia mais alta ocorre quando μ está alinhado contra o campo magnético (SKOOG *et. al.*, 2006). Os dois estados são rotulados pela projeção do spin do elétron. Assim, o estado de oxidação dos metais Co, Cu, Ni e Ca foram determinados a partir de um espectrômetro de ressonância paramagnética Bunker em frequências de micro-ondas de banda-X em torno de 9,5 GHz. As amostras foram previamente colocadas em um tubo de quartzo de 4 mm de diâmetro interno, a temperatura ambiente. O aparelho contém uma dupla cavidade com modulação de alta frequência de aproximadamente 100kHz.

4.3.5 XPS

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X baseia-se no efeito fotoelétrico causado pela incidência de radiação em um sólido, gerando fotoelétrons (MOULDER *et al.*, 1995). A equação que descreve o efeito fotoelétrico está descrita a seguir.

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (41)$$

Em que E_k é a energia cinética, h a constante de Plank, ν a frequência de Raios-X, E_b a energia de ligação e φ a função de trabalho. A função de trabalho é um fator de correção para o instrumento e se correlaciona com a energia mínima necessária para ejetar um elétron de um átomo. Os raios-X são incididos no sólido e, os elétrons absorvem energia suficiente para serem ejetados da amostra com uma determinada energia cinética. O sinal gerado a partir dos elétrons ejetados é analisado por um detector. Elétrons de diferentes energias apresentam diferentes sinais, o que permite diferenciar os espectros de diferentes compostos químicos. Ao detectar a energia dos elétrons emitidos por um material, o XPS permite determinar a composição do mesmo. As análises de XPS foram realizadas com o auxílio de um espectrômetro PHI 5700 XPS, acoplado a um software Multipack versão 9.6.0.1. Os espectros foram deconvoluídos pelo método de Gauss e analisados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores frescos

A composição das hidroxiapatitas sintetizadas foi estudada por Carvalho *et al.*, 2014. A Tabela 3 resume os principais resultados obtidos. Posteriormente, a estrutura, morfologia e propriedade ácido-base dos sólidos frescos serão descritas.

Tabela 3 – Teores de cálcio (Ca), cobre (Cu), cobalto (Co), níquel (Ni) e fósforo (P) em massa, das hidroxiapatitas obtidas

Sólido	Teor de metal (%)			Teor (%)	Teor (%)	Razão
	Cu	Co	Ni	Ca	P	Ca/P
CuHAP17	17,5	-	-	16,5	21,6	0,76
CuHAP13	13,3	-	-	19,6	21,6	0,91
CuHAP9	9,0	-	-	22,8	22,0	1,04
CuHAP2	2,3	-	-	27,7	22,6	1,22
CoHAP9	-	8,7	-	22,8	22,0	1,04
CoHAP12	-	12,5	-	19,4	21,6	0,90
CoHAP16	-	16,2	-	15,1	20,7	0,73
NiHAP16	-	-	16,1	16,5	21,6	0,76

Dados obtidos através da espectroscopia de absorção atômica em aparelho GBC 808 AA. Fonte: (CARVALHO *et al.*, 2014).

Os dados mostram que todos os sólidos estudados possuem a razão Ca/P menor que 1,67, sugerindo a formação de hidroxiapatitas não-estequiométricas, contendo a formulação $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, em que $0 \geq x \leq 2$ (CARRERA *et al.*, 2021; CARVALHO *et al.*, 2014). As hidroxiapatitas com razão $\text{Ca/P} < 1,67$ representam sólidos com propriedades ácidas, devido à inserção de ácidos moles em sua estrutura. Os sólidos contendo cobre apresentam variação no teor de metal, acarretando variações nos teores de Ca, causada pela substituição catiônica entre os metais de razão carga/raio próximas. A razão atômica Ca/Cu diminui à medida que o teor de cobre aumenta, indicando a substituição dos íons de Ca por Cu na estrutura. Semelhantemente, às hidroxiapatitas a base de Cu, o aumento da quantidade de cobalto leva à diminuição dos teores de cálcio. O teor de P varia pouco dentre os sólidos, estando na faixa de 20,7 a 22,6%, independente da relação atômica Ca/Cu ou Ca/Co (CARVALHO *et al.*, 2014). Tal fato sugere que os íons cálcio são trocados por cátions divalentes, sem afetar a estabilidade do fosfato (ATADASHI *et. al*, 2017). O padrão DRX dos sólidos frescos exhibe materiais cristalinos provenientes da estrutura hexagonal de hidroxiapatita (Tabela 4), com grupo espacial $P6_3/m$ de acordo com JCPDS n° 9-432. Para hidroxiapatitas contendo Cu, além das fases cristalinas de HAP são observadas a fase monetita (CaHPO_4), óxido de cobre (CuO) e libetenita $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ (CARVALHO *et al.*, 2014). O aumento do teor de cobre aumenta a presença de CuO, como em CuHAP13 e

CuHAP17 (CARVALHO *et al.*, 2014). A fase libetenita é formada quando os íons cálcio divalentes da posição $\text{Ca}^{2+}(2)$ são substituídos por íons quimicamente adsorvidos na superfície (CARVALHO *et al.*, 2014). Por outro lado, os padrões de DRX para hidroxiapatitas contendo cobalto apresentam a fase hexagonal HAP, sem a presença de outras fases. Isso indica que a troca iônica ocorreu de tal forma que o cobalto é incorporado à estrutura do HAP, independente da composição metálica.

Tabela 4 – Fases DRX das hidroxiapatitas obtidas

Catalisador	Fase DRX
CuHAP17	HAP, CaHPO_4 , $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$
CuHAP13	HAP
CuHAP9	HAP
CuHAP2	HAP
CoHAP9	HAP
CoHAP12	HAP
CoHAP16	HAP
NiHAP16	HAP

Fonte: CARVALHO *et al.*, 2014.

As HAPs possuem morfologia próxima àquelas de agulhas (CARVALHO *et al.*, 2014; GRUSELLE, 2015; ATADASHI *et al.*, 2017). Os cristais de CoHAP não apresentam diferença morfológica, e os sólidos permanecem com características semelhantes ao de HAP pura. A morfologia de CuHAP17, por outro lado, demonstra-se irregular, com agulha e hastes incluídas em um retângulo em forma de placa, devido a deposição das fases CuO, libetenita e monetita na superfície (CARVALHO *et al.*, 2014). A incorporação de cátions bivalentes na matriz HAP facilita a formação de sólidos com elevadas áreas superficiais, inerentes à expansão das geometrias da rede, dependendo das cargas de cátions.

Os sólidos obtidos apresentam micro e mesoporos (CARVALHO *et al.*, 2014). O efeito do teor de metal demonstra que o aumento adicional nas quantidades de cobre diminui os parâmetros texturais e proporciona um bloqueio parcial dos poros e a deposição de fases (CARVALHO *et al.*, 2014). As hidroxiapatitas contendo Co apresentam valores de parâmetros texturais mais elevados (Tabela 5), tanto as áreas das superfícies quanto os volumes dos poros (CARVALHO *et al.*, 2014).

A propriedade ácido-base de HAPs não estequiométricas é governada pela razão Ca/P. HAP contendo Cu apresentam o aumento dos sítios de ácido de Lewis em teores de cobre mais elevados, devido à substituição de uma base mole (Ca^{2+}) por um ácido mole (Cu^{2+}) na estrutura do sólido, gerando sítios de Lewis. Por outro lado, a incorporação de Co produz

uma diminuição dos sítios ácidos de Lewis, principalmente para a amostra CoHAP16, de acordo com a Tabela 5. Altas quantidades de sítios de básicos superficiais são observadas para hidroxiapatitas contendo Co, em comparação com a quantidade total de sítios ácidos. Por exemplo, a quantidade dos sítios básicos de CoHAP16 ($0,15 \text{ mmol.CO}_2.\text{g}^{-1}$) é 15 vezes maior em relação à de CuHAP13 ($0,01 \text{ mmol.CO}_2.\text{g}^{-1}$). Em termos de acidez, as diferenças entre as amostras à base de Co são inferiores.

Tabela 5 – Acidez, basicidade e propriedades texturais dos sólidos a base de hidroxiapatita

Catalisador	Quantidade de sítios ácidos ($\text{mmol.NH}_3.\text{g}^{-1}$)	Quantidade de sítios básicos ($\text{mmol.CO}_2.\text{g}^{-1}$)	S_{gBET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	D_p (Å)
CuHAP17	0,29	0,00	20	0,08	12
CuHAP13	0,25	0,01	28	0,10	15
CuHAP9	0,15	0,07	33	0,12	18
CuHAP2	0,18	0,05	42	0,16	23
CoHAP9	0,15	0,16	86	0,19	71
CoHAP12	0,14	0,17	75	0,18	70
CoHAP16	0,13	0,15	66	0,15	69

S_{gBET} refere-se a área superficial, V_p volume de poro e D_p diâmetro de poro. Fonte: CARVALHO *et al.*, 2014.

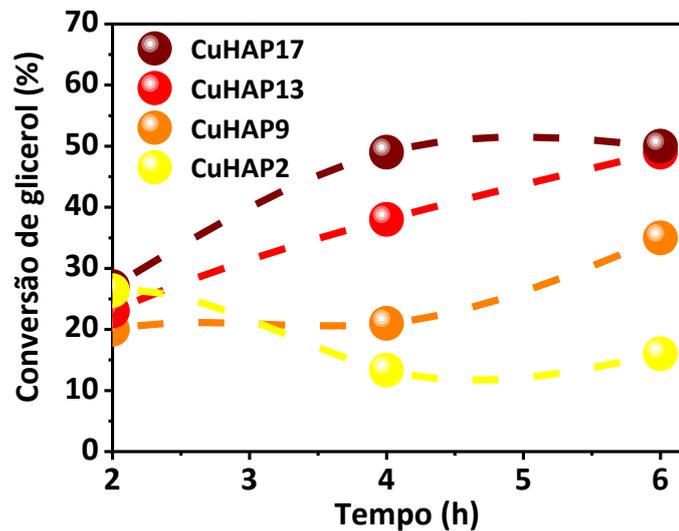
5.2 Conversão catalítica e seletividade das HAPs em razão molar de 0,25 glicerol:ácido acético

Os sólidos contendo cobre (CuHAP), cobalto (CoHAP) e níquel (NiHAP) foram avaliados na reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético. Os resultados da conversão de glicerol a 80°C , razão molar de glicerol:ácido acético de 0,25 e 6 horas de reação são mostrados na Figura 13. Os catalisadores contendo cobre apresentam conversões de glicerol com valores próximos, nas primeiras 2 h de reação, variando de 21% para CuHAP9 a 27% em CuHAP17 e CuHAP2 (Figura 13). Entretanto, em 4 h de reação, observa-se o distanciamento entre as curvas, no sentido em que o sólido CuHAP17 atinge 49% de conversão. O sólido CuHAP2 diminui a conversão de 25% para 13,3%, caracterizando uma queda na conversão de glicerol. Após 6 horas de reação, a amostra CuHAP17 atinge maior conversão, cerca de 50%. O mesmo comportamento é observado nos sólidos CuHAP2, CuHAP9 e CuHAP13 os quais possuem conversões de 16, 35 e 49%, respectivamente. As maiores conversões foram obtidas para as amostras CuHAP17 e CuHAP13 com 50 e 49%, respectivamente. O comportamento anterior deve-se à maior deficiência em cálcio nesses sólidos e, conseqüentemente, maior acidez, como demonstrado na Tabela 5 (CARVALHO *et al.*, 2014). A força ácida nesses sólidos advém da deficiência de espécies de Ca^{2+} presente na estrutura da hidroxiapatita modificada, além da presença de fases extrarede (CuO) o qual aumenta a acidez total no sólido (CARVALHO *et al.*, 2014). A substituição dos íons de cálcio por metais de raio atômico menor, principalmente Cu, causa o efeito indutivo da ligação O–H

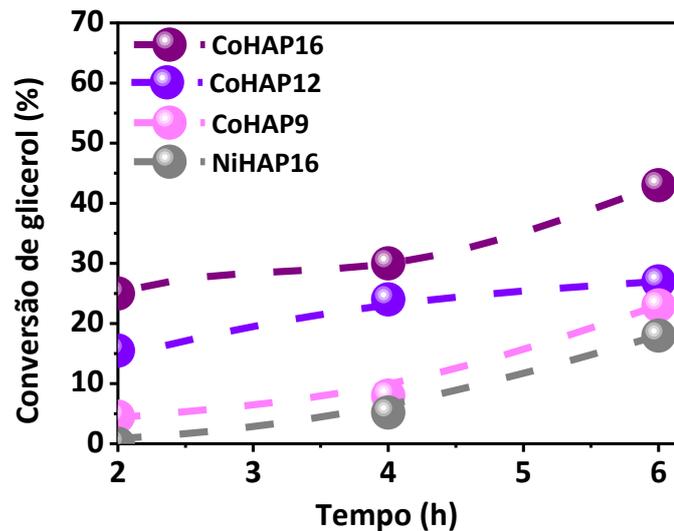
presente na estrutura, diminuindo a força entre a ligação O e H, aumentando a acidez total dos sólidos (MOTA *et al.*, 2021). O sólido com menor teor de cobre CuHAP2 foi o menos ativo na reação, após 4 h.

