



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

DAVI COELHO DE CARVALHO

NANOTUBOS DE TITANATOS COMO CATALISADORES PARA A REAÇÃO DA
ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM ACETONA

FORTALEZA

2018

DAVI COELHO DE CARVALHO

NANOTUBOS DE TITANATOS COMO CATALISADORES PARA A REAÇÃO DA
ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM ACETONA

Tese submetida à Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Coorientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho (In memoriam)

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)

C322n Carvalho, Davi Coelho de.

Nanotubos de titanatos como catalisadores para a reação da acetalização do glicerol com acetona / Davi Coelho de Carvalho. – 2018.
166 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

Coorientação: Profa. Dra. Josué Mendes Filho.

1. Nanotubos de titanatos. 2. Metais. 3. Protonados. 4. Acetalização do Glicerol. 5. Desativação. I. Título.
CDD 660

DAVI COELHO DE CARVALHO

NANOTUBOS DE TITANATOS COMO CATALISADORES PARA A REAÇÃO DA
ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM ACETONA

Tese submetida à Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 18/09/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rossano Lang
Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)

Prof. Dr. Manuel Antonio Ramos Murilo
Universidad Autónoma de Ciudad Juarez (UACJ)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Em especial, dedico essa tese ao meu amado pai, que infelizmente veio a óbito no dia 10/07/2017. Foi com o senhor que aprendi muitos valores nessa vida; foi com o senhor que aprendi a sonhar e ser o que sou hoje. Obrigado por tudo, papai!

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa concedida.

À Pós-graduação da Física pelo apoio e incentivo financeiro para execução deste trabalho.

À Universidade Federal do Ceará.

À pós-graduação em Engenharia Química (PGEQ) pela formação.

Aos laboratórios Physical Chemistry Laboratory – UFC (PCL), Laboratório de Materiais Funcionais Avançados - UFC (LaMFA), Laboratório de Espectroscopia Vibracional, Central Analítica da UFC, Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção – UFC (GPSA), Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos – UFC (NADP), Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Universidad Nacional Autónoma de México, Universidad de Málaga, CETENE, pela infraestrutura oferecida para a realização do trabalho.

À oficina da Física, em nome de Sr. Piau, Jian, Sr. Tonhão e Sr. Sales, por ter ajudado a resolver diversos problemas físicos encontrados nos laboratórios.

Ao meu eterno co-orientador Josué Mendes Filho (in memoriam), que batalhou comigo muitas lutas durante a graduação e pós-graduação. Meus sinceros agradecimentos a esse homem que contribuiu imensamente na minha formação pessoal e profissional.

À minha orientadora e amiga Alcineia por tudo que sei hoje sobre catálise e pesquisa científica. Entrei muito imaturo na iniciação científica, porém disposto a mudar a minha vida com essa nova paixão que é fazer pesquisa. Por conta disso sou eternamente grato à essa oportunidade que vem sendo aproveitada a quase 6 anos. Meus sinceros agradecimentos à essa mulher batalhadora e sonhadora.

Agradeço à minha família abençoada e namorada, os meus melhores amigos. Mãe (Lucinha), pai (Océlio), irmão (Alexandre), cunhada (Mayara), sobrinho (Yan), avó (Mundinha), Preta e Amanda, obrigado por tudo que me ensinaram e por todo o amor e força que me transmitiram.

Agradeço também aos meus primos e/ou amigos Cauê, Bruna, João, Bélia, Erivelton, Karine, Allan, Renato, Emerson, Igor, Elaine, André, Samuel, Ricardo, Alexandre e Daniel.

Agradeço aos meus Professores do ensino médio e fundamental por terem acreditado em mim desde o momento que sonhei em trilhar este caminho. Em especial, aos Professores Vivianne (Matemática), João Batista (Matemática), Vilian (Português), Emerson (Inglês), Aldisio (Geografia), Afraudizio (Literatura) e João Luis (História).

Agradeço aos meus Professores da Graduação e Pós-graduação em Engenharia Química. Em especial, aos Professores Diana, Moisés, Luciana, Hosiberto e Fabiano.

Aos meus amigos Allyson, Ana Alice, Klayton, Rodolfo, Josué, Madson, Marcelo e Natan, que ganhei durante a graduação em Engenharia Química.

Aos meus amigos do laboratório, obrigado por cada segundo de trabalho e distração. Obrigado pela amizade, Tiê, Nury, Santiago, Bruno, Gaby, Sants, Brenda, André, Vivi, Paula, Igor e Vítor. Em especial, gostaria de agradecer ao Igor pelas inúmeras contribuições em minha tese de doutorado.

“É dar um tempo quando ver que não dá
mais

Esvaziar a mente

E ao olhar nos olhos se reencontrar

Recomeçar

É questionar e ouvir acusações.

Reconhecer e saber pedir perdão. Sempre
juntos!”

(Revitalizar, Pense)

RESUMO

Nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs) foram sintetizados via tratamento hidrotérmico usando diferentes tempos de síntese (24, 48 e 72 h). Os sólidos frescos foram submetidos à troca iônica e impregnação para produção de nanotubos de titanatos protonados (HTNTs) e contendo metais (MTNTs). Os materiais foram caracterizados por DRX, espectroscopia Raman, MEV-EDS, TEM, TEM-HAADF, adsorção de piridina acoplada ao TG e FTIR, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e XPS. Todos os sólidos foram testados na reação de acetalização do glicerol com acetona, variando a temperatura de reação (50, 80 e 110 °C), composição acetona:glicerol (1:1, 4:1 e 8:1) e/ou massa de catalisador (entre 65 e 260 mg).

Os HTNTs exibiram a fase $H_2Ti_3O_7$ como resultado do processo de troca iônica, o qual removeu Na da estrutura de NaTNT. Isso foi comprovado por medidas de DRX e espectroscopia Raman. A morfologia tubular foi observada para todos os sólidos, independentemente do tempo de síntese, conforme observado pelas análises de MEV e TEM. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio apresentaram curvas características do tipo IV, o que indica uma estrutura mesoporosa com elevadas propriedades texturais. A medida de adsorção de piridina mostrou sólidos com baixa e moderada acidez, especialmente para o sólido sintetizado com 72 h (HTNT72). Os resultados catalíticos mostraram que HTNT24 e HTNT48 apresentaram baixa atividade na reação devido à pequena quantidade de sítios ácidos moderados. Por outro lado, HTNT72 apresentou conversão de glicerol de 45,5% e seletividade à *solketal* e acetal de 98%, devido à presença de elevada quantidade de sítios ácidos ($0,33 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{CAT}}$) com força moderada. A variação das condições de reação, como temperatura e composição revelaram a ocorrência de reações paralelas, como oxidação e desidratação. As caracterizações dos catalisadores usados ilustraram transformação de fase como o fenômeno de desativação de HTNT72 em diferentes condições de reação. Os HTNTs apresentaram propriedades físico-químicas desejáveis para a aplicação na acetalização do glicerol com acetona, tais como elevada quantidade de sítios ácidos moderados, estabilidade física e propriedades texturais com elevada área superficial. Essas propriedades foram fundamentais para o desempenho catalítico, a 50 °C e composição de acetona:glicerol igual a 1, que proporcionou 45,5% de conversão de glicerol e seletividade de 98% a *solketal* e acetal.

Para a série MTNT (M = Co, Ni e Pt), a maior conversão de glicerol para o sólido PTNT (40%), em comparação a CTNT e NTNT testados a 50 °C, está diretamente relacionado à forte interação das espécies de platinas com o suporte dos trititanatos, assim como à elevada área superficial e quantidade de sítios ácidos disponíveis. O baixo desempenho de CTNT e NTNT está associado principalmente à ocorrência de lixiviação das espécies ativas presentes na superfície e à baixa quantidade de sítios ácidos. Quando aplicado a 50 °C e razão molar de acetona:glicerol igual a 4, PTNT fornece melhor desempenho catalítico com relação à conversão de glicerol, obtendo aproximadamente 86,5%; entretanto, a seletividade a *solketal* decresceu de 17 para 12,5%, sugerindo a ocorrência de reações paralelas, como desidratação, devido à maior quantidade de acetona no meio reacional. Após a reação, observou-se a permanência da fase semicristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para todos os sólidos, conforme relatado por DRX e Raman. Entretanto, os largos picos e modos vibracionais, além do surgimento de picos de difração, sugeriram mudança de fase e/ou morfológica para a formação de nanofolhas e/ou desordem na estrutura devido à adsorção química de produtos provenientes da reação da acetalização. Os resultados de TEM, MEV-EDS e TEM-HAADF sugeriram a presença de um emaranhado de nanotubos em meio à nanofolhas, indicando uma parcial mudança de fases para casos específicos de parâmetros utilizados. Os resultados de XPS evidenciaram a presença de espécies de Pt, após a reação, em estado de oxidação Pt^{2+} e Pt^{4+} , o que caracteriza espécies de PtO_x e óxidoradas. As propriedades texturais evidenciaram decréscimo em comparação às análises das amostras frescas, indicando que após a reação, os sólidos PTNT, CTNT e NTNT sofreram modificações na morfologia e/ou estrutura em diferentes condições de temperatura e composição de reagentes.

Palavras-chave: nanotubos de titanatos, metais, protonados, acetalização do glicerol, desativação.

ABSTRACT

Sodic titanate nanotubes (NaTNTs) have been synthesized by hydrothermal treatment using different synthesis time (24, 48 and 72 h). The as-synthesized solids were submitted to ion-exchange and wet-impregnation to produce protonated titanate nanotubes (HTNTs) titanate nanotubes containing metals (MTNTs). The materials were characterized by XRD, Raman spectroscopy, SEM-EDS, TEM, TEM-HAADF, pyridine adsorption coupled to FTIR and TG analysis, nitrogen adsorption-desorption isotherms and XPS. All solids were evaluated in the acetalization of glycerol reaction with acetone, varying the reaction temperature (50, 80 and 110 °C), acetone:glycerol composition (1:1, 4:1 and 8:1) and/or mass of catalyst (between 65-260 mg).

The HTNTs exhibited the $H_2Ti_3O_7$ phase as result of the ion-exchange process that is able to remove Na from NaTNTs. This was confirmed by XRD and Raman measurements. The tubular morphology was obtained for all solids, independently on the synthesis time, as seen by SEM and TEM analysis. The nitrogen adsorption-desorption isotherms displayed type IV curves, characteristic of mesoporous materials having the solids high textural properties. Pyridine adsorption measurements exhibited solids with low to moderate acidity, especially for the solids synthesized with 72 h (HTNT72). The catalytic results showed that HTNT24 and HTNT48 displayed low activity in the reaction due to low amount of moderate acid sites. On the contrary, HTNT72 showed a glycerol conversion of 45.5% and selectivity to solketal and acetal of 98%, due to the high amount of acid sites ($0.33 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{CAT}}$) with moderate strength. The variation of the reaction conditions, such as temperature and composition revealed the occurrence of parallel reactions, as oxidation and dehydration. The characterizations of spent catalysts illustrated phase transformation as the deactivation phenomenon of HTNT72 at several reaction conditions. The HTNTs showed available physicochemical properties to the application in the acetalization of glycerol with acetone, such as high amount of moderate acid sites, physical stability and textural properties with high surface area. These properties were relevant to perform the reaction, at 50 °C and molar ratio of acetone:glycerol equal 1, promoting 45.5% of glycerol conversion and selectivity of 98% to solketal and acetal.

In the case of MTNT series (M = Co, Ni and Pt), the highest glycerol conversion to PTNT (ca. 40%), in comparison to CTNT and NTNT tested at 50 °C, is related to strong

interaction of platinum species with the trititanates support, as well as to high surface area and amount of available acid sites. The low performance of CTNT and NTNT is associated to occurrence of leaching of the active species on surface and to low amount of acid sites. When PTNT is applied at 50 °C and molar ratio of acetone:glycerol equal 4, the catalyst is able to provide higher catalytic performance, with glycerol conversion of 86.5%; however, the selectivity to *solketal* decreased from 17 to 12.5%, suggesting the occurrence of parallel reactions, as dehydration, due to the highest amount of acetone in the reactional medium. After the reaction, it observed the existence of Na₂Ti₃O₇ semicrystalline phase to all solids, as related by XRD and Raman spectroscopy. Meantime, the broad peaks and vibrational modes, besides the appearance of diffraction peaks, suggested phase or morphological transformation to produce nanosheets and/or disorder in the structure due to chemical adsorption of products come from the acetalization reaction. The TEM, SEM-EDS and TEM-HAADF results suggested the presence of tangled nanotubes containing nanosheets, indicating partial phase transformation to specific cases of parameters used. The XPS measurements exhibited the presence of Pt species, after the reaction, in the oxidation state of Pt²⁺ and Pt⁴⁺, which are characteristic of PtO_x and oxichlorine. The textural properties evidenced decrease in comparison to fresh analysis, indicating that after the reaction, PTNT, CTNT and NTNT suffered modifications in the morphology and/or structure in different conditions of temperature and reactants composition.

Keywords: titanate nanotubes, metals, protonated, glycerol acetalization, deactivation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – ΔH de formação em função da temperatura, na reação de decomposição do ácido fórmico	30
Figura 2 – Representação esquemática de um catalisador suportado, em que A é o suporte e B o sítio ativo	32
Figura 3 – Representação esquemática dos nanotubos de titanatos sódicos e protonados.....	34
Figura 4 – Representação esquemática de algumas reações catalíticas conduzidas na presença de HTNTs.....	36
Figura 5 – Reação da acetalização do glicerol conduzida na presença de cetonas ou aldeídos	39
Figura 6 – Acetalização do glicerol na presença de diversos substratos.....	40
Figura 7 – Reações secundárias envolvendo o glicerol	46
Figura 8 – Mecanismo da reação de acetalização do glicerol com acetona, na presença de um catalisador ácido, para formação de <i>solketal</i> e acetal....	49
Figura 9 – Fluxograma representativo da síntese dos NaTNTs em diferentes tempos de síntese.....	54
Figura 10 – Fluxograma representativo da síntese dos HTNTs em diferentes tempos de síntese	54
Figura 11 – Fluxograma representativo da síntese dos MTNTs, a partir de NaTNT72	55
Figura 12 – Sistema reacional da acetalização do glicerol com acetona.....	62
Figura 13 – Representação esquemática do sistema reacional	62
Figura 14 – Difratoformas de raios-X dos nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em diferentes tempos de síntese	63
Figura 15 – Representação axial do nanotubo de titanato: distância interparedes (d_p), diâmetro externo (D_{ext}) e interno (D_{int}) dos nanotubos	64
Figura 16 – Representação esquemática das etapas de formação dos nanotubos de titanatos sódicos	65
Figura 17 – Difratoformas de raios-X dos nanotubos de titanatos protonados sintetizados em diferentes tempos de síntese	66

Figura 18 – Espectros Raman dos nanotubos de titanatos sódicos (série NaTNT)	66
Figura 19 – Espectros Raman dos nanotubos de titanatos protonados (série HTNT) ..	69
Figura 20 – Cella unitária da estrutura dos nanotubos de titanatos protonados ($H_2Ti_3O_7$).....	69
Figura 21 – Imagens de MEV dos nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs).....	72
Figura 22 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em 24 e 48 h	73
Figura 23 – Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido HTNT24.....	74
Figura 24 – Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido HTNT48.....	75
Figura 25 – Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido HTNT72.....	75
Figura 26 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das séries de sólidos (a) NaTNTs e (b) HTNTs	77
Figura 27 – Distribuição dos poros BJH das séries de sólidos (a) NaTNTs e (b) HTNTs.....	78
Figura 28 – Perfis de TG/DTG do sólido HTNT24.....	81
Figura 29 – Perfis de TG/DTG do sólido HTNT48.....	82
Figura 30 – Perfis de TG/DTG do sólido HTNT72.....	82
Figura 31 – Mecanismo cinético de formação de <i>solketal</i> e acetal, a partir da acetalização do glicerol com acetona	86
Figura 32 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do sólido HTNT72 testado em diferentes temperaturas. O loop de histerese e o tipo de curva são observados com maior clareza na figura inclusa	92
Figura 33 – Distribuição BJH do sólido HTNT72 testado em diferentes temperaturas. (a) região de diâmetro interno dos tubos, (b) distribuição ordenada dos nanotubos, (c) distribuição randômica dos nanotubos	93
Figura 34 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do sólido HTNT72 testado em diferentes razões molares acetona:glicerol. Condição de temperatura: 50 °C.....	94
Figura 35 – Distribuição pelo método de BJH do sólido HTNT72 testado em diferentes razões molares acetona:glicerol. (a) região de diâmetro interno dos tubos, (b) distribuição ordenada dos nanotubos, (c) distribuição randômica dos nanotubos. Condição de temperatura: 50 °C	94

Figura 36 – Propriedades estruturais de HTNT72 em diferentes temperaturas. Resultados de (a) DRX e (b) espectroscopia Raman	96
Figura 37 – Propriedades estruturais de HTNT72 em diferentes composições molares. Resultados de (a) DRX e (b) espectroscopia Raman.....	97
Figura 38 – Espectros de FTIR dos nanotubos de titanatos contendo metais (Co, Ni e Pt)	99
Figura 39 – Representação esquemática de sítios ácidos de (a) Bronsted e (b) Lewis interagindo com piridina	100
Figura 40 – Perfis termogravimétricos (TG) de nanotubos de titanatos contendo metais (Co, Ni e Pt).....	101
Figura 41 – Resultados de conversão de glicerol e seletividade a <i>solketal</i> durante 6 h. Os nanotubos de titanatos contendo metais foram testados a 50 °C, razão molar acetona:glicerol igual a 1 e $m_{CAT} = 130$ mg.....	103
Figura 42 – Mecanismo proposto de uma reação redox para a acetalização do glicerol com acetona na presença de PTNT	105
Figura 43 – Desempenho catalítico do sólido NaTNT72 e da solução de H_2PtCl_6 na acetalização do glicerol com acetona. T = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 1 e $m_{cat} = 130$ mg	107
Figura 44 – Resultados de conversão de glicerol durante 6 h: PTNT testado em diferentes temperaturas e composições acetona:glicerol	109
Figura 45 – Padrões de DRX dos MTNTs usados na reação da acetalização do glicerol com acetona. Condições de reação: T = 50 °C, razão molar de acetona:glicerol = 1, P = 1 atm, $m_{CAT} = 130$ mg e t = 6 h.....	113
Figura 46 – Padrões de DRX dos nanotubos de titanatos usados na reação da acetalização do glicerol: (b) PTNT usado em 50, 80 e 110 °C. (c) PTNT usado em razões molares de acetona:glicerol igual a 1, 4 e 8.....	114
Figura 47 – Espectros Raman dos sólidos CTNT, NTNT e PTNT usados na reação da acetalização do glicerol. Condições reacionais: T = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 1, $m_{cat} = 130$ mg.....	116
Figura 48 – Espectros Raman do sólido PTNT usado na reação da acetalização do glicerol em diferentes temperaturas. Condições reacionais: T = 50, 80 e 110 °C, razão molar acetona:glicerol = 1, $m_{cat} = 130$ mg	118

Figura 49 – Espectros Raman do sólido PTNT usado na reação da acetalização do glicerol em diferentes composições acetone:glicerol. Condições reacionais: T = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 1, 4 e 8, mcat = 130 mg.....	119
Figura 50 – Espectros Raman do sólido PTNT e do meio reacional na fase líquida (fase glicerol). O espectro incluso representa a medida em elevada frequência (2700-4000 cm ⁻¹).....	121
Figura 51 – Espectros Raman do sólido PTNT e do meio reacional na fase líquida (fase acetona).....	122
Figura 52 – Espectros EDS e imagens de MEV dos nanotubos de titanatos usados a 50 °C, com razão molar acetona:glicerol igual a 1.....	123
Figura 53 – Micrografias de varredura dos nanotubos de titanatos contendo Pt testados a (a) 80 °C e (b) 110 °C na acetalização do glicerol com acetona. Razão molar acetona:glicerol igual a 1.....	125
Figura 54 – Micrografias de varredura dos nanotubos de titanatos contendo Pt testados com razão acetona:glicerol igual a (a) 4:1 e (b) 8:1, com T = 50 °C na reação da acetalização do glicerol com acetona.....	126
Figura 55 – Micrografias eletrônicas de transmissão (A) e HAADF (B) do sólido PTNT usado a 50 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 1.....	127
Figura 56 – Imagens de TEM-HAADF do sólido PTNT testado a 110 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 1.....	128
Figura 57 – Micrografias de TEM da amostra PTNT usada na reação da acetalização do glicerol, durante 6 h. Condições de reação: T = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 4 e 8, mcat = 130 mg.....	129
Figura 58 – Espectro XPS do nível de núcleo Pt 4f para o sólido PTNT usado. Condições reacionais: T = 50 °C, razão molar de acetona:glicerol igual a 1, mcat = 130 mg e t = 6h.....	132
Figura 59 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos nanotubos de titanatos usados na acetalização do glicerol com acetona: (a) MTNTs usados a 50 °C e razão molar de acetona:glicerol igual a 1. (b) PTNT usado em razão molar acetona:glicerol igual a 1, variando-se a temperatura em 50, 80 e 110 °C. (c) PTNT usado a 50 °C, variando-se a razão molar acetona:glicerol em 1, 4 e 8.....	134

