



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

**IGOR DOS SANTOS GOMES**

**ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM BUTIRALDEÍDO SOBRE  
CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS MISTOS CONTENDO Ni OU Co**

**FORTALEZA**

**2018**

IGOR DOS SANTOS GOMES

ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM BUTIRALDEÍDO SOBRE CATALISADORES À  
BASE DE ÓXIDOS MISTOS CONTENDO Ni OU Co

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

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

---

G614a Gomes, Igor dos Santos.  
Acetalização do glicerol com butiraldeído sobre catalisadores à base de óxidos mistos contendo Ni ou Co /  
Igor dos Santos Gomes. – 2018.  
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,  
Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

1. Glicerol. 2. Butiraldeído. 3. Acetalização. 4. Óxidos mistos. 5. Caracterização. I. Título.

CDD 660

---

IGOR DOS SANTOS GOMES

ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM BUTIRALDEÍDO SOBRE CATALISADORES À  
BASE DE ÓXIDOS MISTOS CONTENDO Ni OU Co

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

Aprovada em: 17 / 05 / 2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Alcineia Conceição Oliveira (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

MSc. João Rufino Bezerra Neto  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Ivanete e João.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo suporte financeiro ao projeto e bolsa de iniciação científica concedida.

À Universidade Federal do Ceará, pela minha formação acadêmica.

Ao Departamento de Física e aos laboratórios PCL, Central Analítica e CETENE, pela infraestrutura cedida para a realização dos experimentos.

À Prof. Dr. Alcineia Conceição Oliveira, pela orientação e pela contribuição no meu aprendizado e amadurecimento científico.

Aos professores participantes da banca examinadora Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar e João Rufino Bezerra Neto pelo tempo e contribuições dados ao trabalho.

Aos professores do Ensino Fundamental e Médio, pelo constante incentivo nos meus estudos e pelo o conhecimento transmitido nas aulas. Em especial agradeço aos professores Robson, Marley e João Batista que inspiraram a escolha da minha carreira profissional.

Aos professores da Engenharia Química, por todo o aprendizado que tive durante a graduação.

À minha família, por sempre ter acreditado em mim e ter me suportado e nunca deixarem eu me sentir sozinho. Em especial agradeço aos meu pais, Ivanete e João, por sempre ter me dado amor e me permitirem crescer como indivíduo.

A todos os meu amigos e companheiros, pelo apoio e carinho durante todo meu caminho até aqui e pelos momentos que irei sempre lembrar.

“Eu acredito que às vezes são as pessoas que ninguém espera nada que fazem as coisas que ninguém consegue imaginar.” (Alan Turing)

## RESUMO

A acetalização do glicerol com compostos carbonílicos é uma reação catalítica empregada na produção de acetais cíclicos. Devido a necessidade da indústria do biodiesel de converter o excesso de glicerol impuro, novos catalisadores heterogêneos têm sido estudados. Dentre estes, os catalisadores ácidos heterogêneos testados na acetalização mostraram desempenho promissor na reação. Entretanto, estes materiais apresentaram baixa seletividade aos produtos desejados, devido sua elevada acidez. Em contrapartida, catalisadores redox apresentaram resultados de seletividade promissores, em virtude dos mecanismos alternativos promovidos por esses materiais. Nesse sentido, os óxidos mistos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  foram preparados via método sol-gel. Após a impregnação dos sais de Co ou Ni, os catalisadores  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  e  $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  foram obtidos. Os sólidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectroscopia de Raios-X por dispersão de Energia (MEV-EDS) e Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio. As medidas de DRX e espectroscopia Raman revelaram a presença das fases ácidas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e NiO nas amostras. As análises de MEV evidenciaram os aglomerados de partículas com morfologia de placas sobre a superfície dos sólidos. Os espectros EDS sugeriram a ausência de espécies de Co e Ni sobre a superfície dos materiais à base de Ti-Al. Os catalisadores preparados são mesoporosos e apresentam elevadas propriedades textuais, de acordo com as análises de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. A atividade catalítica dos materiais foi testada na acetalização do glicerol com butiraldeído, na presença de tolueno como solvente. Os testes foram realizados em um reator batelada, nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C. Os valores de conversão e seletividade foram correlacionados às propriedades texturais e estruturais, bem como a acidez. As amostras Co/Ti-Al, Ni/Ti-Al, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn atingiram conversões máximas de glicerol de 52, 35, 44 e 61%, respectivamente. Baixos valores de energia de ativação foram encontrados para os catalisadores Co/Ti-Al, Ni/Ti-Al, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn, com valores de  $E_a$  de 5,0, 8,9, 7,3 e 3,3  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , indicando que o caminho da reação foi alterado, devido ao mecanismo alternativo de baixa energia promovido pelos catalisadores ativos. Adicionalmente, todos os sólidos produziram seletivamente os compostos 2-propil-1,3-dioxan-5-ol e (2-propil-1,3-dioxolan-4-il)metanol, valiosos acetais cíclicos.

**Palavras-chave:** Glicerol. Butiraldeído. Acetalização. Óxidos mistos. Caracterização.

## ABSTRACT

Acetalization of glycerol with carbonyl compounds is a catalytic reaction to produce cyclic acetals. Due to the needs of biodiesel industry to convert the excess of impure glycerol, new heterogeneous catalysts are searched. Among them, the acid catalysts tested in the acetalization reaction exhibited good performance in the reaction. However, these materials exhibited low selectivity to the desired products due their high acidity. On the contrary, redox catalysts showed promising selectivity to the desired products in reason of the mechanism changes provided by these materials. In this sense, mixed  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  acid oxides, which were prepared via sol-gel method, were synthesized. After impregnating Co or Ni salts, the  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  and  $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  catalysts were obtained. The solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) and nitrogen adsorption-desorption isotherms. XRD and Raman spectroscopy measurements showed the presence of acid  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and NiO phases. SEM analysis showed plate-like shaped agglomerates on the surface of the prepared solids. The Ti-Al based materials did not displayed Co or Ni species over their surfaces, as showed by EDS. Nitrogen adsorption-desorption isotherms illustrated that the catalysts were mesoporous and exhibited good textural properties. The catalytic activity of the materials were evaluated in the reaction of acetalization of glycerol with butyraldehyde reaction in presence of toluene, as solvent. The tests were carried out in a bath reactor at 30, 50 and 70 °C. The conversions and selectivities were correlated with the textural and structural properties of the solids and acidity. The Co/Ti-Al, Ni/Ti-Al, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn catalysts achieved maximum conversion of glycerol of 52, 35, 44 e 61%, respectively. The low activation energy value was found over Co/Ti-Al, Ni/Ti-Al, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn catalysts  $E_a$  values of 5,0, 8,9, 7,3 and 3,3  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  meaning that reactions pathway was changed due to the catalysts sites promoting an alternative mechanism with low energy. Also, all solids selectively produced 2-propyl-1,3-dioxan-5-ol and (2-propil-1,3-dioxolan-4-il)metanol, valuable cyclic acetals.

**Keywords:** Glycerol. Butyraldehyde. Acetalization. Mixed oxides. Characterization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Produção de biocombustíveis ao longo dos últimos anos .....	17
Figura 2	– Representação esquemática da reação de produção do biodiesel .....	18
Figura 3	– Rotas catalíticas de conversão do glicerol .....	19
Figura 4	– Acetalização do glicerol .....	20
Figura 5	– Mecanismo da acetalização do glicerol com butiraldeído .....	23
Figura 6	– Síntese dos óxidos mistos $TiO_2-Al_2O_3$ e $CeO_2-MnO_x$ .....	25
Figura 7	– Impregnação dos sais de Co e Ni .....	26
Figura 8	– Reação de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído .....	28
Figura 9	– Sistema reacional utilizado durante as reações .....	28
Figura 10	– Difrátogramas de raios-X das amostras estudadas .....	31
Figura 11	– Estruturas cristalinas de $TiO_2$ anatase (a), $\gamma-Al_2O_3$ (b), $CeO_2$ fluorita (c) $Co_3O_4$ (d) e $NiO$ (e) .....	32
Figura 12	– Espectros Raman dos catalisadores estudados .....	33
Figura 13	– MEV-EDS da amostra Co/Ti-Al .....	34
Figura 14	– MEV-EDS da amostra Ni/Ti-Al .....	35
Figura 15	– MEV-EDS da amostra Co/ Ce-Mn .....	36
Figura 16	– MEV-EDS da amostra Ni/Ce-Mn .....	36
Figura 17	– a) Isotermas de adsorssão-dessorção e b) curva de distribuição de poros dos materiais sob estudo .....	38
Figura 18	– Conversões de glicerol (a) e butiraldeído (b) durante a reação de acetalização .....	40
Figura 19	– a) $\ln a \times 1/T$ . b) $\ln a \times 1/T$ simplificado .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades texturais dos catalisadores .....	39
Tabela 2 – Seletividade das amostras, após 6 h de reação .....	41
Tabela 3 – Conversão de butiraldeído e glicerol, após 6 h de reação .....	42
Tabela 4 – Energia de ativação dos catalisadores estudados .....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AlCl <sub>3</sub>	Cloreto de alumínio
BET	Brunauer-Emmer-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
Ce-Mn	Óxido misto do tipo CeO <sub>2</sub> -MnO <sub>x</sub>
Co/Ce-Mn	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> impregnado em CeO <sub>2</sub> -MnO <sub>x</sub>
Co/Ce-Mn	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> impregnado em TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto de ferro
HBr	Ácido bromídrico
HCl	Ácido clorídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Ni/Ce-Mn	NiO impregnado em CeO <sub>2</sub> -MnO <sub>x</sub>
Ni/Ti-Al	NiO impregnado em TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti-Al	Óxido misto do tipo TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnCl <sub>2</sub>	Cloreto de zinco

## LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
X	Conversão
t	Tempo de reação
%	Porcentagem
S	Seletividade
$\Sigma$	Somatório
n <sup>o</sup>	Número
a	Atividade catalítica
A	Fator pré-exponencial
exp	Exponencial
R	Constante universal dos gases
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
T	Temperatura
ln	Logaritmo natural ou neperiano
$\Theta$	Ângulo de difração

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	16
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
<b>3.1</b>	<b>A indústria do biodiesel e o glicerol</b> .....	17
<b>3.2</b>	<b>Acetalização do glicerol</b> .....	19
<b>3.3</b>	<b>Catalisadores usados na acetalização do glicerol</b> .....	21
<b>3.4</b>	<b>Mecanismo da acetalização do glicerol</b> .....	22
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	25
<b>4.1</b>	<b>Síntese dos catalisadores</b> .....	25
<b>4.1.1</b>	<i>Síntese dos óxido mistos</i> .....	25
<b>4.1.2</b>	<i>Impregnação dos metais Co e Ni</i> .....	26
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	27
<b>4.2.1</b>	<i>DRX e Espectroscopia Raman</i> .....	27
<b>4.2.2</b>	<i>MEV-EDS e Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio</i> .....	27
<b>4.3</b>	<b>Teste catalítico</b> .....	27
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
<b>5.1</b>	<b>Difração de raios-X e Espectroscopia Raman</b> .....	31
<b>5.2</b>	<b>MEV-EDS e Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio</b> .....	33
<b>5.3</b>	<b>Teste catalítico</b> .....	39
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	45
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	46
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	47



## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a produção de biodiesel tem se intensificado devido a demanda ambiental por fontes de energia renováveis. Este biocombustível, obtido a partir da matéria vegetal representa a principal alternativa ao diesel derivado do petróleo. Industrialmente o biodiesel é produzido através da reação transesterificação de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais, na presença metanol. Tal processo, gera como subproduto o glicerol, que em sua forma impura é denominado de glicerina. Apesar do glicerol possuir diversas aplicações na indústria, tal fato é inverídico quando se fala da glicerina, uma vez que as operações unitárias para a purificação deste produto são onerosas. Assim, com o crescimento da indústria do biodiesel um grande excedente de glicerina sem valor comercial, tem sido produzido.

Neste contexto, os processos catalíticos de conversão do glicerol têm sido investigados, devido a necessidade tanto acadêmica como industrial em buscar rotas alternativas para transformação do referido tri-álcool em compostos de elevado valor comercial. Diante disto a acetalização do glicerol com compostos carbonílicos (aldeídos ou cetonas) é uma importante reação catalítica estudada atualmente. Tal reação tem como produtos principais compostos denominados acetais cíclicos, os quais são empregados como aditivos em combustíveis.

Estudos recentes sobre a acetalização do glicerol ressaltam o desempenho catalítico promissor de sólidos ácidos como catalisadores da reação. Os materiais como alumina, zeólitas, aluminosilicatos e carbono ativado funcionalizado mostraram-se ativos devido a presença de sítios ácido de Brønsted e Lewis. Tais materiais, no entanto, devido sua elevada acidez, apresentaram problemas quanto a seletividade aos produtos desejados. Em contrapartida, sólidos como óxidos de metais de transição e óxidos mistos, apresentando acidez baixa ou moderada, produziram seletivamente os acetais cíclicos.

Assim, a proposta deste trabalho é avaliar cataliticamente óxidos mistos mesoporosos dos tipos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  impregnados com  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{NiO}$  na acetalização do glicerol com butiraldeído. A dispersão de metais sobre o referido óxido misto que atua como suporte pode prover mecanismo redox alternativo para a produção de compostos cíclicos.

Os objetivos deste trabalho, bem como a revisão bibliográfica associada a indústria do biodiesel, o glicerol, a reação de acetalização do glicerol, os catalisadores usados na acetalização serão enfocadas, inicialmente.