Figura 13 – Conversão de glicerol na reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores à base de hidroxiapatita (a) catalisadores contendo cobre (b) catalisadores contendo cobalto ou níquel

a)



b)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os catalisadores contendo cobalto foram testados nas mesmas condições reacionais. Assim, observa-se que os sólidos CoHAP obtiveram, nas primeiras 2 h de reação, conversão de 15,5, 4,5 e 25% em CoHAP12, CoHAP9 e CoHAP16, respectivamente. Em 4 h de reação CoHAP16 atinge 30% de conversão, enquanto que CoHAP12 e CoHAP9 converteu cerca de 8 e 24% de glicerol, respectivamente. Após 6 h de reação, a conversão máxima é

atingida para os catalisadores CoHAP16, CoHAP12 e CoHAP9, em torno de 43, 27 e 23% subsequentemente. O menor desempenho destes catalisadores está relacionado com a menor acidez inerente aos sólidos (Tabela 5). Além disso, observa-se que a força básica é maior naqueles contendo Co, o que promove a diminuição da conversão de glicerol, tendo em vista que a reação de acetilação do glicerol ocorre na presença de catalisadores ácidos (ABIDA *et al.*, 2022). Pode-se atribuir a elevada conversão do sólido CoHAP16 às propriedades estruturais (área superficial e volume de poros), as quais são propriedades essenciais para o desempenho catalítico. A amostra contendo níquel, NiHAP16, em elevadas quantidades do metal, foi a menos ativa em 2 h de reação, em comparação àqueles contendo Co e Cu. Após 4 h, NiHAP apresentou conversão de 5,2%, atingindo conversão de 18% após 6 h de teste catalítico. Entretanto, o último não desativou nas condições reacionais testadas. A seletividade a acetinas também foi investigada e os resultados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Seletividade das hidroxiapatitas contendo Co, Cu ou Ni na reação de acetilação do glicerol batelada a 80°C, razão molar 0,25 e 25 mg de catalisador

Catalisador	Seletividade (%)			Outros (%)
	MAG	DAG	TAG	
CuHAP17	6,9	7,6	10,8	74,6
CuHAP13	13,9	7,6	14,5	81,1
CuHAP9	8,7	14,2	16,1	63,8
CuHAP2	5,8	7,9	5,0	81,1
CoHAP9	10,9	2,9	21,6	64,5
CoHAP12	37,5	8,8	12	41,6
CoHAP16	9,1	13,4	13,8	63,6
NiHAP16	1,7	2,1	3,4	92,6

Fonte: elaborada pelo autor.

Os sólidos CuHAP17, CuHAP13, CuHAP9 e CuHAP2 apresentaram 10,8, 14,5, 16,1 e 5% de seletividade à triacetina, nesta sequência. A maior seletividade à triacetina foi obtida pelo sólido CoHAP9. Sólidos com acidez muito elevada (CuHAP17) ou baixa (CuHAP2) não são os mais efetivos na seletividade à triacetina, mas a acidez moderada apresenta-se mais eficiente na seletividade ao éster de glicerol mais valioso. Isso deve-se à formação de oligômeros na reação, em catalisadores contendo maior força ácida (CARMO *et al.*, 2018). Os catalisadores CoHAP9, CoHAP12 e CoHAP16 obtiveram seletividade de 21,6, 12 e 13,8% a triacetina, mesmo com conversões de glicerol abaixo dos sólidos contendo cobre. Os sólidos contendo cobalto se destacam na seletividade à triacetina, devido à força ácida moderada e, novamente, devido a propriedades texturais. A triacetina foi preferencialmente formada pela maioria dos sólidos, devido ao excesso de ácido acético, a temperatura branda e

a força ácida dos sólidos, os quais são os responsáveis pelo deslocamento do equilíbrio químico para a formação de triacetina (PEREZ *et al.*, 2022; OKOYE; HAMEED, 2016).

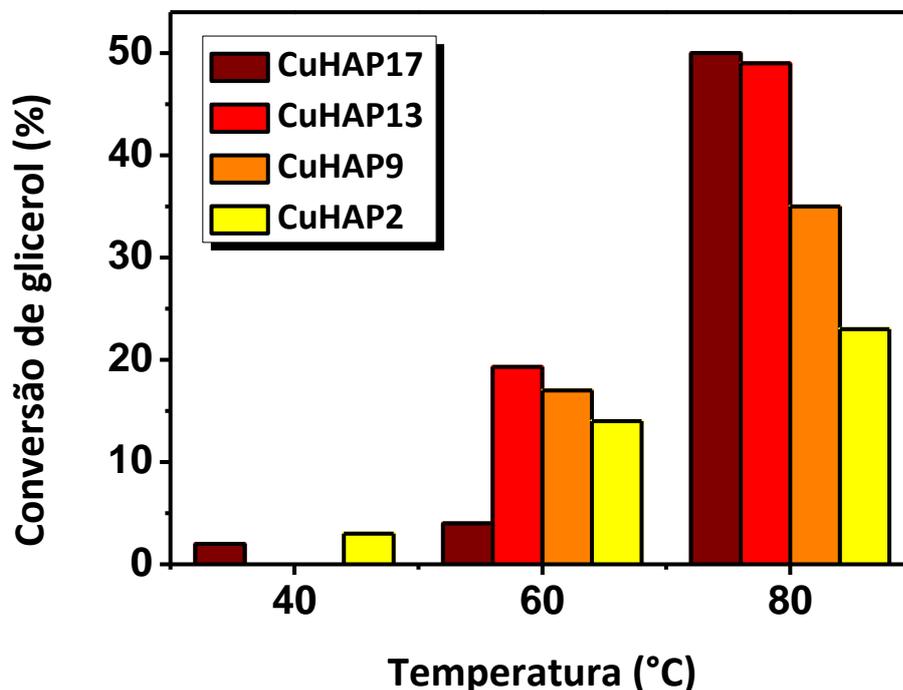
A monoacetina e diacetina apresentam-se em concentrações baixas, em faixas de 1,7% a 13,9% ao final da reação, comparado à triacetina. Exceto para os sólidos CoHAP12, o qual foi seletivo a 37,5% de monoacetina. De acordo com a cinética e termodinâmica da reação, a monoacetina é preferencialmente formada nas primeiras duas horas de reação, devido à menor energia de Gibbs e maior constante de velocidade, em comparação à di e triacetina (OKOYE; HAMEED, 2016; COSTA *et al.*, 2017). Portanto, em 6 h de reação, o mono éster de glicerol evidencia menor concentração ao final da reação. A seletividade aos ésteres de glicerol, pode ser elucidada pela força ácida dos catalisadores, visto que em que sólidos com força ácida elevada obtiveram menor seletividade, devido à formação de oligômeros a partir da triacetina, como demonstrado na literatura (CARMO *et al.*, 2018). Pode-se destacar que mesmo em conversões moderadas, a seletividade à triacetina é considerável (16,1%), tendo em vista que em outros sólidos tais como resina sobre troca iônica apresentou 75% de conversão de glicerol e 1,3% de seletividade à triacetina (JIANG *et al.*, 2019). O sólido CSBA-15 mostrou 100% de conversão de glicerol e foi seletivo a 13% de triacetina (GOSCIANSKA; MALAIKA, 2020). Zeólitas aplicadas na reação, obtiveram 95% de conversão de glicerol e 4,5% de seletividade à triacetina (MARWAN *et al.*, 2019).

5.2.1 Efeito da temperatura

A temperatura reacional influencia no deslocamento do equilíbrio da reação, que também tem um impacto significativo na seletividade aos ésteres de glicerol. Variações na temperatura de 40, 60 e 80°C demonstraram que a conversão aumenta conforme o aumento da temperatura, devido ao aumento da agitação entre as partículas, gerando aumento da energia cinética das moléculas e diminuindo a Energia de Ativação da reação. Os sólidos CuHAP2, CuHAP9 CuHAP13 e CuHAP17 obtiveram conversões insignificantes a 40°C, demonstrando que temperaturas baixas não são suficientes para diminuir a energia de Gibbs para formação de monoacetina ($\Delta G = 19,15$). A 60°C, todos os sólidos apresentaram conversões inferiores a 20% de conversão, demonstrando que o sistema reacional necessita de maiores temperaturas para que seja obtido conversões relevantes para a reação (Figura 14). O melhor desempenho foi obtido a 80°C em todos os sólidos, destacando-se CuHAP17 e CuHAP13 com 50 e 49%, devido à diminuição da energia de Gibbs, e, conseqüentemente, diminuição a energia de ativação (Figura 15). Temperaturas moderadas são necessárias para obter a energia de ativação da reação, mesmo na presença de catalisadores, devido à não-espontaneidade da reação (MOLINERO *et al.*, 2022).

O cálculo da energia de ativação entre as temperaturas de 40°C a 80°C corroboram com os resultados obtidos, em que a energia de ativação do sólido CuHAP17 é 73,7 kJ.mol⁻¹. Este valor é menor em comparação aos demais sólidos CuHAP13, CuHAP9 e CuHAP2, os quais obtiveram 141,8, 134,1 e 91,1 kJ.mol⁻¹, respectivamente (Figura 14). Justificando o melhor desempenho catalítico do sólido CuHAP17. A energia de ativação da reação de acetilação sobre carbono sulfonado em sistema ultrassônico foi de 51,08 kJ.mol⁻¹ (KARNJANAKOM *et al.*, 2018). Os catalisadores contendo Ni ou Co suportados em alumina demonstraram energia de ativação de 47,13 kJ.mol⁻¹ a 110°C e razão molar de glicerol:ácido acético de 1:9 (RANE, 2016).

Figura 14 – Conversão máxima de glicerol na reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores à base de hidroxiapatita em catalisadores contendo cobre em distintas temperaturas

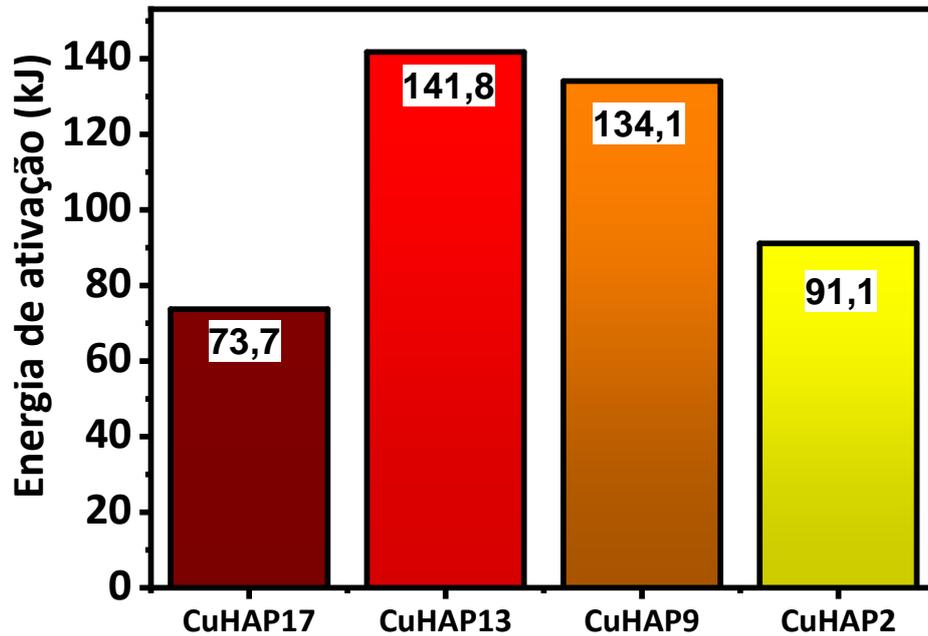


Fonte: Elaborado pelo autor

A Equação de Arrhenius estabelece uma relação entre a temperatura, a energia de ativação e a velocidade da reação. O aumento da temperatura aumenta diretamente o número de colisões do reagente, que é diretamente proporcional à velocidade da reação. A reação de acetilação do glicerol ocorre em três etapas consecutivas, em que a primeira etapa para a formação de MAG é exotérmica ($\Delta H^{\circ}_r = -35,26$ kJ) enquanto que a formação de DAG ($\Delta H^{\circ}_r = 25,50$ kJ) e TAG ($\Delta H^{\circ}_r = 3,07$ kJ) são endotérmicas (REINOSO; BALDRINI, 2020). Dessa forma, o aumento na temperatura eleva a seletividade à DAG e TAG, devido ao deslocamento do equilíbrio para formação das acetinas. Entretanto, devido ao caráter exotérmico da reação

global, o aumento da temperatura pode diminuir a seletividade aos ésteres de glicerol. Tal comportamento também pode ser interpretado através da cinética da reação, tendo em vista que a temperatura acarreta o aumento da velocidade da reação, devido ao aumento da constante cinética a qual é função da temperatura (REINOSO; BALDRINI, 2020).