Figura 60 – Curva de distribuição dos tamanhos de poros (BJH) dos nanotubos de titanatos usados na acetalização do glicerol com acetona: (a) MTNTs usados a 50 °C e razão molar de acetona:glicerol igual a 1. (b) PTNT usado na razão molar acetona:glicerol igual a 1, variando-se a temperatura em 50, 80 e 110 °C. (c) PTNT usado a 50 °C, variando-se a razão molar acetona:glicerol em 1, 4 e 8.....	136
Figura 61 – Curva de distribuição dos tamanhos de poros (BJH) dos nanotubos de titanatos usados na acetalização do glicerol com acetona: PTNT usado a 50 °C, variando-se a razão molar acetona:glicerol em 1, 4 e 8.....	137
Figura 62 – Cromatograma da mistura reacional (acetona:glicerol = 1) diluída em ácido acético.....	164
Figura 63 – Cromatograma do produto da acetalização do glicerol com acetona. Catalisador utilizado: PTNT, temperatura = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 1.....	164
Figura 64 – Cromatograma do produto da acetalização do glicerol com acetona. Catalisador utilizado: PTNT, temperatura = 80 °C, razão molar acetona:glicerol = 1.....	165
Figura 65 – Cromatograma do produto da acetalização do glicerol com acetona. Catalisador utilizado: PTNT, temperatura = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 4.....	165
Figura 66 – Cromatograma do produto da acetalização do glicerol com acetona. Catalisador utilizado: PTNT, temperatura = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 8.....	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das principais reações catalíticas e catalisadores adequados (adaptado de TRIMM, 1980).....	28
Tabela 2 – Distâncias interparedes dos sólidos como preparados obtidas por DRX e TEM, e razões molares Na/Ti determinadas por MEV-EDS	66
Tabela 3 – Propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos sólidos frescos.....	79
Tabela 4 – Medidas de acidez dos nanotubos de titanatos protonados frescos através de TPD-piridina	83
Tabela 5 – Acetalização do glicerol sobre nanotubos de titanatos sódicos e protonados durante 6 h de reação. Condições de reacionais: razão molar acetona:glicerol de 1:1, P = 1 atm, $m_{CAT} = 130$ mg e variação da temperatura.....	85
Tabela 6 – Conversão catalítica de glicerol para HTNT72 na acetalização do glicerol durante 6 h de reação. Condições reacionais: T = 50 °C, $m_{CAT} = 130$ mg e variação da composição molar acetona:glicerol	87
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas de HTNT72 testado em diferentes condições de reação, na acetalização do glicerol	91
Tabela 8 – Quantidade de sítios ácidos obtida por análise de TG	102
Tabela 9 – Efeito da variação de massa do catalisador PTNT sobre o desempenho catalítico na acetalização do glicerol com acetona. Condições de reação: T = 50 °C, composição acetona:glicerol = 1 e $m_{CAT} = 65, 130, 195$ ou 260 mg.....	111
Tabela 10 – Experimentos de reciclo de PTNT na acetalização do glicerol com acetona, com intervalos regulares de 24 h para cada ciclo reacional. Condições de reação: temperatura = 50 °C, razão molar de acetona:glicerol = 1 e massa de catalisador = 130 mg	112
Tabela 11 – Dados de XPS dos sólidos MTNTs usados. Condições reacionais: T = 50 °, razão molar de acetona:glicerol = 1, $m_{cat} = 130$ mg, t = 6 h.....	130
Tabela 12 – Propriedades texturais obtidas por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos nanotubos de titanatos usados contendo metais	138

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Água adsorvida
AAD	Acetona adsorvida
ACG	Ácido glicérico
AEG	Acetais etílicos de glicerol
AG	Acetalização do glicerol
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CA	Cetais cíclicos adsorvidos
CBED	Difração de Elétrons de Feixe Convergente
CTNT	Nanotubos de titanatos contendo cobalto
DFT	Teoria Funcional da Densidade
DHA	1,3-di-hidroxiacetona
DR	Destilação reativa
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
FID	Detector por Ionização de Chama
GA	Glicerol adsorvido
HA	Hemiacetal adsorvido
HA ⁺	Hemiacetal instável com um carbocátion
HAA	Hidroalquilação e alquilação
HDO	Hidrodessoxigenação
HTNT	Nanotubos de titanatos protonados
HTNT24	Nanotubos de titanatos protonados sintetizados em 24 h
HTNT48	Nanotubos de titanatos protonados sintetizados em 48 h
HTNT72	Nanotubos de titanatos protonados sintetizados em 72 h
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTNT	Nanotubos de titanatos contendo metais
NaTNT	Nanotubos de titanatos sódicos

NaTNT24	Nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em 24 h
NaTNT48	Nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em 48 h
NaTNT72	Nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em 72 h
NTNT	Nanotubos de titanatos contendo níquel
ODS	Dessulfurização oxidativa
PTNT	Nanotubos de titanatos contendo platina
S	Sítio vacante do catalisador
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TOF	Frequência de Turnover
TG	Termogravimetria
TNT	Nanotubos de titanatos

LISTA DE SÍMBOLOS

S_g	Área superficial BET
D_p	Diâmetro de poro
d_p	Distância interparedes
D_{int}	Diâmetro interno dos nanotubos
D_{ext}	Diâmetro externo dos nanotubos
V_p	Volume de poro
m_{CAT}	Massa de catalisador
T	Temperatura
P	Pressão
P/P_o	Pressão relativa
θ_i	Fração de sítios ocupados
τ	Tempo de relaxamento
Au	Ouro
N_2	Nitrogênio
HCl	Ácido clorídrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
H_2O	Água
OH	Hidroxila
HNO_3	Ácido nítrico
$Lu(OTf)_3$	Triflato de lutécio
$Na_2Ti_3O_7$	Trititanato de sódio
$H_2Ti_3O_7$	Trititanato de hidrogênio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
TiO_2	Dióxido de titânio
$NaOH$	Hidróxido de sódio
$(CH_3)_2NCH$	Dimetilformamida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1	Catálise heterogênea	28
2.2	Nanotubos de titanatos protonados e contendo metais.....	33
2.3	Reações catalíticas de acetalização do glicerol	38
2.4	Catalisadores usados na acetalização do glicerol com acetona.....	42
2.5	Fenômenos de desativação dos catalisadores.....	45
2.6	Mecanismo e modelo cinético da reação da acetalização do glicerol com acetona.....	48
3	OBJETIVOS.....	52
3.1	Geral.....	52
3.2	Específicos.....	52
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.1	Síntese dos nanotubos de titanatos	53
4.1.1	<i>Preparação dos nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs)</i>	<i>53</i>
4.1.2	<i>Troca iônica por prótons (H⁺).....</i>	<i>54</i>
4.1.3	<i>Troca iônica por metal (Ni ou Co) e impregnação úmida para adição de Pt ...</i>	<i>55</i>
4.1.4	<i>Amostras obtidas.....</i>	<i>56</i>
4.2	Caracterização dos sólidos	56
4.2.1	<i>Difração de raios-X (DRX).....</i>	<i>56</i>
4.2.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	<i>57</i>
4.2.3	<i>Adsorção de piridina acoplada à análise termogravimétrica (TG) acompanhada de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>57</i>
4.2.4	<i>Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.....</i>	<i>59</i>
4.2.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e via campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM).....</i>	<i>59</i>
4.2.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (MEV-EDS).....</i>	<i>60</i>
4.2.7	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....</i>	<i>60</i>
4.3	Avaliação catalítica na acetalização do glicerol com acetona	60

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO – NANOTUBOS DE TITANATOS SÓDICOS (NaTNTs) E PROTONADOS (HTNTs)	63
5.1	Caracterização dos nanotubos de titanatos sódicos e protonados frescos	63
<i>5.1.1</i>	<i>Características estruturais dos sólidos por DRX e espectroscopia Raman</i>	<i>63</i>
<i>5.1.2</i>	<i>Análise química e morfológica por MEV-EDS</i>	<i>70</i>
<i>5.1.3</i>	<i>Propriedades morfológicas por TEM</i>	<i>72</i>
<i>5.1.4</i>	<i>Propriedades texturais dos sólidos estudados através de isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio</i>	<i>76</i>
<i>5.1.5</i>	<i>Propriedades ácidas através de adsorção de piridina acoplada ao TG para os HTNTs</i>	<i>80</i>
5.2	Aplicação de HTNTs na acetalização do glicerol com acetona	84
<i>5.2.1</i>	<i>Efeito do tempo de síntese dos catalisadores HTNTs</i>	<i>84</i>
<i>5.2.2</i>	<i>Efeito da razão molar acetona:glicerol para HTNT72</i>	<i>87</i>
<i>5.2.3</i>	<i>Efeito da temperatura para HTNT72</i>	<i>89</i>
5.3	Caracterização dos catalisadores ativos após a acetalização do glicerol com acetona	90
<i>5.3.1</i>	<i>Análise química e propriedades texturais por isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e EDS</i>	<i>90</i>
<i>5.3.2</i>	<i>Propriedades estruturais por espectroscopia Raman e DRX</i>	<i>95</i>
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO – NANOTUBOS DE TITANATOS CONTENDO METAIS (MTNTs)	99
6.1	Caracterização dos MTNTs frescos	99
<i>6.1.1</i>	<i>Medidas de acidez através de adsorção de piridina acoplada ao FTIR e TG</i>	<i>99</i>
6.2	Aplicação de MTNTs na acetalização do glicerol com acetona	102
<i>6.2.1</i>	<i>Otimização dos parâmetros termodinâmicos</i>	<i>102</i>
<i>6.2.2</i>	<i>Efeito da temperatura no desempenho de PTNT</i>	<i>108</i>
<i>6.2.3</i>	<i>Efeito da composição dos reagentes no desempenho de PTNT</i>	<i>109</i>
<i>6.2.4</i>	<i>Efeito da massa de catalisador e testes de reciclo</i>	<i>110</i>
6.3	Caracterização de MTNTs usados na acetalização do glicerol com acetona	113
<i>6.3.1</i>	<i>Determinação de estrutura por DRX e espectroscopia Raman</i>	<i>113</i>
<i>6.3.2</i>	<i>Análise morfológica e química por MEV-EDS, TEM e TEM-HAADF</i>	<i>122</i>
<i>6.3.3</i>	<i>Composição de superfície e estado de oxidação do metal por XPS</i>	<i>130</i>

<i>6.3.4 Propriedades texturais por isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. ..</i>	<i>133</i>
7 CONCLUSÕES	140
7.1 Nanotubos de titanatos protonados (HTNTs)	140
7.2 Nanotubos de titanatos contendo metais (MTNTs)	141
8 PERSPECTIVAS FUTURAS	142
9 PRODUÇÃO.....	143
9.1 Artigos completos publicados em periódicos.....	143
9.2 Trabalhos completos publicados em anais de congressos	143
9.3 Resumos publicados em anais de congressos.....	143
REFERÊNCIAS	144
APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS.....	164

1 INTRODUÇÃO

A acetalização do glicerol (AG) na presença de acetona é considerada como uma alternativa para agregar valor ao glicerol. A referida reação é conduzida, em meio ácido, a fim de produzir compostos cíclicos oxigenados de alto valor agregado, tais como os anéis de cinco e seis membros, nomeados de *solketal* e acetal, respectivamente (2,2-dimetil-[1,3]-dioxano-il)-metanol e 2,2-dimetil-dioxano-5-ol. Esses compostos são empregados na indústria farmacêutica, alimentícia, cosmética e como aditivos para combustíveis.

A acetalização do glicerol pode ser conduzida em meio homogêneo, na presença de ácidos líquidos, como o HCl, H₃PO₄ ou ácido para-toluenosulfônico. Apesar dos referidos ácidos líquidos terem baixo custo em termos de utilização, a corrosão dos reatores é o principal risco de segurança associado ao uso destes materiais em sistemas catalíticos. Recentemente, catalisadores ácidos heterogêneos foram aplicados na reação, em substituição aos catalisadores líquidos. Tais materiais, no estado sólido, podem ser facilmente separados da mistura reacional através de filtração ou centrifugação, visto que tais operações unitárias não requerem o procedimento final de neutralização. Tal fato, associado à inexistência de risco de corrosão, os fazem promissores às reações de valorização do glicerol. Os sólidos ácidos são compostos por grupos hidroxila (OH) expostos na superfície (sítios ácidos de Brønsted) ou por cátions metálicos do tipo MX (sítios ácidos de Lewis), em que M representa um metal e X o oxigênio.

Os nanotubos de titanatos (TNTs) têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos devido às suas propriedades físico-químicas esperadas para reações redox e ácido-base. As distorções na estrutura dos TNTs causam o enrolamento das nanofolhas de titanatos, formando os sítios ácidos de Brønsted. Esse tipo de sítio é adequado para produção de acetal e *solketal* na AG. Adicionalmente, TNTs são materiais que apresentam elevada capacidade de troca iônica, tornando-os versáteis para a adição de prótons (H⁺) ou metais (Co, Ni, La, Ce e Cu); conseqüentemente, o aumento da quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted poderia contribuir para elevar o desempenho catalítico na reação de AG. Além disso, esses materiais apresentam elevadas propriedades texturais, bem como estabilidade química e física, o que permitiria seu uso em diversos processos catalíticos, variando-se a pressão, composição reacional e temperatura. A otimização dos parâmetros reacionais visa às melhores condições termodinâmicas ao catalisador em termos de atividade, seletividade e estabilidade.

Por outro lado, a aplicação de catalisadores ácidos na AG também pode apresentar desvantagens, tornando o processo inviável. Dentre elas, destacam-se o favorecimento de reações paralelas a fim de se produzir subprodutos e água; procedimento de neutralização da solução reacional, em caso de utilização de catalisadores homogêneos superácidos; e separação dos produtos que estão em equilíbrio sólido-líquido ou líquido-líquido com o catalisador. Quando aplicados estes catalisadores sólidos, tais materiais podem sofrer modificações na estrutura, como mudança de fase e lixiviação dos sítios ativos, de modo a impactar diretamente no rendimento aos produtos principais da reação de AG.

Neste trabalho, nanotubos de titanatos protônicos (H^+) e contendo metais (Co, Ni ou Pt) foram avaliados na reação da acetalização do glicerol com acetona. As condições reacionais (temperatura, razão molar acetona:glicerol e massa de catalisador) foram variadas com o intuito de melhorar a seletividade aos produtos desejados. No primeiro capítulo deste trabalho, a introdução e fundamentação teórica serão apresentadas com vistas a estudar os catalisadores com características ácidas na acetalização do glicerol com acetona. Posteriormente, no capítulo 2, a parte experimental será apresentada, de modo a descrever a síntese dos TNTs pelo método de tratamento hidrotérmico e, em seguida, eles são submetidos à troca iônica para adição de íon H^+ e também de metais (Co, Ni ou Pt). Além disso, os nanotubos de titanatos protonados (HTNTs) foram sintetizados, variando-se o tempo de síntese para o estudo das propriedades físico-químicas, enquanto que os nanotubos contendo metais foram sintetizados em 72 h de reação. Ainda na parte experimental, as técnicas físico-químicas de caracterização, tais como DRX (Difração de Raios-X), espectroscopia Raman, MEV-EDS (Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X), TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão), TEM-HAADF (Microscopia Eletrônica de Transmissão via Campo Escuro Anular de Alto Ângulo), isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, adsorção de piridina, FTIR (Infravermelho com Transformada de Fourier), TG (Análise Termogravimétrica) e XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X) foram empregadas para a investigação de textura, estrutura, morfologia e acidez. No capítulo 3, estes HTNTs serão caracterizados quanto às propriedades texturais, estruturais e ácidas, bem como aplicados na AG. Em adição, os argumentos que justificam os resultados das variações de parâmetros da reação foram estabelecidos. No capítulo 4, os MTNTs serão descritos quanto à caracterização para o estudo de desativação dos catalisadores, a fim de se justificar a atividade (ou falta dela) dos materiais. Finalmente, o capítulo

5 enumera as conclusões, perspectivas e referências, para em seguida apresentar o apêndice deste estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catálise heterogênea

Catálise heterogênea é a ciência que estuda uma transformação química por intermédio de um agente químico sólido, em meio líquido ou gasoso. A referida transformação pode elevar a taxa de reação para se atingir o equilíbrio químico e, simultaneamente, diminuir a barreira energética, favorecendo a formação dos produtos desejados, por meio de caminhos alternativos (CIOLA, 1981; GATES, 1992). Dentre as principais propriedades fundamentais dos catalisadores, destaca-se aquela em que o catalisador não modifica tanto a composição de equilíbrio como o valor da constante de equilíbrio; entretanto, para que essa fundamentação seja válida, é necessária uma concentração mínima de catalisador. Caso contrário, a composição do equilíbrio pode ser alterada pela concentração do complexo ativado (CIOLA, 1981).

As reações conduzidas na presença de catalisadores heterogêneos são classificadas em famílias, de modo que cada família de reações pertence a um grupo de sólidos. Além disso, os catalisadores têm características específicas, a depender da família de reações que pertencem (Tabela 1). De um modo geral, os estudos catalíticos empíricos são limitados ao conhecimento dos parâmetros cinéticos associados a um determinado grupo de materiais (metais ou óxidos), dependendo da reação catalítica (SCHMAL, 2011).

Tabela 1 – Classificação das principais reações catalíticas e catalisadores adequados (adaptado de TRIMM, 1980).

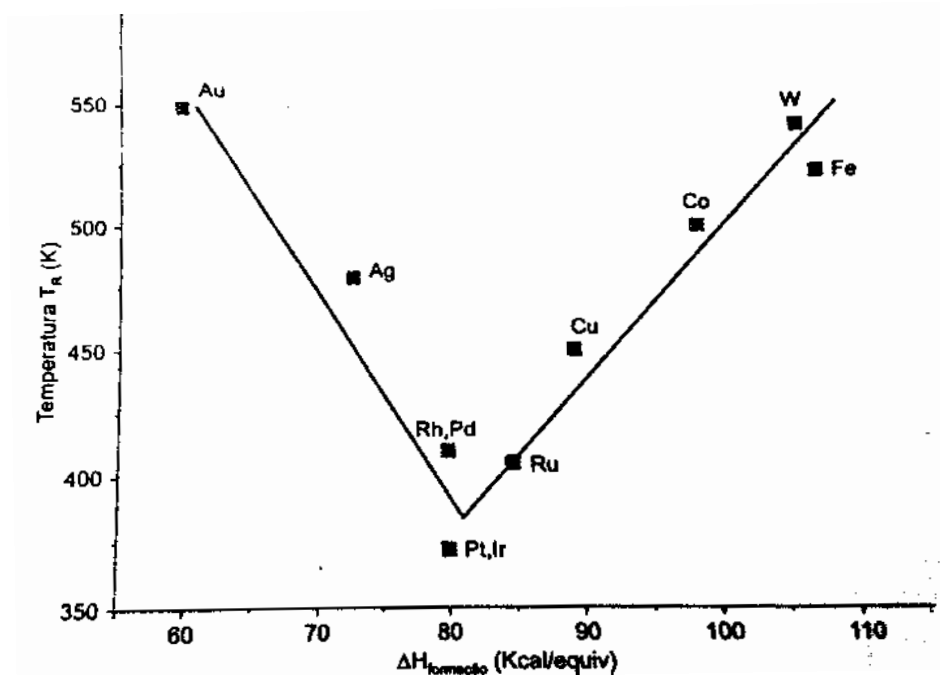
Grupos de sólidos	Família de reações	Catalisadores usados
Condutores (metais)	Hidrogenação	Fe, Co, Ni
	Hidrogenólise	Ir, Pt
	Desidrogenação	Ru, Rh, Pd
	Oxidação	Ag, Cu, Zn
Semicondutores (óxidos e sulfetos)	Oxidação	NiO, CuO, ZnO
	Redução	Co ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
	Hidrogenação	WS ₂ , MoS ₂

Fonte: adaptado de Trimm, 1980.

A temperatura de reação é um parâmetro importante para se determinar a taxa inicial de reação. Essa taxa pode ser determinada, experimentalmente, eliminando os efeitos difusivos ou de massa; por conseguinte, as constantes de Arrhenius, tais como fator de colisão e energia de ativação são dependentes da temperatura. Deve-se ressaltar que as propriedades geométricas e força de adsorção, associadas aos complexos ativados intermediários do catalisador, estão diretamente relacionadas com a capacidade de adsorção das moléculas na superfície do sólido (SCHMAL, 2011). Tais complexos intermediários são distintos para cada espécie de material; por esse motivo, a atividade alcançada é diferente para todos os processos. Em decorrência de tal fato, a atividade se encontra diretamente relacionada ao calor de formação dos intermediários, o qual pode ser determinado a partir das entalpias de formação ou adsorção, em processos exotérmicos. No caso da energia de ativação ser maior que o calor de formação do produto desejado, a taxa de reação diminui. Desta forma, a atividade varia com a temperatura, apresentando um valor máximo em função da entalpia de formação (SATTERFIELD, 1980). Portanto, há uma dependência da entalpia de formação (ΔH) na superfície do catalisador sobre a sua atividade, variando-se a temperatura, conforme exemplificado pela decomposição do ácido fórmico na presença de diferentes catalisadores metálicos (Figura 1).

O gráfico presente na Figura 1 é conhecido como “o vulcão de Sachtler-Fahrenfort”, o qual representa a relação da temperatura de decomposição do ácido fórmico a uma dada temperatura fixa. As reações em que foram utilizados catalisadores contendo os metais presentes na inclinação, à esquerda, tais como Au, Ag, Rh e Pd, foram limitadas por adsorção dos reagentes. Por outro lado, as reações conduzidas com catalisadores contendo os metais presentes na direita da inclinação, tais como Ru, Cu, Co, W e Fe, foram limitadas pelo processo de decomposição. Os metais (Pt e Ir) presentes no pico invertido da Figura 1 favoreceram a formação do intermediário da reação e, conseqüentemente, a reatividade no estado estacionário aumentou, de modo a favorecer a decomposição do ácido fórmico.

Figura 1 – ΔH de formação em função da temperatura, na reação de decomposição do ácido fórmico (adaptado de FAHRENFORT, 1960).