Além disso, serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na

síntese dos óxidos mistos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  e na impregnação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiO}$ , seguidas das técnicas de caracterização das amostras preparadas e dos testes catalíticos realizados.

Na secção de resultados e discussão serão mostradas as informações acerca da estrutura dos catalisadores, obtidas através das técnicas de DRX e espectroscopia Raman. Assim como, os dados referentes a morfologia e propriedades texturais das amostras, obtidas através das técnicas de MEV-EDS e isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, respectivamente. Ainda, serão discutidos os resultados de atividade e seletividade dos catalisadores, seguidos do estudo termodinâmico da reação.

Por fim, serão apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados dos experimentos e as perspectivas do trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

- Sintetizar, caracterizar e avaliar cataliticamente óxidos mistos à base de  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_x$ , impregnados com Ni ou Co na acetalização do glicerol com butiraldeído.

### 2.2 Específicos

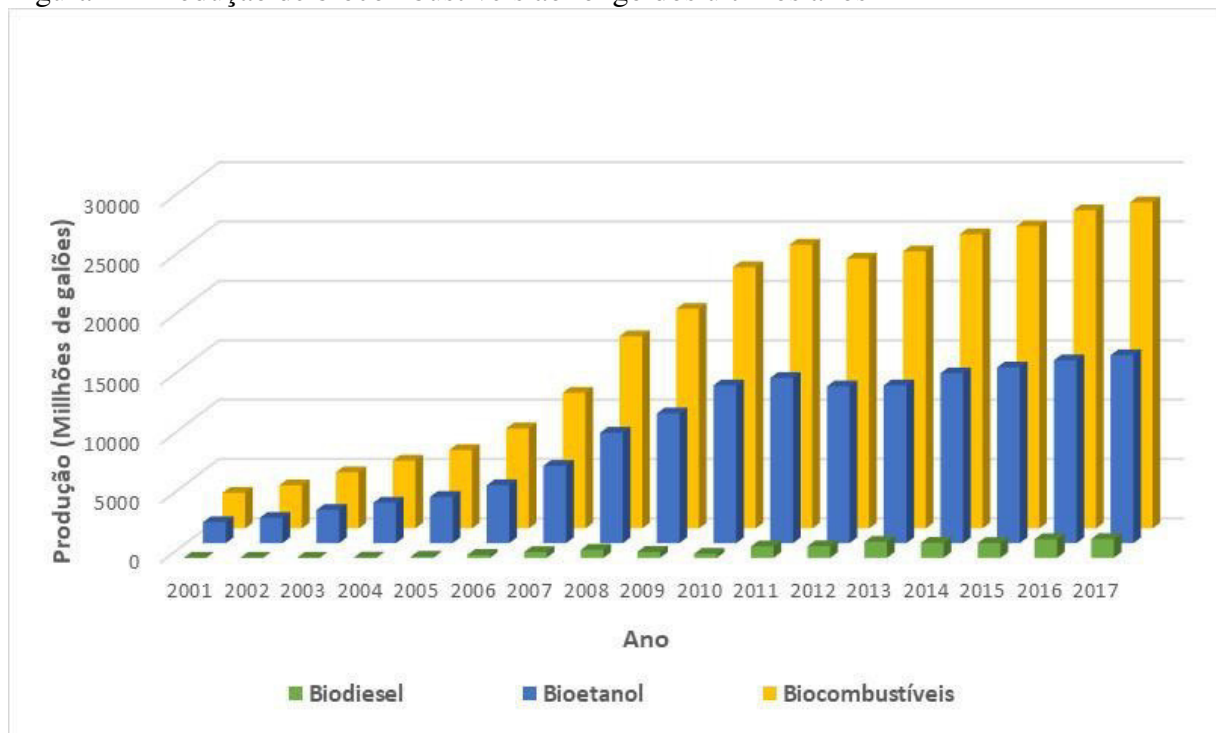
- Produzir seletivamente os acetais cíclicos, (2-propil-1,3-dioxolan-4-il)metanol e o 2-propil-1,3-dioxan-5-ol.
- Investigar os parâmetros ótimos da reação de acetalização.
- Obter dados termodinâmicos da reação de acetalização entre glicerol e butiraldeído.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A indústria do biodiesel e o glicerol

Nos últimos anos, problemas ambientais, tal como o efeito estufa, agravados pelo uso de combustíveis derivados do petróleo têm despertado interesse da comunidade científica por fontes alternativas de energia. Dessa forma, combustíveis provenientes de matéria renovável, denominados de biocombustíveis, vêm se destacando como fontes de energia ambientalmente seguras e não-tóxicas capazes de desempenhar as mesmas funções dos combustíveis fósseis (TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016). De fato, é possível notar o crescimento que a produção de biocombustíveis como o bioetanol e o biodiesel vêm atingindo a cada ano, conforme se sugere na Figura 1.

Figura 1 – Produção de biocombustíveis ao longo dos últimos anos

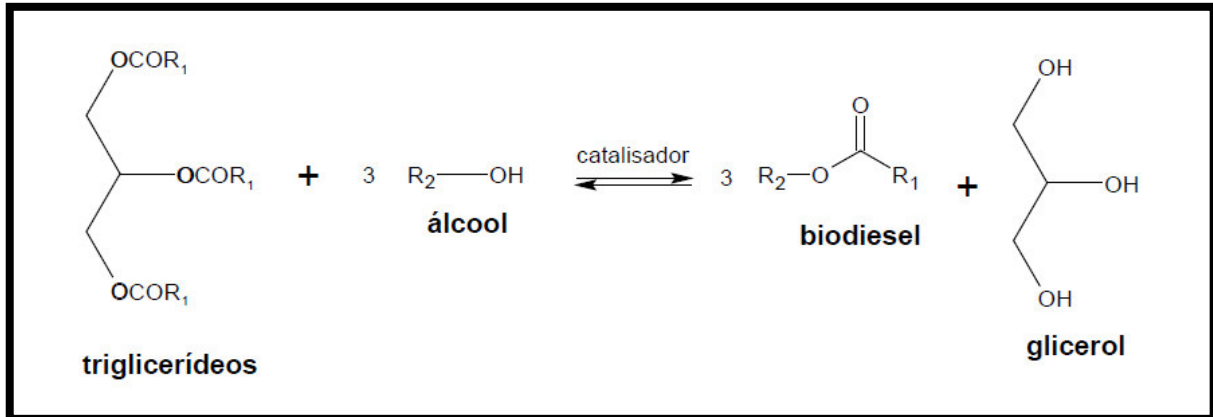


Fonte: U.S. Energy Information Administration, 2018.

Baseado nos dados apresentados, observa-se que o biodiesel tem se tornado um dos combustíveis de maior relevância na atualidade. Este biocombustível renovável é produzido industrialmente a partir de óleos vegetais (palma, soja e canola) ou gorduras animais as quais são constituídas de triglicerídeos. Os triglicerídeos por sua vez, são submetidos a reações de transesterificação na presença de álcoois, principalmente o metanol.

Além disso, bases fortes (NaOH ou KOH) são empregadas como catalisador no processo (CORNEJO et al., 2017). Tal reação está ilustrada na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática da reação de produção do biodiesel



Fonte: elaborada pelo autor.

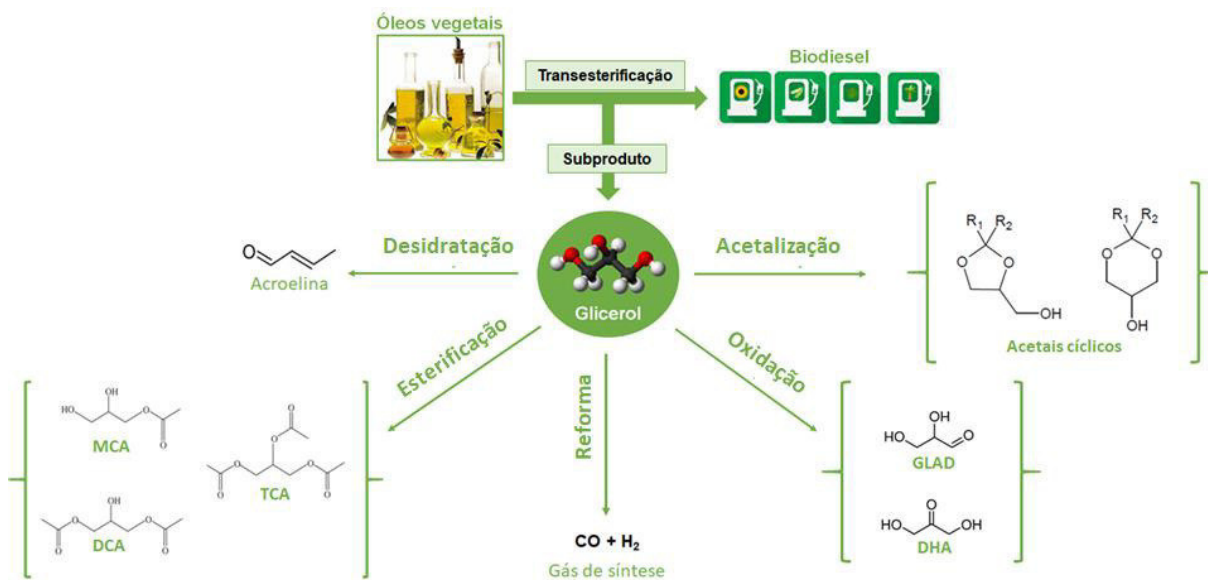
As reações de transesterificação de triglicerídeos, tal como a descrita acima, produzem o triálcool glicerol, que é denominado comercialmente como glicerina. O referido triálcool é largamente conhecido pela indústria química, tendo destaque na produção de diversos bens de consumo, dentre os quais citam-se alimentos, fármacos, cosméticos, tintas, lubrificantes, além de outras (CORNEJO et al., 2017; BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015).

Na indústria do biodiesel, estima-se que a razão em massa de combustível/glicerol produzidos é de 10:1; isto é, industrialmente para cada tonelada de biodiesel produzido são formados 1000 kg de glicerol (MALLESHAM et al., 2013). Esses dados, no entanto, representam um fator alarmante para a referida indústria do biodiesel, visto que a glicerina obtida como subproduto apresenta baixa qualidade, devido a presença de diversas impurezas resultantes do processo (água, metanol, NaOH, etc.). Dessa forma, a glicerina produzida diminui seu valor de mercado, uma vez que não apresenta utilidade para as indústrias químicas. Além disso, o processo de purificação desse composto é oneroso e demanda uma alta quantidade de energia (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015).

Nesse contexto, os processos de conversão catalítica do glicerol vêm se intensificado, nos últimos anos, devido a necessidade tanto acadêmica como industrial em buscar rotas alternativas para transformação e/ou consumo do referido tri-álcool. Assim, reações catalíticas tais como reforma (VEIGA et al., 2017), oxidação (OLMOS et al., 2016), desidratação (RASTEIRO et al., 2017), esterificação (MALLESHAM; GOVINDA RAO; REDDY, 2016), transesterificação (PARAMESWARAM et al., 2017), dentre outras tem

atraído a atenção dos pesquisadores, em catálise, para converter o excedente de glicerol produzido do biodiesel, em compostos químicos de alto valor comercial.

Figura 3 – Rotas catalíticas de conversão do glicerol



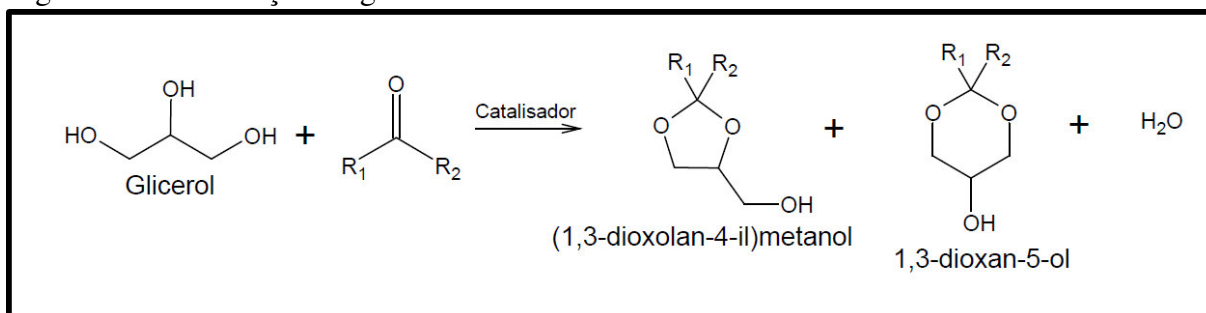
Fonte: BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015

### 3.2 Acetalização do glicerol

O glicerol é um composto químico detentor de uma grande versatilidade, quanto às reações orgânicas em que este triálcool pode ser submetido. Devido à presença dos grupos funcionais hidroxila em sua estrutura, o glicerol, apresenta reatividade e pode ser transformado, a partir de reações orgânicas, em diferentes produtos para diversos setores da indústria química, tais como acetinas, gliceraldeído, ácido pirúvico, acroleína, gás de síntese, acetais cíclico, dentre outros (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015). Por exemplo, destacam-se os acetais cíclicos, os quais são valiosos intermediários químicos empregados principalmente como aditivos para combustíveis, especialmente, o diesel e o biodiesel. Esses compostos cíclicos promovem uma redução da viscosidade do combustíveis e uma melhora do seu ponto de ignição (PAWAR et al., 2015).

Adicionalmente, os acetais cíclicos são os principais produtos da reação de condensação entre o glicerol e um composto carbonílico (aldeído ou cetona), denominada acetalização do glicerol, ilustrada na Figura 4.