Figura 15 – Energia de ativação dos catalisadores na reação de acetilação do glicerol de 40°C a 80°C



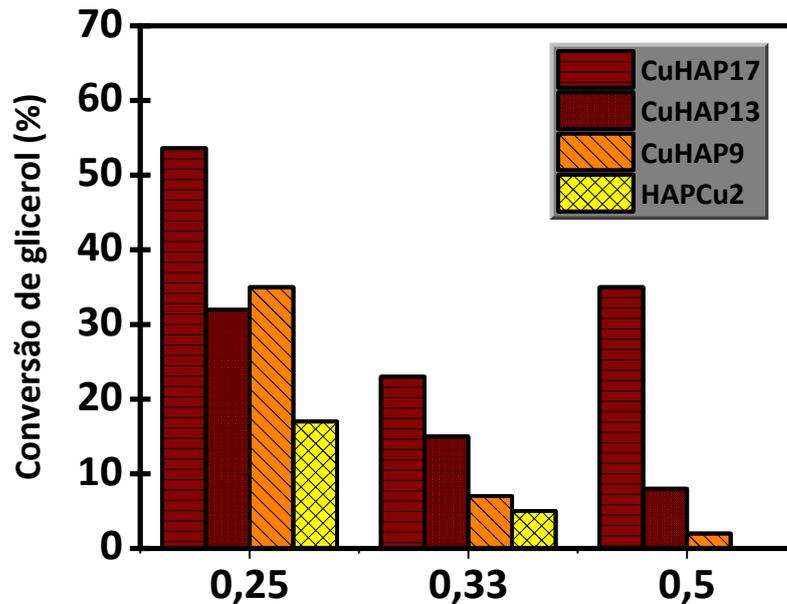
Fonte: Elaborado pelo autor.

O uso de catalisadores na reação é indispensável, visto que o ácido acético apresenta baixo grau de ionização (ABIDA *et al.*, 2022). A baixas temperaturas, MAG é o produto de dominante. O aumento da temperatura da reação de 100 a 120°C pode causar diminuição da conversão de reação, em fase líquida, uma vez que o ácido acético tende a vaporizar (HIDAYATI *et al.*, 2021). Por esse motivo utilizam-se temperaturas na faixa de 40°C a 80°C. Os catalisadores contendo Co ou Ni não foram ativos em baixas temperaturas, devido à menor acidez encontrada nesses sólidos, demonstrando que os sólidos contendo Cu apresentam-se mais ativos na reação.

5.2.2 Efeitos da razão molar

A concentração dos reagentes influencia no deslocamento do equilíbrio da reação, que também tem um impacto significativo na seletividade aos ésteres de glicerol. A influência das razões molares de glicerol:ácido acético no desempenho catalítico dos sólidos mais ativos é mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Conversão de glicerol na reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores à base de hidroxiapatita em catalisadores contendo cobre em distintas razões molares, a 80°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

A proporção de glicerol para ácido acético variou de 0,25 a 0,50, sob temperatura constante (80°C). Os sólidos contendo Cu foram investigados em virtude do melhor desempenho na reação de acetilação, em comparação aos sólidos CoHAP e NiHAP. A conversão de glicerol aumenta de 23 para 52% sobre o catalisador CuHAP17, com a diminuição da razão molar de 0,33 para 0,25. O mesmo comportamento é observado para os demais catalisadores. Em proporções molares de glicerol para ácido acético de 0,25, por exemplo, os catalisadores CuHAP13, CuHAP9 e CuHAP2 apresentaram conversão de glicerol de 35, 40 e 17%, respectivamente. As conversões de glicerol em CuHAP9 e CuHAP2 são limitadas a valores abaixo de 10%, na proporção molar de glicerol para ácido acético de 0,50, enquanto o sólido CuHAP17 mantém a conversão de glicerol acima de 30%. O sólido CuHAP2, catalisador com o menor teor de Cu, atingiu conversão próxima a zero em razão molar de glicerol:ácido acético de 0,50. O devido fato ilustra que, em razões molares de glicerol para ácido acético superiores a 0,25, as conversões de glicerol são afetadas significativamente, principalmente em HAPs contendo menores teores de cobre. A baixa concentração de ácido acético desacelera a reação de acetilação do glicerol, de modo a diminuir quantidade de moléculas disponíveis para formar o intermediário reativo na etapa determinante da velocidade da reação global, em altas razões molares de glicerol para ácido acético de até 0,25.

Os altos teores de Cu contribuem para a elevada conversão, tendo em vista a presença de sítios ácidos necessários para a reação, como no caso do CaHAP17. A seletividade para triacetina aumenta de modo contínuo, variando a razão molar de glicerol:ácido acético de 0,50 a 0,25. Estudos sobre a termodinâmica da reação de esterificação do glicerol indicam que um excesso de ácido acético, ou seja, menores proporções molares de glicerol para ácido acético, pode diluir a solução deslocando o equilíbrio para a formação de produtos (PEREZ *et al.*, 2022). A presença de íons Cu na matriz HAP de CuHAP17 e sua tolerância à água tornam o sólido mais ativo na reação de acetilação do glicerol. Ademais, em pequenas concentrações de ácido acético, há limitações de transferência de massa relacionadas a elevada viscosidade do glicerol.

Portanto, as condições de reação aprimorada são: uma temperatura de reação de 80 °C e a razão molar de glicerol para ácido acético de 0,25. Tais condições permitem altas conversões de glicerol e seletividade para triacetina. Além disso, as espécies de Cu são as principais responsáveis pelo melhor comportamento catalítico dos sólidos na reação de acetilação, em comparação às espécies de Ni e Co.

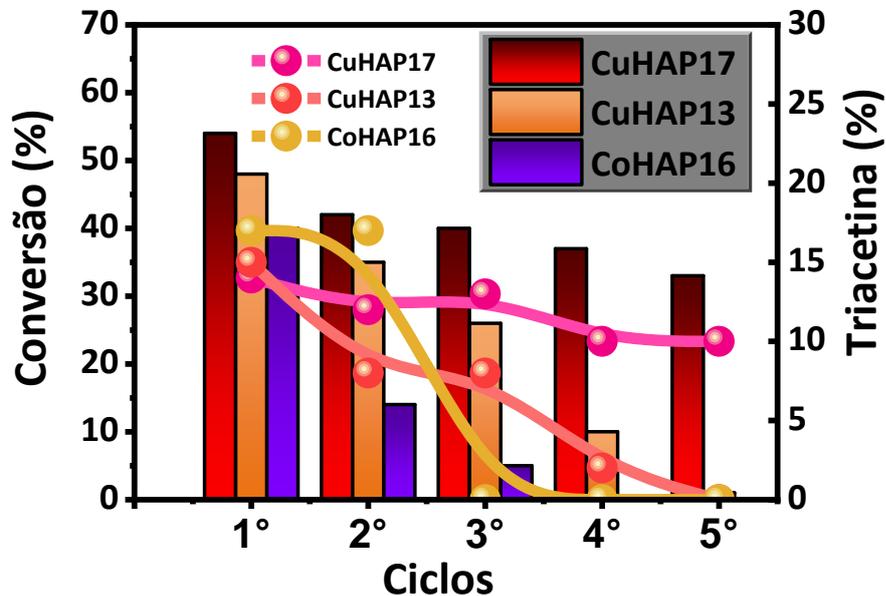
5.2.3 Testes de reciclo

Os sólidos mais ativos na reação de acetilação do glicerol: CuHAP17, CuHAP13 e CoHAP16, foram aplicados em cinco ciclos catalíticos consecutivos de 24 horas (Figura 17). Os demais catalisadores não obtiveram reciclabilidade.

Após o primeiro ciclo, o catalisador foi retirado do reator por filtração e lavado, a fim de remover compostos fisissorvidos. Subsequentemente, os sólidos foram empregados no teste catalítico posterior. O catalisador CuHAP17 mostrou-se resistente a cinco ciclos consecutivos, em que a conversão de glicerol diminuiu de 55% a 35%, aproximadamente. A diminuição deve-se a adsorção de produtos e reagentes na superfície, bem como a lixiviação das espécies ativas de Cu^{2+} , comprovada pela análise de EDS e XPS discutidas posteriormente. O sólido CuHAP13 exprimiu queda na conversão de glicerol de aproximadamente 49 a 10%, o menor desempenho deve-se a menor quantidade de sítios ativos na superfície, bem como à lixiviação das espécies ativas. O referido sólido não apresentou conversão catalítica no quinto ciclo, fato que demonstra a desativação do mesmo. De forma comparativa, o sólido contendo sítios de Co^{2+} , denominado CoHAP16, desativou após o terceiro ciclo catalítico. O sólido apresenta-se menos resistente às condições reacionais, devido a lixiviação do sítio ativo para o meio reacional. Entretanto, no referido sólido, a seletividade à triacetina permaneceu em torno de 17%, nos primeiros ciclos, sem perda significativa do catalisador. A diminuição na conversão causa uma queda à seletividade, de

modo que a baixa estabilidade do catalisador prejudica o desempenho do mesmo na reação de acetilação do glicerol.

Figura 17 – Conversão de glicerol na reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores à base de hidroxiapatita em reações de reciclo a 80°C e razão molar de 1:3



Fonte: Elaborado pelo autor

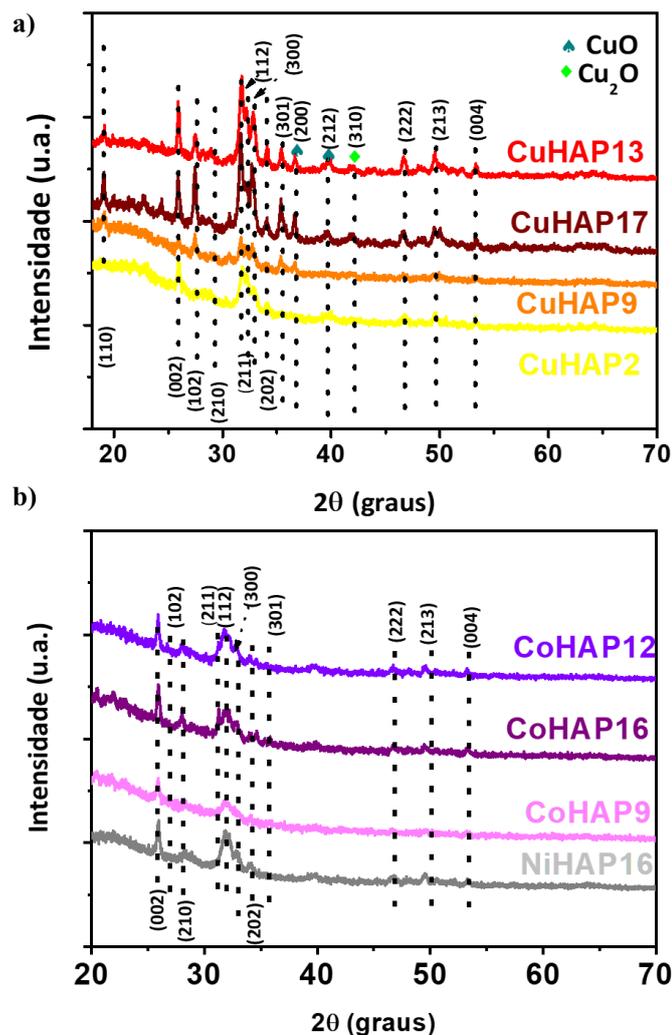
De modo geral, o sólido CuHAP17 é o mais ativo em comparação a CuHAP13 e CoHAP16, devido às espécies de cobre presentes na matriz HAP. O catalisador CoHAP16 foi o mais seletivo à triacetina. Entretanto, os produtos da oligomerização ainda são predominantes. O desempenho catalítico dos sólidos em ciclos catalíticos contínuos revelam que os sólidos contendo cobre têm bom desempenho, e que as conversões de glicerol se apresentam superiores a 30% a 80 °C, em proporção molar de glicerol para ácido acético de 0,25, pelo menos para ciclos que ocorrem em 3 dias. Por outro lado, o sólido possuindo Co em elevados teores, apresenta desativação após o terceiro ciclo de reação, atingindo conversão de glicerol próxima a zero nos últimos ciclos. As caracterizações confirmarão a baixa estabilidade das HAPs contendo Co e Ni em comparação com as hidroxiapatitas à base de Cu, e a lixiviação de partículas de Co e Ni será discutida posteriormente. Assim, a atividade dos sólidos não é apenas fortemente dependente da presença de Cu^{2+} , Co^{2+} ou Ni^{2+} na rede de hidroxiapatita, mas também da concentração superficial das espécies na matriz da HAP, em que maiores teores do metal apresentam os melhores desempenhos catalíticos. Pelo contrário, a perda das espécies ativas também pode ser responsável pelo baixo desempenho de alguns sólidos na reação de esterificação do glicerol, devido à lixiviação da matriz de hidroxiapatita.