Fonte: adaptado de Fahrenfort, 1960.

A catálise heterogênea ocorre em três etapas. A primeira, envolve a adsorção momentânea (quase sempre a quimissorção) de um ou mais reagentes na superfície do material. Na segunda etapa, forma-se um complexo ativado (intermediário da reação), e por fim, ocorre o processo de dessorção dos produtos principais. Isto conduz a três teorias fundamentais em catálise: (a) teoria geométrica, (b) teoria eletrônica e (c) teoria com abordagem físico-química (SATTERFIELD, 1980).

(a) Teoria geométrica

Essa teoria enfatiza a importância da relação entre a configuração geométrica dos átomos ativos na superfície do catalisador e o arranjo dos átomos que constituem a molécula reagente capaz de adsorver-se no material. Estudos conduzidos sobre a taxa de reação nas diferentes faces do cristal de um metal mostraram que as taxas de reação foram modificadas, de acordo com a geometria de cada material. Esses materiais podem ser submetidos à mudança física da estrutura por laminação a frio das folhas de metal, através de moagem ou por bombardeamento

radioativo. Tais técnicas devem modificar a taxa da reação, caso a temperatura seja suficientemente baixa (SATTERFIELD, 1980)

De acordo com a teoria geométrica, a seletividade deve ser alterada através do número e arranjo dos sítios requeridos, os quais podem desencadear reações paralelas. Tal fato conduz ao conceito da importância dos *ensembles* (grupos específicos de átomos na superfície do catalisador), ou até mesmo a sensibilidade da estrutura, como efeito do tamanho da partícula.

(b) Teoria eletrônica

A teoria eletrônica está associada ao processo de quimissorção durante a reação catalítica, a qual envolve a distorção e/ou deslocamento de nuvens eletrônicas, interferindo diretamente na seletividade e atividade catalítica do sólido. Essas propriedades eletrônicas devem estar distribuídas ao longo da estrutura do material, ou associadas aos orbitais de cada átomo, individualmente. Na teoria de transferência de cargas de um catalisador, Volkenstein *et al.* (1963) postularam que a taxa de reação é controlada pela disponibilidade de carga conduzida ao longo da estrutura em catalisadores suportados.

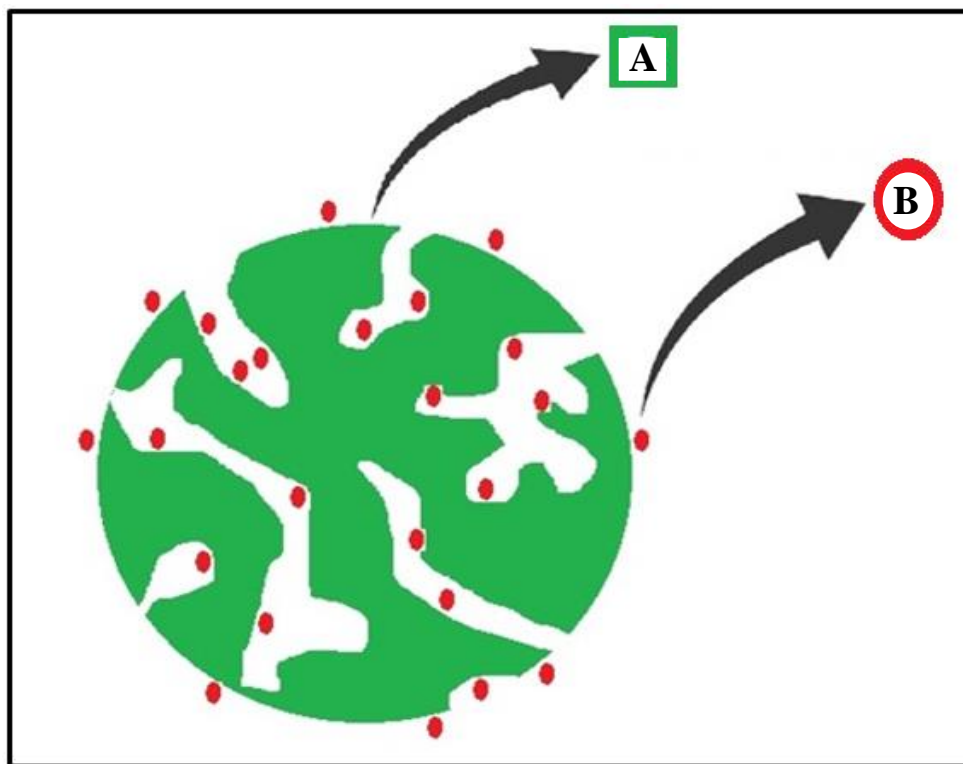
(c) Teoria físico-química

A teoria físico-química envolve uma abordagem física em que o catalisador é considerado como um material essencialmente estático e também possui propriedades de converter um reagente em produto. Por outro lado, essa teoria também descreve uma abordagem química, que diz respeito ao catalisador como um intermediário químico capaz de formar um complexo transitório instável com o reagente, na superfície do sólido (SATTERFIELD, 1980). Se a energia de formação do intermediário instável é baixa, a afinidade entre catalisador e reagentes será fraca; desta forma, a taxa de reação global é limitada pela velocidade de formação do intermediário. Se a energia de formação é alta, o composto intermediário será estável e a velocidade é limitada pela taxa de fragmentação do intermediário.

Um catalisador pode ser definido como mássico, quando sua composição é constituída unicamente de fase ativa; ou como suportado (Figura 2), em que o suporte (A) apresenta a fase ativa (B), em pequena quantidade, dispersa sobre ele. O suporte do catalisador é um material que

constitui a maior parte do sólido, servindo de base ou ligante do constituinte ativo (CIOLA, 1981). Além disso, o suporte pode ter, ou não, atividade na reação considerada.

Figura 2 – Representação esquemática de um catalisador suportado, em que A é o suporte e B o sítio ativo.



Fonte: próprio autor.

O suporte pode fornecer uma maior área exposta para a adição de um agente ativo, acréscimo da estabilidade do catalisador, complexação química com a massa ativa e aumento da atividade catalítica através da acessibilidade do substrato aos agentes ativos. Em adição, o suporte é capaz de oferecer proteção ao catalisador contra o envenenamento. Isto pode favorecer uma das etapas da reação, no tocante aos mecanismos de ação dupla (CIOLA, 1981). Entre os métodos de incorporação de metal no suporte catalítico, destacam-se a impregnação, precipitação, coprecipitação, mistura mecânica e absorção em fase vapor, dentre outros métodos. Além da dispersão da fase ativa sobre a superfície, alguns óxidos são denominados de promotores, os quais podem ser também adicionados na estrutura dos catalisadores. Os promotores são substâncias que possuem baixa ou nenhuma atividade; porém, quando adicionados em pequena quantidade, o

catalisador pode apresentar melhorias com relação às propriedades texturais e eletrônicas, promovendo uma maior atividade, estabilidade e/ou seletividade (CIOLA, 1981). Por exemplo, em trabalho prévio, Carvalho *et al.* (2014) estudaram o efeito da adição de promotores (MgO, ZrO₂, CeO₂ e La₂O₃) em suporte de Al₂O₃. Esses materiais foram utilizados na reação da reforma seca do metano e o principal objetivo da adição dos referidos promotores foi melhorar as propriedades ácidas ou redox ao catalisador, de modo a favorecer a reação e evitar a ocorrência de coqueamento na superfície dos sólidos. Em adição, a utilização de Al₂O₃ como suporte favoreceu maior área superficial aos sólidos e melhorou a estabilidade física e química.

2.2 Nanotubos de titanatos protonados e contendo metais

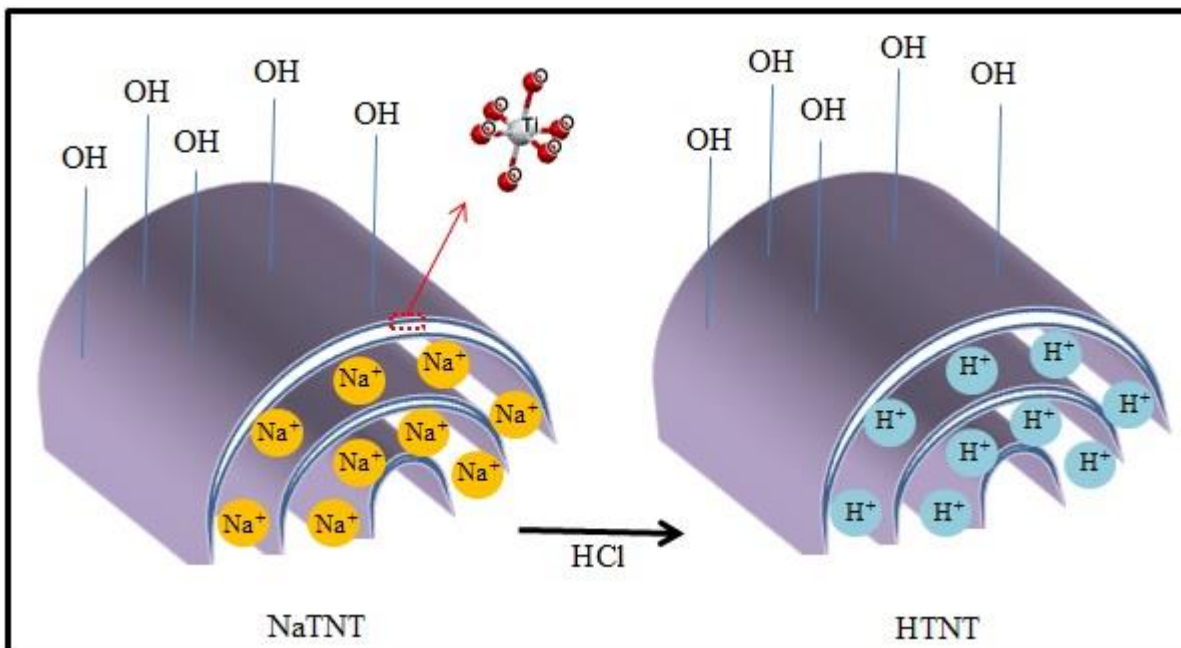
Nanotubos de titanatos são materiais que exibem estrutura composta por octaedros de TiO₆ na forma de camadas enroladas, do tipo *scroll*, contendo carga elétrica negativa nas paredes (Ti₃O₇²⁻) e a presença de cátions de sódio (Na⁺) permutáveis entre elas (Figura 2). Essa estrutura contribui para a formação da fase característica Na₂Ti₃O₇ (COELHO, 2016).

Uma das características mais importantes dos nanotubos sódicos é a capacidade de troca iônica, a qual favorece a remoção de íons sódio para a inserção de prótons ou metais. Portanto, os nanotubos protonados (HTNTs) são formados a partir dos nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs). Quando adicionados prótons à estrutura dos NaTNTs, os nanotubos passam a ser identificados como protonados. Desta forma, a região interparedes dos tubos é preenchida por cátions H⁺, de modo a formar a nova fase H₂Ti₃O₇ denominada de trititanato de hidrogênio (CARVALHO, 2017; LI, 2015; SHI, 2014). Os HTNTs (Figura 3) possuem sítios ácidos distribuídos na superfície e no interior dos nanotubos, o que garante a estabilidade e acidez necessárias para catalisar diversas reações, como as reações de alquilação/hidroalquilação (HAA) e hidrodessoxigenação (HDO) (LI, 2015; BAVYKIN, 2006).

Em geral, HTNTs podem ser preparados através de troca iônica, por lavagem ácida dos nanotubos de titanatos sódicos ou através da adição dos nanotubos em uma solução ácida, sob agitação (SHI, 2014; MA, 2005; LIU, 2012). Adicionalmente, os procedimentos de tratamento térmico podem ser utilizados para a síntese de TiO₂, na fase anatase nanoestruturada, com morfologia fibrosa ou particulada contendo prótons. O referido procedimento de hidrotreamento ácido pode ser conduzido na presença de HCl a 200 °C (YU, 2006), ou HNO₃ a 180 °C (YU, 2007).

O material formado apresenta características semelhantes aos nanotubos de titanatos protonados. Nota-se que a temperatura de síntese é significativamente reduzida e a superfície contendo os grupos OH⁻ é mantida intacta, resultando em sólidos com elevada atividade, por exemplo, na oxidação fotocatalítica de corantes orgânicos (KIM, 2012).

Figura 3 – Representação esquemática dos nanotubos de titanatos sódicos e protonados.



Fonte: próprio autor.

A reação de troca iônica é um dos mais viáveis processos de modificação de uma estrutura, com o objetivo de se introduzir cargas nos materiais (ZHANG, 2012). Os espaços expandidos entre as paredes dos nanotubos permitem inserir espécies metálicas ou prótons na matriz de modo reversível (CARVALHO, 2017; BUCHHOLCZ, 2017; COELHO, 2016; SANTOS, 2013).

Os nanotubos de titanatos protonados são bastante aplicados em fotocatalise; outras aplicações desses materiais incluem os processos de captura e conversão de CO₂, nas reações de hidroxialquilação, hidroxidação, dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno, redução seletiva de NO_x com NH₃ e fotorreforma do etanol (MONTEIRO, 2017; LU, 2017; MEJÍA-CENTENO, 2015; DOSADO, 2015; PUGA, 2016; GUO, 2015; LIU, 2012; LI, 2015;

LORENÇON, 2014). Algumas dessas reações estão descritas na Figura 4, através das representações esquemáticas das Reações 1-4.

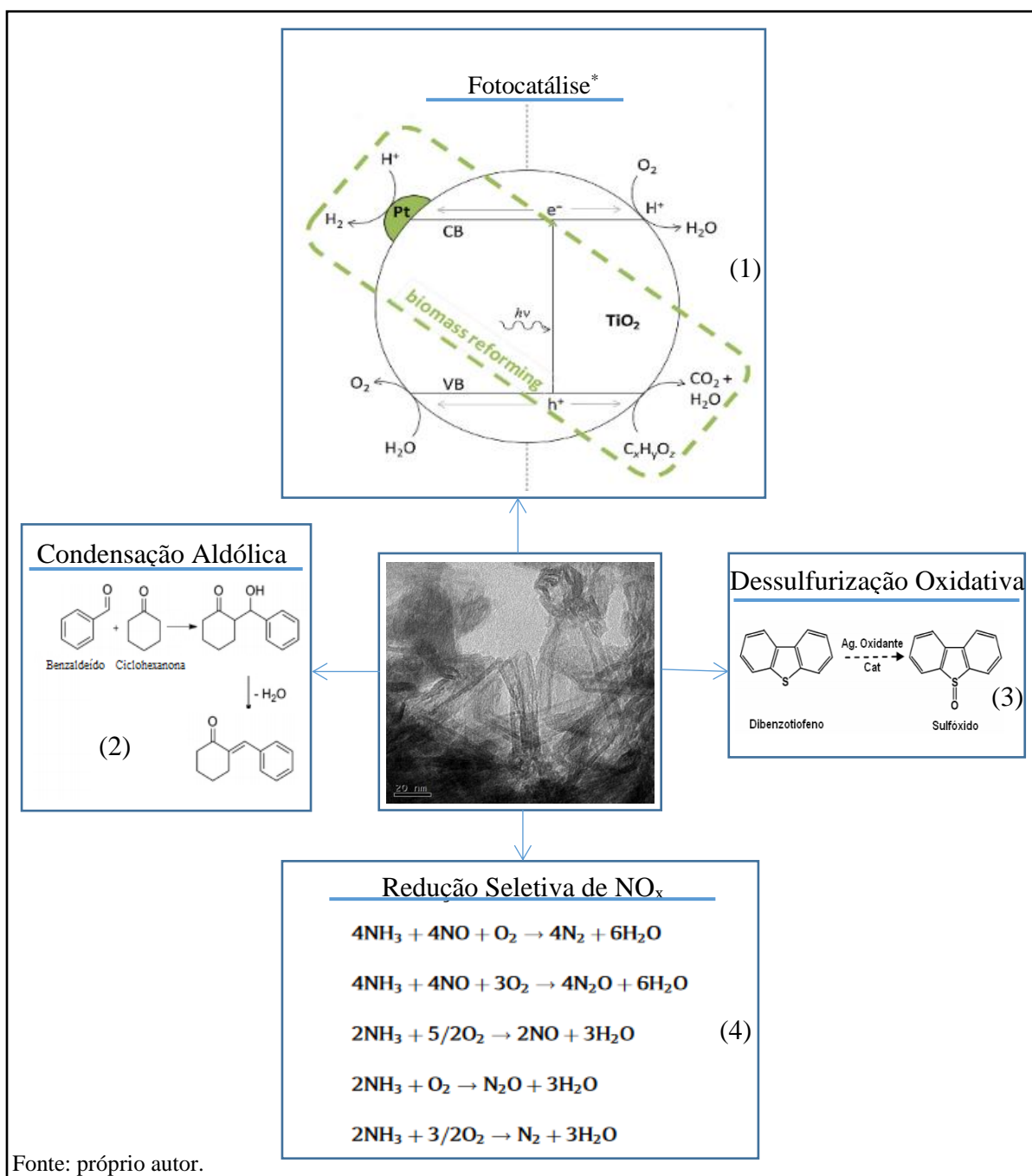
Apesar da maior aplicabilidade dos nanotubos de titanatos ainda ser voltada para fotocatalise (Reação 1), a presença de íons Na^+ residuais (remanescentes da troca iônica) pode agir como impureza, de modo a facilitar a desativação dos estados fotoexcitados (RISS, 2009). Assim como os nanotubos sódicos, os nanotubos protonados formados através de tratamento de ácido apresentam baixa atividade catalítica em fotocatalise, devido à baixa cristalinidade (NISHIJIMA, 2008). Turki *et al.* (2013) mostraram que HTNTs submetidos à calcinação, em elevadas temperaturas, proporcionam maior atividade fotocatalítica, quanto menor o teor de sódio; entretanto, é necessária uma quantidade mínima do metal alcalino para que a estrutura tubular seja mantida. Tais fatos estão associados, principalmente, à maior cristalinidade dos sólidos, após a calcinação e também à forte interação do sódio com as paredes formadas por octaedros de TiO_6 . Outros autores também demonstram que o sódio residual influencia na transformação da estrutura dos titanatos, a fim de se formar TiO_2 na fase anatase, através do processo de desidratação das paredes (ZHANG, 2014). Este último processo ocorre sobre as paredes, compostas por grupos OH, na faixa de 130 a 150 °C, em atmosfera de ar, enquanto que a formação da fase monoclinica TiO_2 anatase é observada na faixa de 300 a 400 °C (TURKI, 2013).

Recentemente, Lu *et al.* (2017) aplicaram os HTNTs em catálise heterogênea, para a reação de dessulfurização oxidativa (ODS) do dibenzotiofeno, visando obter sulfóxidos (Reação 3). Obtiveram-se conversões próximas de 99% utilizando solventes, tais como 1-octileno, xileno e ciclohexano; no entanto, os autores não constataram qualquer decréscimo significativo com relação a seletividade. Desta forma, o elevado desempenho da reação foi justificado através do uso de H_2O_2 como agente oxidante. O peróxido de hidrogênio foi capaz de interagir com os nanotubos protonados para formar complexos de hidroperóxido de Ti (TiOOH), os quais são intermediários ativos para a reação de oxidação parcial (SHIMA, 2010).

Além disso, outros trabalhos mostraram que em reações de condensação aldólica (Reação 2), os sítios ácidos fortes superficiais presentes nos HTNTs são promissores para a produção de α,β insaturados (SLUBAN, 2017), apesar de que nada foi informado sobre o comportamento dos sítios ativos durante a reação. A acidez forte dos sítios está relacionada aos grupos OH^- presentes na superfície dos nanotubos, além de que a estabilidade desses materiais contribuiu para a obtenção de elevadas conversões de benzaldeído, em diferentes ciclos catalíticos,

alcançando aproximadamente 80% até o quinto reuso. O decréscimo da atividade catalítica foi associado à adsorção física e química de compostos orgânicos na superfície do catalisador, após a reação.

Figura 4 – Representação esquemática de algumas reações catalíticas conduzidas na presença de HTNTs. *Adaptado de Puga *et al.* (2016).



Mejía-Centeno *et al.* (2015) observaram o desempenho de catalisadores à base de V_2O_5 , WO_3 e Al_2O_3 dispersos em nanotubos de titanatos protonados, na reação de redução seletiva de NO_x (Reação 4). O processo foi aprimorado com a adição de Al_2O_3 (5% m/m) aos nanotubos, em elevada temperatura, fato que contribuiu com o aumento da atividade de remoção de NO. A elevada atividade está relacionada com a morfologia mesoporosa, formada por múltiplas paredes e com a presença de sítios ácidos de Lewis. Por outro lado, Guo *et al.* (2015) têm estudado o efeito do composto tetraetilenopentamina (TEPA) impregnado no suporte $H_2Ti_3O_3$, devido às suas propriedades básicas, para captura de CO_2 . As propriedades físico-químicas, tais como volume e distribuição larga dos poros presentes no sólido PTNT foram determinantes na retenção de CO_2 em sua superfície, evitando a ocorrência de limitação difusional. O elevado rendimento está relacionado à existência de três tipos de sítios ativos neste material: os íons Ti^{4+} presentes nas paredes dos nanotubos, os grupos OH e as moléculas de água presentes na região interparedes.