Figura 4 – Acetalização do glicerol



Fonte: elaborada pelo autor.

Os acetais resultantes da acetalização subdividem-se em dois grupos: os acetais cíclicos com anel de cinco membros e os acetais cíclicos com anel de seis membros, denominados, de acordo a nomenclatura da IUPAC, como (1,3-dioxolan-4-il)metanol e o 1,3-dioxan-5-ol, respectivamente. O grupo dos acetais cíclicos engloba um grande número de compostos, que se diferenciam através das ramificações R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> ligadas ao anel cíclico, conforme mostradas na Figura 4. Estas ramificações estão relacionadas aos compostos carbonílicos com os quais o glicerol reage e influenciam diretamente nas propriedades do acetal, como aditivo (WU et al., 2016).

Nesse contexto, os estudos recentes acerca da acetalização têm sido associados principalmente, às reações entre glicerol e compostos como a acetona (ZHANG; ZHAO; AO, 2015), o formaldeído (CHEN; NOHAIR; KALIAGUINE, 2016), o acetaldeído (AGIRRE et al., 2013), benzaldeído (MALLESAM; SUDARSANAM; REDDY, 2014; PAWAR; JADHAV; BAJAJ, 2014), o furfural (WEGENHART et al., 2012) e o butiraldeído (GÜEMEZ et al., 2013). Estes compostos foram capazes de produzir acetais cíclicos, com excelente desempenho como aditivos do diesel.

A acetalização é uma reação de condensação que ocorre principalmente na presença de catalisares ácidos ou básicos, de forma que esses últimos atuam diminuindo a energia necessária para que haja interação entre glicerol e o composto carbonílico. É importante notar, entretanto, que a dada reação, quando conduzida em meio ácido apresenta melhores rendimentos em comparação quando conduzida em meio básico (HATTORI, 1995). Tal fenômeno é atribuído ao mecanismo pelo qual a reação se processa, o qual está mais suscetível à formação de produtos indesejados.

A termodinâmica reacional é outro importante fator associado à acetalização do glicerol. Diversos estudos recentes têm explorado a relação entre temperatura e equilíbrio da reação bem como sua relação com a conversão, seletividade e velocidade reacionais. Os

resultados presentes na literatura, entretanto, apresentam-se bastante divergentes, no tocante ao efeito da temperatura. Alguns autores demonstraram que o aumento da temperatura afeta positivamente as grandezas previamente citadas (TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016); por outro lado, outras fontes relatam que a temperatura exerce quase nenhuma influência na reação (GÜEMEZ et al., 2013).

### 3.3 Catalisadores usados na acetalização do glicerol

No tocante ao uso de catalisadores, a acetalização do glicerol é uma reação tradicionalmente realizada na presença de catalisadores ácidos líquidos tais como HCl, HBr e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (WEGENHART et al., 2012). Os ácidos acima relatados, como ácidos de Brønsted, têm a capacidade de liberar prótons ao meio reacional ocasionando um baixo pH do meio, o que é necessário para a reação. Além disso, catalisadores homogêneos ácidos de Lewis tais como AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub> tiveram sua atividade investigada, em outros estudos, os quais mostraram-se eficientes na conversão do glicerol (ZAHER et al., 2017).

Os citados catalisadores homogêneos, apesar de serem ativos, mostram-se desvantajosos ao passo que apresentam baixa seletividade. Nota-se também que estes compostos apresentam uma grande dificuldade de separação do meio reacional, sendo necessária a realização de operações de separação que aumentam o custo do processo. No caso dos ácidos minerais ainda há a necessidade de operações de neutralização do meio reacional, uma vez que essas substâncias apresentam riscos ambientais (WEGENHART et al., 2012).

Nesse contexto, o desempenho catalítico de sólidos ácidos tem sido investigado na acetalização do glicerol. Dentre os materiais mais promissores estudados incluem-se: sílicas, zeolitas (MANJUNATHAN et al., 2015; VENKATESHA; BHAT; PRAKASH, 2016), aluminossilicatos, metais de transição suportados (CROTTI; FARNETTI; GUIDOLIN, 2010; KAPKOWSKI et al., 2017; VIEIRA et al., 2017), heteropoliácidos suportados (FERREIRA et al., 2010; CHEN et al., 2018), polímeros (CHURIPARD et al., 2017), resinas iônicas (KONWAR et al., 2018), carbono ativado (GONÇALVES et al., 2016) e óxidos mistos (RODRIGUES et al., 2016). Nesses sólidos foi possível observar que a presença de sítios ácidos de Brønsted e/ou de Lewis foram fundamentais para que a reação se processasse. Adicionalmente, a estabilidade térmica, a estrutura, a morfologia e as propriedades texturais (tamanho e volume de poros) desses catalisadores mostraram-se essenciais nos resultados de conversão dos reagentes (KOWALSKA-KUS et al., 2017; CARVALHO et al., 2016). Outro

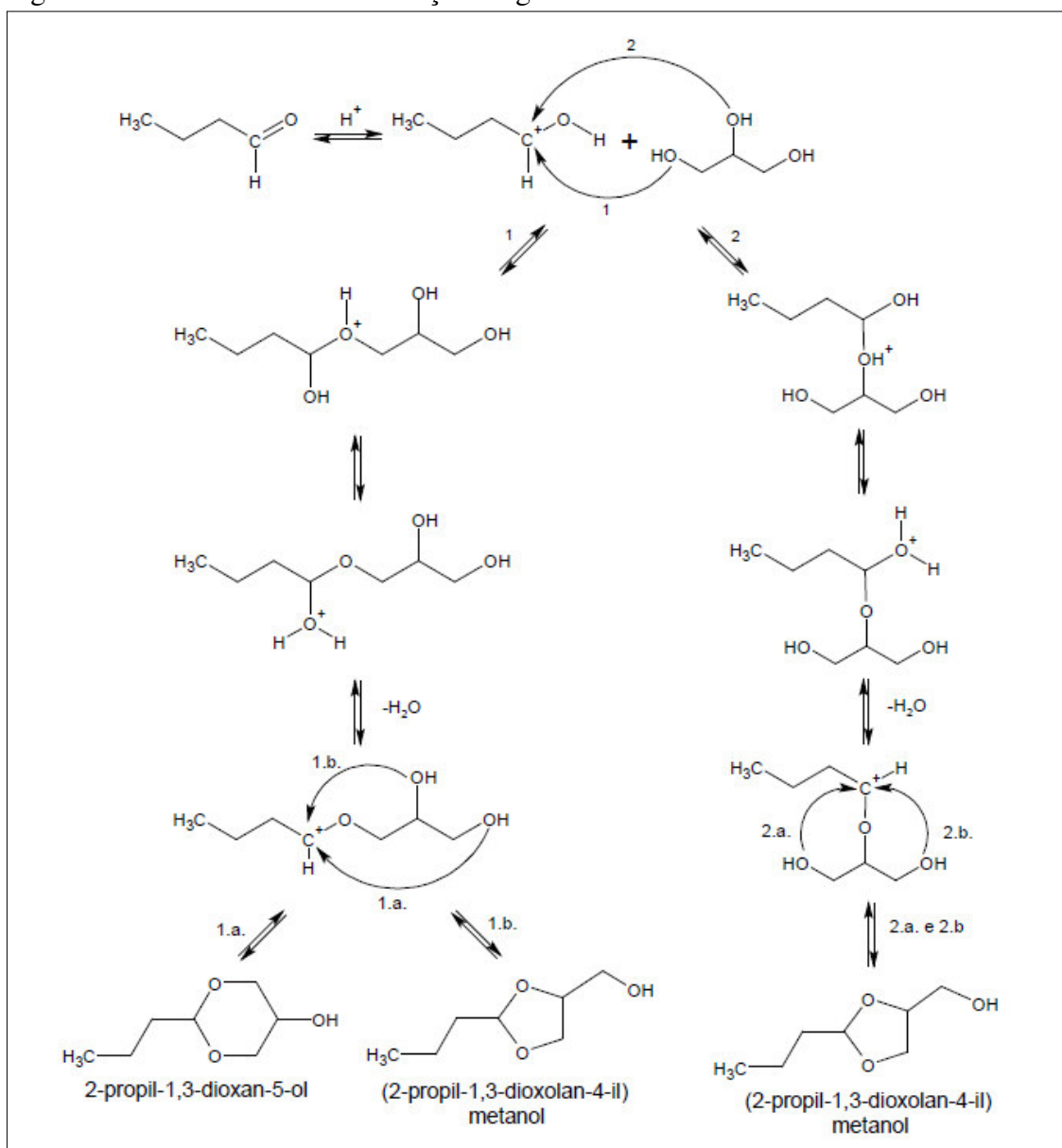
fator importante para o processo é a afinidade dos materiais diante da água; desta forma os materiais com caráter hidrofóbico apresentam maiores valores de conversão, uma vez que foram capazes de impedir que a água deslocasse o equilíbrio da reação (SHANTHI et al., 2017; CHEN; NOHAIR; KALIAGUINE, 2016).

A elevada acidez de alguns dos materiais supracitados, no entanto, conduziu a problemas em relação à seletividade aos produtos desejados. Por outro lado, óxidos de transição mistos, materiais possuindo sítios ácidos, de acidez fraca ou moderada melhoraram o desempenho catalítico nas reações de acetalização em que foram empregados (CROTTI; FARNETTI; GUIDOLIN, 2010; KAPKOWSKI et al., 2017; VIEIRA et al., 2017). A produção seletiva dos acetais de cinco e seis membros sobre esse material foi devido à força fraca dos ácidos de Lewis, os quais promoveram mecanismos alternativos de produção do hemiacetal intermediário da reação. Trabalhos anteriores também relatam a eficiência de catalisadores à base de óxidos mistos, em reações envolvendo glicerol, em virtude do seu caráter bifuncional e acidez baixa, fatores esses que influenciam na seletividade aos produtos das reações em que foram testados (RODRIGUES et al., 2016).

### **3.4. Mecanismo da acetalização do glicerol**

Atualmente, o modelo de mecanismo da acetalização do glicerol mais difundido na literatura considera a reação catalisada por ácidos de Brønsted, os quais fornecem prótons (íons  $H^+$ ) ao meio reacional (TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016). Na Figura 5 ilustra-se o mecanismo da reação entre butiraldeído e glicerol na reação de acetalização, desses compostos.

Figura 5 – Mecanismo da acetalização do glicerol com butiraldeído



Fonte: elaborada pelo autor.

Como ilustrado, a reação se inicia quando o próton livre se liga ao oxigênio presente no composto carbonílico formando assim um carbocátion instável. O carbono presente na carbonila torna-se, então, suscetível ao ataque de uma das hidroxilas presentes no glicerol, podendo ser esta uma hidroxila terminal ou central (Etapas 1 e 2, respectivamente).

Caso a Etapa 1 se proceda, há a formação de outro carbocátion instável. Este por sua vez é estabilizado por meio da liberação de um íon  $\text{H}^+$  para meio reacional, o que acarreta na formação de um intermediário químico denominado de hemiacetal. O hemiacetal apresenta uma hidroxila derivada do grupo funcional carbonila, presente no início da reação; tal hidroxila liga-se a um dos íons  $\text{H}^+$  presentes no meio. Esta etapa é responsável por induzir a

eletropositividade no carbono ligado a hidroxila, ocasionando que este se torne, mais uma vez, sujeito ao ataque de uma das remanescentes hidroxilas do glicerol que reagiu, previamente. Nesta etapa, dependendo da hidroxila a reagir, é possível haver a formação de um carbocátion cíclico com anel de 6 membros (Etapa 1.a.) ou de um carbocátion cíclico com anel de 5 membros (Etapa 1.b.). Simultaneamente a estes processos de ciclização há a formação de uma molécula de água, o qual é liberada para o meio. Após serem desprotonados estes carbocátions dão origem aos produtos desejados, 1,3-dioxan-5-ol e (1,3-dioxolan-4-il)metanol, respectivamente.

Seguindo a Etapa 2, a reação ocorre de modo similar à descrita acima. Inicialmente, forma-se um carbocátion, que após se desfazer de um íon  $H^+$ , dá origem a um hemiacetal. Este, por sua vez, interage novamente com um próton, ocasionando uma redução na nuvem eletrônica do carbono que anteriormente fazia parte da carbonila. Tal carbono é alvo do ataque de uma das hidroxilas remanescentes do glicerol, em ambas Etapas 2.a e 2.b. proporcionando a formação do mesmo carbocátion cíclico com anel de 5 membros e a liberação de água para o meio reacional. O processo se encerra quando um íon  $H^+$  é liberado, gerando assim o composto (1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Apesar da variedade de sólidos com sítios ácidos de Lewis usados, com sucesso, na acetalização do glicerol ainda são escassas as propostas de mecanismos para tais processos na literatura (STAWICKA et al., 2016). Citam-se, no entanto, os trabalhos de LI et al., VIEIRA et al. e GOMES et al.