Com vistas a elucidar o comportamento catalítico dos sólidos, as caracterizações pós-testes foram realizadas.

5.3 Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 18 mostra os resultados de DRX dos sólidos, após a reação de acetilação do glicerol. Todos os sólidos apresentam picos em torno de $2\theta = 25,9$ (002), $31,7$ (210), $34,4$ (211), $40,0$ (310) $50,2$ (213) e $53,6^\circ$ (410) os quais estão relacionados à estrutura hexagonal de hidroxiapatita.

Figura 18 – Difratoograma dos sólidos após a reação de acetilação do glicerol a 80°C , razão molar glicerol:ácido acético de 0,33 e 6h de reação a) sólidos contendo Cu e b) sólidos contendo Co e Ni



Fonte: Elaborado pelo autor.

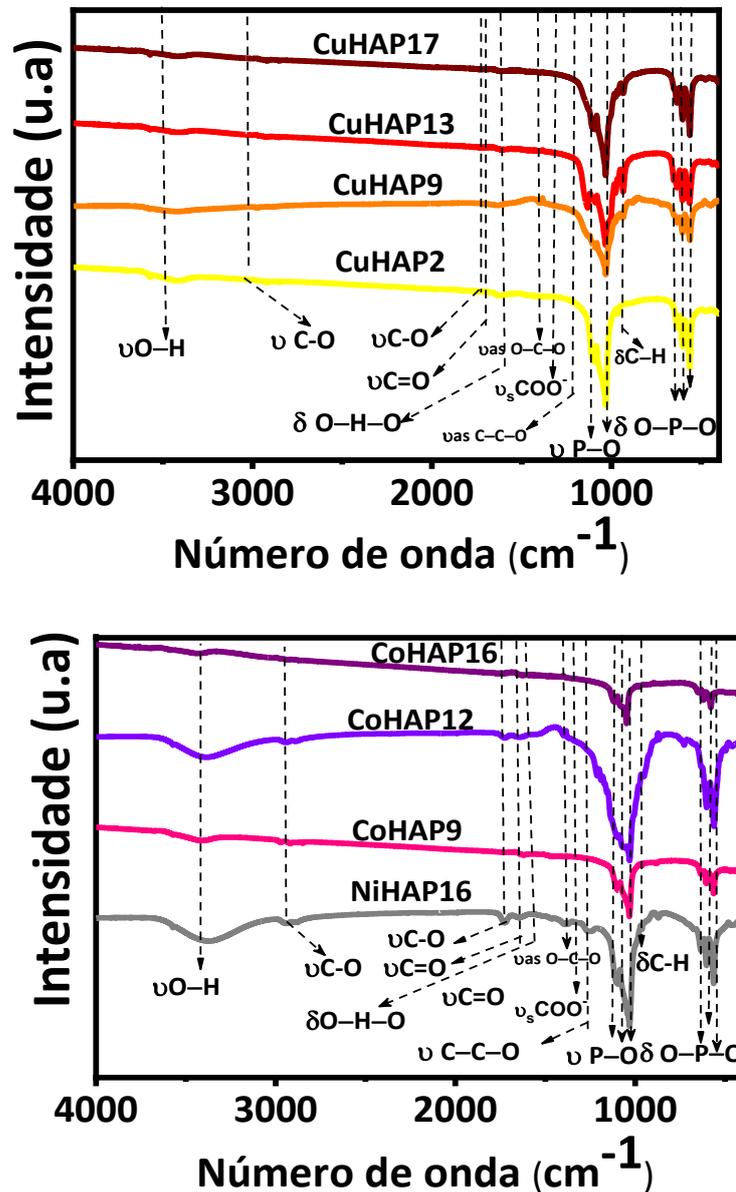
Esta fase hexagonal apresenta grupo espacial $P6_3/m$, de acordo com o JCPDS nº 09-0432 (AZIZ *et al.*, 2017; CARRERA *et al.*, 2021; MOTA *et al.*, 2021; VAN RIJT *et al.*, 2021; CARVALHO *et al.*, 2014). As HAPs frescas modificadas com cobre apresentaram a fase hidroxiapatita, além de fases extra-rede tais como monetita (CaHPO_4), óxido de cobre

(CuO) e libetenita ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$), nos sólidos CuHAP. Os sólidos contendo Co predominam a fase hexagonal de hidroxiapatita (CARVALHO *et al.*, 2014). Os catalisadores usados apresentam fase características de HAP, tais como picos intensos em elevados teores de cobre (13,3 e 17,5%) para as amostras CuHAP13 e CuHAP17. Portanto, fases extra-rede, contendo picos intensos de óxido de cobre (CuO) em $2\theta = 35,5$ (002) e $38,5^\circ$ (111) e óxido de dicobre (Cu_2O) em valores de $42,1^\circ$ (200) são observadas. Os picos relativos à fase Cu_2O não são encontradas nos sólidos frescos. Tal fato é indutivo da lixiviação do cobre da estrutura da HAP, após a reação de acetilação. A ausência das fases monetita e libetenita, indicam a baixa resistência dessas fases às condições reacionais testadas (MOTA *et al.*, 2021). Os sólidos CoHAP e NiHAP apresentam a fase hexagonal, em todos os catalisadores. Entretanto, os sinais são menos intensos a aqueles apresentados nos catalisadores frescos, fato que indica baixa cristalinidade, comparados aos sólidos CuHAP. A ausência de fases extra-rede nos sólidos CoHAP e NiHAP demonstra que os íons de Co e Ni não lixiviaram da estrutura para a superfície. A atividade catalítica dos sólidos deve-se à presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted na estrutura (ABIDA *et al.*, 2022). O maior desempenho nos sólidos contendo Cu deve-se à presença dos sítios Cu^{2+} e H^+ , além das fases extrarede, o qual são encontradas nos sólidos frescos (CARVALHO *et al.*, 2014). Por isso, os sólidos contendo cobre demonstram alto grau de cristalinidade, quando comparados aos de Co e Ni. Assim, a estrutura de HAPs contendo cobre demonstra maior estabilidade às condições reacionais, acarretando com a maior atividade catalítica nesses sólidos. Entretanto, a lixiviação dos sítios e consequente formação de óxido de dicobre (Cu_2O) pode ter causado a baixa seletividade à triacetina nesses catalisadores. Por outro lado, os sólidos contendo Co ou Ni não apresentam fases extra-rede ou mudanças na estrutura cristalina. A baixa atividade nesses sólidos é relacionada com a baixa acidez presente nos sólidos frescos.

5.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos sólidos após a reação são mostrados na Figura 19. As atribuições das bandas e intensidade estão mostradas na Tabela 7. Os espectros de CuHAP, em regiões de baixa frequência, (400 a 1100 cm^{-1}) mostram bandas intensas com ombros associados à vibração de deformação angular assimétrica da ligação O–P–O em 456, 561 e 601 cm^{-1} , bem como estiramento da ligação P–O entre 960 e 1080 cm^{-1} . Tais bandas estão relacionadas com o grupamento fosfato (PO_4^{3-}) presente na estrutura hexagonal de hidroxiapatitas (CHLALA *et al.*, 2020; CARRERA *et al.*, 2021).

Figura 19 – Espectro de FTIR dos sólidos após a reação de acetilação do glicerol para CuHAP, CoHAP e NiHAP



Fonte: Elaborado pelo autor.

Atribui-se a banda larga em torno de 3500 cm⁻¹ ao estiramento simétrico de vibrações O–H provenientes da estrutura do sólido; e esta vibração também está associada à fissorção da água (CHLALA *et al.*, 2020; MOTA *et al.* 2021). Entretanto esta baixa intensidade, sugere que a água não foi adsorvida na superfície em grandes quantidades, durante a reação. A presença de água também foi evidenciada pela presença de deformação angular da molécula H–O–H de baixa intensidade em torno de 1630 cm⁻¹ (CHLALA *et al.*, 2020; MOTA *et al.* 2021).

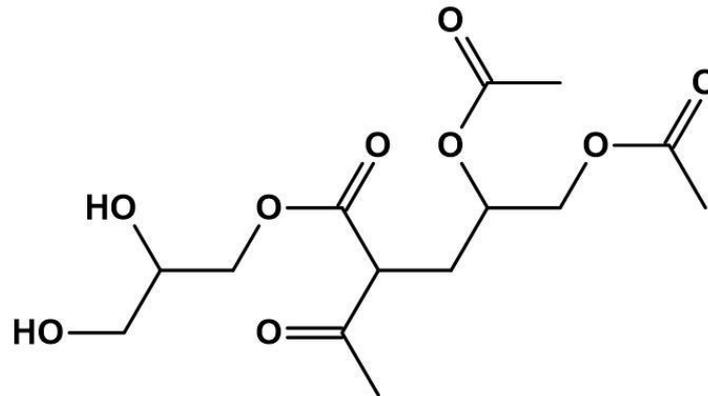
Tabela 7 – Atribuições de FTIR dos sólidos à base de hidroxiapatita após a reação de acetilação do glicerol a 80°C, razão molar 0,25 e 25 mg de catalisador.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade
vO–H	3500	Baixa
δH–O–H	1630	Baixa
vP–O	960-1080	Alta
δO–P–O	560-630	Alta
v _{as} O–C–O	1400-1500	Baixa
δC–H	1000	Baixa
v–C–C–O	1200	Baixa
vC=O	1700	Baixa
vC–O	1720	Baixa
vC–O–C, v _s C=O, v _s COO ⁻	1317	Baixa
v _{as} C=O	1520	Baixa

v= estiramento simétrico, v_{as} = estiramento assimétrico, δ deformação angular. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na região de grupo (1200 a 3500 cm⁻¹), observa-se vibrações de baixa intensidade, advindos dos produtos da reação, em torno de 1000 cm⁻¹, referente à deformação simétrica de C–H, e o estiramento de C–H em 2960 cm⁻¹ (CHLALA *et al.*, 2020; MOTA *et al.* 2021). As bandas características de compostos carboxílicos, condizente com o grupamento –C–C–O e C=O, derivados de ésteres de glicerol, são observados em 1200 e 1700 cm⁻¹. A banda em torno de 1720 cm⁻¹ refere-se a vibrações de estiramento de C=O proveniente do ácido acético (CHLALA *et al.*, 2020; MOTA *et al.* 2021; ESPOSTI *et al.*, 2021). A vibração de estiramento das ligações C–O–C, estiramento simétrico C=O e assimétrico de (COO⁻) são encontradas em torno de 1317 cm⁻¹, juntamente com modos assimétricos de C=O em 1520 cm⁻¹. Essas bandas são provenientes de possíveis oligômeros da reação, exposto na Figura 20 (CHLALA *et al.*, 2020; MOTA *et al.* 2021). Os catalisadores CoHAP e NiHAP contêm atribuições similares às anteriormente descritas para o sólido CuHAP. Entretanto, os sólidos CoHAP12 e NiHAP16 apresentam maior intensidade na banda referente a vibração da água, fato que pode estar relacionado à adsorção de água na superfície. A produção de água durante a reação pode ter comprometido a atividade nesses catalisadores.

Figura 20 – Oligômero da reação entre monoacetina e triacetina



2,3-dihidroxipropil 2-acetil-4,5-bis(acetoloxi)pentanoato

Fonte: Elaborado pelo autor.

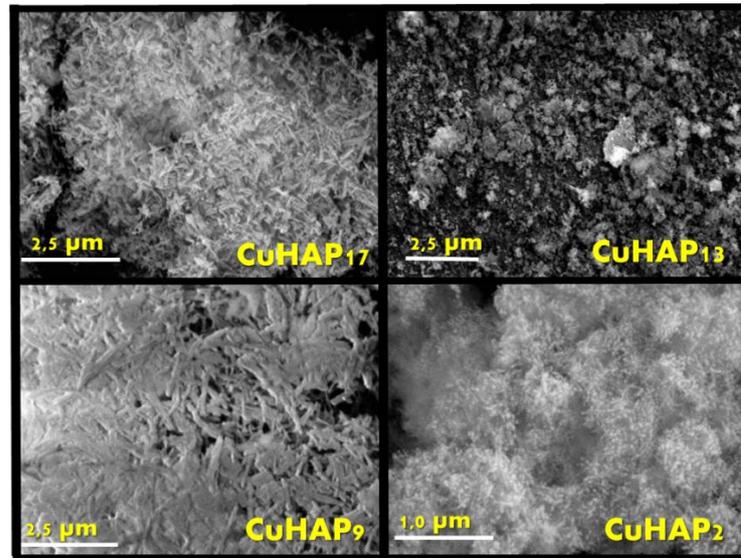
A intensidade da banda de adsorção em torno de 3500 cm^{-1} diminui com o aumento dos teores de Co e Cu; Contrariando a observação realizadas nos sólidos contendo Ni, o qual apresenta maior adsorção de água na superfície, demonstrando que, em maiores teores de Cu ou Co, a água não desativa os sólidos, devido ao aumento da deficiência em cálcio que acarreta o aumento na distância entre os sítios ácidos e básicos, provocando diminuição na adsorção de água na superfície (LANDAU *et al.*, 2021).