Em um trabalho prévio, nanotubos de titanatos contendo metais (MTNTs) foram aplicados na reação de reforma seca do metano (COELHO, 2016). Investigou-se o efeito do metal (Co, Ni ou Pt) disperso sobre os nanotubos a temperatura de 600 °C, durante 6 h de reação. Os autores concluíram que em elevada temperatura e sob atmosfera redutora de H_2 , os materiais tubulares sofreram mudança de fase, *in situ*, para formação do suporte catalítico $MTiO_3$ (M = Co, Ni ou Pt) contendo sítios ativos metálicos de Co^{2+} , Ni^{2+} ou PtO_x dispersos. A fase ativa $PtO_x/PtTiO_3$ presente no catalisador PTNT mostrou resistência à formação de coque, embora a ocorrência de sinterização das nanopartículas reduzidas tenha diminuído a eficiência do sólido na reação. As conversões de metano e dióxido de carbono obtidas foram de aproximadamente 12,5% e 25%, respectivamente. Em contraste, o catalisador contendo Co foi desativado via depósito de espécies carbonáceas volumosas sobre a sua superfície. Dentre os três sólidos estudados, o catalisador que contém Ni apresentou o melhor desempenho catalítico, alcançando conversões de metano e CO_2 de 35% e 30%, respectivamente, com razão de H_2/CO de aproximadamente 0,5. Os melhores resultados para NiTNT estão associados à estabilidade da fase ativa $Ni^\delta/NiTiO_3$ e às propriedades texturais, eletrônicas e estruturais das nanopartículas acessíveis de Ni.

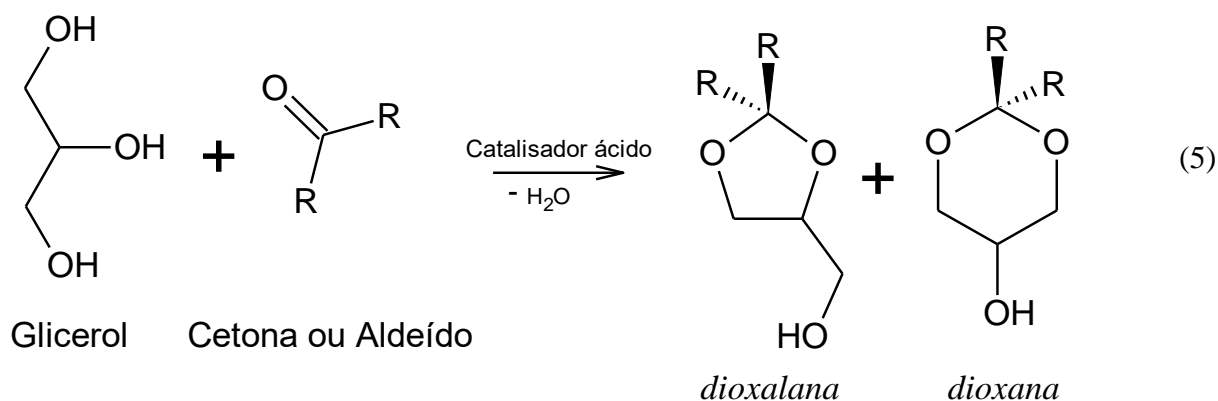
Wada *et al.* (2016) sintetizaram nanotubos de titanatos pelo método de tratamento hidrotérmico e, posteriormente, doparam os TNTs com diferentes teores de nióbio (variando de 1% até 10% m/m). Tais materiais foram utilizados na reação de alquilação de Friedel-Crafts com tolueno, na presença de cloreto benzílico ou álcool benzílico, a fim de se avaliar o efeito das

propriedades ácidas, variando-se o teor de metal. A reação foi conduzida a 27 °C e o melhor resultado foi obtido usando um teor de 5% de Nb na estrutura tubular, alcançando rendimento de tolueno benzílico de cerca de 99%. A reação de alquilação necessita de sítios ácidos de Brønsted para ser favorecida; portanto, a adição de óxido de nióbio contribui com a geração de sítios ácidos efetivos, visto as que espécies de óxido de titânio não apresentam acidez esperada para manter a reação (WADA, 2016). Portanto, o acréscimo de nióbio (acima de 5%) na estrutura favorece a formação de agregados de Nb₂O₅ na superfície, de modo a diminuir a área superficial do material; isto contribui com o decréscimo do rendimento ao produto principal.

2.3 Reações catalíticas de acetalização do glicerol

Dentre os processos que utilizam o glicerol como matéria-prima para obtenção de produtos com maior valor agregado, a acetalização do glicerol (Reação 5) é uma das mais importantes rotas sintéticas de geração de produtos químicos verdes com baixo custo (SUDARSANAM, 2013). O glicerol reage com compostos carbonílicos (cetonas ou aldeídos) para produzir compostos oxigenados cíclicos com seis membros (dioxana) e cinco membros (dioxalana) (ZAHER, 2017; SUDARSANAM, 2013). Esses compostos cíclicos podem ser empregados como aditivos para combustíveis, bases para surfactantes, aromatizantes e flavorizantes nas indústrias alimentícias e cosméticos (CROTTI, 2010). Na reação de acetalização, geralmente, 50% de cada componente deve ser obtido, de acordo com a Figura 5. Os parâmetros reacionais, como a temperatura e a razão molar do substrato (aldeído ou cetona:glicerol), pode influenciar diretamente na seletividade aos acetais (UMBARKAR, 2009).

Figura 5 – Reação da acetalização do glicerol conduzida na presença de cetonas ou aldeídos.

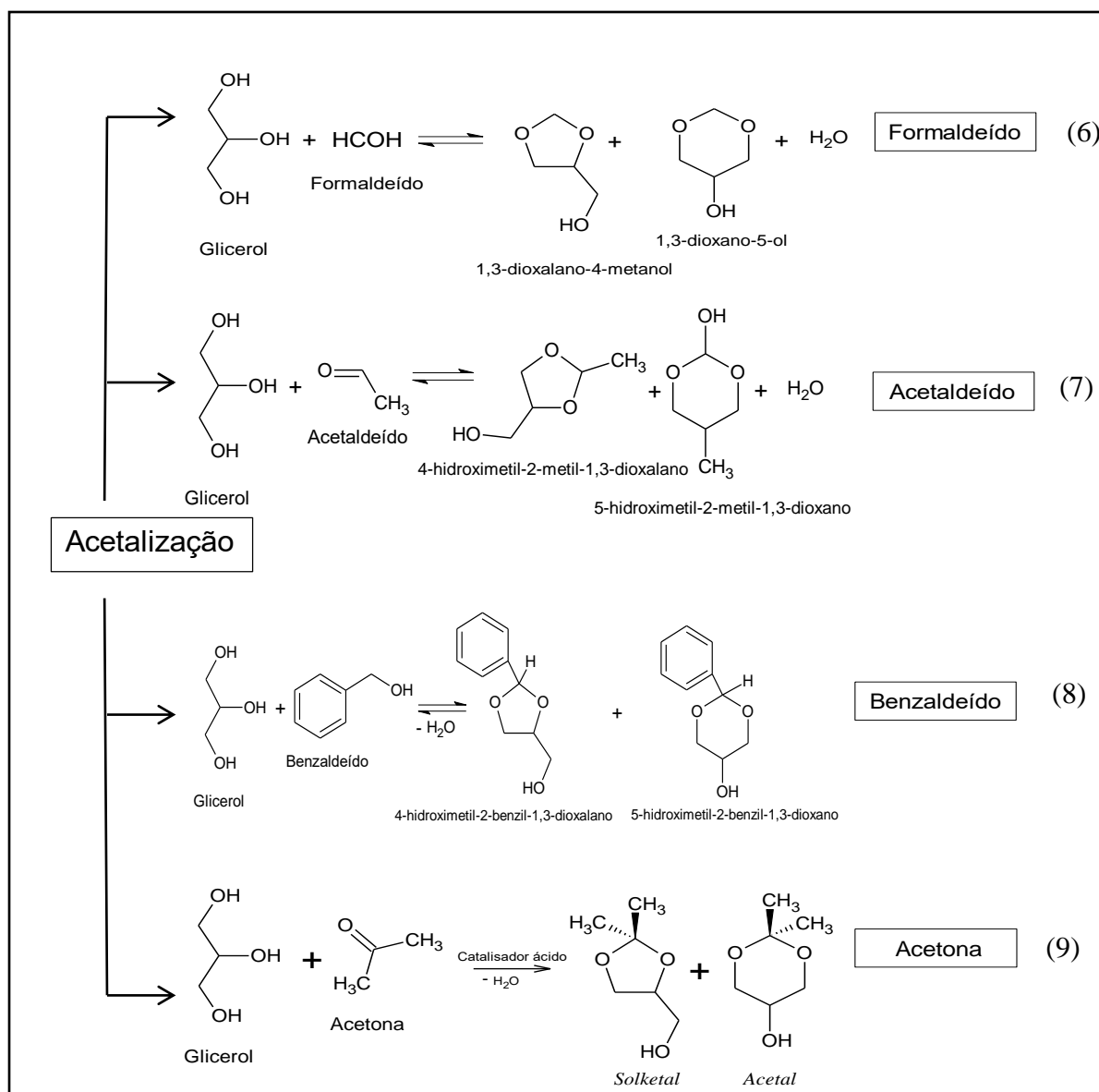


Fonte: próprio autor

A literatura descreve diversas reações de acetalização do glicerol envolvendo cetonas (acetona, 2-butanona e ciclohexanona) ou aldeídos (formaldeído, butiraldeído, furfuraldeído, benzaldeído e acetaldeído) (KONWAR, 2018; KAPKOWSKI, 2017; PRIYA, 2017; QING, 2017; GONÇALVES, 2016; CHEN, 2016; GADAMSETTI, 2015; SUDARSANAM, 2013; FARIA, 2013), conforme algumas reações ilustradas na Figura 6.

O processo de acetalização, conduzido na presença de formaldeído, gera água e acetais cíclicos (Reação 6). A água formada pode interferir diretamente no rendimento dos produtos principais e no equilíbrio termodinâmico, de modo a dificultar o processo de separação. O formaldeído puro é instável, sendo portanto, encontrado comercialmente disponível na forma aquosa (HASABNIS, 2014). Devido a água ser um produto desta reação reversível, o solvente universal deve ser removido a fim de se deslocar a reação e favorecer a formação dos produtos desejados, bem como obter um produto mais puro. Hasabnis *et al.* (2014) estudaram a reação de acetalização do glicerol com formaldeído através de destilação reativa (DR), em que a combinação em série do sistema reação-destilação, usado para separar a água do meio reacional, foi capaz de proporcionar melhorias no desempenho catalítico.

Figura 6 – Acetalização do glicerol na presença de diversos substratos.



Fonte: próprio autor.

No caso da acetalização com acetaldeído, a reação produz acetais etílicos de glicerol (AEG) com cadeias cíclicas compostas por 5 e 6 membros (Reação 7). Estudos prévios mostraram que os AEGs têm a propriedade de reduzir emissão de particulados de gases exaustores, sem qualquer impacto negativo no desempenho do motor (JAECKER-VOIROL, 2008; DELFORT, 2003). Os AEGs consistem de uma mistura de isômeros de acetais cíclicos contendo 5 e 6 membros, nas formas *cis* e *trans*, incluindo os compostos: *cis*-5-hidróxi-2-metil-1,3-dioxano, *trans*-5-hidróxi-

2-metil-1,3-dioxano, *cis*-4-hidróximetil-2-metil-1,3-dioxalano e *trans*-4-hidróximetil-2-metil-1,3-dioxalano (FERREIRA, 2002). A única desvantagem dessa reação é a formação de água durante o processo, a qual é indesejável para o aditivo combustível final (FARIA, 2013).

Adicionalmente, testes catalíticos de acetalização do glicerol também foram conduzidos com benzaldeído (SUDARSANAM, 2013). Sudarsanam *et al.* (2013) estudaram a reação para se produzir acetais cíclicos nomeadas de 4-hidroximetil-2-benzil-1,3-dioxano e 5-hidroximetil-2-benzil-1,3-dioxalano a 100 °C (Reação 8). Os autores utilizaram catalisadores ácidos heterogêneos à base de zircônio, titânio e/ou molibdênio para produção desses bio-aditivos cíclicos. Desta forma, concluiu-se que a conversão de glicerol depende, principalmente, da temperatura, de modo que a reação tem natureza exotérmica (SUDARSANAM, 2013; NANDA, 2014). O efeito do solvente está relacionado à conversão de glicerol e a seletividade a acetais, através da diminuição da reatividade do benzaldeído.

Do ponto de vista de viabilidade econômica, a acetalização do glicerol com acetona (Reação 9) é a principal rota para a produção de compostos cíclicos oxigenados. Esta reação é catalisada em meio ácido, conduzindo à formação dos componentes (2,2-dimetil-[1,3]-dioxolano-4-il)-metanol (*solketal*) e 2,2-dimetil-dioxano-5-ol (acetal). O *solketal* é um importante aditivo, o qual é usado para melhorar a viscosidade e as propriedades de fluxo de biocombustíveis (MELERO, 2010). Além disso, esse composto é capaz de reduzir a emissão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e espécies particuladas, quando adicionado ao combustível diesel padrão (NAIR, 2012). Os acetais são também empregados como aditivos oxigenados para a redução da emissão de CO, hidrocarbonetos e aldeídos (SUDARSANAM, 2013). Destaca-se também o fato de que os acetais são empregados como matéria-prima para produção de perfumes, produtos químicos agrícolas e farmacêuticos (RAHAMAN, 2015).

O uso de catalisadores heterogêneos para a acetalização do glicerol com acetona é considerado mais vantajoso, por não apresentar limitações como aquelas observadas em meio líquido. Neste sentido, catalisadores contendo alumina, sílicas mesoporosas modificadas, zeólitas, argilas, aluminosilicatos, óxidos, resinas e heteropoliácidos suportados; todos possuindo sítios ácidos de Lewis capazes de receber um par de elétrons e/ou de Brønsted capazes de doar prótons, favorecendo a formação de *solketal* e acetal (UMBARKAR, 2009; SUDARSANAM, 2013; CHEN, 2016; NAIR, 2012). Apesar de haver muitas vantagens associadas à separação, purificação e reciclabilidade, os catalisadores heterogêneos podem desencadear numerosas reações secundárias

como oxidação, hidrogenólise e desidratação, diminuindo o rendimento para a produção de *solketal* e acetal (RAHAMAN, 2015).

2.4 Catalisadores usados na acetalização do glicerol com acetona

Tradicionalmente, a reação da acetalização do glicerol com acetona é conduzida em meio homogêneo, na presença de ácidos de Brønsted, tais como HCl, H₃PO₄ ou ácido paratoluenosulfônico. Esses ácidos líquidos possuem baixo custo, apesar de serem corrosivos (UMBARKAR, 2009). Estudos recentes mostraram o uso de catalisadores ácidos heterogêneos aplicados ao processo, em substituição aos catalisadores líquidos (XIE, 2012). Os sólidos ácidos podem ser facilmente separados de uma mistura reacional, através de filtração ou centrifugação, visto que tais operações unitárias não requerem o procedimento final de neutralização (XIE, 2012). Os sólidos ácidos possuem sítios ativos, os quais são definidos por sítios OH superficiais (sítios ácidos de Brønsted) ou por centros catiônicos insaturados capazes de receber elétrons (sítios ácidos de Lewis) (REDDY, 2009; PÉREZ-HERNÁNDEZ, 2008). Assim, catalisadores heterogêneos são preferidos para esta reação, devido à alta reciclabilidade e estabilidade térmica dos sólidos (MANJUNATHAN, 2015). Os catalisadores contendo MoO_x/ZrO₂ e WO_x/ZrO₂ são bastante promissores, comparando com outros sólidos, visto que os primeiros materiais exibem maior estabilidade térmica e superfície ácida contendo sítios ácidos de Lewis fortes (SAMANTARAV, 2011). Em geral, óxidos mistos mostram melhores propriedades físico-químicas (área superficial, estabilidade térmica e química) e eletrônicas, em relação ao componente óxido individual, acarretando em melhores desempenhos (MALLESHAM, 2013).

Timofeeva *et al.* (2017) investigaram o uso de MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) isoestruturados de MIL-100(M) e MIL-53(M) na acetalização do glicerol com acetona, em que M = V, Al, Fe ou Cr. A modificação dos metais e ligantes orgânicos, os quais compõem a estrutura dos MOFs em geral, permite o ajuste da acidez de Lewis, disponibilizando um número maior de sítios expostos na superfície (VALVEKENS, 2013). Timofeeva e colaboradores realizaram diversos experimentos a 70 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 4,7 e concluíram que a seletividade aos isômeros (*solketal* e acetal) depende tanto da natureza ácida do metal quanto da distância de ligação M-O, conforme determinado por DFT (TIMOFEEVA, 2017). Uma menor

distância entre o metal e o átomo de oxigênio, como no sólido MIL-47(V) composto por vanádio ($d_{V-O} = 1,946 \text{ \AA}$), contribuiu para uma maior seletividade (98%) ao anel de cinco membros (*solketal*). Por outro lado, para uma distância maior entre o átomo de oxigênio e o metal, a formação do anel de seis membros (acetal) é favorecida, conforme apresentado pelo sólido MIL-53(Cr) composto por Cr ($d_{Cr-O} = 2,080 \text{ \AA}$) (TIMOFEEVA, 2017). Adicionalmente, a conversão de glicerol depende também da porosidade dos MOFs, visto que é necessária uma estrutura mesoporosa para facilitar a ocorrência da reação nos poros.

Outros pesquisadores utilizaram zeólitas como catalisadores ácidos para a acetalização (KOWALSKA-KUS, 2017; MANJUNATHAN, 2015). Kowalska-Ku *et al.* (2017) usaram zeólitas hierarquicamente ordenadas com diferentes estruturas para o estudo de rendimento aos produtos principais. A elevada cristalinidade dos materiais, em concomitância com as propriedades ácidas, é essencial para o elevado desempenho catalítico na AG (KOWALSKA-KU, 2017). No entanto, a presença de microporos poderia resultar na limitação da reação por difusão, visto que o diâmetro cinético de acetal e *solketal* varia na faixa de 0,43-0,51 nm (KOWALSKA-KUS, 2016). Os autores obtiveram elevadas conversões de glicerol (cerca de 80%) para as zeólitas MFI, BEA e MOR, além de 100% de seletividade ao produto cíclico de 5 membros (*solketal*). Tais materiais apresentaram elevadas propriedades texturais, como grandes diâmetros de poros; isto que propiciou a ocorrência da reação sem a limitação da reação causada por fenômenos difusivos.

Em adição, heteropoliácidos também podem ser utilizados na acetalização do glicerol com acetona por possuírem fortes sítios ácidos de Brønsted (OKUHARA, 1996). A forma ácida dos heteropoliácidos é extremamente solúvel em água e solventes polares; entretanto, os sais ácidos com cátions grandes (Cs^{3+}) são frequentemente insolúveis em água e possuem elevada área superficial (OKUHARA, 2002; MIZUNO, 1998; OKUHARA, 2001). A hidrofobicidade dos heteropoliácidos segue a seguinte ordem: H-ZSM-5 (Si/Al = 628) > Cs_3 > H-ZSM-5 (Al/Si = 40) > $Cs_{2.5}$ > $SiO_2-Al_2O_3$ > Al_2O_3 , indicando que os sais também apresentam elevada hidrofobicidade para a catálise heterogênea (CHEN, 2016). Tais materiais apresentam a estrutura de Keggin, a qual é responsável pela formação de catalisadores com características ácidas. A estrutura Keggin é composta de um tetraedro central cercado por 12 octaedros de MO_6 (M = W, Mo ou V) arranados em quatro grupos de M_3O_{13} compartilhados. O sólido $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ exibiu atividade catalítica elevada, quando comparado aos demais catalisadores ácidos nas reações orgânicas de hidrólise de acetato de 2-metilfenil em água, devido à disponibilidade de sítios ácidos de Brønsted (H^+) na

superfície do material (KIMURA, 1997). A atividade específica do catalisador Cs_{2.5}, por sítios ácidos de Brønsted, foi maior que da Amberlyst-15 e comparável ao Nafion-H. O notável desempenho de Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ foi atribuído à sua elevada área superficial. Descreve-se também que a substituição parcial de Cs⁺ por prótons (H⁺), nos heteropoliácidos, traz mudanças significantes na área superficial e densidade de sítios ácidos sobre a superfície, a qual mostrou um máximo de x=2.5 em Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (OKUHARA, 2000). Esses resultados demonstraram que o sólido Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ pode ser potencialmente utilizado em diversas reações como catalisador tolerante a água, devido à sua insolubilidade em meio orgânico e a presença de micro e mesoporos (CHEN, 2016).

A acetalização do glicerol foi estudada por Ferreira *et al.* (2010) usando heteropoliácidos imobilizados em sílica, como catalisador. A seletividade a *solketal* foi de aproximadamente 97% para o catalisador mais ativo (PW_S); e tal fato foi relacionado à maior acidez deste sólido, em comparação aos demais. Faria *et al.* (2013) discutiram a termodinâmica e cinética da reação de AG usando uma variedade de catalisadores. Mallesham *et al.* (2013) desenvolveram um processo heterogêneo verde para sintetizar *solketal*, a partir da acetalização do glicerol, aplicando-se sólidos ácidos à base de SiO₂. A elevada atividade de Mo⁶⁺/SO₂ (96% de seletividade a *solketal*) ocorre devido aos seguintes fatos: elevada quantidade de sítios ácidos (Lewis e Brønsted) associada ao aumento da área superficial específica, melhores propriedades redox e presença de defeitos na rede cristalina. Khayoon e Hameed (2013) aplicaram um catalisador mesoporoso nomeado de 5%Ni-1%Zr/AC na acetalização do glicerol. Nas condições ideais de reação, o glicerol foi convertido ao produto final contendo 76% de *solketal* e 24% de acetal. Os autores atribuíram tal comportamento ao acréscimo de área superficial para melhor dispersão dos metais Ni e Zr, o que proporcionou maior estabilidade ao sólido e diminuição do fenômeno de lixiviação.