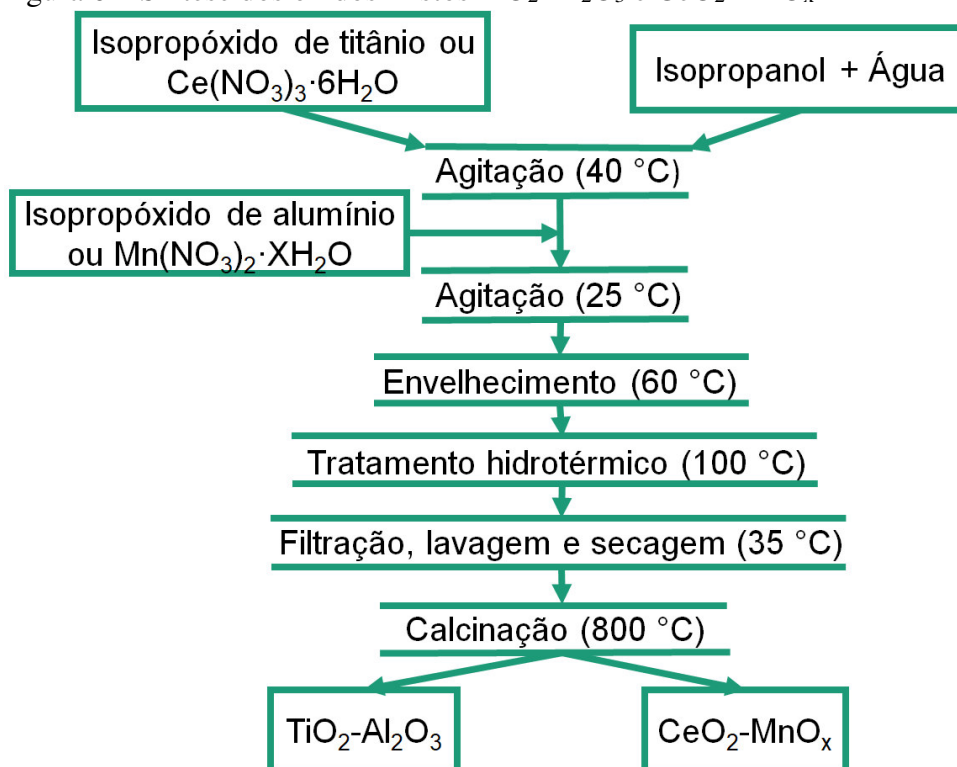
## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese dos catalisadores

#### 4.1.1 Síntese dos óxidos mistos

A preparação dos óxidos mistos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  foi realizada via método sol-gel, de acordo com a literatura (CARVALHO et al., 2014), com algumas alterações. O fluxograma do processo de preparação dos óxidos mistos está ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Síntese dos óxidos mistos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$



Fonte: elaborada pelo autor.

Inicialmente, 0,2 mols de isopropóxido de titânio foram dissolvidos em uma mistura de 6,0 mols de isopropanol e 2,5 mols de água. A solução formada foi, então, agitada durante 20 min a 40 °C. Em seguida, adicionou-se gota-a-gota uma solução contendo 0,05 mol de isopropóxido de alumínio sobre o sistema, em constante agitação. Posteriormente, a solução obtida foi envelhecida, sob refluxo a 60 °C durante 1 hora e então submetida a tratamento hidrotérmico a 100 °C durante 36 horas. Subseqüentemente, a solução foi filtrada,

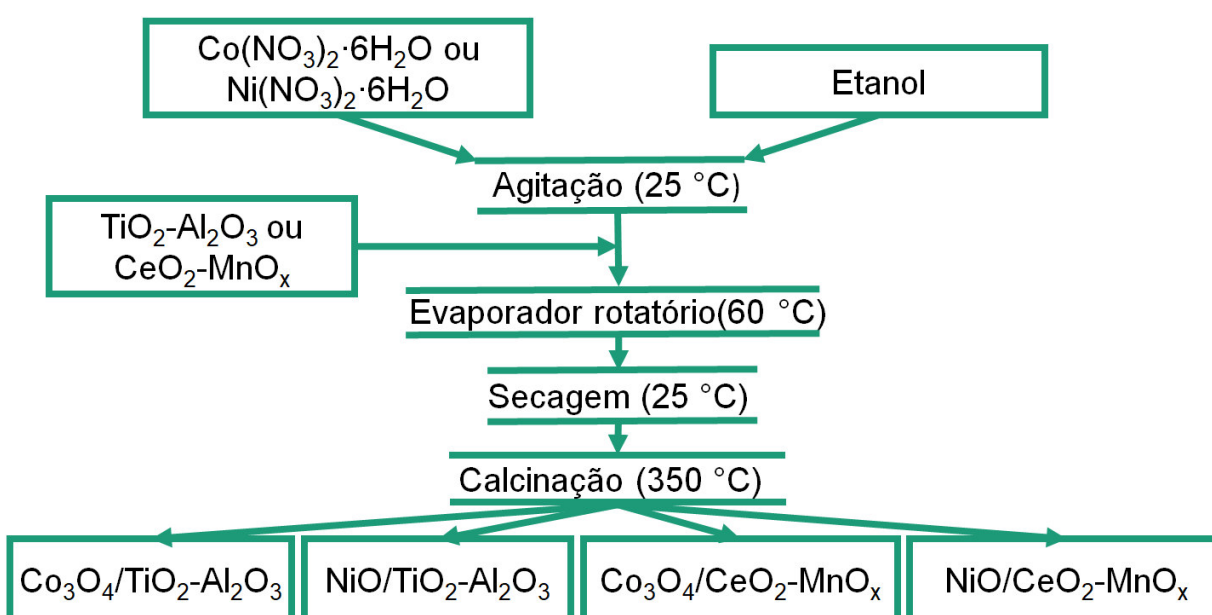
lavada com água deionizada e, por fim, seca a 35 °C em uma estufa durante 24 h. O material obtido foi calcinado a 800 °C durante 3 horas, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>.

A síntese do óxido misto CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> seguiu o mesmo procedimento do material supracitado. No entanto utilizaram-se os precursores Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O substituindo o isopropóxido de titânio e o isopropóxido de alumínio, respectivamente.

#### 4.1.2 Impregnação dos metais Co e Ni

As impregnações tanto do níquel quanto do cobalto (Figura 7) foram procedidas, conforme relatado na literatura (SILVESTER et al., 2012), com algumas modificações. Inicialmente 1,7×10<sup>4</sup> moles de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ou Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, foram dissolvidas em 20 mL de etanol. Sequencialmente, adicionou-se à solução 1 g de um dos óxidos mistos preparados, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>. A mistura foi agitada em um evaporador rotativo, durante 2 h a 60°C. Em seguida, a mistura foi seca a 25°C até a completa remoção do solvente, originando o sólido resultante, o qual foi calcinado sob fluxo de ar a 350°C, durante 3 h, sob uma taxa de aquecimento de 1 °C·min<sup>-1</sup>. Ao fim do processo foram obtidos os materiais: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> e NiO/CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, aqui denotados como Co/Ti-Al, Ni/Ti-Al, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn.

Figura 7 – Impregnação dos sais de Co e Ni



Fonte: elaborada pelo autor.

## 4.2 Caracterização dos catalisadores

### 4.2.1 DRX e Espectroscopia Raman

As medidas de difração de raios-X (DRX) das amostras estudadas foram realizadas por um difratômetro Bruker D8 Advance X, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , operado a 40 kV e 40 mA. O intervalo no qual os dados de difração foram obtidos foi de  $2\theta=5-80^\circ$ . A medida foi realizada usando-se um passo de  $0,05^\circ$  e tempo de acumulação de 1s, por passo. A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada com o auxílio das fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Os espectros Raman dos catalisadores foram obtidos por um espectrômetro confocal LabRAM acompanhado de um microscópio Alpha300, utilizando-se um laser de íons argônio com potência 5 mW e linha de emissão de 514 nm. O experimento foi conduzido em temperatura ambiente, sendo os espectros coletados em um intervalo de  $50-2000\text{ cm}^{-1}$  com cinco acumulações sucessivas e utilizando resolução espectral de  $3\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.2 MEV-EDS e Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

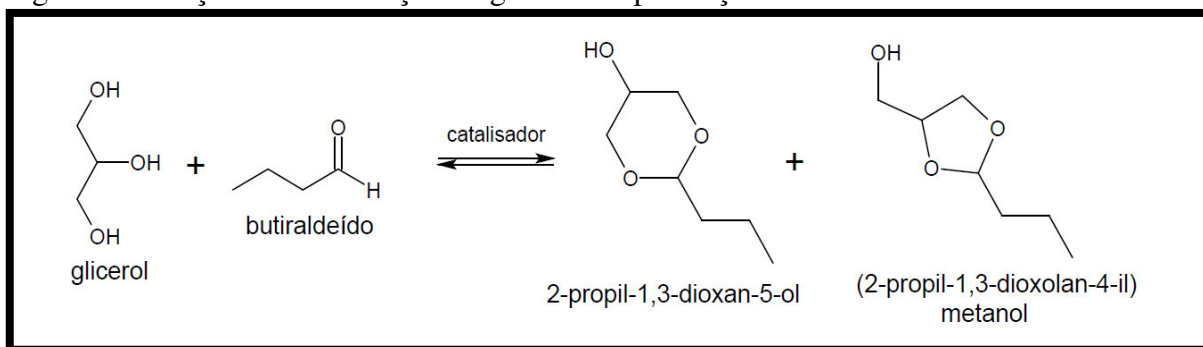
A imagens de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (MEV-EDS) foram obtidas através de um microscópio Quanta FEG. Para a realização das medidas, cada sólido sintetizado foi fixado em um suporte de alumínio, com auxílio de uma fita adesiva de carbono sendo, posteriormente, metalizado com ouro (Au), a fim de proporcionar maior condutividade às amostras.

As propriedades texturais foram obtidas através equipamento Micromeritics ASAP 2000, o qual foi empregado para obtenção das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, as amostras foram degaseificadas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 horas. Os sólidos tiveram suas áreas superficiais calculadas através do método de Brunauer-Emmer-Teller (BET) enquanto que as distribuições de tamanho de poros foram calculadas pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

## 4.3 Teste catalítico

A atividade catalítica dos sólidos preparados foi testada na acetalização do glicerol com butiraldeído (Figura 8), na presença tolueno como solvente.

Figura 8 – Reação de acetalização do glicerol na presença de butiraldeído



Fonte: elaborada pelo autor.

A reação foi realizada em um reator batelada de quartzo, acoplado a um condensador de refluxo e banho termostaticado, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Sistema reacional utilizado durante as reações



Fonte: elaborada pelo autor.

O reator foi alimentado com 0,03 mol de glicerol e uma quantidade equimolar de butiraldeído; além disso, foram usados 5 mL de tolueno como solvente e 140 mg de um dos

catalisadores sintetizados. Os testes catalíticos foram conduzidos a 50 °C durante 6 horas. Ao longo dos ensaios, recolheram-se sete alíquotas de solução, as quais foram injetadas em um cromatógrafo a gás Geração 8000 com padrão interno de dimetilformamida, possuindo coluna capilar e um detector de ionização de chama (FID).

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

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

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

Testes catalíticos adicionais foram conduzidos a 30 e 70 °C durante 6 h, a fim de obter dados termodinâmicos da reação. Inicialmente a atividade das amostras em cada temperatura foi calculada através da Equação 3. Posteriormente, a energia de ativação foi determinada usando-se a Lei de Arrhenius (Equação 4 e 5).

$$a = \frac{X \cdot (n^\circ \text{ de mol de glicerol})_{\text{inicial}}}{m_{\text{cat}} \cdot t} \quad (3)$$

Em que:

$a$  = atividade,  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

$X$  = conversão

$m_{\text{cat}}$  = massa de catalisador, g

$t$  = tempo, h

$$a = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Em que:

$A$  = fator pré-exponencial,  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

$E_a$  = energia de ativação,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$R$  = constante universal dos gases,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$  = temperatura, K

$$\ln a = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Em que:

$\ln a$  = logaritmo neperiano da atividade

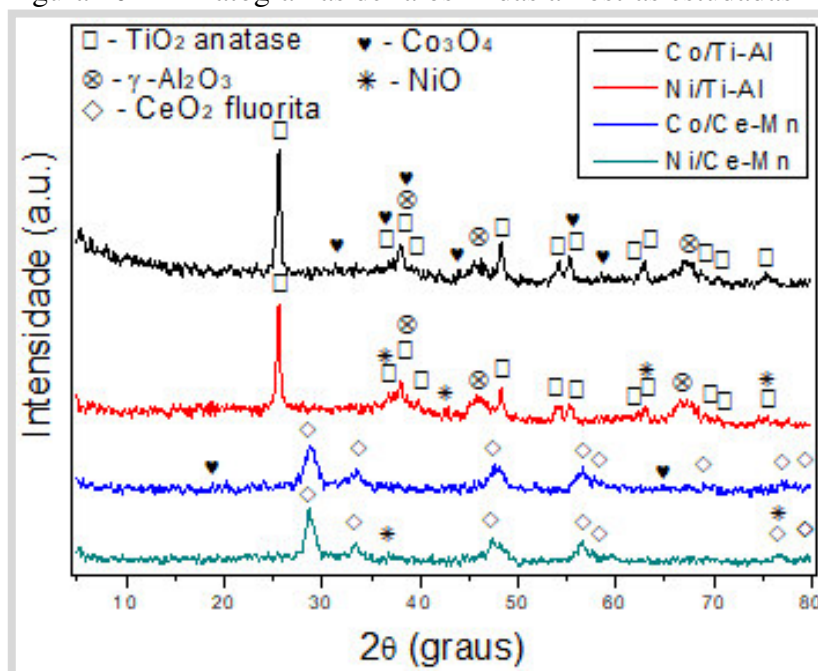
$\ln A$  = logaritmo neperiano do fator pré-exponencial

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DRX e Espectroscopia Raman

Os difratogramas das amostras Co/Ti-Al, Ni/Ti-Al, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn são mostrados na Figura 10. Sobre os padrões de difração dos catalisadores à base do óxido misto Ti-Al a presença da fase  $\text{TiO}_2$  anatase (JCPDS 21-1272), caracterizada pelos picos em  $2\theta = 25,6$  (101),  $36,9$  (103),  $38,0$  (004),  $39,9$  (112),  $48,3$  (200),  $54,1$  (105),  $55,3$  (211),  $62,3$  (213),  $62,9$  (204),  $69,1$  (116),  $70,5$  (220) e  $75,4^\circ$  (215). Picos relacionado à fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 29-0063) em  $2\theta = 38,0$  (311),  $45,5$  (400), e  $66,8^\circ$  (440), também foram identificados. Quanto aos catalisadores à base de Ce-Mn, foram indexadas as reflexões em valores de  $2\theta = 28,7$  (111),  $33,7$  (200),  $47,5$  (220),  $56,6$  (311),  $57,8$  (222),  $77,1$  (311) e  $79,5^\circ$  (420), referentes à fase  $\text{CeO}_2$  fluorita cubica (JCPDS 81-0792). Nota-se também que nenhuma fase relacionada ao manganês foi observada, tal fato deve-se à formação de uma solução sólida entre os óxidos de Ce e de Mn, como relatado anteriormente na literatura (TANG; XU; SHEN, 2008). Vale atentar que a fases supracitadas são semi-cristalinas, o que está de acordo com o método sol-gel usado na síntese dos suportes (CARVALHO et al., 2014).