A adsorção de compostos orgânicos, na superfície do sólido NiHAP16, é evidenciada pela presença de alta intensidade da banda de adsorção de $\nu\text{C-O}$, em comparação aos demais catalisadores. Desse modo, a menor atividade catalítica no referido sólido, deve-se ao possível bloqueio dos sítios ativos devido à deposição de espécies provenientes dos produtos da reação. A presença de adsorventes na estrutura do catalisador e a deposição de oligômeros é confirmada pelos resultados MEV-EDS discutidos posteriormente.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Energia Dispersiva de Elétrons (MEV-EDS)

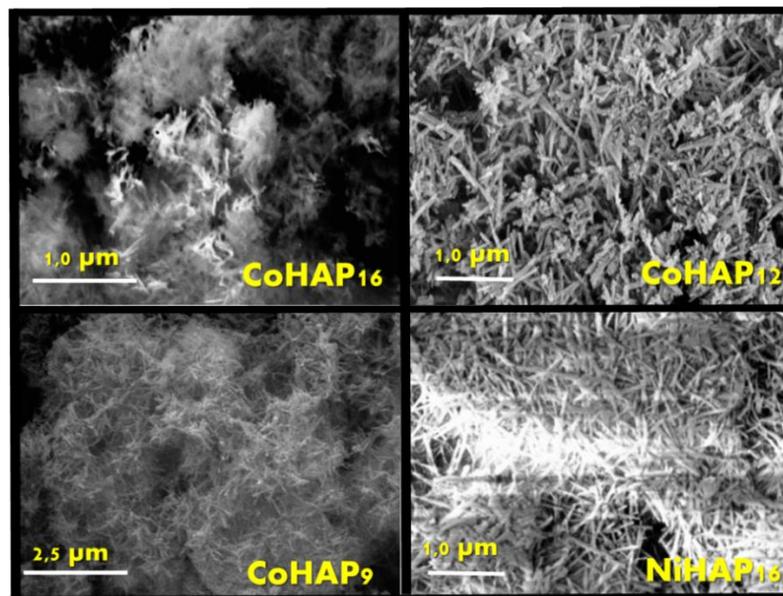
As micrografias de MEV das amostras usadas são mostradas nas Figuras 21 e 22. Os espectros de EDS relativo às amostras encontram-se nas Figuras 23, 24 e 25. As hidroxiapatitas apresentam morfologia característica de agulhas ou finos tubos aglomerados (ESPOSTI *et al.*, 2021). Esse tipo de morfologia foi observado nos sólidos CuHap17, CuHAP9, CoHAP16, CoHAP12 e NiHAP16. A morfologia dos sólidos CuHAP13 e CuHAP9 mostram finos bastões bem definidos, além de aglomerados de partículas de maior densidade, os quais são observados nas hidroxiapatitas frescas contendo elevados teores de cobre.

Figura 21 – Imagens de MEV das hidroxiapatitas contendo cobre, após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar 1:3



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22 – Imagens de MEV das hidroxiapatitas contendo cobalto, após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar 1:3

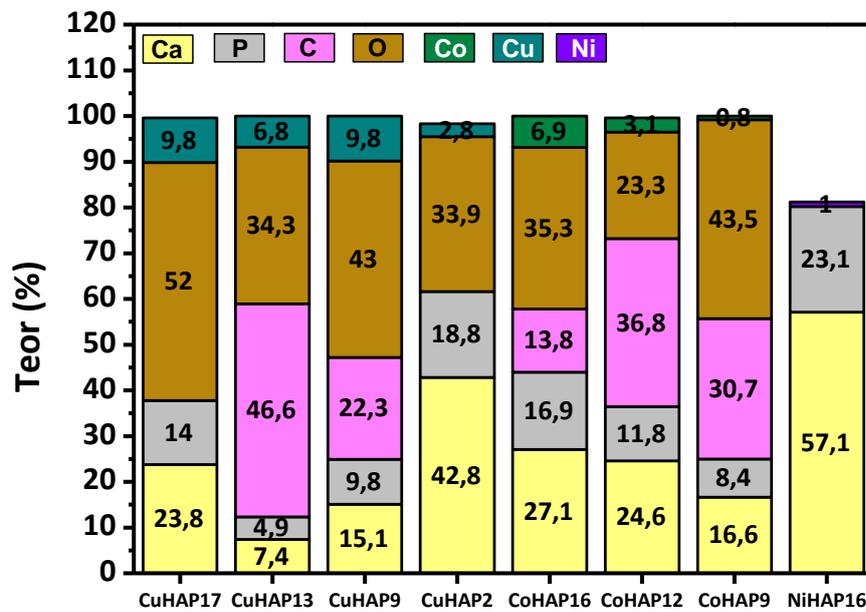


Fonte: Elaborado pelo autor

Esses resultados sugerem que todos os sólidos mantiveram a estrutura original de hidroxiapatita e que sólidos não foram afetados significantes nas condições reacionais testadas. A composição superficial dos sólidos após a reação, revela a distribuição dos elementos oriundos de hidroxiapatita tais como o Ca, P e O em todos os sólidos (Figura 24 e 25). A distribuição dos elementos no sólido CuHAP17, CoHAP16 e CoHAP12 é homogênea e

próxima daquela encontrada nos sólidos frescos (CARVALHO *et al.*, 2014). A distribuição dos elementos nos sólidos CuHAP13, CuHAP9 e CuHAP2 não é homogênea, o que pode confirmar a lixiviação dos sítios ativos durante a reação, corroborando com os dados de DRX, de maneira análoga, os sólidos CoHAP9 e NiHAP16. A porcentagem de cobre variou de 2,8 a 9,8%, comparável aos valores dos sólidos frescos os quais estendem-se de 2 a 17% (Figura 23). A variação do teor de cobalto nos sólidos frescos variou de 9-12%, enquanto que após a reação variou de 0,2-6,9%, evidenciando a lixiviação dos sítios de Lewis de Co^{2+} durante a reação.

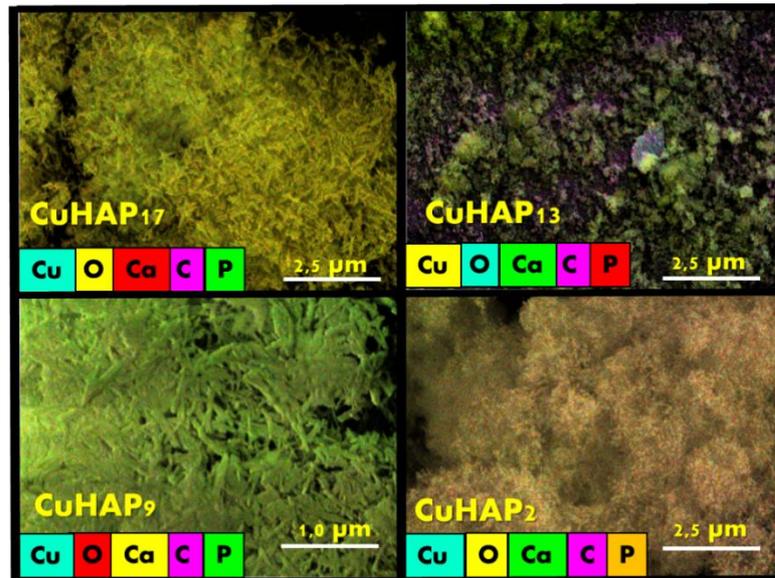
Figura 23 – Composição dos sólidos após a reação de esterificação do glicerol a 80°C e razão molar 0,25 a partir da análise de EDS



Fonte: Elaborado pelo autor

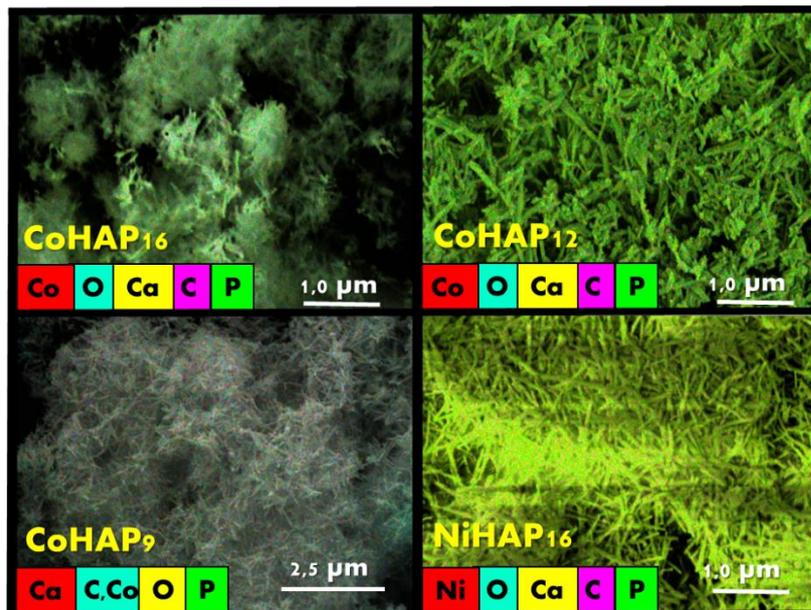
O teor de Ni no sólido NiHAP16, após a reação, é em torno 1,0%. A lixiviação dos sítios ativos durante a reação colaborou para o baixo desempenho do catalisador na reação de acetilação do glicerol. Ademais, a presença de carbono C corrobora com os dados de FTIR, em que há a deposição de grupamentos metila e ésteres de glicerol na superfície dos sólidos. Os sólidos CuHAP13, CoHAP12 e CoHAP9 tiveram maiores teores de carbono superficial, o que pode ter prejudicado o desempenho catalítico devido à deposição de compostos orgânicos advindo dos produtos da reação. Assim, o desempenho favorável dos sólidos contendo cobre pode ser atribuído à menor adsorção de compostos orgânicos na superfície, bem como à baixa lixiviação dos sítios e menor adsorção de água, como ocorre no sólido CuHAP17.

Figura 24 – Imagens de MEV-EDS das hidroxiapatitas contendo cobre após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético 1:3



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25 – Imagens de MEV-EDS das hidroxiapatitas contendo cobalto, após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar 1:3

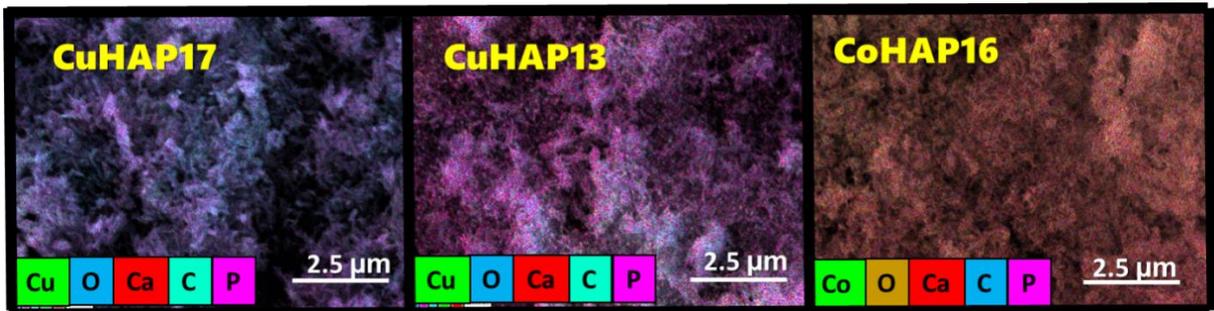


Fonte: Elaborado pelo autor

5.5.1 MEV-EDS dos sólidos após o reciclo

As micrografias de MEV-EDS, após o teste de reciclo, mostram que a morfologia CuHAP₁₇ é idêntica ao do sólido fresco, com pequenos aglomerados de partícula, resultado de cinco ciclos consecutivos (Figura 26).