Além disso, óxidos metálicos modificados apresentam propriedades catalíticas relevantes, tais como estabilidade térmica, reciclabilidade e sítios ácidos fortes (ZHANG, 2015). Dentre os óxidos metálicos modificados, AlPO₄ tem atraído atenção considerável aos cientistas devido às suas propriedades físico-químicas apresentarem potencial para aplicação em catálise e adsorção (SREENIVASULU, 2013; MIAO, 2013). Isso pode ser explicado através da elevada acessibilidade dos reagentes aos sítios metálicos (ZHANG, 2015). No entanto, as principais

desvantagens desses materiais são a baixa área superficial específica e o colapso estrutural durante a reação (WANG, 2004; TIEMANN, 2001).

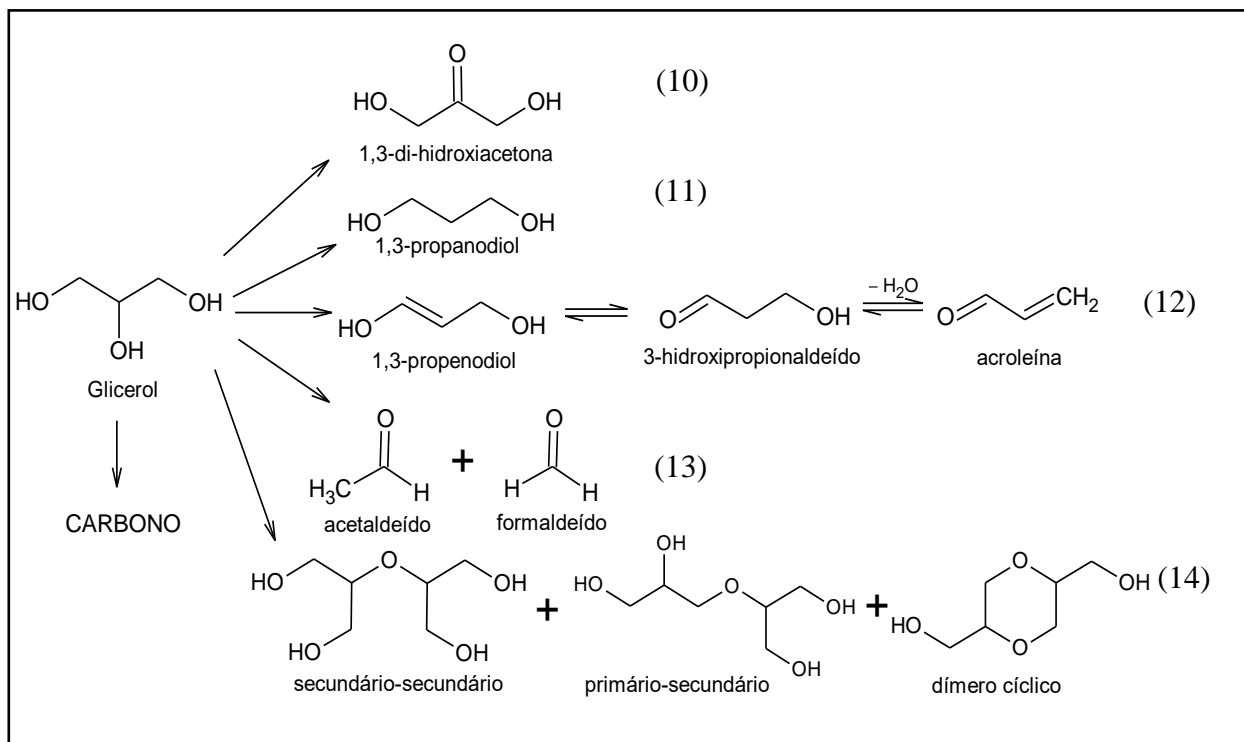
Zhang *et al.* (2015) estudaram o efeito de catalisadores M-AlPO₄/MAIPO₄ (M = Zn, Cu, Ni ou Co) na reação da acetalização do glicerol com acetona. Tais sólidos apresentaram elevada estabilidade térmica, estrutura mesoporosa regular e elevada área superficial. Quando aplicados na reação da acetalização, as condições de operação, tais como temperatura de reação, tempo e razão molar glicerol:acetona podem ser otimizadas a fim de se propiciar maior atividade, seletividade e estabilidade ao catalisador. A reação conduzida na presença de M-NiAlPO₄ mostrou o maior rendimento (75,44%) e melhorou a seletividade aos cetais (75,15%), a 80 °C, usando-se razão molar glicerol:acetona de 1:8 e massa de catalisador de 0,20 g, durante 1 h de reação. Adicionalmente, os autores fizeram testes consecutivos reutilizando o sólido M-NiAlPO₄. Os resultados revelaram que houve decréscimo de rendimento no terceiro uso do catalisador; e a partir da quarta aplicação, o rendimento decresce aproximadamente 80% em comparação ao inicial.

2.5 Fenômenos de desativação dos catalisadores

Os catalisadores estão susceptíveis a sofrer desativação no decorrer da reação da acetalização do glicerol com acetona. Dentre os principais fatores, destacam-se a transformação de fase, a obstrução dos poros com a adsorção das moléculas de glicerol e/ou água e a lixiviação dos sítios ácidos durante o processo de agitação (NANDA, 2014). Quando desencadeados, os processos citados acima podem tornar o sistema reacional inviável. Desta forma, alguns parâmetros como temperatura, composição e pressão devem ser ajustados, a fim de tornar a reação mais eficiente, fornecendo estabilidade, atividade e seletividade ao catalisador para a formação de *solketal* e acetal.

Em adição, algumas reações paralelas podem ser favorecidas durante a reação principal, as quais estão associadas também aos parâmetros termodinâmicos, como temperatura, composição de reagentes e pressão. O ajuste incorreto dos parâmetros é capaz de diminuir a seletividade aos anéis cíclicos da AG, tornando o catalisador ineficiente. Dentre estas reações, destacam-se aquelas envolvendo apenas o glicerol, como as reações de oxidação (Reação 10), hidrogenólise (Reação 11), desidratação (Reações 12 e 13) e oligomerização (Reação 14) conforme sugere a Figura 7 (GALY, 2017; ZHANG, 2016; SOARES, 2016; MA, 2016; KARAM, 2016).

Figura 7 – Reações secundárias envolvendo o glicerol.



Fonte: próprio autor.

Karam *et al.* (2016) estudaram o efeito do catalisador comercial Aquivion[®] PFSA PW98 na reação de oligomerização do glicerol (Reação 14). Tal catalisador apresentou características de superacidez, as quais foram importantíssimas para explicar a elevada atividade e seletividade a oligogliceróis, obtendo 75% de rendimento a 150 °C. A superacidez dos sítios favorece a ocorrência de reações poliméricas entre as moléculas de glicerol por meio da desidratação dos grupos hidroxilas. Outros materiais foram utilizados, destacando-se a Amberlyst-70 e Nafion NR 50, os quais contêm sítios ácidos fortes; entretanto, o rendimento aos oligômeros decresceu, em comparação à utilização do sólido Aquivion[®] PFSA. Sugere-se que para essa reação seja necessária a presença de sítios superácidos para favorecer a formação de diglicerol e triglicerol. Além disso, Aquivion[®] PFSA PW98 foi testado em outras faixas de temperaturas (100-170 °C) e apresentou elevada estabilidade nas condições estudadas. O sólido foi reutilizado até 10 vezes, sem apresentar decréscimo de atividade e seletividade.

Por outro lado, Ning *et al.* (2016) estudaram o fenômeno da oxidação do glicerol para produção de 1,3-di-hidroxiacetona (DHA) em um reator batelada (Reação 10). Os catalisadores de

Pt, promovidos com Bi, tiveram grande impacto no desempenho catalítico da oxidação. Através da adsorção dinâmica e lixiviação, e dependendo da quantidade de ácido glicérico (ACG), a fase ativa do catalisador pode ser formada *in situ* durante a oxidação do glicerol. Isto conduziu a uma maior seletividade a DHA. A elevada seletividade a DHA (64,4%), associada aos sítios ativos de Pt-Bi é justificada através de duas características do sólido aplicado a 60 °C: (i) o efeito do promotor Bi, devido aos fatores geométricos causados pelo bloqueio na superfície composta por átomos de Pt, e (ii) o efeito eletrônico causado pelos sítios Pt-Bi.

Ma *et al.* (2016) estudaram a eficiência de metais (Pd, Pt e Zr) dispersos na estrutura ácida da peneira molecular MCM-41 sobre a reação da desidratação do glicerol, com vistas à formação de acroleína (Reação 12). O catalisador Pd-HPW/Zr-MCM-41, quando aplicado na reação a 320 °C e duração de 5 h, obteve a melhor atividade, em comparação aos demais sólidos ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-41}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Zr-MCM-41}$), apresentando conversão de glicerol de 94% e seletividade a acroleína de 85%. No entanto, após a reação, observou-se que a área superficial, tamanho e volume dos poros decresceram. Em adição, o sólido foi submetido a um teste de estabilidade durante 50 h em outras condições operacionais, o qual foi constatado o decréscimo de conversão de glicerol de 97% para 87%. O decréscimo das propriedades texturais e atividade catalítica ocorridas durante a reação foram relacionadas à formação de espécies carbonáceas na superfície das estruturas mesoporosas, as quais podem ser controladas com a presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

Na reação de hidrogenólise do glicerol (Reação 11), utilizaram-se catalisadores com propriedades ácidas ($\text{Ru-Cu}/\text{ZrO}_2$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru/ZrO_2) para a produção de 1,2-propanodiol, em temperatura de 240 °C e reator pressurizado com hidrogênio a 8 Mpa (SOARES, 2016). Nessas condições, a formação de CO e CO_2 pode ser favorecida e, conseqüentemente, tal fato acarretará em produção de coque na superfície do catalisador, caso os sítios apresentem força fraca ou moderada. Apesar da baixa conversão de glicerol (13,7%) sobre o sólido $\text{Ru-Cu}/\text{ZrO}_2$, a seletividade ao produto principal, 1,2-PDO, foi de 100%, indicando que a variação do teor de Cu nos catalisadores pode contribuir, positivamente, para o rendimento ao produto principal.

2.6 Mecanismo e modelo cinético da reação da acetalização do glicerol com acetona

Estudos cinéticos mostraram a cinética da reação da acetalização do glicerol com acetona e estabeleceram um mecanismo trivial na literatura, com a formação de um componente intermediário, nomeado de hemiacetal (MANJUNATHAN, 2015; GADAMSETTI, 2015; KHAYOON, 2013).

O mecanismo pode ser exemplificado, detalhadamente, através da Figura 8, em que a reação foi conduzida na presença de catalisadores ácidos compostos por um suporte à base de Si e Al, a fim de se produzir os compostos cíclicos oxigenados, tais como o *solketal* e acetal (MANJUNATHAN, 2015).

De acordo com a representação esquemática da Figura 8, o mecanismo de formação de *solketal* e acetal, a partir da acetalização do glicerol com acetona, pode ser determinado em 4 etapas definidas abaixo.

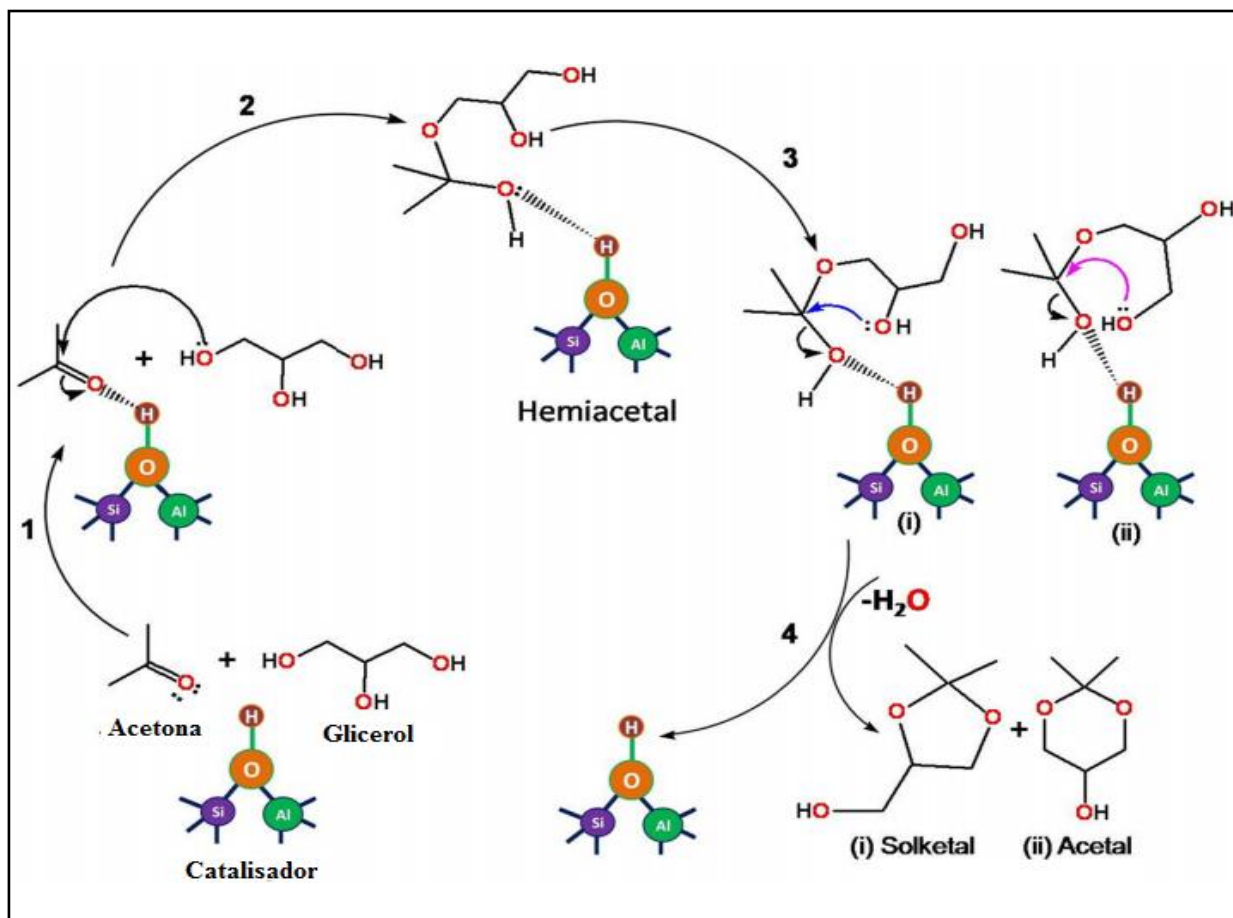
(1) O sítio ácido presente na superfície do catalisador, na forma de sítios de Brønsted (OH), interage com a carbonila da acetona, proporcionando a acetalização do glicerol.

(2) O glicerol acetalizado conduz a formação do componente intermediário instável, denominado de hemiacetal. Este componente continua adsorvido, quimicamente, ao sítio ácido, na superfície do catalisador mediante ligação de hidrogênio.

(3) Em seguida, um íon carbocátion terciário é produzido, rapidamente, e pode ser estabilizado, por ressonância, com o par de elétrons não-ligantes adjacente ao átomo de oxigênio.

(4) Por último, um rápido ataque nucleofílico ao grupo hidroxila secundário ocorre para formar o anel cetal de cinco membros (*solketal*) (FERREIRA, 2010), removendo uma molécula de água para cada molécula de produto formado, através de desidratação. Quando o ataque nucleofílico é conduzido na hidroxila terminal, a formação do anel cetal de seis membros (acetal) é favorecida. Como o tempo de vida de um íon carbocátion é supostamente curto, em comparação ao hemiacetal, a formação do produto é governada pela cinética, a qual favorece a formação do menor estado de transição do anel de cinco membros, o qual é termodinamicamente estável (SILVA, 2009; CHANDRASEKHAR, 1987).

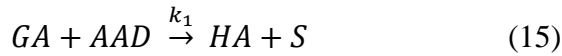
Figura 8 – Mecanismo da reação de acetalização do glicerol com acetona, na presença de um catalisador ácido, para formação de *solketal* e acetal (adaptado de MANJUNATHAN, 2015).



Fonte: adaptado de Manjunathan, 2015.

A expressão da taxa de reação geral para a acetalização do glicerol com acetona pode ser expressa na forma do modelo de Langmuir-Hinshelwood, com a reação ocorrendo na superfície, sendo esta a etapa determinante da reação global. O modelo foi proposto a partir de Nanda *et al.* (2014), com modificações, considerando a formação de água adsorvida e seguido de três etapas:

(a) Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador seguida de reação entre as espécies adsorvidas de glicerol (GA) e acetona (AAD) para produção do componente intermediário também adsorvido, o hemiacetal (HA). S representa o sítio vacante no catalisador.



(b) Reação de desidratação do hemiacetal na superfície, de modo a produzir água (AA) e um hemiacetal instável que contém um carbocátion (HA^+).



(c) Formação dos cetais cíclicos (*solketal* e acetal) (CA) via ataques nucleofílicos das hidroxilas secundárias ou primárias ao carbocátion do hemiacetal.



As constantes k_1 e k_3 são constantes de equilíbrio nas etapas a e c, respectivamente; enquanto que k_2 e k_{-2} estão relacionadas às taxas de reação direta e indireta, respectivamente, na etapa b. Conforme descrito na literatura, a reação na superfície para a formação de água adsorvida é a etapa limitante do processo. Desta forma, a taxa da reação pode ser dada por:

$$r = k_2[HA][S] - k_{-2}[HA^+][AA] \quad (i)$$

De acordo com a isoterma de adsorção de Langmuir, o equilíbrio de adsorção para a espécie i é dado por

$$\theta_i = \frac{k_i[i]}{1 + \sum_{j=1}^N k_j[j]} \quad (ii)$$

em que θ_i é a fração de sítios ocupados por i e k é a constante de equilíbrio de adsorção. Combinando as equações (i) e (ii), e assumindo que a água é o componente mais adsorvido no catalisador, a taxa de reação pode ser escrita como:

$$r = k \frac{[G][A] - [C][W]/K_c}{\{1 + K_w[W]\}^2} \quad (\text{iii})$$

Os parâmetros k , K_w e K_c são constantes cinéticas da reação global da reação de acetalização do glicerol e da adsorção da água na superfície do catalisador. Enquanto que $[G]$, $[A]$, $[C]$ e $[W]$ são concentrações de glicerol, acetona, cetais cíclicos e água.

Nanda *et al.* (2014) determinaram, a partir de taxas de medidas experimentais, que o comportamento da reta obtida obedece à lei de Arrhenius (Equações iv e v), em que k e K_w foram calculados em diferentes temperaturas.

$$k = k_r \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{iv})$$

$$K_w = k_a \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{v})$$

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar e caracterizar nanotubos de titanatos contendo prótons (H) e metais (Co, Ni e Pt), a fim de se aplicá-los na reação de acetalização do glicerol com acetona.

3.2 Específicos

- Determinar as propriedades físico-químicas dos materiais, através de técnicas apropriadas;
- Investigar as modificações físico-químicas dos nanotubos de titanatos protonados em diferentes tempos de síntese;
- Estudar a estabilidade dos nanotubos de titanatos contendo metais, em condições reacionais variadas;
- Avaliar o desempenho catalítico variando-se a composição dos reagentes, temperatura e massa de catalisador;
- Estudar os fenômenos de desativação dos catalisadores.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos nanotubos de titanatos

4.1.1 *Preparação dos nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs)*

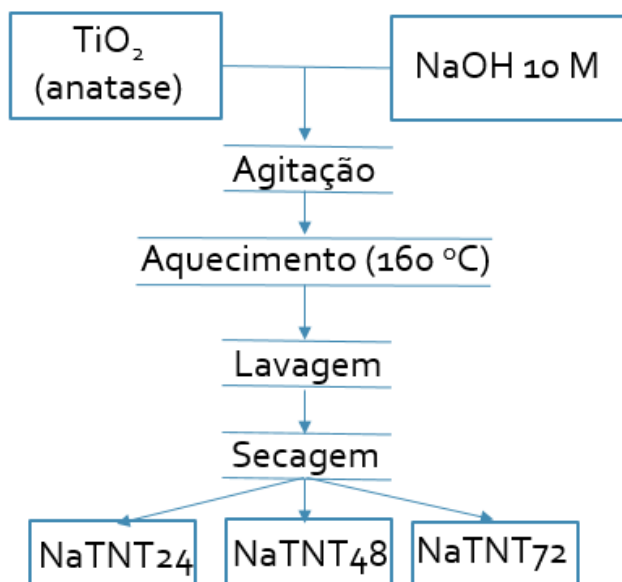
O método de preparação consistiu na síntese de nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs) através de tratamento hidrotérmico (COELHO, 2016). Em um procedimento típico, cerca de 0,0143 mol de TiO_2 (anatase) foi adicionado em uma solução básica contendo 35 mL de NaOH (10 M), a qual permaneceu sob agitação, durante 30 min. Logo após, a solução de NaOH e o sólido TiO_2 foram submetidos ao tratamento hidrotérmico, utilizando uma autoclave de Teflon revestida com aço inoxidável. A mistura reacional ($\text{pH} = 12$) foi inserida em um forno Mufla, a 160 °C, durante 72 h. Posteriormente, lavou-se o precipitado com água destilada para retirada do excesso de hidróxido de sódio residual, com a subsequente secagem a 70 °C. O sólido sintetizado foi nomeado como NaTNT72. O mesmo procedimento foi realizado durante 24 e 48 h para produção de NaTNT24 e NaTNT48, respectivamente.