Figura 10 – Difratogramas de raios-X das amostras estudadas

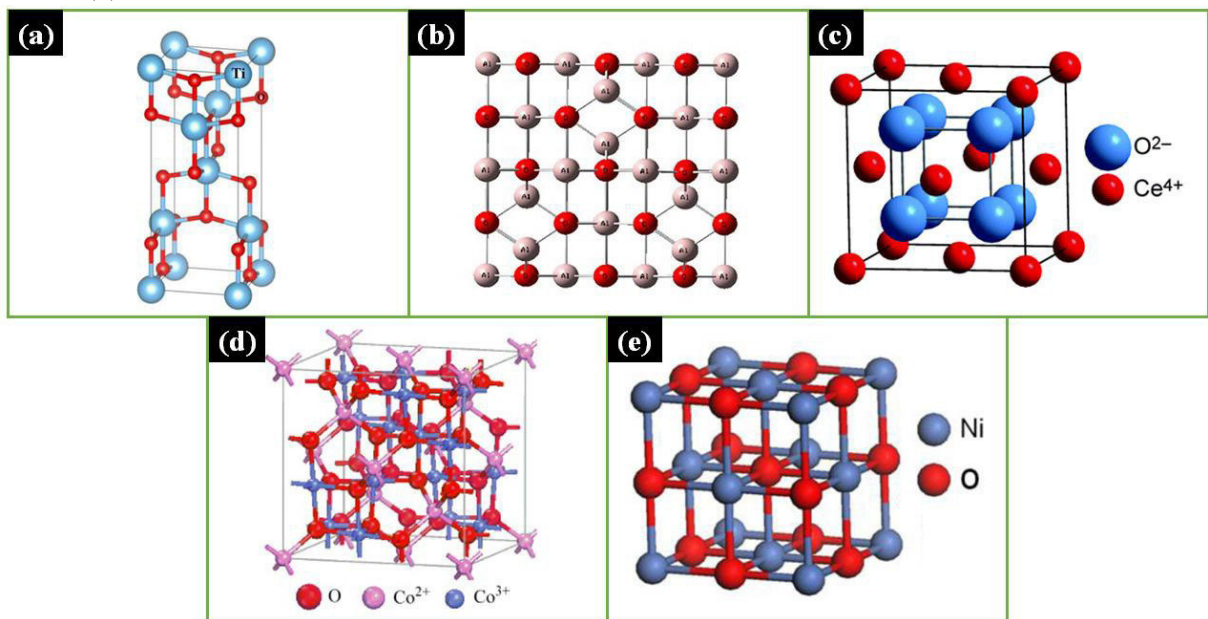


Fonte: dados de pesquisa.

Além disso, as fases cúbicas do espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 42-1467) e do  $\text{NiO}$  (JCPDS 71-1179) foram observadas nos catalisadores impregnados com  $\text{Co}$  e  $\text{Ni}$ , respectivamente, estas apresentando picos de baixa intensidade. Adicionalmente, as amostras  $\text{Co/Ti-Al}$  e  $\text{Co/Ce-Mn}$  mostraram os picos característicos do espinélio do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , identificados em  $2\theta = 18,4$  (111),  $31,4$  (220),  $36,9$  (311),  $38,0$  (222),  $44,0$  (400),  $55,3$  (422),  $58,6$  (511) e  $65,9^\circ$  (440). Por outro lado, os difratogramas das amostras  $\text{Ni/Ti-Al}$  e  $\text{Ni/Ce-Mn}$  indicaram os picos referentes ao  $\text{NiO}$  em  $2\theta = 36,9$  (111),  $42,8$  (200),  $63,1$  (311) e  $75,4^\circ$  (222). As fases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiO}$  identificadas apresentaram picos de baixa intensidade, sugerindo que os metais impregnados estão altamente dispersos.

As estruturas cristalinas das fases identificadas nas amostras estão ilustradas na Figura 11.

Figura 11 – Estruturas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  anatase (a),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b),  $\text{CeO}_2$  fluorita (c),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (d) e  $\text{NiO}$  (e)

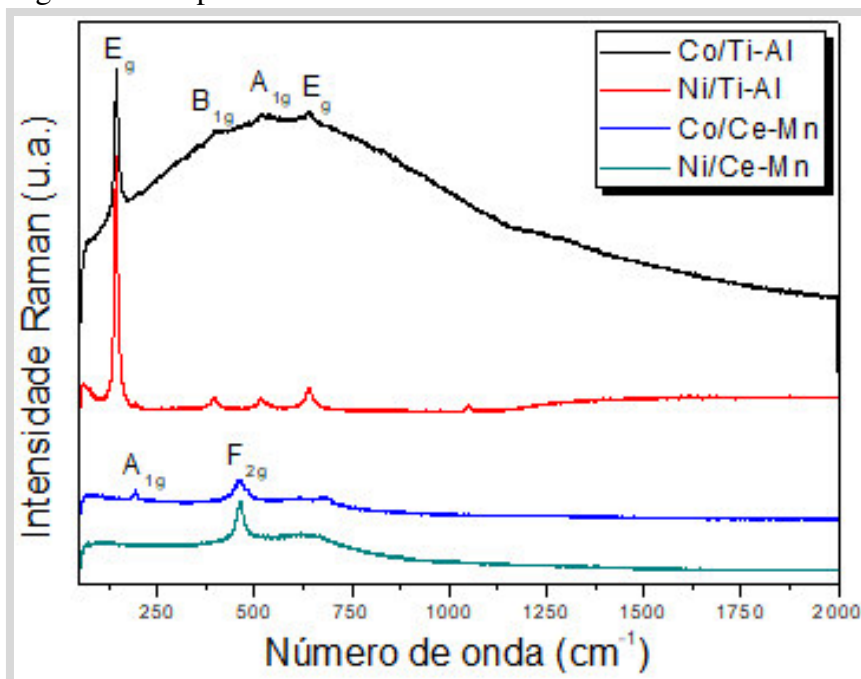


Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados das medidas de espectroscopia Raman estão ilustrados na Figura 12. Nos espectros das amostras  $\text{Co/Ti-Al}$  e  $\text{Ni/Ti-Al}$ , em regiões de baixa frequência, foram identificadas modos vibracionais em  $143$  ( $E_g$ ),  $398$  ( $B_{1g}$ ),  $515$  ( $A_{1g}$ ) e  $637$  ( $E_g$ ), os quais indicam a presença da fase anatase  $\text{TiO}_2$ ; tais resultados concordam com aqueles das medidas de DRX. A fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , entretanto, não pode ser identificada devido ao seu caráter luminescente. No entanto é possível presumir que a luminescência da amostra foi responsável pela deformação observada no espectro da amostra  $\text{Co/Ti-Al}$ . Notou-se também que nenhum dos modos vibracionais referentes aos metais  $\text{Co}$  e  $\text{Ni}$  impregnados foram identificadas,

indicando que tais espécies estão inseridas no interior dos poros dos suportes. Esse fato corrobora com os dados de DRX que sugeriram a boa dispersão dos óxidos impregnados sobre a superfície do catalisador.

Figura 12 – Espectros Raman dos catalisadores estudados



Fonte: dados de pesquisa.

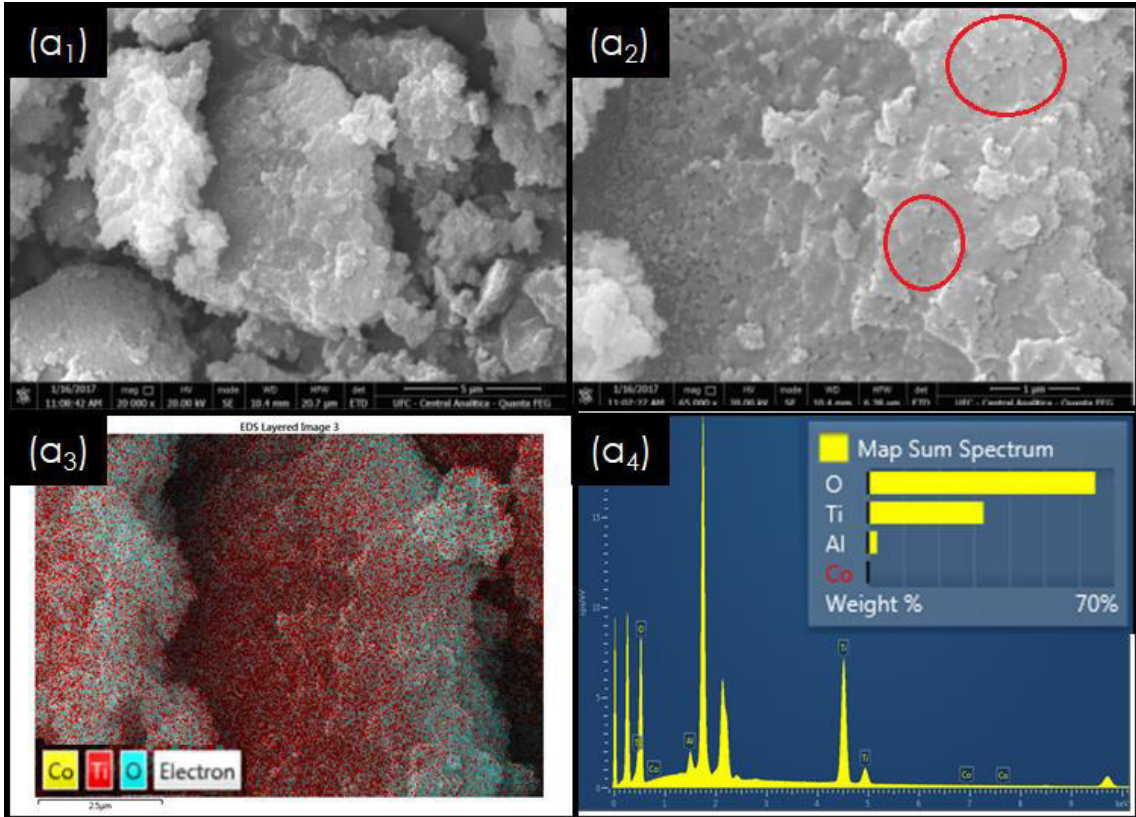
No caso das amostras Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn, foram identificados modos vibracionais em característico da fase cúbica fluorita  $\text{CeO}_2$ , em  $464 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2g}$ ), anteriormente identificada plos resultados de DRX, e da fase  $\alpha\text{-MnO}_2$ , em  $194$  ( $\text{A}_{1g}$ ).