Figura 26 – Imagens de MEV-EDS das hidroxiapatitas contendo cobalto, após a reação de acetilação do glicerol, em reciclo a 80°C e razão molar 1:3



Fonte: autor

Por outro lado, observa-se mudanças na morfologia dos sólidos CuHAP13 e CoHAP16. A presença de aglomerado de partículas confirma a perda da fase ativa durante a reação de acetilação do glicerol, acarretando a desativação do sólido. O mapeamento das análises de EDS mostra a estabilidade da estrutura de HAP do sólido CuHAP17 e a distribuição homogênea dos elementos de C e Cu na superfície do sólido. Em contrapartida, a distribuição de C praticamente cobre a área do mapa de EDS dos sólidos CuHAP13 e CoHAP16. Conseqüentemente, as espécies de carbono adsorvidos na superfície, seja de oligômeros, produtos ou reagentes, bloqueiam o acesso aos sítios ativos, provocando a perda da atividade em função do tempo. Assim, a desativação nesses sólidos deve-se à deposição de carbono na superfície e a lixiviação de espécies de Cu e Co durante a reação.

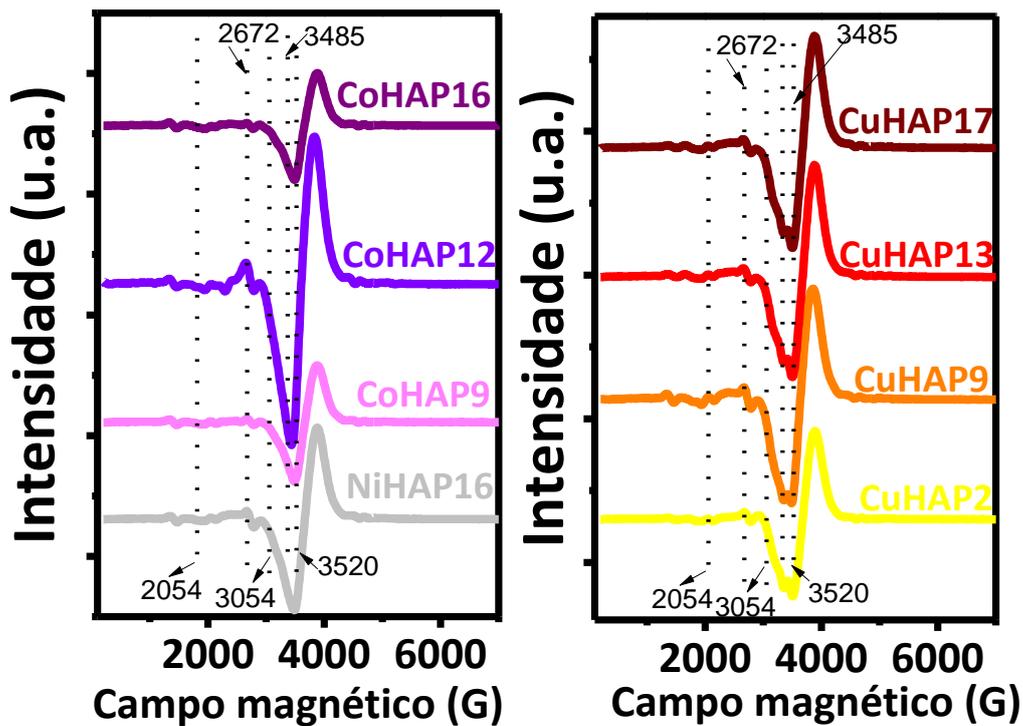
Baseado nas observações discutidas, as HAPs contendo Co contêm baixa acidez comparadas as HAPs contendo cobre, por isso apresentam baixo desempenho catalítico na esterificação do glicerol. Além disso, a disponibilizada de Co na superfície do sólido após a reação, é menor que aquelas encontradas no *bulk* do sólido (8,7 a 16,2%), que é indicativo de que as espécies de Co^{2+} estão menos dispersas na superfície, após o teste catalítico. A ocorrência de C na superfície indica a adsorção de oligômeros, independente do teor de Co. Em CuHAP17, a conversão do glicerol cai de 55% a 35%, sendo menor que a queda em CuHAP13 (49% a 10%). De fato, no último sólido, há a correlação entre a desativação do sólido em consequência da lixiviação de espécies de Cu durante a reação, em contraste com o bom desempenho de CuHAP17 e a menor adsorção de C na superfície.

5.6 Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)

O estado de oxidação dos metais presentes nas hidroxiapatitas foi investigado por EPR. A hidroxiapatita pura apresenta sinal característico de materiais diamagnéticos, os quais não são observados no espectro de EPR (GABBASOV *et al.*, 2019). No entanto, a presença de espécies paramagnéticas na superfície, tais como nos metais incorporados na estrutura Cu^{2+} ,

Ni^{2+} e Co^{2+} podem ser verificados por EPR. O espectro de todas as amostras apresenta sinais de histerese em valores de campo magnético de 2000 – 4000 Gauss (Figura 27). O sinal em 3485 e 3520 G representam valores de energia livre de elétrons g de 1,980 e 2,003, respectivamente. Isto indica a presença de grupos com PO_4 e OH nos sólidos (SADŁO *et al.*, 2012). Nas amostras contendo cobre, há a presença de sinais em valores de g_{\parallel} de 2,390, os quais são típicos de espécies de Cu^{2+} isoladas (CHANDRA; GUPTA, 2004). A intensidade do sinal aumenta à medida que as quantidades de cobre aumentam nos sólidos CuHAP17 e CuHAP13. Isto ocorre devido a interação de dipolo das espécies paramagnéticas próximas, tais como Ca^{2+} e Cu^{2+} . Os elevados teores de cobre promovem a formação de aglomerados de Cu, bem como a redução de CuO a Cu_2O durante os testes catalíticos. Uma possível razão para tal fato é que o sinal EPR é insensível a aglomerados de CuO_x em amostras com teores de Cu superiores a 9,0%. Portanto, parte do Cu presentes nas HAPs podem ser lixiviadas durante os testes catalíticos. A presença de CuO_x pode ter sido responsável pelo desempenho catalítico dos sólidos CuHAP17 e CuHAP13, juntamente com os sítios estruturais nas HAPs.

Figura 27 – Espectro de EPR das hidroxiapatitas após a reação de acetilação do glicerol a 80°C e razão molar 1:3



Fonte: Elaborado pelo autor

O sinal de EPR da amostra de CoHAP12 com menor teor de cobalto é mais intenso que da amostra CuHAP17; tal fato é indicativo da presença de espécies de Co na superfície do sólido usado na reação, o qual possivelmente lixiviou da estrutura para a superfície. O sinal estreito de EPR das amostras de Co estão associadas as distorções atômicas oriundas de interações eletrônicas na estrutura, derivada da presença estrutural de Co, de acordo com a literatura (CHANDRA; GUPTA, 2004). O sinal EPR para Co^{2+} tem valor g de 2,120 o qual está sobreposto por outros sinais anisotrópicos com g_{\perp} 5,80–5,44 e g_{\parallel} 2,00. Estas observações são indicativos da presença de cobalto divalente, contribuindo para o desempenho catalítico dos sólidos na reação de acetilação do glicerol (CHANDRA; GUPTA, 2004).

O sinal de EPR da amostra de NiHAP16 é mais fraco e estreito, comparando-o com aquele de CuHAP17. Tal sinal é alargado, em relação a CoHAP12 devido à forte interação spin-spin oriundo do Ni. A literatura ilustra que o sinal de EPR de espécies de Ni^{2+} um sinal amplo anisotrópico, sendo característico do Ni^{2+} com valor de g entre 2,281–2,293 (CHANDRA; GUPTA, 2004). Adicionalmente, o espectro mostra a presença de Ni^{2+} bem disperso na rede da HAP. Por outro lado, o sinal de EPR também sugere a presença de NiO como resultado da lixiviação de Ni da rede HAP durante a reação catalítica (CHANDRA; GUPTA, 2004).

5.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)

O estado de valência dos elementos na superfície dos sólidos e a concentração dos mesmos, após o teste de reciclo, foram estudados através da técnica de XPS para as amostras CuHAP17, Co1HAP6 e NiHAP16 (Tabela 8 e 9). As amostras foram escolhidas devido aos diferentes comportamentos observados nos testes de reciclo. Os espectros de XPS indicam a presença de C, O, Ca, Ni, Co, e Cu em todos os sólidos. Os valores de energias de ligação estão listados na Tabela 8.

A energia de ligação do nível de Ca $2p$ divide-se em duas contribuições em dubleto em torno de 346,7 e 353,8 eV relacionados aos níveis $\text{Ca}2p_{3/2}$ e $\text{Ca}2p_{1/2}$, respectivamente. O sinal indica a presença de Ca^{2+} na estrutura da HAP, em todos os sólidos. A presença das espécies de P^{5+} , em todos os catalisadores, em energias de ligação em torno de 133,0 – 133,3 eV, são evidenciadas. O nível central do oxigênio (O $1s$) em CuHAP17, possui dois picos com valores de energia de ligação de 530,8 e 532,7 eV. A maior intensidade em 530,8 eV atribui-se à presença de O^{2-} , referente aos óxidos de rede.

Tabela 8 – Energia de ligação das espécies de C 1s, Ca 2p_{3/2}, O 1s, P 2p e Cu 2p para o sólido CuHAP17, CoHAP16 e NiHAP

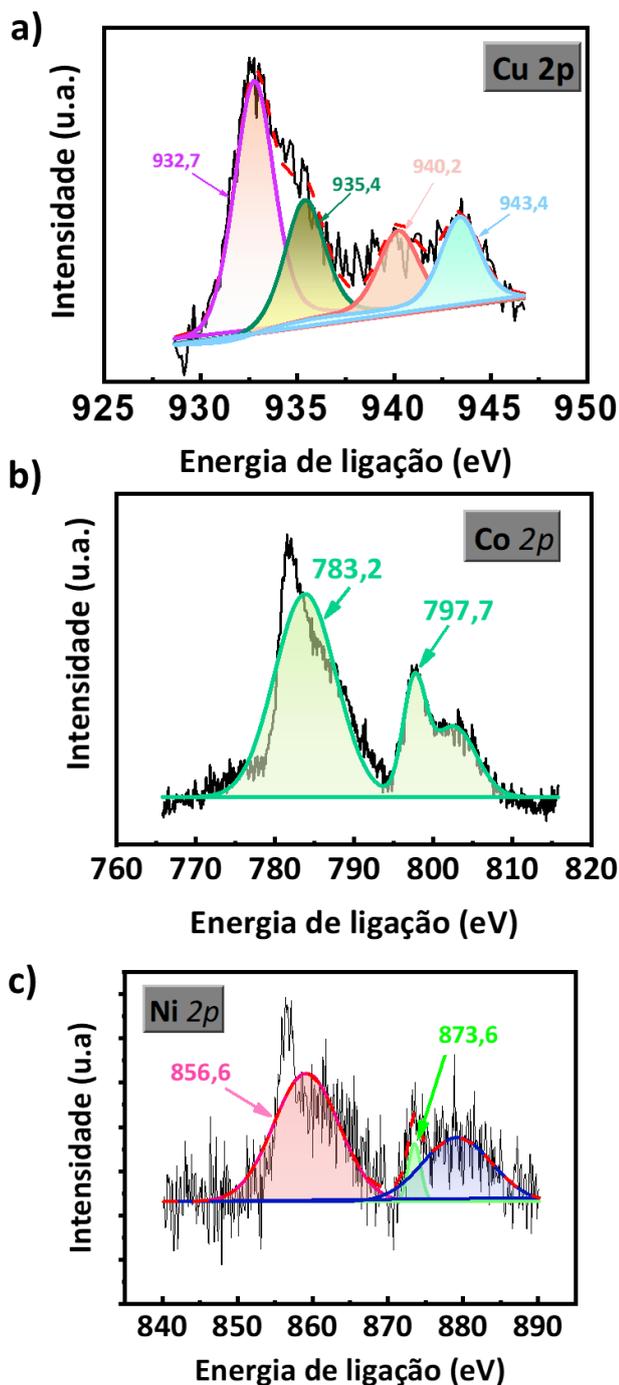
Catalisador	C 1s	O 1s	Ca 2p _{3/2}	P 2p	Cu 2p	Co 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}
CuHAP17	284,6	530,8	346,8	133,0	932,7		
	286,2				935,4		
	288,1				940,2		
					943,4		
CoHAP16	284,6	531,1	347,3	133,3		781,5	
	286,2	533,0	353,5			796,3	
NiHAP	288,0	531,2	347,3	133,0			856,6
	282,5						873,4
	285,1						861,2
	288,9						

Fonte: Elaborado pelo autor

Em 523,7 eV, os grupos OH e oxigênio adsorvido na superfície são detectados. A última espécie pode ser resultado dos produtos adsorvidos de glicerol, ésteres de glicerol e oligômeros da reação, conforme sugerido pela análise de FTIR. Quando se compara os picos referente ao nível O 1s do catalisador CuHAP17 com os picos do catalisador CoHAP16 observa-se pequenas mudanças das energias de ligação em valores maiores. Isso ocorre, pois, o Co interage fortemente com o grupamento OH advindos da H₂O as ou com hidroxilas do glicerol para formar grupamentos Co–OH na superfície do catalisador (CARVALHO *et al.*, 2014). Os sítios básicos de Lewis (O²⁻ de PO₃⁴⁻) bem como sítios ácidos de Ca²⁺ ou OH podem reagir com a água gerada durante a reação de esterificação do glicerol, formando grupos OH na superfície; portanto, essas espécies interagem com espécies de Co, que são responsáveis pela desativação do sólido, como observado no teste de reciclo, justificando a perda na atividade após o terceiro ciclo catalítico na reação de acetilação do glicerol (ELKABOUSS, 2004). A energia de ligação do O 1s de 531,2 eV confirma a presença de espécies O²⁻, advindo de interações NiOOH. O níquel pode interagir de duas diferentes formas com a hidroxiapatita, tanto na ligação P–O–Ni–O–P como HO–Ni–O–P, ambos advindos da troca catiônica com os íons de cálcio (AKRI, *et al.* 2019).