4.1.2 *Troca iônica por prótons (H^+)*

Em uma etapa posterior, os sólidos obtidos no item 2.1.1 foram submetidos a troca iônica de íons Na por íons H^+ . Utilizou-se cerca de 100 mg do sólido alcalino (NaTNT), sintetizado durante 24 h, o qual foi submetido à troca iônica para adição de prótons, através de solução de ácido clorídrico 0,05 mol.L⁻¹ (100 mL), sob agitação e a temperatura ambiente. O sistema foi mantido, sob agitação, durante 24 h. Na sequência, o sólido foi filtrado e lavado com água destilada para remoção dos íons clorídricos. Por fim, o sólido resultante foi seco à vácuo e a temperatura ambiente para a produção da amostra HTNT24. O mesmo procedimento foi realizado para NaTNT48 e NaTNT72, a fim de se obter HTNT48 e HTNT72, em que 48 e 72 indicam o tempo de síntese dos nanotubos de titanatos sódicos.

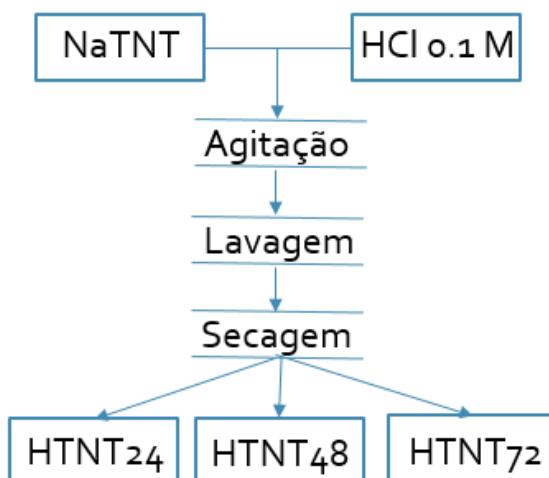
As etapas 2.1.1 e 2.1.2 são descritas, sucintamente, através dos respectivos fluxogramas presentes nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 – Fluxograma representativo da síntese dos NaTNTs em diferentes tempos de síntese.



Fonte: próprio autor

Figura 10 – Fluxograma representativo da síntese dos HTNTs em diferentes tempos de síntese.



Fonte: próprio autor

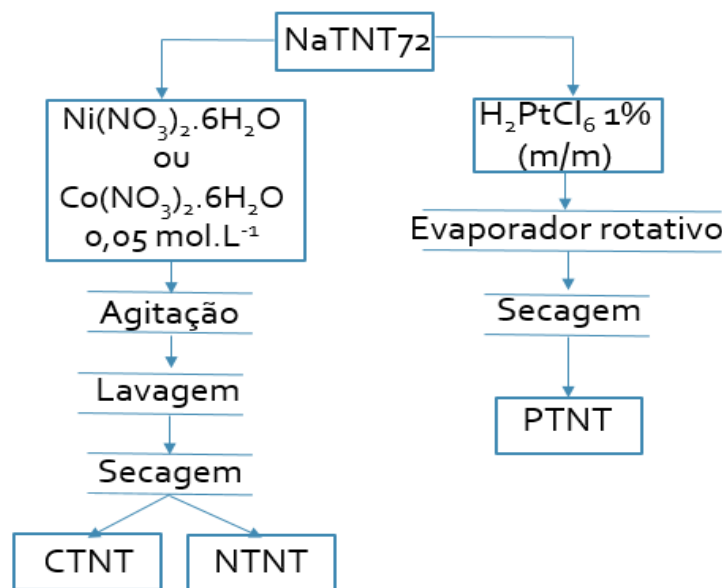
4.1.3 Troca iônica por metal (Ni ou Co) e impregnação úmida para adição de Pt

Os métodos de troca iônica para adição de Ni e Co, além da impregnação de Pt foram desenvolvidos de acordo com a literatura (COELHO, 2016). O procedimento de troca iônica foi realizado para adição de Ni ou Co na estrutura de NaTNT72. Cerca de 100 mg de NaTNT72 foi adicionado em 100 mL de solução de nitrato de cobalto ou nitrato de níquel ($M(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Ni}$ ou Co), a qual permaneceu em regime de agitação durante 24 h. Em seguida, a solução foi lavada com água destilada e o sólido foi seco em estufa, a 70 °C, para a produção de CTNT e NTNT, em que C e N indicam a presença de cobalto e níquel na estrutura dos nanotubos de titanatos.

Por outro lado, o processo de impregnação úmida para inserção de platina em NaTNT ocorre via adição de 100 mg ao sólido NaTNT72, em solução de ácido hexacloroplatínico ($0,019 \text{ mol.L}^{-1}$), através de um evaporador rotativo a 70 °C, durante 24 h. O sólido seco, contendo 1% m/m de Pt foi nomeado de PTNT.

A etapa 2.1.3 é descrita, sucintamente, através do respectivo fluxograma presente abaixo, na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma representativo da síntese dos MTNTs, a partir de NaTNT72.



Fonte: próprio autor.

4.1.4 Amostras obtidas

- NaTNT24 – Nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em 24 h
- NaTNT48 – Nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em 48 h
- NaTNT72 – Nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em 72 h
- HTNT24 – Nanotubos de titanatos protonados sintetizados em 24 h
- HTNT48 – Nanotubos de titanatos protonados sintetizados em 48 h
- HTNT72 – Nanotubos de titanatos protonados sintetizados em 72 h
- NTNT – Nanotubos de titanatos contendo níquel e sintetizados em 72 h
- CTNT – Nanotubos de titanatos contendo cobalto e sintetizados em 72 h
- PTNT – Nanotubos de titanatos contendo platina e sintetizados em 72 h

4.2 Caracterização dos sólidos

Os sólidos obtidos foram caracterizados antes e após a reação de acetalização do glicerol com acetona através de espectrometria de emissão atômica, difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, adsorção de piridina acoplada à análise termogravimétrica (TG) acompanhada de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de transmissão por campo escuro anular de alto ângulo (STEM-HAADF), microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (MEV-EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

4.2.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) dos sólidos foram coletados no equipamento Bruker D8 Advance, usando-se um tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA. Os sólidos foram analisados, variando-se os valores de 2θ entre 5 e 65° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 10 s. As distâncias planares foram calculadas usando a equação de Bragg no plano de

reflexão (200), que pertence ao ângulo $2\theta = 10^\circ$. As fases cristalinas foram comparadas às fichas cristalográficas ICDD (International Centre for Diffraction Data). As medidas de raios-X foram realizadas no CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste) e LEMV (Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia)-UFC.

4.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos através de um equipamento LabRAM da Horiba, usando o laser 785 nm, em uma faixa espectral variando-se de $1000-50\text{ cm}^{-1}$ para os sólidos frescos. No caso dos catalisadores usados, a faixa espectral de $2000-50\text{ cm}^{-1}$ foi utilizada. O tempo de aquisição de 120 s foi empregado com 5 acumulações para cada faixa espectral, utilizando uma objetiva de 50x. As amostras foram ajustadas, com relação à distância focal, através de um microscópio confocal e analisadas com a potência de 0,5 mW. O equipamento foi calibrado usando-se como referência o padrão de Si a 521 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no LEMV-UFC,

4.2.3. Adsorção de piridina acoplada à análise termogravimétrica (TG) acompanhada de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de adsorção de piridina acoplada à termogravimetria (TG) foi aplicada como teste quantitativo para a determinação dos sítios ácidos. Cerca de 40 mg de cada amostra foram aquecidas, em forno tubular e durante 24 h, na temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$, para retirada de água adsorvida fisicamente, sob fluxo de nitrogênio (N_2). O forno permaneceu a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para a passagem do vapor de piridina. Esta última foi diluída em nitrogênio e adsorvida sobre as amostras, durante 1 h. Após a adsorção da piridina, a temperatura foi mantida e o excesso do reagente adsorvido fisicamente foi removido, sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, as amostras foram retiradas do forno tubular e analisadas, *ex situ*, através de um equipamento TGA/DSC1 da Mettler Toledo. A análise termogravimétrica foi realizada, sob fluxo de nitrogênio, para determinação quantitativa dos sítios ácidos, usando-se um intervalo de temperatura de 25 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de

aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, através de analisador simultâneo modelo SDT 2960 (TA Instruments). A quantidade de sítios ácidos foi calculada de acordo com a Equação vi.

$$n_{Py} = \frac{\{[M_{Py}/(M_{total}-M_{250})] - [M_{900}/(M_{total}-M_{250})]\}}{MM_{Py}} \quad (\text{vi})$$

em que:

M_{Py} – massa de piridina adicionada;

M_{total} – massa do sólido com piridina;

M_{250} – massa do sólido em $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ de aquecimento;

M_{900} – massa do sólido em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ de aquecimento;

MM_{Py} – massa molar de piridina;

n_{Py} – número de sítios ácidos.

O primeiro termo da equação, representado por $[M_{py}/(M_{total} - M_{250})]$, está associado aos valores obtidos via TG dos materiais que apresentam piridina adsorvida. O segundo termo, $[M_{900}/(M_{total} - M_{250})]$, está relacionado aos resultados de TG obtidos para os materiais sem piridina adsorvida. Adicionalmente, M_{py} representa a massa de piridina adicionada na superfície de cada amostra; M_{total} é a massa do sólido fresco acrescido da quantidade de piridina adsorvida; M_{250} é a quantidade de massa do sólido que permaneceu estável até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, a qual contém piridina fisicamente adsorvida; e M_{900} é a quantidade de massa que permaneceu até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, em que esta é relacionada ao material sem piridina adsorvida.

Por fim, as amostras contendo piridina foram analisadas através de espectroscopia na região do infravermelho para determinação qualitativa da espécie de sítios ácidos (Lewis e/ou Brønsted), utilizando-se um equipamento Nicolet 6700 FT-IR. As amostras foram preparadas a partir de pastilhas de KBr e analisadas em uma região espectral de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 2 cm^{-1} . As testes foram realizados no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), na cidade de São Carlos.

4.2.4 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

A área superficial, volume e o diâmetro dos poros dos sólidos foram caracterizados através das medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio, nos equipamentos Micromeritics ASAP 2000, BelSORP-Mini II e Autosorb IQ3 (Quantachrome). Previamente, os sólidos foram degaseificados a 60 °C, sob vácuo (-700 mmHg), durante 12 h, para remover a umidade nas superfícies. A área superficial específica foi calculada usando o método Brunauer–Emmett–Teller (BET) e a distribuição do tamanho dos poros foi medida através do método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), quando a pressão relativa (P/P_0) foi igual a 0,99. As isotermas foram realizadas no CETENE e na UFC, por meio do Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA).

4.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e via campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM)

As micrografias foram obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) nos microscópios eletrônicos Tecnai 20 da FEI e JEOL JEM 2010F. Os parâmetros utilizados para condição CBED (*Difração de Elétrons de Feixe Convergente*) foram a voltagem de aceleração de 200 kV, com feixe paralelo ao suporte em 55 graus e filamento LaB₆. As micrografias de HAADF-STEM foram obtidas pelo mesmo microscópio das imagens de TEM (JEOL JEM 2010F), usando sonda de elétron de 0,5 nm e uma câmera de difração de 10 cm de comprimento. A voltagem de aceleração usada foi de 200 kV e a magnificação foi de até 370.000x. Os sólidos foram dispersos em solução de etanol a temperatura ambiente, utilizando ultrassom; posteriormente, uma gota dessa solução foi dispersa em uma grade de cobre, a qual foi seca a temperatura ambiente. As análises foram conduzidas através da Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) e Universidade Federal de São Paulo – São José dos Campos (Unifesp).

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (MEV-EDS)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acopladas ao sistema de análise dispersiva (EDS) foram conduzidas nos equipamentos TESCAN VEJA XMU e Quanta-FEG da FEI. A voltagem de aceleração usada foi de 20 kV. Previamente, os sólidos frescos e usados na reação foram depositados em uma fita de carbono e em seguida fixados em um porta-amostra de alumínio (stub). As análises foram realizadas através da Central Analítica – UFC.

4.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos de um equipamento PHI 5700, da marca Physical Electronics Spectrometer, utilizando-se a radiação Mg K α (300 W, 15 kV, 1263,6 eV) como fonte de excitação. Os espectros de alta resolução foram registrados em um ângulo de separação de 45°, através de um analisador hemisférico concêntrico, utilizando uma área de análise de 720 micrômetros. Sob estas condições, o sinal de ouro 4f_{7/2} foi registrado com β (diferença de energia de ligação entre os níveis de núcleo 4f_{7/2} e 4f_{5/2}) de 1,16 eV, em uma energia de ligação de 84 eV. A escala de energia do espectrômetro foi calibrada por sinais de Cu 2p_{3/2}, Ag 3d_{5/2} e Au 4f_{7/2} a 932,7, 368,3 e 84 eV, respectivamente. Sequencialmente, uma pequena quantidade de amostra, em pó, foi dispersa em um porta-amostra para a análise. As medidas foram realizadas na Universidad de Málaga – Espanha (UMA).

4.3 Avaliação catalítica na acetalização do glicerol com acetona

Os catalisadores foram utilizados na reação de acetalização do glicerol, na presença de acetona, em um reator do tipo batelada com agitação, da Parr Instruments, conforme ilustrado nas Figuras 12 e 13. Tal reator de aço inoxidável possui volume útil de 300 mL. Cerca de 50 mL da mistura reacional foi empregada nas análises. Inicialmente, os testes foram conduzidos a 50 °C, composição de acetona:glicerol igual a 1 e tempo de reação de 6 h, para a determinação do

catalisador mais ativo, com vistas à otimização do processo. A temperatura foi medida por meio de um termopar interno ao reator, o qual esteve a todo momento em contato com a solução reacional. Em seguida, os catalisadores foram submetidos a testes com variação de temperatura (50, 80 e 110 °C) e composição da razão molar acetona:glicerol (1:1, 4:1 e 8:1), sob pressão autogerada e rotação de 200 rpm. Os testes de estabilidade e variação de massa de catalisador (65-260 mg) foram conduzidos, na sequência. O padrão interno utilizado na análise cromatográfica foi a dimetilformamida ((CH₃)₂NCH). Os produtos foram injetados em um cromatógrafo gasoso G-8000 da Intercrom, acoplado a um FID (Detector por Ionização de Chama), a fim de realizar a análise quantitativa de conversão de glicerol e acetona. Além disso, os produtos foram também analisados em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (CG-MS) Shimadzu QP 5050, com 4 segmentos de análise, variando-se a temperatura de injeção de 70 a 240 °C, durante 15 min de corrida cromatográfica (Apêndice A). Essa última análise foi realizada a fim de se determinar qualitativamente os produtos.

Os resultados de conversão de glicerol, seletividade aos produtos principais e TOF (*Frequência de Turnover*), foram obtidos a partir das Equações vii e ix, respectivamente.

$$\text{Conversão de glicerol (\%mol)} = \frac{(\%mol\ gli)_{inicial} - (\%mol\ gli)_{final}}{(\%mol\ gli)_{inicial}} \cdot 100\% \quad (\text{vii})$$

$$\text{Seletividade ao produto } i = \frac{\text{Quantidade produzida do produto } i}{\text{Somatório da quantidade de todos os produtos}} \cdot 100\% \quad (\text{viii})$$

$$\text{TOF} = \frac{\theta_i}{\tau} \quad (\text{ix})$$

em que:

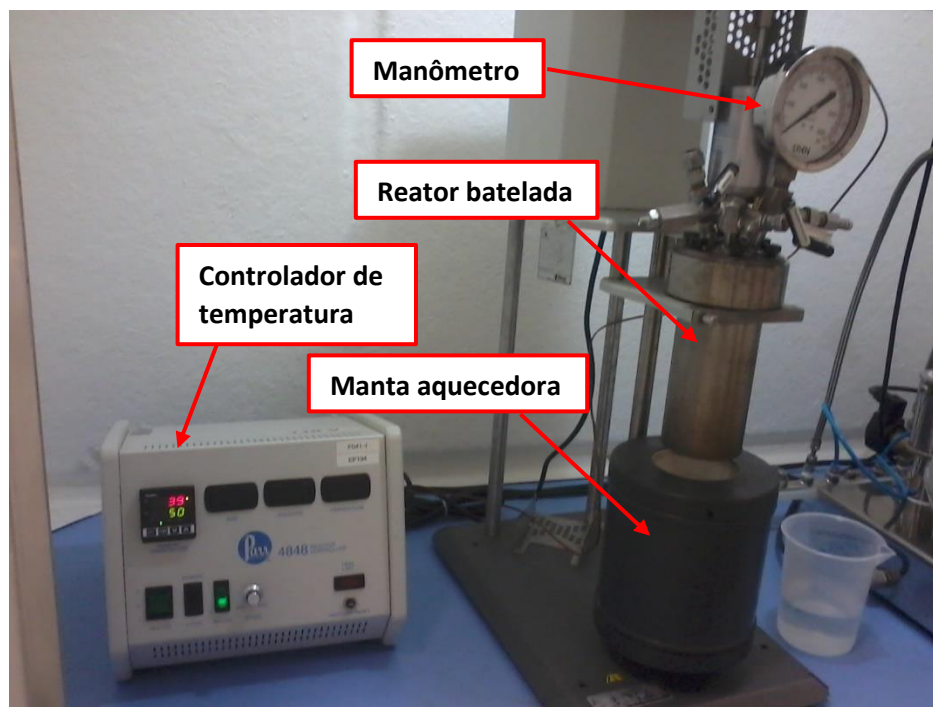
(%mol gli)_{inicial} – Concentração inicial de glicerol antes do início da reação;

(%mol gli)_{final} – Concentração final de glicerol após o término da reação;

θ_i – fração de sítios ocupados;

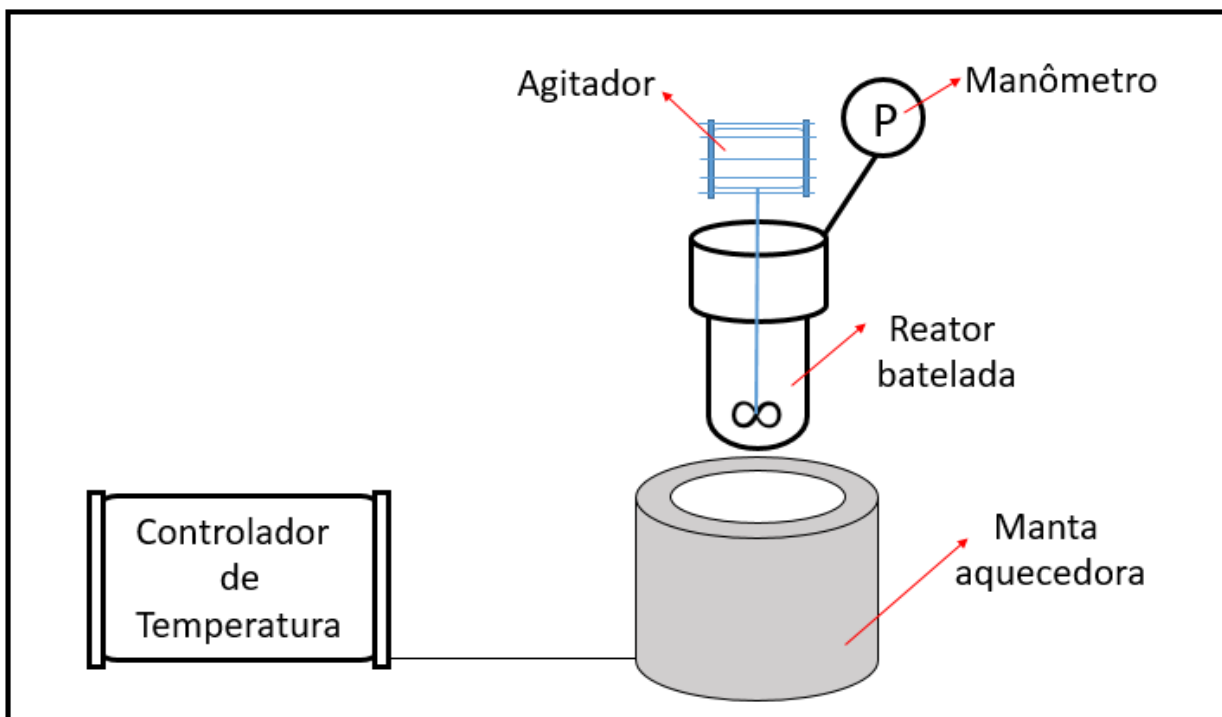
τ – tempo de relaxamento.

Figura 12 – Sistema reacional da acetalização do glicerol com acetona.



Fonte: próprio autor.

Figura 13 – Representação esquemática do sistema reacional.



Fonte: próprio autor.