## 5.2 MEV-EDS e Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

As micrografias dos sólidos Co/Ti-Al e Ni/Ti-Al estão ilustradas nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Observa-se que, na superfície da amostra Co/Ti-Al, há a presença de agregados de nanopartículas, em formas de placas (Figura 13a<sub>1</sub>), as quais possuem mesoporos em sua superfície (Figura 13a<sub>2</sub>). Deve-se observar que as espécies de Ti e Al e O estão expostas sobre as placas (Figura 13a<sub>3</sub>). Os resultados de EDS (Figura 13a<sub>4</sub>) demonstraram que a espécie cobalto não estão presente na superfície do sólido, sendo provavelmente inseridas nos poros do material. No caso de Ni/Ti-Al, as micrografias revelam a existência de placas mais espessas (Figura 14b<sub>1</sub>), constituída de agregados globulares (Figura 14b<sub>2</sub>). Observa-se que a superfície do sólido também é constituída apenas por Ti, Al e O (Figura 14b<sub>3</sub>),

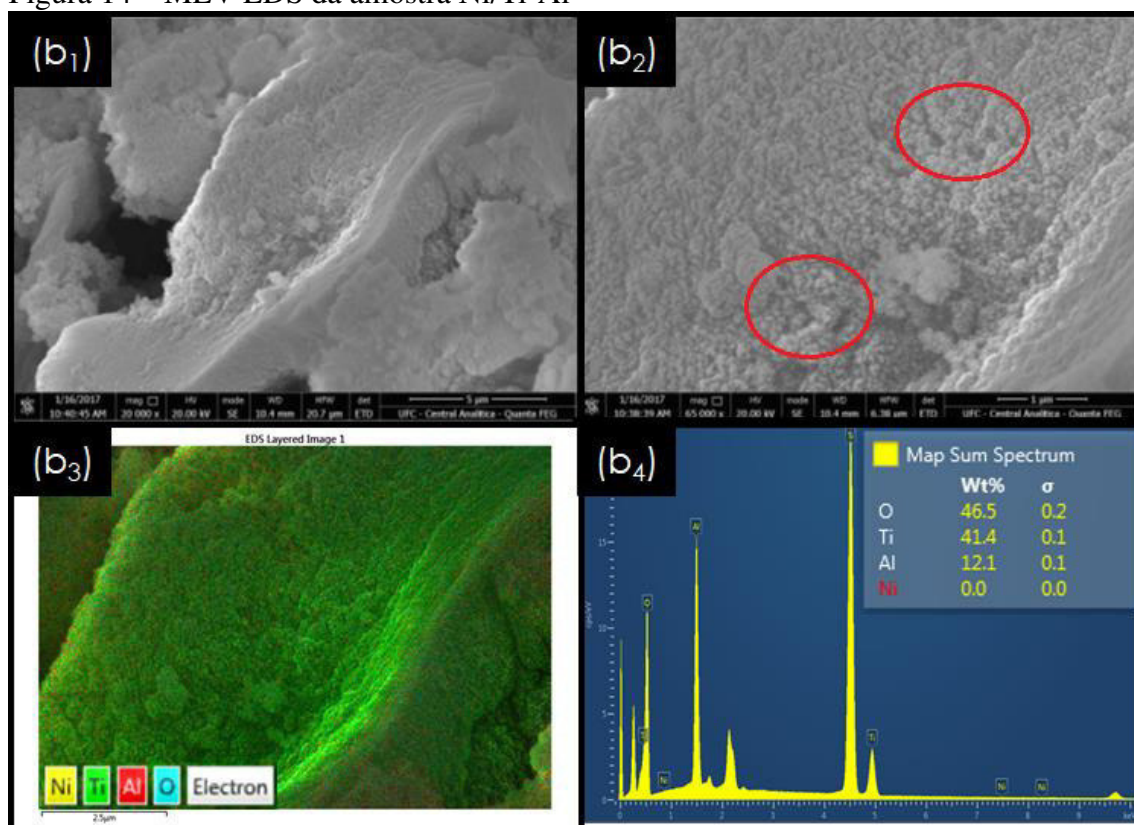
denotando que a espécie Ni não está dispersa na superfície e/ou está inserida poros do catalisador (Figura 14b<sub>4</sub>).

Figura 13 – MEV-EDS da amostra Co/Ti-Al



Fonte: dados de pesquisa.

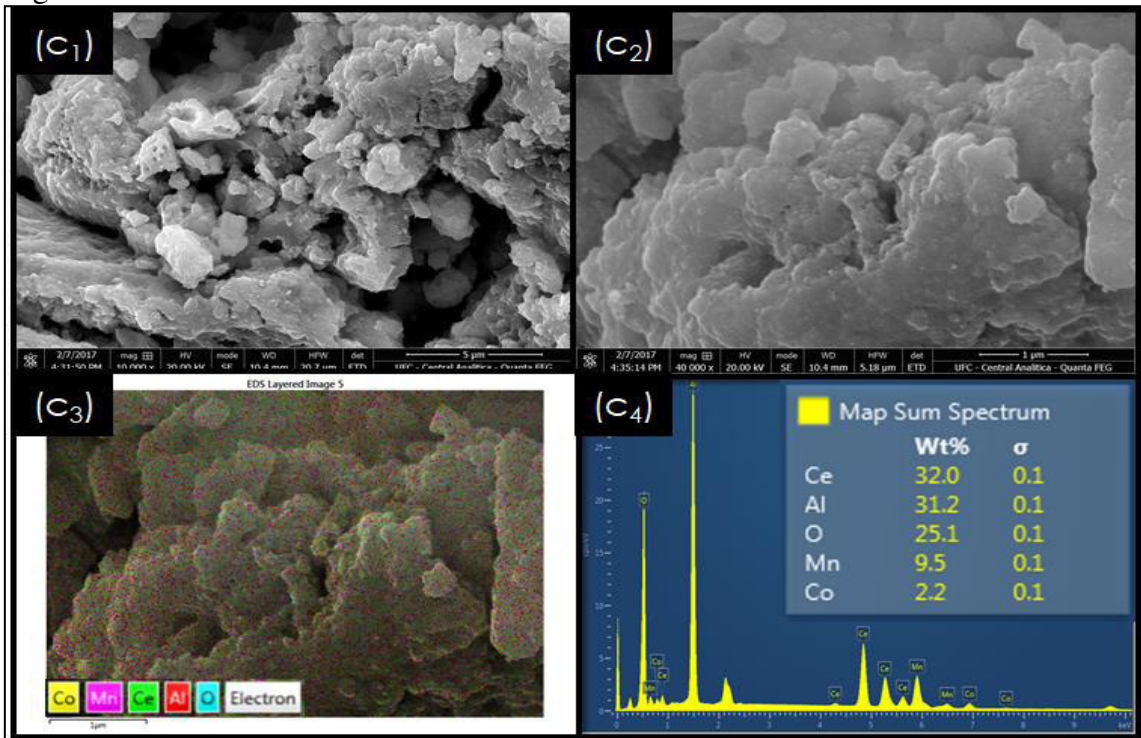
Figura 14 – MEV-EDS da amostra Ni/Ti-Al



Fonte: dados de pesquisa.

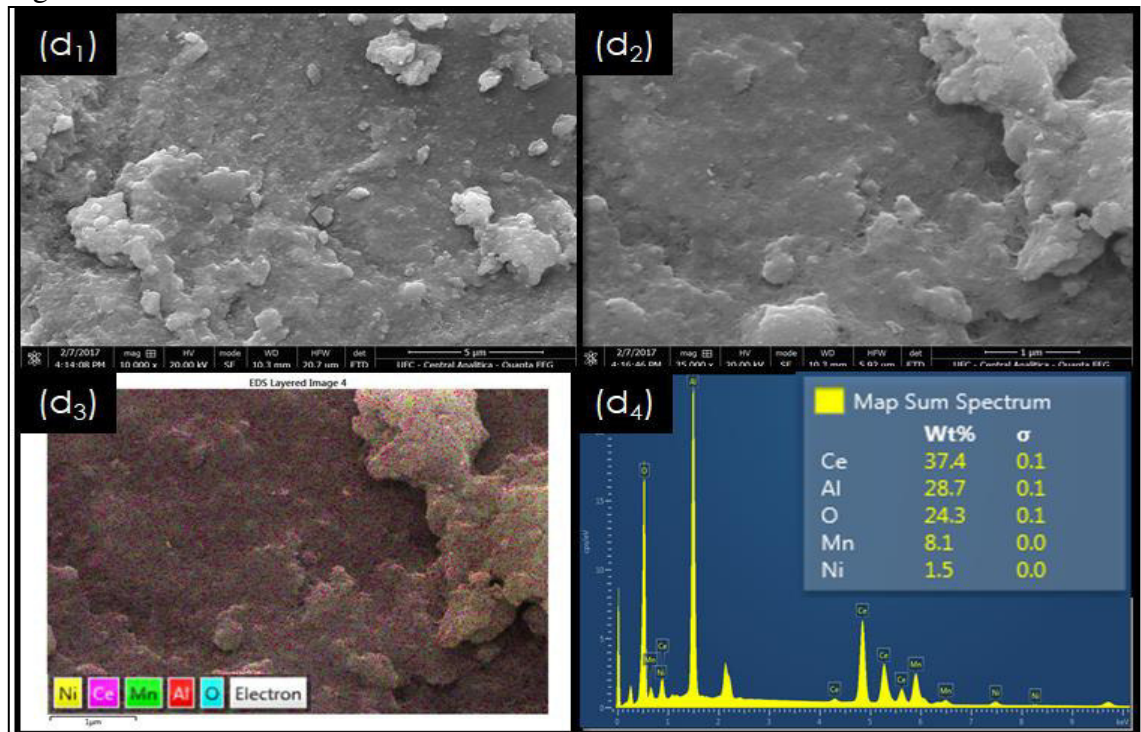
Em relação a Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn, as micrografias dessas materias estão ilustradas nas Figuras 15 e 16. De modo análogo aos catalisadores à base de Ti-Al, há a presença de aglomerados de partículas sobre a superfícies dessas amostras (Figuras 15c<sub>1</sub> e 16d<sub>1</sub>). Notou-se, contudo, que a a presença de poros na superfície não é evidenciada como nos materiais anteriormente citados (Figuras 15c<sub>2</sub> e 16d<sub>2</sub>). Os resultados de EDS mostraram que a superfície de ambos, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn, é composta majoritariamente por Ce, Mn e O (Figuras 15c<sub>3</sub> e 16d<sub>3</sub>) apresentando ainda espécies de Co e Ni, respectivamente, dispersos sobre elas (Figuras 15c<sub>4</sub> e 16d<sub>4</sub>).

Figura 15 – MEV-EDS da amostra Co/Ce-Mn



Fonte: dados de pesquisa.

Figura 16 – MEV-EDS da amostra Ni/Ce-Mn



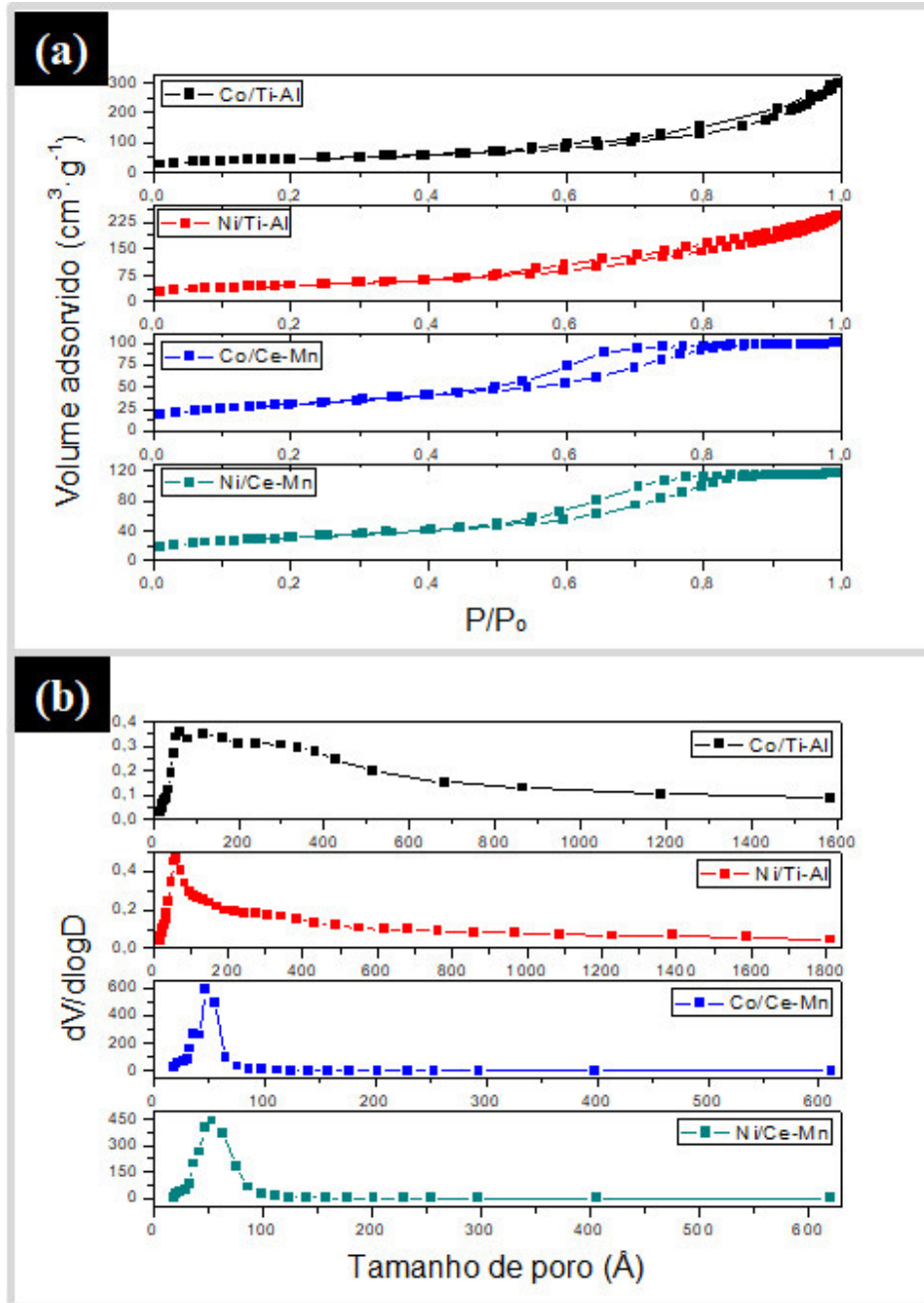
Fonte: dados de pesquisa.

As propriedades texturais dos sólidos foram avaliadas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (Figura 17), conforme mostrado na Tabela 1.

Seguindo a classificação da IUPAC, as isotermas dos sólidos sintetizados foram classificadas como sendo do tipo IV, as quais são características de materiais mesoporosos. Além disso, as isotermas ambos os catalisadores à base de Ti-Al apresentaram *loops* de histerese pertencentes ao subtipo H3, o qual é associado à poros com abertura em forma de fendas. Por outro lado, os *loops* de histerese das isotermas das amostras à base de Ce-Mn foram classificadas como pertencente ao subtipo H2, o qual é associado à poros estreitos.