O espectro de XPS do nível de Cu 2p_{3/2} (Figura 28a) mostra quatro picos deconvoluídos em torno de 932,7, 935,4, 940,2, e 943,4 eV. Tais picos relacionam-se com a presença de espécies de Cu⁺ e Cu²⁺, respectivamente. Os picos satélites em 940,2 e 943,4 eV, correspondem à presença de Cu²⁺ na superfície. A elevada energia do satélite do dubleto de Cu 2p_{1/2} são sobrepostos por picos de ressonância Auger Ca LMM. Embora as linhas de raios-X Cu LMM Auger sejam muito ruidosas, comprova a presença relevante de espécies Cu⁺ no sólido. Os dados corroboram com os resultados de EPR e confirmam a presença de Cu²⁺ na superfície da HAP, provenientes do *lattice* do catalisador e das espécies isoladas de Cu₂O.

Figura 28 – Espectros de XPS do nível de a) Cu 2p; b) Co 2p e c) Ni 2p dos sólidos CuHAP17, CoHAP16 e NiHAP, após o 5º ciclo da reação de acetilação do glicerol.



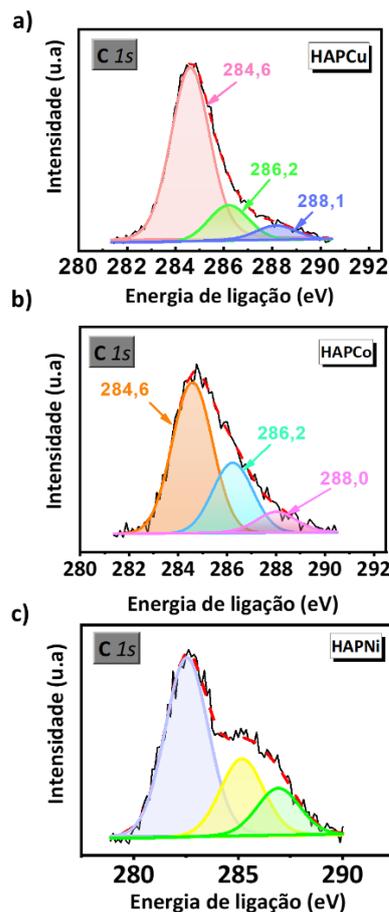
Fonte: Elaborado pelo autor

A quantidade de cobre na superfície de CuHAP17 é em torno de 6,07% (Tabela 9), menor do que a observada nos sólidos frescos. Devido à sensibilidade do XPS, a porcentagem de superfície obtida é aceitável e confirma a resistência à lixiviação do catalisador CuHAP17. O espectro de Co 2p para a amostra CoHAP16 está presente na Figura 28b. O espectro divide-

se em sinais de duplete, do acoplamento spin-órbita Co $2p_{3/2}$ e Co $2p_{1/2}$ em torno de 783,2 e 797,7 eV, respectivamente. Provando a presença de espécies de Co^{2+} . O pico satélite sugere a interação do sítio ativo com grupamento hidroxil, como discutido anteriormente. A Figura 28c mostra o espectro do nível Ni $2p$. Os picos em 856,6 e 873,4 eV referem-se aos níveis Ni $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. Os picos de satélites encontram-se em torno de 880 eV, o que significa que há a presença de níquel na forma de NiOOH, evidenciando que o Ni é lixiviado da rede HAP, justificando o menor desempenho catalítico desses sólidos.

Os espectros de carbono dos sólidos após os testes de reciclo, encontram-se na Figura 29. Os espectros são idênticos e exibem três picos deconvoluídos em valores de energias de ligação de 284,6, 286,2 e 288,1 eV, indicando que as espécies de carbono adsorvidas na superfície são da mesma natureza. A primeira contribuição é típica de carbono orgânico advindo de contaminação da amostra. O pico em 284,6 eV refere-se a contribuições de ligação C–C. Os picos em menor área em 286,2 e 288,1 eV são de ligações C–O/OH e C=O, respectivamente (COELHO *et al.*, 2016).

Figura 29 – Espectros de XPS do nível de C $1s$ dos sólidos a) CuHAP17 b) CoHAP16 e c) NiHAP após o 5º ciclo da reação de acetilação do glicerol.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados corroboram com os espectros de FTIR e EDS dos sólidos que demonstram a presença de grupamentos carboxila, hidroxila e carbonila adsorvidos na superfície do catalisador, advindo das acetinas e oligômeros reação.

A Tabela 9 mostra a composição superficial das espécies de C, Ca, O e P dos metais presentes nas HAPs após o teste reacional. A quantidade de cobre superficial em CuHAP17 é em torno de 6,07%. O Co está presente superficialmente em peso de 4,52 %, enquanto que o Ni em 1,9%. Os resultados mostram que todos os sólidos apresentam lixiviação de espécies de cobre, cobalto e níquel, devido a presença dos sítios na superfície em elevadas concentrações, principalmente para Cu e Co.

Tabela 9 – Composição superficial de C, Ca, O, P e Cu para o sólido CuHAP17, CoHAP16 e NiHAP

Catalisador	C (%)	O (%)	Ca (%)	P (%)	Cu (%)	Co (%)	Ni (%)
CuHAP17	9,21	38,99	26,95	18,77	6,07		
CoHAP16	5,85	47,43	16,47	25,61		4,51	
NiHAP	13,08	44,70	15,18	25,82			1,26

Fonte: Elaborado pelo autor

A presença de carbono corrobora com os dados de FTIR. A adsorção de espécies orgânicas colaborou com a baixa atividade catalítica dos sólidos contendo Ni, o qual obteve 13,08% de carbono em peso na superfície, além de maior concentração destas espécies quimissorvidas, evidenciado por FTIR. A atividade do sólido CuHAP17, em 5 ciclos, aumenta a teor de carbono superficial (9,21%), porém na estrutura observa-se menor intensidade da adsorção de compostos orgânicos. Ao contrário do observado em HAPCo16, o qual desativou no terceiro ciclo catalítico e apresentou 5,85% de carbono em peso superficialmente.

6 CONCLUSÃO

As hidroxiapatitas (HAP) modificadas com os metais Co, Ni e Cu foram avaliadas na reação de acetilação do glicerol com ácido acético, em distintas condições reacionais. Os catalisadores apresentam-se promissores na reação, devido à resistência à desativação dos sólidos contendo Cu. As conversões de 20 a 50% foram observadas em catalisadores contendo cobre variando de 2 a 17%, os quais possuem seletividade à triacetina de 5-16,1%. O estudo das condições reacionais mostrou que os produtos são favorecidos a 80°C e razão molar de glicerol:ácido acético de 0,25. O aumento da temperatura e da concentração de ácido acético acarreta em elevadas conversões, e conseqüente elevada seletividade à diacetina e triacetina. Os sólidos contendo cobalto e cobre apresentam modestas seletividade à triacetina. Por outro

lado, os sólidos contendo Ni apresenta baixa seletividade devido à adsorção de compostos orgânicos, água e lixiviação da fase ativa, de acordo com os resultados de MEV-EDS e FTIR.

O teor de metal, a presença de fases extra-rede, a adsorção de água e a presença de compostos orgânicos quimissorvidos nos catalisadores mostraram-se parâmetros importantes na atividade catalítica dos sólidos. A lixiviação e desativação dos sítios ativos por água e adsorção de espécies orgânicas ocorreu em sólidos contendo menores teores de metais, enquanto que os sólidos contendo cobre em maiores teores apresentam-se resistentes à desativação, demonstrando que a presença da fase HAP apresenta estabilidade estrutural. As amostras CuHAP com maiores teores de cobre (de 13% e 17%) apresentam menor adsorção de água. A presença de fases extrarede (Cu_2O) aumentou a acidez em hidroxiapatitas contendo cobre, o que diminui a seletividade à triacetina. A lixiviação de espécies de Co foram por meio de interações Co–OH, enquanto que as espécies de níquel formaram NiOOH na superfície, responsáveis pelo baixo desempenho dos catalisadores CoHAP e NiHAP na reação de acetilação do glicerol. Entretanto, os catalisadores contendo Co, apresentaram-se mais seletivos à triacetina devido à menor força ácida de seus sítios ativos, em comparação aos de Cu. Todos os sólidos apresentaram deposição de compostos orgânicos na superfície, advindos dos subprodutos da reação. A deposição de subprodutos impede a acessibilidade dos sítios ativos. Assim, o desempenho catalítico dos sólidos foi relacionado às propriedades da superfície e da estrutura do catalisador.

7 PERSPECTIVAS

Os catalisadores testados neste trabalho demonstram-se promissores na reação de acetilação do glicerol, na presença de ácido acético. Entretanto, a seletividade dos catalisadores ainda é considerada baixa. Dessa forma, as seguintes perspectivas são propostas:

1. Investigar a influenciada adição de solventes sobre o desempenho catalítico;
2. Realizar estudos complementares em condições mais brandas de reação;
3. Sintetizar sólidos baseados em hidroxiapatitas com sitio ácidos mais fracos com vistas a diminuir a formação de subprodutos.

REFERÊNCIAS

ABIDA, Km; ALI, Amjad. A review on catalytic role of heterogeneous acidic catalysts during glycerol acetylation to yield acetins. **Journal Of The Indian Chemical Society**, [S.L.], v. 99, n. 6, p. 100-459, jun. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0019452222001212>. Acesso em: 12 set. 2022.

AKRI, M., ZHAO, S., LI, X. et al. Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming. **Nature communications**, [S.L.], v. 10, n. 5181, p. 2041-1723, 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-12843-w>. Acesso em: 14 jun. 2021.

ALVES, Nuryana; SANTIAGO NETO, Antonio; BESSA, Bruno; OLIVEIRA, Alcemira; MENDES FILHO, Josue; CAMPOS, Adriana; OLIVEIRA, Alcineia. Binary Oxides with Defined Hierarchy of Pores in the Esterification of Glycerol. **Catalysts**, [S.L.], v. 6, n. 10, p. 151, 27 set. 2016. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/6/10/151>. Acesso em: 02 jun. 2021.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R. Abdul; SULAIMAN, N.M.N. The effects of catalysts in biodiesel production: a review. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 14-26, jan. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X1200233X>. Acesso em: 02 jun. 2021.

AZIZ; CHRISTOPHE; RAJENDER; ABDERRAHIM. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 347, p. 48-76, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X1200233X>. Acesso em: 07 jun. 2021.

CARMO, Jose Vitor Costa do; OLIVEIRA, Alcineia C.; ARAËJO, Jesuina C.s.; CAMPOS, Adriana; DUARTE, Gian Carlos Silva. 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. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557/jmr.2018.321>. Acesso em: 03 jun. 2021.

CARRERA, K.; HUERTA, V.; OROZCO, V.; MATUTES, J.; FERNÁNDEZ, P.; GRAEVE, O.A.; HERRERA, M. Formation of vacancy point-defects in hydroxyapatite nanobelts by selective incorporation of Fe³⁺ ions in Ca(II) sites. A CL and XPS study. **Materials Science And Engineering: B**, [S.L.], v. 271, p. 115-308, set. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510721002683>. Acesso em: 30 nov. 2021.

CARVALHO, Davi C.; PINHEIRO, Ludimila G.; CAMPOS, Adriana; MILLET, Edwin R.C.; SOUSA, Francisco F. de; M. FILHO, Josue; SARAIVA, Gilberto D.; SILVA FILHO, Edson C. da; FONSECA, Maria G.; OLIVEIRA, Alcineia C. Characterization and catalytic performances of copper and cobalt-exchanged hydroxyapatite in glycerol conversion for 1-hydroxyacetone production. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 471, p. 39-49, fev. 2014.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X13006947>. Acesso em: 04 jun. 2021.

CHANDRA, Sulekh; GUPTA, Lokesh Kumar. EPR and electronic spectral studies on Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with a new tetradentate [N4] macrocyclic ligand and their biological activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 60, n. 7, p. 1563-1571, jun. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142503004013>. Acesso em: 15 jun. 2021.