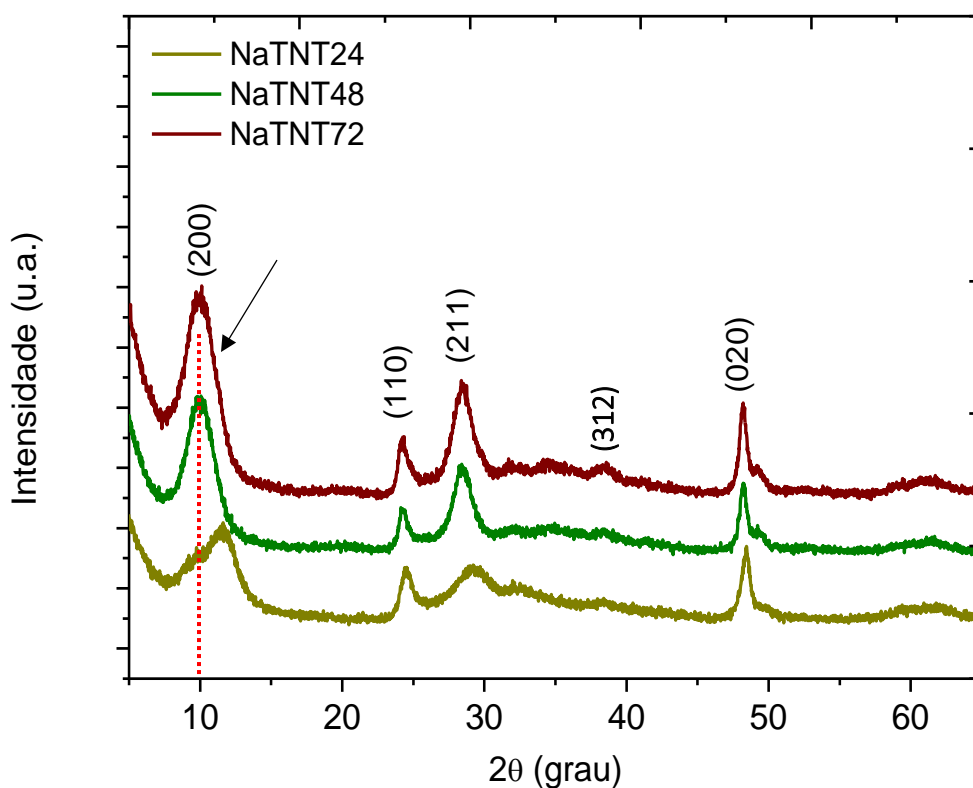
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO – NANOTUBOS DE TITANATOS SÓDICOS (NaTNTs) E PROTONADOS (HTNTs)

5.1 Caracterização dos nanotubos de titanatos sódicos e protonados frescos

5.1.1 Características estruturais dos sólidos por DRX e espectroscopia Raman

Os padrões de DRX dos nanotubos de titanatos sódicos e protonados frescos são mostrados nas Figuras 14 e 17.

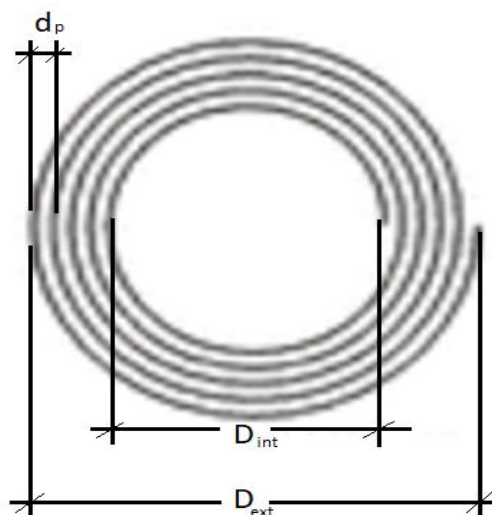
Figura 14 – Difratomogramas de raios-X dos nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em diferentes tempos de síntese.



Os nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs) apresentaram reflexões em $2\theta = 10,0, 24,3, 28,7, 38,5$ e $48,3^\circ$ (ICDD 04-008-9452), respectivamente indexadas aos planos cristalinos (200), (110), (211), (312) e (020) da estrutura monoclinica de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (grupo espacial $P2_1/m$). Alguns picos difusos são encontrados em $2\theta = 30$ e 45° , e também próximo a $61,1^\circ$, os quais podem

estar associados às orientações preferenciais dos cristais, devido ao tamanho do pó analisado no equipamento, dentre outros fatores. A variação das condições de tempo de síntese durante o tratamento hidrotérmico afeta na estrutura dos nanotubos, conforme pode ser visto através do deslocamento para região de maior reflexão do plano (200), para a amostra NaTNT72. Tal comportamento está associado, principalmente, ao elevado grau de cristalinidade dos TNTs em elevados tempos de síntese tais como em 72 h. Por conseguinte, a morfologia do material também pode sofrer modificações, o que será mostrado posteriormente nos resultados de MEV e TEM. Vale ressaltar que os difratogramas de raios-X evidenciam apenas informações a respeito da estrutura do sólido. As distâncias interparedes obtidas a partir do plano (200) foram de 0,77 nm ($2\theta = 11,5^\circ$), 0,90 nm ($2\theta = 10,0^\circ$) e 0,90 nm ($2\theta = 10,0^\circ$), respectivamente para NaTNT24, NaTNT48 e NaTNT72 (Tabela 2). Isto indica que curtos tempos de síntese são capazes de produzir nanotubos de titanatos com diferentes propriedades físico-químicas, podendo gerar estruturas instáveis. A distância interparedes é definida por d_p e ilustrada na Figura 15, assim como o diâmetro interno (D_{int}) e diâmetro externo (D_{ext}).

Figura 15 – Representação axial do nanotubo de titanato: distância interparedes (d_p), diâmetro externo (D_{ext}) e interno (D_{int}) dos nanotubos.

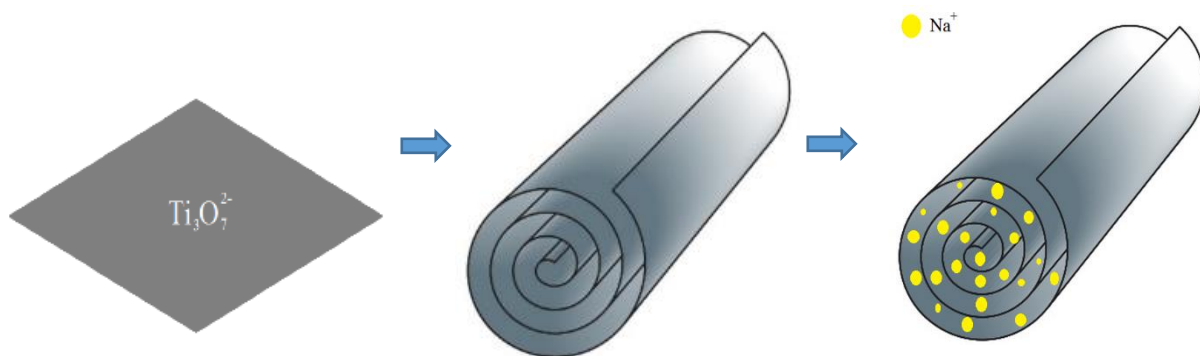


Fonte: próprio autor.

Conforme observado em outros trabalhos (DHAL, 2017; TANG, 2015), a transformação de TiO_2 anatase para a fase trititanato de sódio ($Na_2Ti_3O_7^{2-}$) iniciou-se no primeiro

estágio da síntese dos nanotubos (Figura 16); nesta etapa, o intermediário formado por paredes de $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$ é enrolado e partículas de sódio são inseridas (DHALL, 2017; TANG, 2015). Posteriormente, aumentando-se o tempo de síntese acima de 4 h, observou-se a influência na morfologia tubular dos produtos. Este fato foi observado neste trabalho através dos resultados posteriores de MEV-EDS. Acima de 16 h, a síntese dos NaTNTs resultou em nanotubos emaranhados. O incremento no tempo de síntese resultou em um aumento no grau de cristalinidade dos TNTs, mesmo ocorrendo o estreitamento do diâmetro externo e a desidratação das paredes que apresentam grupos OH. Esse comportamento conduz a contração e ruptura da estrutura tubular.

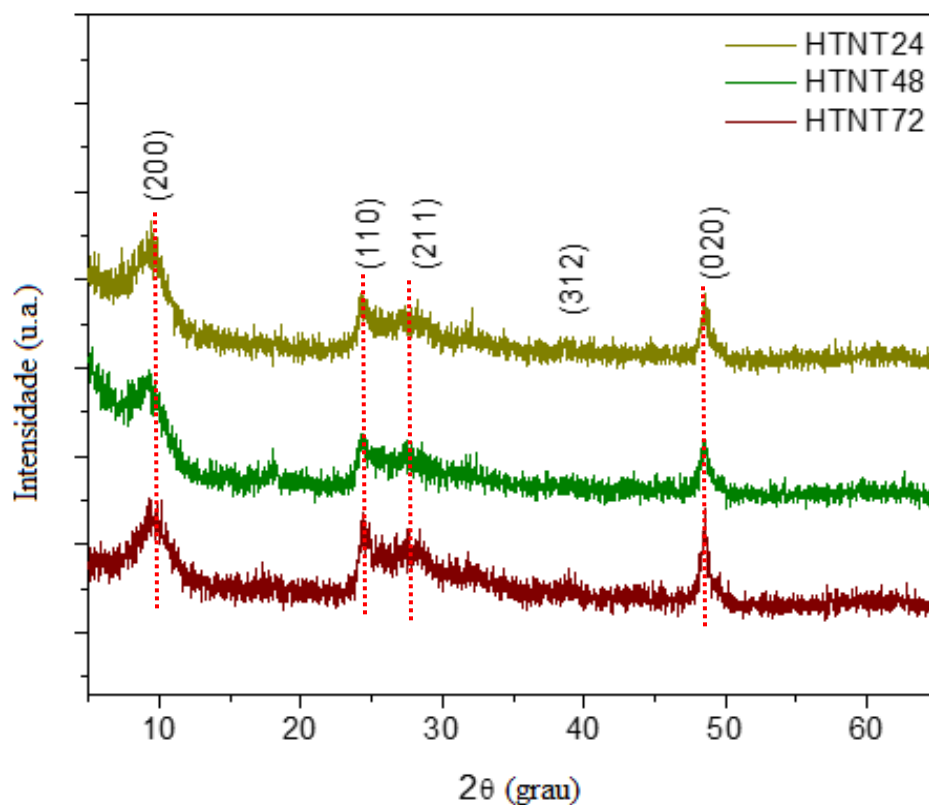
Figura 16 – Representação esquemática das etapas de formação dos nanotubos de titanatos sódicos.



Fonte: próprio autor.

Os difratogramas de raios-X dos nanotubos de titanatos protonados (HTNTs) mostram que a troca iônica de Na^+ por H^+ resultou no decréscimo da cristalinidade dos sólidos (Figura 17), conforme comparado com a série alcalina NaTNT (Figura 14). Sugere-se também que a troca iônica nas camadas de TNTs implicam na expansão das lamelas, devido à adição de íons H_3O^+ dentro da estrutura tubular, advindo dos íons H^+ ; por conseguinte, observou-se um decréscimo da razão molar Na/Ti para as amostras protonadas (Tabela 2).

Figura 17 – Difratomogramas de raios-X dos nanotubos de titanatos protonados sintetizados em diferentes tempos de síntese.



Fonte: próprio autor.

Tabela 2 – Distâncias interparedes dos sólidos como preparados obtidas por DRX e TEM, e razões molares Na/Ti determinadas por MEV-EDS.

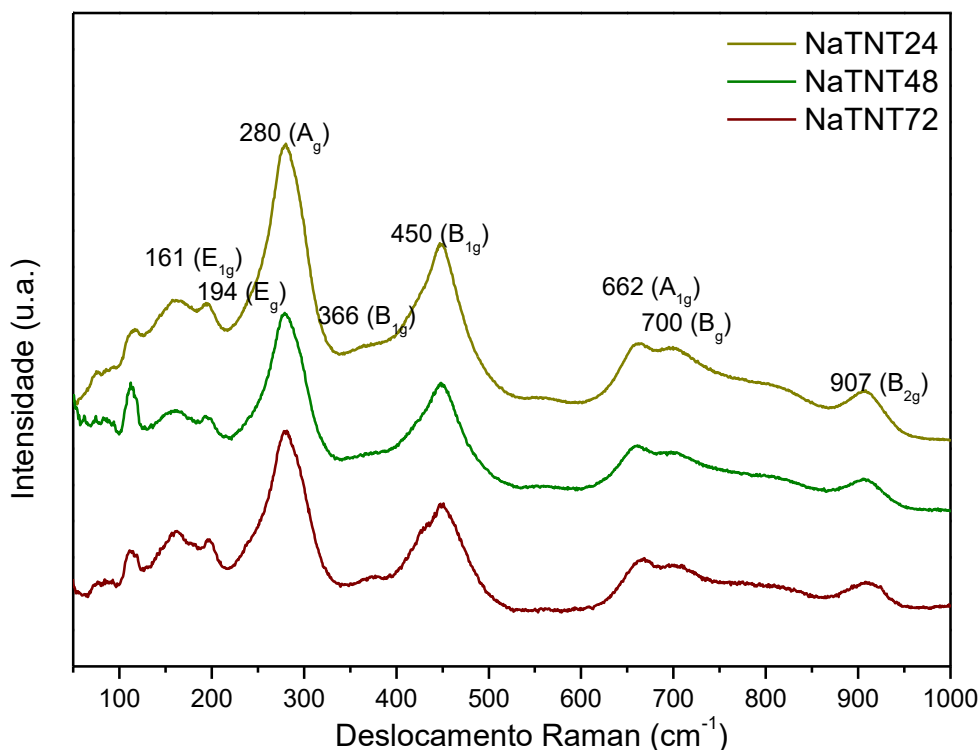
Amostra	Distância interparedes por DRX (nm)	Distância interparedes por TEM (nm)	Razão molar Na/Ti (EDS)
NaTNT24	0,77	0,81	0,74
NaTNT48	0,90	0,92	0,76
NaTNT72	0,90	0,93	0,37
HTNT24	1,07	1,07	0,00
HTNT48	1,11	1,13	0,01
HTNT72	1,05	1,03	0,01

Fonte: próprio autor.

Adicionalmente, os padrões de DRX para os nanotubos protonados mostram picos de difração em 2θ igual a 9,5 (200), 24,4 (110), 28,7 (211), 38,8 (312) e 48,6° (020). Tais planos são indexados a fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ que possui estrutura monoclinica (grupo espacial $C2/m$), de acordo com a literatura (LAI, 2016). Além disso, a Tabela 2 mostra que as distâncias interparedes da série HTNT são próximas a 1,0 nm, valor maior que aqueles apresentados para NaTNT sintetizado em tempos de síntese de 24, 48 e 72 h. Há uma tendência crescente nos valores da distância interparede, entre os TNTs protonados, à medida que o tempo de síntese aumenta (Tabela 2); isto pode ser explicado pela ocorrência do fenômeno de troca iônica dos íons sódios pelos íons H^+ (RAHUT, 2017). Neste sentido, há uma expansão das lamelas durante às distorções dos octaedros de $[\text{TiO}_6]$, transformando a estrutura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($P2_1/m$) em $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($C2/m$). Por outro lado, observa-se a diminuição dessa distância para o sólido HTNT72, indicando que elevado tempo de síntese, acima de 48 h, pode danificar a estrutura e morfologia dos nanotubos. Isto será confirmado, posteriormente, através dos resultados de MEV-EDS.

Para constar as hipóteses anteriores, as propriedades vibracionais dos sólidos foram analisadas por espectroscopia Raman (Figuras 18 e 19). Os espectros Raman da série NaTNT apresentam modos vibracionais característicos da fase de trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) em 161, 194, 280, 366, 450, 662, 700, 800 e 907 cm^{-1} (Figura 18). Esses modos estão associados à estrutura lamelar dos TNTs, com predominância da fase monoclinica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (grupo espacial $P2_1/m$ (C_{2h}^2)). A estrutura monoclinica apresenta duas moléculas por cela unitária ($Z = 2$) (MEJÍA-CENTENO, 2015; KIM, 2010), corroborando com os resultados de DRX. Os números de onda em 161 (E_{1g}) e 194 (E_g) cm^{-1} são atribuídos à flexão Na-O-Ti, enquanto que os modos em 280 (A_g), 450 (B_{1g}) e 662 cm^{-1} (A_{1g}) estão relacionados às vibrações Ti-O-Ti, as quais estão presentes nos octaedros de $[\text{TiO}_6]$ das paredes tubulares (COELHO, 2016; SANTOS, 2013). Em adição, as vibrações de estiramento de ligações fortes de Ti-O, nos octaedros distorcidos de $[\text{TiO}_6]$, são detectadas em 907 cm^{-1} (B_{2g}). Os espectros dos nanotubos alcalinos (NaTNTs) exibem bandas amplas com modos adicionais em 114, 563 e 700 cm^{-1} , o que pode estar relacionado à uma mínima quantidade de TiO_2 , como por exemplo, na forma de brookita. Não se observa qualquer distinção entre os espectros Raman dos nanotubos sódicos, variando-se os tempos de sínteses.

Figura 18 – Espectros Raman dos nanotubos de titanatos sódicos (série NaTNT).

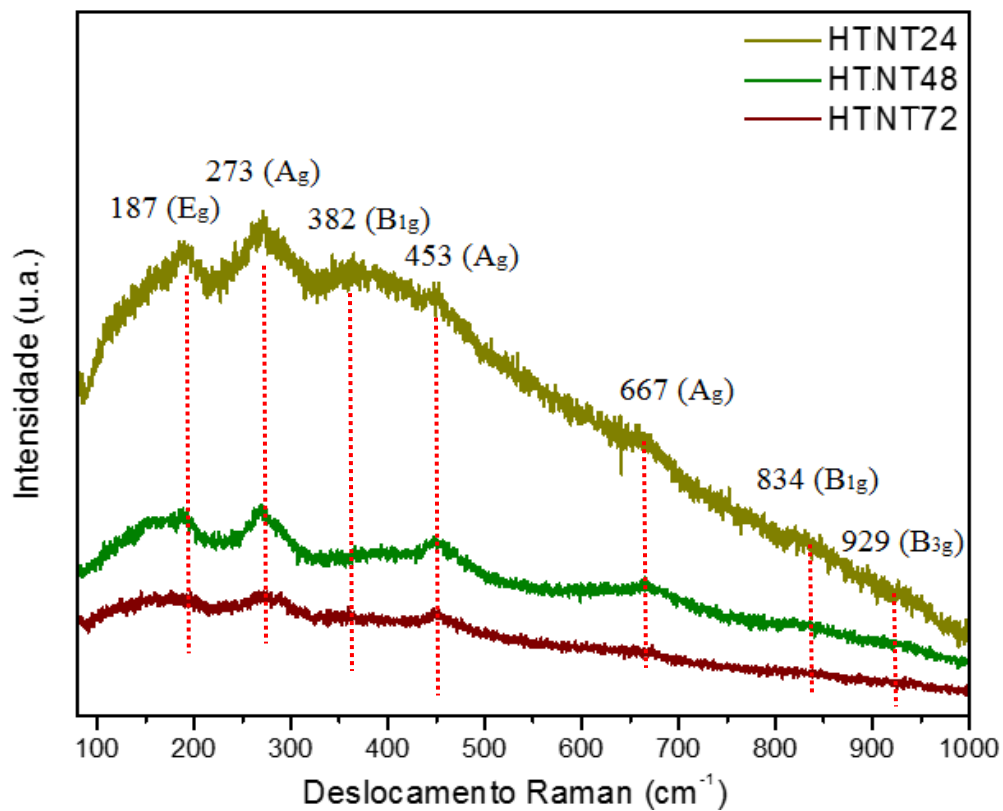


Fonte: próprio autor.

Contrariamente, os espectros dos nanotubos de titanatos protonados (Figura 19) mostram nove modos vibracionais ativos ($3A_g + 3B_{1g} + 3B_{3g}$), semelhante ao ocorrido aos NaTNTs. Esses modos são referentes à presença da estrutura monoclinica $H_2Ti_3O_7$ (grupo espacial $C2/m (C_{2h}^3)$), contendo duas moléculas por cela unitária (Figura 20).

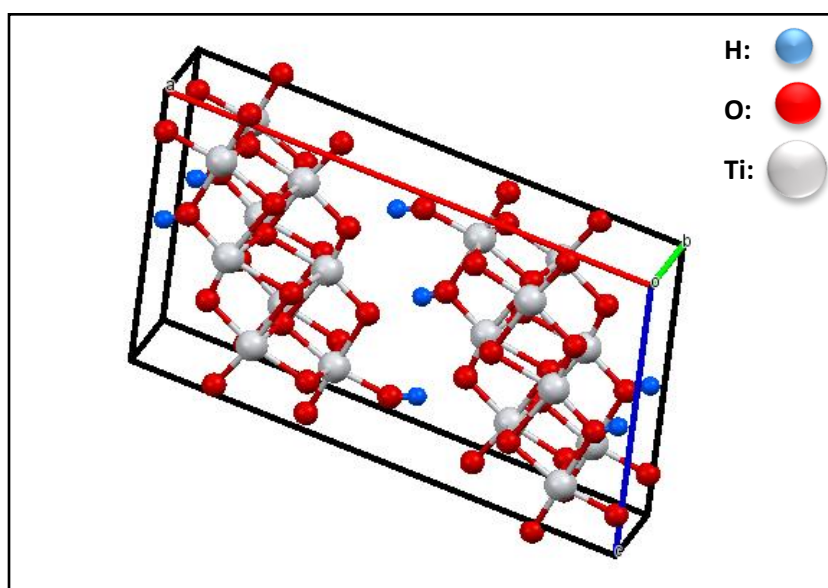
Nota-se também que os modos existentes em 273 (A_g), 382 (B_{1g}), 453 (A_g) e 667 cm^{-1} (A_g) são atribuídos aos estiramentos Ti-O-Ti. Por outro lado, o modo em 187 cm^{-1} (E_g) está relacionado à flexão Na-Ti-O, indicando que a presença de sódio residual, após a troca iônica, pode ter mantido a estabilidade da estrutura tubular. Esses resultados estão em concordância com os resultados prévios de DRX, os quais sugerem um sistema desordenado devido às distorções dos octaedros de TiO_6 ocasionadas pela inserção de íons H^+ , na estrutura dos nanotubos protonados (MEJÍA-CENTENO, 2015; KIM, 2010; GAO, 2008).

Figura 19 – Espectros Raman dos nanotubos de titanatos protonados (série HTNT).



Fonte: próprio autor.