Adicionalmente, as amostras Co/Ti-Al e Ni/Ti-Al apresentaram largas curvas de distribuição de poros, o que indica que estas materiais apresentam meso e macroporos. Por outro lado, as amostras Co/Ti-Al e Ni/Ti-Al curvas de distribuição de poros estreitas indicando a presença majoritária de mesoporos. Estes resultados concordam com os de MEV-EDS.

Figura 17 – a) Isotermas de adsorção-desorção e b) curva de distribuição de poros dos materiais sob estudo



Fonte: dados de pesquisa.

Em relação as características texturais dos catalisadores (Tabela 1), nota-se que estes apresentam propriedades texturais elevadas. Além disso, observa-se que os valores de área superficial, volume e diâmetros de poros são inferiores para as amostras Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn em relação as amostras Co/Ti-Al e Ni/Ti-Al. Isto indica que as espécies de Co e Ni estão expostas na superfície do óxido misto de Ce-Mn, provocando o bloqueamento dos poros do catalisador. Tais sugestões estão de acordo com os resultados de MEV, os quais

mostraram que enquanto nos catalisadores à base de Ti-Al os metais Co e Ni estão situados no interior dos poros, nos catalisadores à base de Ce-Mn estes estão situados na superfície.

Tabela 1 – Propriedades texturais dos catalisadores

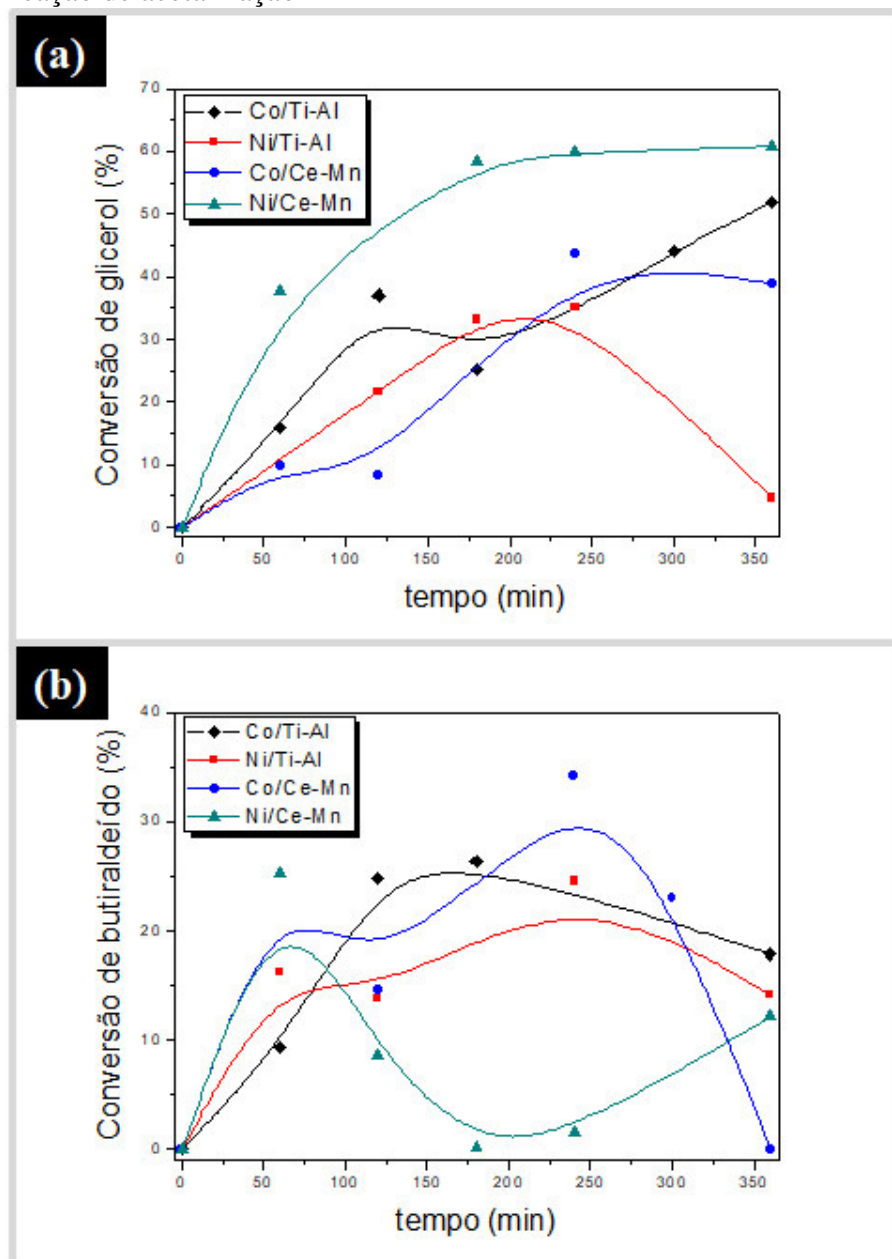
<b>Amostra</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume dos poros (cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro dos poros (nm)</b>
<b>Co/Ti-Al</b>	188	0,46	9,8
<b>Ni/Ti-Al</b>	203	0,37	7,4
<b>Co/Ce-Mn</b>	109	0,16	4,8
<b>Ni/Ce-Mn</b>	110	0,18	6,3

Fonte: dados de pesquisa.

### 5.3 Teste catalítico

A atividade catalítica dos sólidos foi inicialmente avaliada na acetalização do glicerol na presença de butiraldeído, durante 6h de reação com uma razão glicerol/butiraldeído=1 e temperatura de 50°C. A Figura 18 mostra as curvas de avaliação catalítica dos sólidos. Esses dados mostram que o desempenho de cada catalisador preparado está relacionado às suas propriedades texturais e estruturais, assim como sua acidez.

Figura 18 – Conversões de glicerol (a) e butiraldeído (b) durante a reação de acetalização



Fonte: dados de pesquisa.

Todas as amostras preparadas mostraram-se ativas no início da reação, sendo capaz de converter ambos os reagentes, glicerol e butiraldeído. Tais resultados comprovam o caráter ácido dos materiais, decorrente da presença das fases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiO}$ , atuando como sítios de Lewis.

Observa-se que, no caso das amostras  $\text{Co/Ti-Al}$ ,  $\text{Ni/Ti-Al}$  e  $\text{Ni/Ce-Mn}$ , a conversão de butiraldeído atinge valores de até aproximadamente 25%. Além disso, o catalisador  $\text{Co/Ce-Mn}$  apresenta valores iniciais crescentes de conversão de butiraldeído alcançando um valor máximo de 34%; esse valor, no entanto, decai até atingir um valor nulo

de conversão ao final da reação. Este comportamento pode ser explicado pelo processo de desativação deste catalisador por da lixiviação das espécies de Co expostas em sua superfície. Isto será comprovado, posteriormente, através da caracterização dos catalisadores usados.

Em relação à conversão de glicerol, nota-se que esta atinge valores superiores aos que foram observados no butiraldeído. Nesse aspecto, as amostras Co/Ti-Al, Ni/Ti-Al, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn atingiram valores máximos de conversão de 52, 35, 44 e 61%, respectivamente. Nota-se também que esses valores de conversão da amostra Ni/Ti-Al apresenta, uma queda durante o tempo reacional atingindo um valor final de apenas 4%, sugerindo um possível bloqueio dos poros do catalisador decorrente da formação de pesados subprodutos reacionais (Tabela 2).

Os dados de seletividade das amostras estão ilustrados na Tabela 2. Observa-se que todos os sólidos produziram seletivamente o acetal cíclico de cinco membros, (2-propil-1,3-dioxolan-4-il)metanol. Nota-se também que há a produção do acetal cíclico de seis membros, 2-propil-1,3-dioxan-5-ol, em menor proporção. Esse resultado concorda com estudos anteriores, os quais apontam que o mecanismo da acetalização favorece a formação do acetal cíclico de cinco membros (WU et al., 2016). Os dados de seletividade revelam que os catalisadores impregnados com Co apresentam desempenho superior na produção dos produtos desejados, comparado aos demais sólidos.

As amostras estudadas também produziram compostos volumosos como ésteres do glicerol e ésteres do butiraldeído (oligômeros), além de outros produtos. Estes compostos, como relatado anteriormente, podem estar associados à desativação da amostra Ni/Ti-Al, devido ao bloqueio de seus poros ao longo da reação.

Amostras	Seletividade (%)				
	(2-propil-1,3-dioxolan-4-il) metanol	2-propil-1,3-dioxan-5-ol	Ésteres do glicerol	Ésteres do butiraldeído	Outros
Co/Ti-Al	19,2	6	9,2	10,4	55,2
Ni/Ti-Al	12,1	3,4	5,5	5,2	73,8
Co/Ce-Mn	20,1	6,2	9,6	10,3	53,8
Ni/Ce-Mn	17,1	4,2	8,3	7,4	63

Tabela 2 – Seletividade das amostras, após 6 h de reação

Fonte: dados de pesquisa.

Os dados de conversão das amostras, nos testes realizados a 30, 50 e 70 °C estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3 – Conversão de butiraldeído e glicerol, após 6 h de reação

Amostras	Conversão (%)					
	Butiraldeído			Glicerol		
	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C
<b>Co/Ti-Al</b>	15	18	37	89	52	99
<b>Ni/Ti-Al</b>	0	14	35	96	35	98
<b>Co/Ce-Mn</b>	28	0	56	99	44	96
<b>Ni/Ce-Mn</b>	27	12	26	85	61	85

Fonte: dados de pesquisa.

Nota-se que os valores de conversão de butiraldeído aumentam conforme a temperatura reacional se eleva, o que indica que o caráter endotérmico da reação. Em contrapartida, os dados de conversão do glicerol mostram que os valores de conversão decrescem quando se aumenta a temperatura reacional de 30 para 50 °C, indicando que, em temperaturas elevadas, o glicerol está participando de reações paralelas de autocondensação, as quais geram produtos volumosos que bloqueiam os poros dos catalisadores. Observa-se, entretanto, que a 70 °C a conversão de glicerol atinge valores máximos, o que mostra que independente dos fatores anteriormente notados a reação atinge o equilíbrio.

A partir dos valores de conversão do glicerol foram calculadas as atividades catalíticas de cada sólido nas temperaturas fixadas, através da Equação 3. Seguidamente, esse dados foram usados para construir um gráfico  $\ln a \times 1/T$ , ilustrado na Figura 19a, baseando-se na equação de Arrhenius (Equação 5). Os dados experimentais a 30 °C foram suprimidos a fim de se obter um ajuste de dados condizente com a Lei de Arrhenius para uma reação endotérmica, portanto, excluindo-se os pontos, tem-se o gráfico (Figura 19b) para o cálculo da energia de ativação dos catalisadores.

Uma simplificação deste gráfico (Figura 19b) foi utilizada para o cálculo da energia de ativação dos catalisadores.

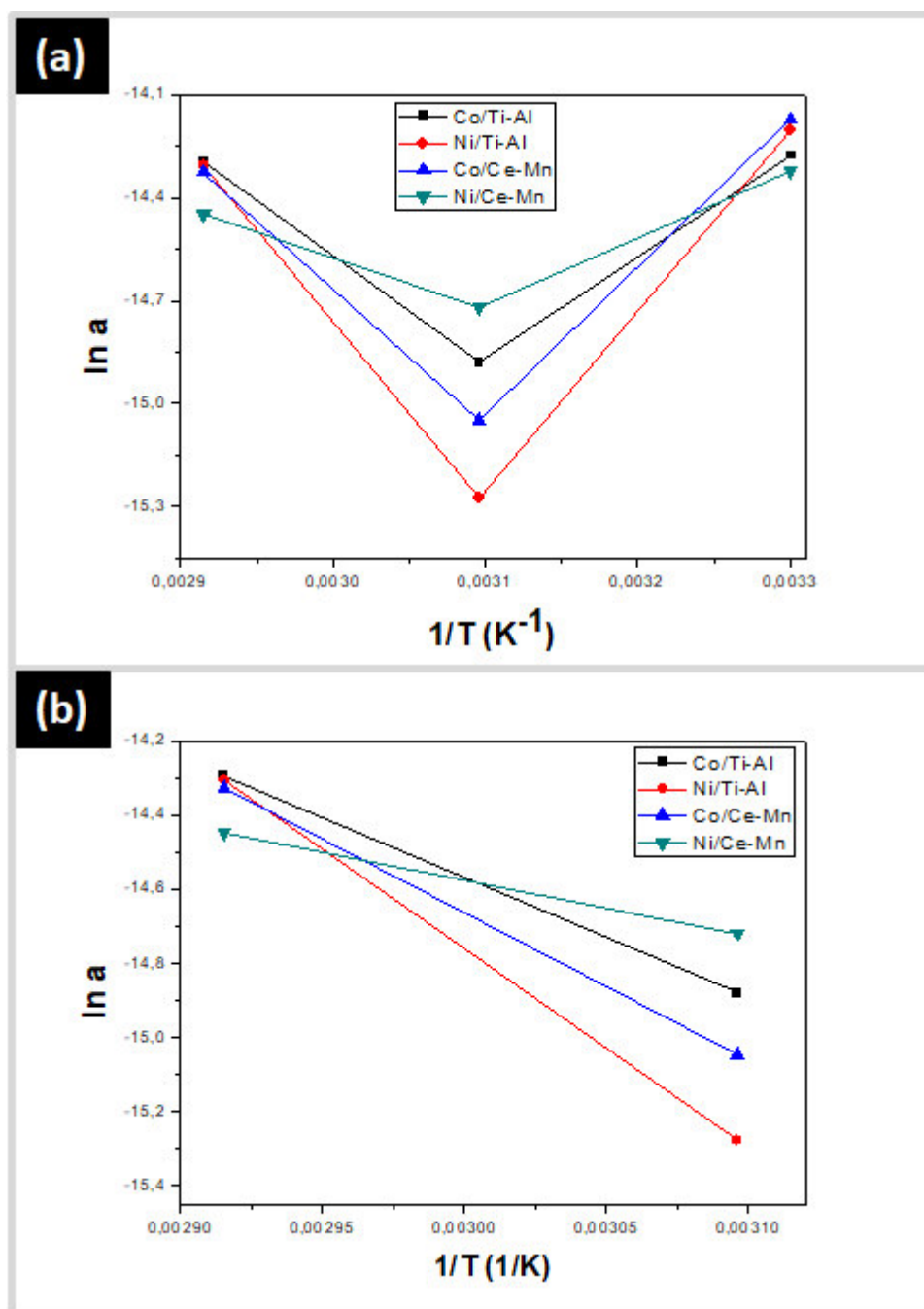


Figura 19 – a)  $\ln a \times 1/T$ . b)  $\ln a \times 1/T$  simplificado

Fonte: dados de pesquisa.