CHLALA, Dayan; GIRAUDON, Jean-Marc; LABAKI, Madona; LAMONIER, Jean-François. Formaldehyde Total Oxidation on Manganese-Doped Hydroxyapatite: the effect of mn content. **Catalysts**, [S.L.], v. 10, n. 12, p. 1422, 4 dez. 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/12/1422>. Acesso em: 02 ago. 2021.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Ed. Moderna, 1981.

COELHO, Davi C.; OLIVEIRA, Alcineia C.; M. FILHO, Josué; OLIVEIRA, Alcemira C.; LUCREDIO, Alessandra F.; ASSAF, Elisabete M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Enrique. Effect of the active metal on the catalytic activity of the titanate nanotubes for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 290, p. 438-453, abr. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894716300183>. Acesso em: 12 jan. 2022.

COSTA, B.O. dalla; DECOLATTI, H.P.; LEGNOVERDE, M.s.; QUERINI, C.A. Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 289, p. 222-230, jul. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586116305697>. Acesso em: 06 jan. 2022.

COSTA, Ingrid C. R.; ITABAIANA, Ivaldo; FLORES, Marcella C.; LOURENÇO, Ana Clara; LEITE, Selma G. F.; MIRANDA, Leandro S. de M. e; LEAL, Ivana C. R.; SOUZA, Rodrigo O. M. A. de. Biocatalyzed Acetins Production under Continuous-Flow Conditions: valorization of glycerol derived from biodiesel industry. **Journal Of Flow Chemistry**, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 41-45, 19 jun. 2013. Disponível em: <https://akjournals.com/view/journals/1846/3/2/article-p41.xml>. Acesso em: 06 jun. 2021.

DOBOSZ, J.; CICHY, M.; ZAWADZKI, M.; BOROWIECKI, T. Glycerol steam reforming over calcium hydroxyapatite supported cobalt and cobalt-cerium catalysts. **Journal Of Energy Chemistry**, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 404-412, mar. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S209549561730685X>. Acesso em : 10 jun. 2021.

ELKABOUSS, K. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts: magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations. **Journal Of Catalysis**, [S.L.], v. 226, n. 1, p. 16-24, ago. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951704002398>. Acesso em: 05 fev. 2022.

ESPOSTI, Lorenzo Degli; ADAMIANO, Alessio; SILIQI, Dritan; GIANNINI, Cinzia; IAFISCO, Michele. The effect of chemical structure of carboxylate molecules on hydroxyapatite nanoparticles. A structural and morphological study. **Bioactive Materials**, [S.L.], v. 6, n. 8, p. 2360-2371, ago. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452199X21000141>. Acesso em: 05 mar. 2022.

FERREIRA, Luanne; RIBEIRO, Ruan; MADRIAGA, Vinicius; VASCONCELOS, Sancler; SHIMABUKURO, Eric; ROSSA, Vinicius; VIEIRA, Sara; PASSOS, Fabio; LIMA, Thiago. Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. **Química Nova**, [S.L.], v. 45, n. 02, p. 194-206, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9hrm7t4TfFrBfgXb9wqw7VL/>. Acesso em: 16 jan. 2021.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Michigan: Pearson Education, 2009.

FRIEND, Cynthia M.; XU, Bingjun. Heterogeneous Catalysis: a central science for a sustainable future. **Accounts Of Chemical Research**, [S.L.], v. 50, n. 3, p. 517-521, 21 mar. 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.6b00510>. Acesso em: 19 jan. 2021.

GABBASOV, Bulat; GAFUROV, Marat; STARSHOVA, Alena; SHURTAKOVA, Darya; MURZAKHANOV, Fadis; MAMIN, Georgy; ORLINSKII, Sergei. Conventional, pulsed and high-field electron paramagnetic resonance for studying metal impurities in calcium phosphates of biogenic and synthetic origins. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [S.L.], v. 470, p. 109-117, jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885317326355>. Acesso em: 20 dez. 2022.

GOFFERJÉ, G.; STÄBLER, A.; HERFELLNER, Thomas; SCHWEIGGERT-WEISZ, Ute; FLÖTER, E. Kinetics of enzymatic esterification of glycerol and free fatty acids in crude *Jatropha* oil by immobilized lipase from *Rhizomucor miehei*. **Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [S.L.], v. 107, p. 1-7, set. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138111771400160X>. Acesso em: 14 jul. 2021.

GOSCIANSKA, Joanna; MALAIKA, Anna. A facile post-synthetic modification of ordered mesoporous carbon to get efficient catalysts for the formation of acetins. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 357, p. 84-93, nov. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092058611831397X>. Acesso em: 25 jul. 2022.

GRUSELLE, Michel. Apatites: a new family of catalysts in organic synthesis. **Journal Of Organometallic Chemistry**, [S.L.], v. 793, p. 93-101, set. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022328X1500039X>. Acesso em: 12 ago. 2021.

HABRAKEN, WOUTER; HABIBOVIC, PAMELA; EPPLE, MATTHIAS; BOHNER, MARC. Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future?. **Materials Today**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 69-87, mar. 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136970211500317X>. Acesso em: 7 set. 2021.

HIDAYATI, Nur; SARI, Rahmah Puspita; PURNAMA, Herry. Catalysis of glycerol acetylation on solid acid catalyst: a review. **Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi**, [S.L.], v. 23, n. 12, p. 414-423, 14 jan. 2021. Disponível em: <https://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa/article/view/32534>. Acesso em: 20 ago. 2021.

JIANG, Yuanyuan; LI, Xuewen; ZHAO, Huaiyuan; HOU, Zhaoyin. Esterification of glycerol with acetic acid over SO₃H-functionalized phenolic resin. **Fuel**, [S.L.], v. 255, p. 115842, nov. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236119311949>. Acesso em: 07 set. 2021.

KARNJANAKOM, Surachai; MANEECHAKR, Panya; SAMART, Chanatip; GUAN, Guoqing. Ultrasound-assisted acetylation of glycerol for triacetin production over green catalyst: a liquid biofuel candidate. **Energy Conversion And Management**, [S.L.], v. 173, p. 262-270, out. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890418308215>. Acesso em: 15 ago. 2022.

LANDAU, Miron V.; HOS, Tomy; NEHEMYA, Roxana Vidruk; NOMIKOS, George; HERSKOWITZ, Moti. Eco-Friendly and Sustainable Process for Converting Hydrous Bioethanol to Butanol. **Catalysts**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 498, 14 abr. 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/4/498>. Acesso em: 19 fev. 2022

LE PAGE, J. F. **Applied Heterogeneous Catalysis**: desing, manufacture, use os solid catalysts. Paris: Editions Technip, 1978.

LI, Difan; ZHAO, Xiuge; ZHOU, Qingqing; DING, Bingjie; ZHENG, Anna; PENG, Qingpo; HOU, Zhenshan. Vicinal hydroxyl group-inspired selective oxidation of glycerol to glyceric acid on hydroxyapatite supported Pd catalyst. **Green Energy & Environment**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 691-703, ago. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025720302119>. Acesso em: 15 nov. 2022.

LIAO, Xiaoyuan; ZHU, Yulei; WANG, Sheng-Guang; CHEN, Hongmei; LI, Yongwang. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 94, n. 1-2, p. 64-70, 1 fev. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337309004299>. Acesso em: 13 jul. 2021.

LIU, Huazhang. Ammonia synthesis catalyst 100 years: practice, enlightenment and challenge. **Chinese Journal Of Catalysis**, [S.L.], v. 35, n. 10, p. 1619-1640, out. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1872206714601182>. Acesso em: 10 jul. 2021.

MAMTANI, Kapil; SHAHBAZ, Kaveh; FARID, Mohammed M.. Glycerolysis of free fatty acids: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 137, p. 110-501, mar. 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032120307875>. Acesso em: 21 jul. 2022.

MARWAN, Marwan; INDARTI, Eti; DARMADI, Darmadi; RINALDI, Wahyu; HAMZAH, Dzikri; RINALDI, Taufik. Production of Triacetin by Microwave Assisted Esterification of Glycerol Using Activated Natural Zeolite. **Bulletin Of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 672, 1 dez. 2019. Disponível em: <https://ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec/article/view/4250>. Acesso em: 12 out. 2022.

MOLINERO, L.; ESTEBAN, J.; SANCHEZ, F.; GARCIA-OCHOA, F.; LADERO, M.. Solventless esterification of glycerol with p-methoxycinnamic acid catalyzed by a novel sulfonic acid mesoporous solid: reaction kinetics. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 109, p. 442-452, maio 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X2200096X>. Acesso em: 26 jul. 2022.

MOTA, Gabriela; CARMO, José Vitor C. do; PAZ, Camila B.; SARAIVA, Gilberto D.; CAMPOS, Adriana; DUARTE, Gian; SILVA FILHO, Edson C. da; OLIVEIRA, Alcineia C.; SOARES, João M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Enrique. Influence of the Metal Incorporation into Hydroxyapatites on the Deactivation Behavior of the Solids in the Esterification of Glycerol. **Catalysts**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 10, 23 dez. 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/1/10>. Acesso em: 10 jan. 2022

MOULDER, John F *et al.* **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data**. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1995.

OKOYE, P.u.; HAMEED, B.H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 53, p. 558-574, jan. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115009272>. Acesso em: 15 abr. 2022.

PEREZ, Federico M.; GATTI, Martín N.; NICHIO, Nora N.; POMPEO, Francisco. Bio-additives from glycerol acetylation with acetic acid: chemical equilibrium model. **Results In Engineering**, [S.L.], v. 15, p. 100502, set. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123022001724>. Acesso em: 26 jan. 2023.

RANE, S. A. Esterification of Glycerol with Acetic Acid over Highly Active and Stable Alumina-based Catalysts: a reaction kinetics study. **Chemical And Biochemical Engineering Quarterly Journal**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 33-45, 17 abr. 2016. Disponível em: <https://hrcak.srce.hr/file/229409>. Acesso em: 05 mar. 2022.

RASTEGARI, Hajar; GHAZIASKAR, Hassan S.; YALPANI, Mohammad; SHAFIEI, Amin. Development of a Continuous System Based on Azeotropic Reactive Distillation to Enhance Triacetin Selectivity in Glycerol Esterification with Acetic Acid. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 31, n. 8, p. 8256-8262, 1 ago. 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.7b01068>. Acesso em: 8 nov. 2022.

REINOSO, D.M.; BOLDRINI, D.e. Kinetic study of fuel bio-additive synthesis from glycerol esterification with acetic acid over acid polymeric resin as catalyst. **Fuel**, [S.L.], v. 264, p. 116879, mar. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236119322434>. Acesso em: 09 ago. 2022.

SADŁO, Jarosław; PAJCHEL, Lukasz; MICHALIK, Jacek; KOŁODZIEJSKI, Wacław. EPR studies of radicals generated by γ -radiation in nanocrystalline hydroxyapatites prepared by dry milling. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1022, p. 61-67, ago. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286012003870>. Acesso em: 06 ago. 2022.

SATTERFIELD, Charles N.. **Heterogeneous catalysis in practice**. 2. ed. Massachusetts: McGraw-Hill, 1996. 564 p.

SIMMER, Jamespatrick; HARDY, Ninac.; CHINOY, Afritif.; BARTLETT, Johnd.; HU, Janc-C. How fluoride protects dental enamel from demineralization. **Journal Of International Society Of Preventive And Community Dentistry**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 134, 2020. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7339990/>. Acesso em: 17 dez. 2021.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Pricípios de Análise Instrumental**, 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006, 836p.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Organic chemistry**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

TONUTTI, L.G.; COSTA, B.O. dalla; DECOLATTI, H.P.; MENDOW, G.; QUERINI, C.A. Determination of kinetic constants for glycerol acetylation by particle swarm optimization algorithm. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 424, p. 130-408, nov. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589472101994X>. Acesso em: 12 dez. 2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca Universitária. **Guia de normalização de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza: Biblioteca Universitária, 2013. Disponível em: <https://biblioteca.ufc.br/wp-content/uploads/2019/10/guia-de-citacao-06.10.2019.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2021.

VAN RIJT, Mark M.J.; NOOTEBOOM, Sjoerd W.; WEIJDEN, Arno van Der; NOORDUIN, Willem L.; WITH, Gijsbertus de. Stability-limited ion-exchange of calcium with zinc in biomimetic hydroxyapatite. **Materials & Design**, [S.L.], v. 207, p. 109-846, set. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127521003993>. Acesso em: 25 nov. 2022.

YIN, Haixu; ZHANG, Changhua; YIN, Hengbo; GAO, Dezhi; SHEN, Lingqin; WANG, Aili. Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 288, p. 332-343, mar. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894715016678>. Acesso em: 18 ago. 2022.

ZECCHINA, Adiano; CALIFANO, Salvatore. **The Development of Catalysis**: a history of key processes and personas in catalytic science and technoly. Hoboken: Wiley, 2017.