Observando o gráfico 19a ilustrado, nota-se que as atividades catalíticas dos sólidos estudados, em um dado intervalo, seguem a Lei de Arrhenius, a qual descreve que a atividade catalítica é favorecida pelo aumento de temperatura, sendo este apontamento válido apenas para reações endotérmicas. Os valores calculados de energia de ativação das amostras estão na Tabela 4.

Tabela 4 – Energia de ativação dos catalisadores estudados

<b>Amostras</b>	<b>Ea (J·mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>Co/Ti-Al</b>	5,00
<b>Ni/Ti-Al</b>	8,92
<b>Co/Ce-Mn</b>	7,27
<b>Ni/Ce-Mn</b>	3,29

Fonte: dados de pesquisa.

As energias de ativação calculadas apresentaram valores muito inferiores aos preditos na literatura, 55,6 kJ·mol<sup>-1</sup> (GÜEMEZ et al., 2013). Tal fato indica que os catalisadores preparados promovendo um mecanismo alternativo para que a reação de acetalização se processe. Especificamente, no caso da amostra Ni/Ce-Mn, foi-se obtido uma energia de ativação de apenas 3,29 J·mol<sup>-1</sup>, o que justifica o melhor desempenho catalítico desse material na reação à 50 °C. Os resultados de MEV-EDS e isotermas de adsorção dessorção de nitrogênio corroboram com a proposta de que glicerol e butiraldeído estão reagindo sobre a superfície externa da amostra Ni/Ce-Mn, dessa forma o desempenho de tal catalisador é afetado em menor proporção pelo bloqueio dos poros ocasionada pela formação de compostos volumosos.

## 6 CONCLUSÃO

Os catalisadores Co/Ti-Al, Ni/Ti-Al, Co/Ce-Mn e Ni/Ce-Mn sintetizados apresentaram atividade na acetalização do glicerol com butiraldeído. Os resultados das medidas de DRX e espectroscopia Raman mostraram que os materiais estudados são semi-cristalinos, apresentando em sua estrutura as fases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou NiO. Essas fases atuam como sítios ácidos de Lewis que catalisam a reação. As análises de MEV-EDS evidenciaram que a superfície das amostras é constituída por aglomerados em forma de placas; ainda foi possível notar que enquanto nos catalisadores à base de Ce-Mn as espécies Co e Ni estão expostos sobre a superfície, nos catalisadores à base de Ti-Al esse fato não pode ser observado, muito provavelmente devido estas espécies estarem dispersas no interior dos poros do material. No caso da amostra Co/Ce-Mn a exposição dos sítios ativos sobre sua superfície justifica sua desativação provocada possivelmente pela lixiviação das espécies de Co ao longo da reação. Além disso, a análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio mostraram que os sólidos preparados são mesoporos e apresentam elevadas propriedades texturais.

Além disso, os catalisadores foram capazes de promover mecanismos alternativos para que a reação de acetalização ocorresse diminuindo a energia de ativação do processo, tal fato é evidenciado pelos baixos valores de energia de ativação observados.

## **7 PERSPECTIVAS**

As principais perspectivas deste trabalho são os estudos de outras variáveis do processo, tais como a massa de catalisador e a razão glicerol/butiraldeído utilizada. Outro estudo também a ser realizado é a caracterização das amostras usadas, o qual tem como objetivo averiguar detalhadamente os processos de desativação que ocorrem durante a reação.

Além disso, tem-se em vista propor o modelo do mecanismo alternativo citado anteriormente neste trabalho, assim como o estudo da energia de ativação desse processo por meio de ferramentas computacionais, de modo a corroborar com os resultados obtidos.

## REFERÊNCIAS

- AGIRRE, I.; GÜEMEZ, M. B.; UGARTE, A.; REQUIES, J.; BARRIO, V. L.; ARIAS, P. L. Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 182–188, 2013.
- BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 113–127, 2015.
- CARVALHO, D. C.; SOUSA, H. S. A.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; CAMPOS, A.; MILLET, E. R. C.; SOUSA, F. F.; PADRON-HERNANDEZ, E.; OLIVEIRA, A. C. A study on the modification of mesoporous mixed oxides supports for dry reforming of methane by Pt or Ru. **Applied Catalysis A: General**, v. 473, p. 132–145, 2014.
- CARVALHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; PEREIRA, O. P.; FILHO, J. M.; TEHUACANERO-GUAPA, S.; OLIVEIRA, A. C.. Titanate nanotubes as acid catalysts for acetalization of glycerol with acetone : Influence of the synthesis time and the role of structure on the catalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, 2016.
- CHEN, L.; NOHAIR, B.; ZHAO, D.; KALIAGUINE, S. General Glycerol acetalization with formaldehyde using heteropolyacid salts supported on mesostructured silica. **Applied Catalysis A: General**, v. 549, n. June 2017, p. 207–215, 2018.
- CHEN, L.; NOHAIR, B.; KALIAGUINE, S. Glycerol acetalization with formaldehyde using water-tolerant solid acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 509, p. 143–152, 2016.
- CHURIPARD, S. R.; MANJUNATHAN, P.; CHANDRA, P.; SHANHAG, G. V. Remarkable catalytic activity of a sulfonated mesoporous polymer (MP-SO<sub>3</sub>H) for the synthesis of solketal at room temperature. **New J. Chem.**, v. 41, n. 13, p. 5745–5751, 2017.
- CORNEJO, A.; BARRIO, I. CAMPOY, I.; LÁZARO, J.; NAVARRETE, B. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. March, p. 1400–1413, 2017.
- CROTTI, C.; FARNETTI, E.; GUIDOLIN, N. Alternative intermediates for glycerol valorization: iridium-catalyzed formation of acetals and ketals. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2225, 2010.
- FERREIRA, P.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1–2, p. 94–99, 2010.
- GOMES, I. S.; CARVALHO D.C.; OLIVEIRA, A. C.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; TEHUACANERO-GUAPA, S.; FREIRE, P. T.C.; FILHO, J. M.; SARAIVA, G. D.; SOUSA, F. F.; LANG, R. On the reasons for deactivation of titanate nanotubes with metals catalysts in the acetalization of glycerol with acetone. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. June 2017, p. 1927–1942, 2018.

GONÇALVES, M.; RODRIGUEZ, R.; GALHARDO, T. S.; CARVALHO, W. A. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. **Fuel**, v. 181, p. 46–54, 2016.

GÜEMEZ, M. B.; REQUIES, J.; AGIRRE, I.; ARIAS, P. L.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F. Acetalization reaction between glycerol and n-butyraldehyde using an acidic ion exchange resin. Kinetic modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 300–307, 2013a.

HATTORI, H. Heterogeneous Basic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 537–558, 1995.

KAPKOWSKI, M.; AMBROZKIEWICZ, W.; SIUDYGA, T.; SITKO, R. Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 335–345, 2017.

KONWAR, L. J.; SAMIKANNU, A.; MÄKI-ARVELA, P.; BOSTRÖM, D.; MIKKOLA, J. Lignosulfonate-based macro/mesoporous solid protonic acids for acetalization of glycerol to bio-additives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, n. July 2017, p. 314–323, 2018.

KOWALSKA-KUS, J.; HELD, A.; FRANKOWSKY, M.; NOWINSKA, K. Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 205–212, 2017.

LI, L.; KORÁNYI, T. I.; SELS, B. F.; PESCARMONA, P. P. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611, 2012.

MALLESHAM, B.; SUDARSANAM, P.; RAJU, G.; REDDY, B. M. Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO<sub>2</sub> solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol. **Green Chem.**, v. 15, n. 2, p. 478–489, 2013.

MALLESHAM, B.; GOVINDA RAO, B.; REDDY, B. M. Production of biofuel additives by esterification and acetalization of bioglycerol. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 10, p. 1194–1202, 2016.

MALLESHAM, B.; SUDARSANAM, P.; REDDY, B. M. Production of Biofuel Additives from Esterification and Acetalization of Bioglycerol over SnO<sub>2</sub>-Based Solid Acids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 49, p. 18775–18785, 2014.

MANJUNATHAN, P.; MARADUR, S. P.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 47–54, 2015.

OLMOS, C. M.; CHINCHILLA, L. E.; RODRIGUES, E. G.; DELGADO, J. J.; HUNGRÍA, A. B.; BLANCO, G.; PEREIRA, M. F. R. Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zirconia mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 222–235, 2016.

- PARAMESWARAM, G.; RAO, P. S.N.; SRIVANE, A.; RAO, G. N.; LINGAIAH, N. Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate. **Molecular Catalysis**, p. 6–13, 2017.
- PAWAR, R. R.; GOSAI, K. A.; BHATT, A. S.; KUMARESAN, S.; LEE, S. M.; BAJAJ, H. C. Clay catalysed rapid valorization of glycerol towards cyclic acetals and ketals. **RSC Adv.**, v. 5, n. 102, p. 83985–83996, 2015.
- PAWAR, R. R.; JADHAV, S. V.; BAJAJ, H. C. Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 61–66, 2014.
- PRIYA, S. S.; SELVAKANNAN, P. R.; CHARY, K. V. R.; KANTAM, M. L.; BHARGAVA, S. K. Solvent-free microwave-assisted synthesis of solketal from glycerol using transition metal ions promoted mordenite solid acid catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 434, p. 184–193, 2017.
- RASTEIRO, L. F.; VIEIRA, L. H.; SANTILLI, C.; MARTINS, L. Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid. **Catalysis Today**, v. 296, n. January, p. 10–18, 2017.
- RODRIGUES, R.; MANDELLI, D.; GONÇALVES, N. S.; PERSCAMONA, P. P.; CARVALHO, W. A. Acetalization of acetone with glycerol catalyzed by niobium-aluminum mixed oxides synthesized by a sol-gel process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 122–130, 2016.
- SOUSA, H. S. A.; SILVA, A. N.; CASTRO, A. J. R.; CAMPOS, A.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Mesoporous catalysts for dry reforming of methane : Correlation between structure and deactivation behaviour of Ni-containing catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 7, 2012.
- STAWICKA, K.; DÍAZ-ÁLVAREZ, A. E.; CALVINO-CASILDA, V.; TREJDA, M. BAÑARES, M. A.; ZIOLEK, M. The role of Brønsted and Lewis acid sites in acetalization of glycerol over modified mesoporous cellular foams. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 30, p. 16699–16711, 2016.
- TANG, X.; XU, Y.; SHEN, W. Promoting effect of copper on the catalytic activity of MnOx-CeO2 mixed oxide for complete oxidation of benzene. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 175–180, 2008.
- TRIFOI, A. R.; AGACHI, P. ERBAN; PAP, T. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 804–814, 2016.
- VEIGA, S. FACCIO, R.; SEBOGIA, D.; BUSSI, J. Hydrogen production by crude glycerol steam reforming over Ni–La–Ti mixed oxide catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 52, p. 30525–30534, 2017.
- VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y. S.; PRAKASH, B. S. J. Dealuminated BEA zeolite for selective synthesis of fi ve-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions.

**RSC Advances**, v. 6, p. 18824–18833, 2016.

VIEIRA, L. H.; POSSATO, L. G.; CHAVES, T. F.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxides deposited on lamellar ferrierite zeolites for condensation of glycerol into bulky products. **Molecular Catalysis**, 2017.

WEGENHART, B. L.; LIU, S.; THOM, M.; STANLEY, D. ABU-OMAR, M. M. Solvent-free methods for making acetals derived from glycerol and furfural and their use as a biodiesel fuel component. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 12, p. 2524–2530, 2012.

WU, L.; MOTEKI, T.; GOKHALE, A. A.; FLAHERTY, D. W.; TOSTE, F. D. Production of Fuels and Chemicals from Biomass: Condensation Reactions and Beyond. **Chem**, v. 1, n. 1, p. 32–58, 2016.

ZAHER, S.; CHRIST, L.; RAHIM, M. A. E.; KANJ, A.; KARAMÉ, I. Green acetalization of glycerol and carbonyl catalyzed by  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . **Molecular Catalysis**, v. 438, p. 204–213, 2017.

ZHANG, S.; ZHAO, Z.; AO, Y. Design of highly efficient Zn-, Cu-, Ni- and Co-promoted M-AlPO<sub>4</sub> solid acids: The acetalization of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 496, p. 32–39, 2015.