Figura 20 – Cella unitária da estrutura dos nanotubos de titanatos protonados ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

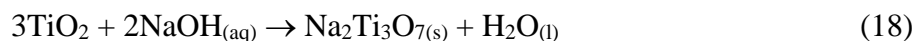


Fonte: próprio autor.

Adicionalmente, o decréscimo da intensidade do modo a 667 cm^{-1} sugere a remoção parcial dos íons de sódio (Na^+) nos locais onde se encontram íons de hidrogênio (H^+) (Figura 19). A presença do sódio residual é também sugerida através dos resultados de EDS, conforme será mostrado posteriormente. Os resultados também demonstram que as baixas intensidades dos modos em 834 e 929 cm^{-1} estão associadas ao estiramento simétrico de vibrações H-Ti-O, possuindo curta distância de Ti-O na fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (PORRAS, 2016; JOSE, 2014). Não são observadas distinções entre os espectros dos materiais protonados, em diferentes tempos de síntese; isto sugere que as sínteses dos nanotubos de titanatos sódicos realizadas entre 24 e 72 h mantêm a estabilidade do material, após a troca iônica por prótons (H^+).

5.1.2 Análise química e morfológica por MEV-EDS

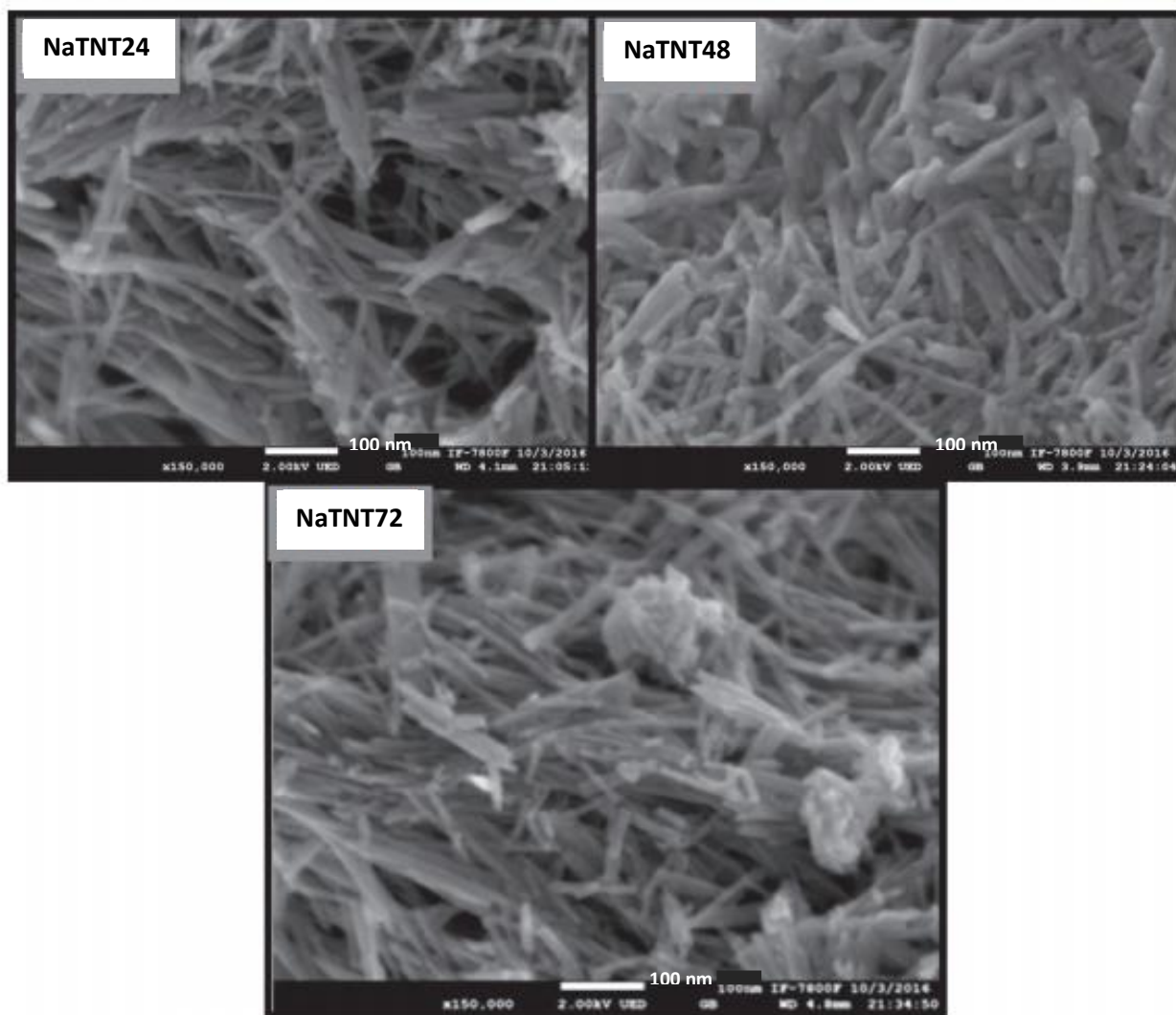
As razões molares Na/Ti obtidas por EDS são apresentadas na Tabela 2. Observa-se que a razão molar Na/Ti das amostras sódicas foi próxima a 0,75 em 48 h de tempo de síntese. As propriedades alcalinas dos NaTNTs são oriundas de íons Na^+ adsorvidos na superfície e/ou região interparedes dos nanotubos (SANTOS, 2013). Em 72 h de reação, a razão Na/Ti decresce para 0,37, provavelmente, devido à lixiviação dos íons alcalinos durante a lavagem do sólido, os quais podem estar fracamente adsorvidos na estrutura dos nanotubos. Pawar *et al.* (2014) têm justificado que na reação de TiO_2 anatase, em presença de NaOH concentrado, o comprimento das ligações de Ti-O é longo, favorecendo que tais espécies sejam atacadas por íons OH^- . Em decorrência, as ligações são rompidas para formar fragmentos com estrutura em rede de $(\text{Ti-O})_n$ (PAWAR, 2014; SANTOS, 2013; QAMAR, 2009). O processo de esfoliação da estrutura lamelar previamente formada, seguido do enrolamento dos tubos, resulta na geometria tubular do tipo *scroll*; portanto, há a formação dos nanotubos de titanatos alcalinos com a fórmula geral $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, conforme demonstrado na Reação 18 (SANTOS, 2013; QAMAR, 2009). Desta forma, os nanotubos se tornam alinhados, paralelamente, como uma estrutura secundária semelhante a um feixe.



Baseado nessa suposição, o produto sólido final é $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. A quantidade de sódio inserida nos nanotubos depende do pH da solução (SALLEM, 2017). Tal fato está em concordância com a razão molar Na/Ti encontrada nas amostras alcalinas frescas (Tabela 2). Os nanotubos sódicos têm tendência oposta a série HTNT, a qual mostrou um decréscimo da quantidade de Na^+ (valores próximos a 0), devido à troca iônica parcial durante o tratamento hidrotérmico. Os resultados de DRX e espectroscopia Raman comprovam tal fato sugerindo a presença da fase semicristalina $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, em que os íons de sódio foram substituídos pelos íons H^+ . Vale notar que, embora a estrutura cristalina seja mantida estável, é necessário que o meio reacional esteja com pH igual a 3 para favorecer a troca de íons Na^+ por íons H^+ , independentemente do tempo de síntese dos NaTNTs.

As imagens de MEV dos nanotubos sódicos, realizadas em campo escuro, são mostradas na Figura 21. As micrografias comprovam a existência de um emaranhado de nanotubos com comprimentos médios entre 136-191 nm, comprovando que a estrutura tubular indicada pela fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ foi produzida. Adicionalmente, o tempo de síntese não interferiu na morfologia, de modo que em até 72 h de síntese foi possível observar a formação dos nanotubos de titanatos sódicos.

Figura 21 – Imagens de MEV dos nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs).



Fonte: próprio autor

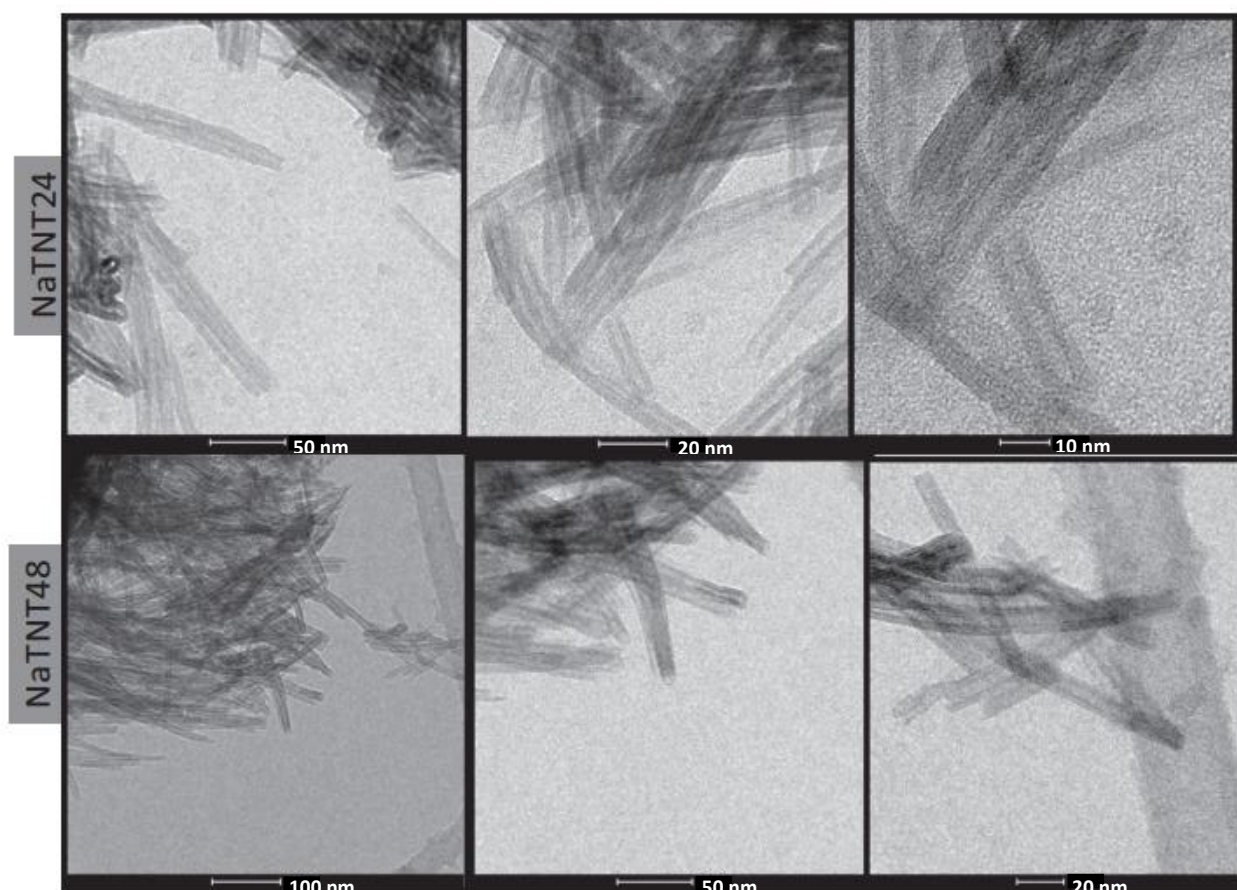
5.1.3 Propriedades morfológicas por TEM

Os nanotubos sódicos e protonados foram estudados via TEM, a fim de se analisar a morfologia tubular formada (Figuras 22-25).

As imagens de TEM do sólido NaTNT sintetizado em 24 e 48 h (Figura 22) mostram a existência de morfologia tubular, do tipo *scroll* e os tubos são ocos, com diâmetro externo médio de 11 nm. Os NaTNTs são encontrados em uma rede contendo emaranhado de tubos. A região oca

(diâmetro interno) é mais estreita que o diâmetro médio composto pelas paredes, sugerindo a formação de multiparedes na estrutura tubular (Figura 22). A literatura relata que processos hidrotérmicos alcalinos conduzidos com TiO_2 produzem nanotubos com diâmetro interno pequeno, na faixa de 3-10 nm, enquanto que o diâmetro externo pode ser obtido entre 6-12 nm (FERNÁNDEZ-WERNER, 2017; PORRAS, 2016; JOSE, 2014; QAMAR, 2009; SHENG, 2013).

Figura 22 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanotubos de titanatos sódicos sintetizados em 24 e 48 h.



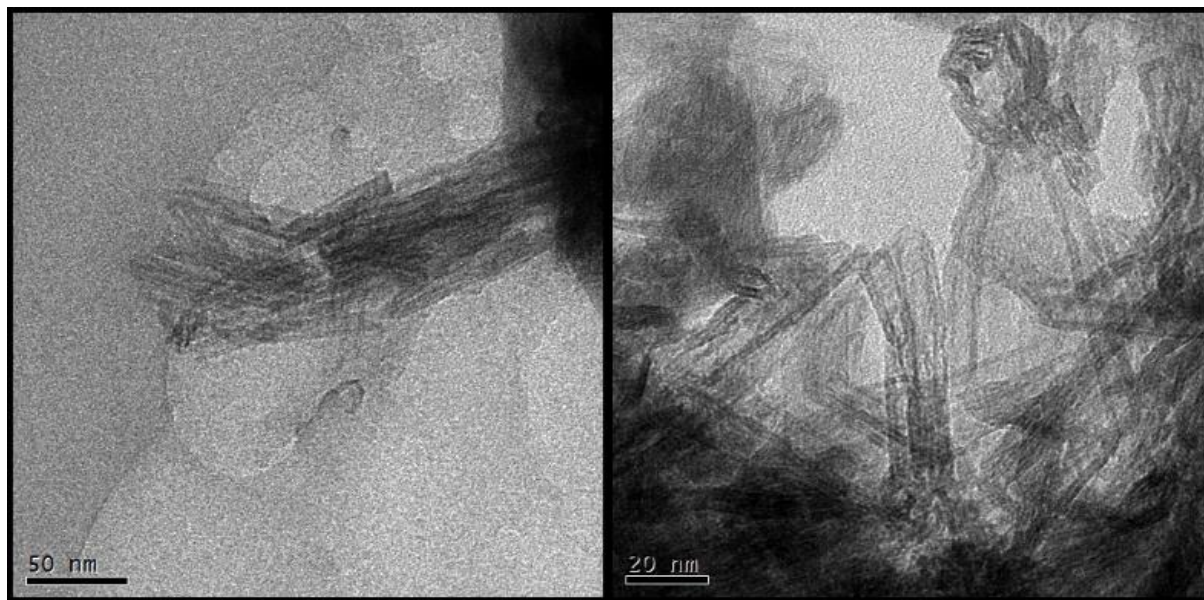
Fonte: próprio autor.

Em concordância com os resultados anteriores, os HTNTs possuem morfologia tubular, de modo que os tubos estão emaranhados (Figuras 23-25). Em adição, todos os sólidos têm paredes múltiplas e apresentam tubos com comprimento variando entre 69-83 nm. O diâmetro externo dos tubos, estimado por TEM, é de 9,63, 9,47 e 11,11 nm para HTNT24, HTNT48 e HTNT72,

respectivamente. Adicionalmente, as distâncias interparedes entre as camadas concêntricas variam entre 1,05-1,13 nm (Tabela 2), corroborando com os difratogramas de raios-X. Neste sentido, as distâncias interparedes calculadas para os três tipos de nanotubos sugerem uma expansão das camadas dos nanotubos protonados, em comparação aos nanotubos sódicos, em conformidade com os resultados observados através de DRX.

A morfologia dos sólidos frescos, após a troca iônica, é mostrada nas Figuras 22-25. A série HTNT exhibe formato tubular, similar àquela de seus precursores sódicos, sugerindo que a inserção de H^+ na estrutura não alterou a morfologia dos materiais. Mesmo que haja pequenas quantidades de sódio residual, os HTNTs não sofrem alteração estrutural, porém, sofre decréscimo da cristalinidade, com o achatamento e diminuição de intensidade dos picos de difração, ocasionados pela introdução de íons hidrônios na região interparedes. Por outro lado, os nanotubos têm uma estrutura de emaranhados, conforme visto para o sólido HTNT24 (Figura 23), uma vez que tendem a se sobrepor uns aos outros. Além disso, observa-se que os nanotubos de titanatos protonados sintetizados em 72 h (Figura 25) apresentam morfologia tubular com alguns pontos escuros nas extremidades. Tal fato pode estar atribuído ao começo da ruptura dos nanotubos para a formação de nanofolhas (LIU, 2015), indicando que tempos de síntese superiores a 72 h pode influenciar na morfologia dos materiais.

Figura 23. Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido HTNT24.



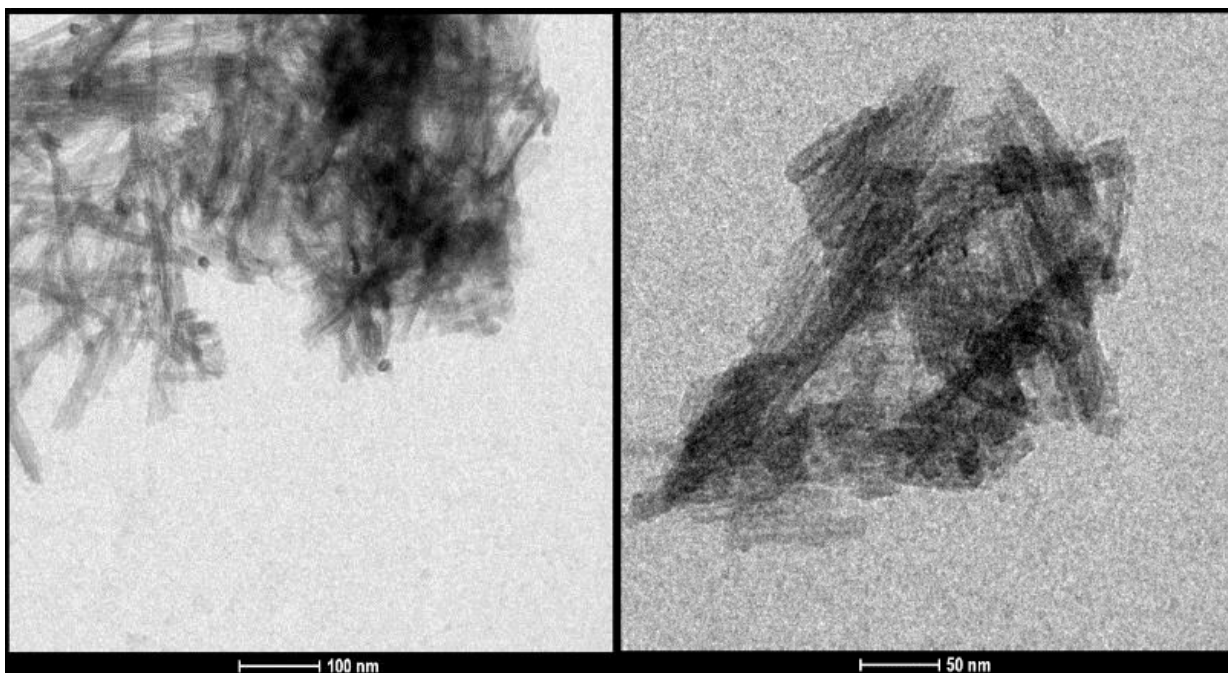
Fonte: próprio autor

Figura 24 – Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido HTNT48.



Fonte: próprio autor

Figura 25 – Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido HTNT72.



Fonte: próprio autor

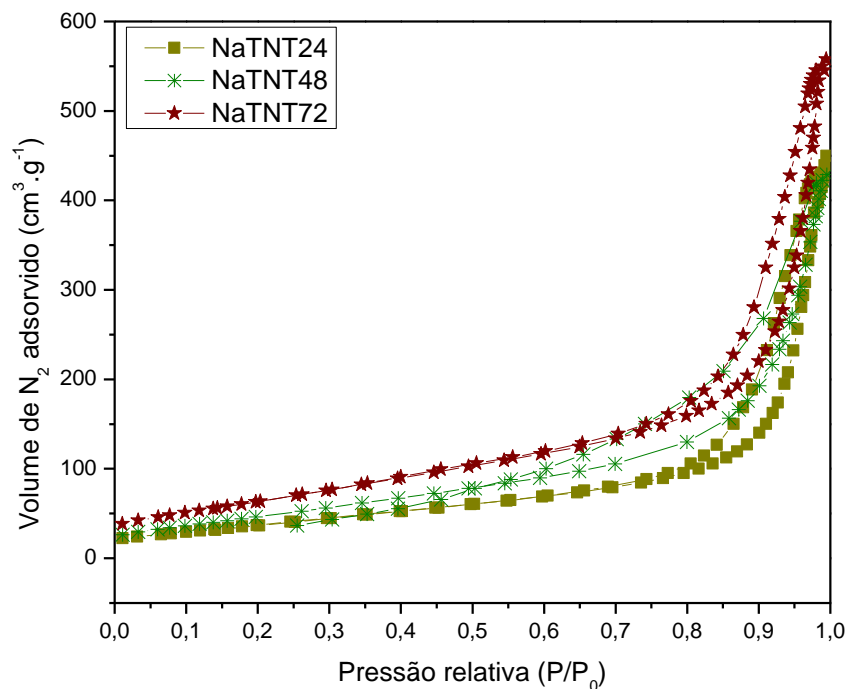
5.1.4 Propriedades texturais dos sólidos estudados através de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e suas correspondentes curvas de distribuições de tamanho de poro para os nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs) e protonados (HTNTs) são mostradas nas Figura 26 e 27, respectivamente.

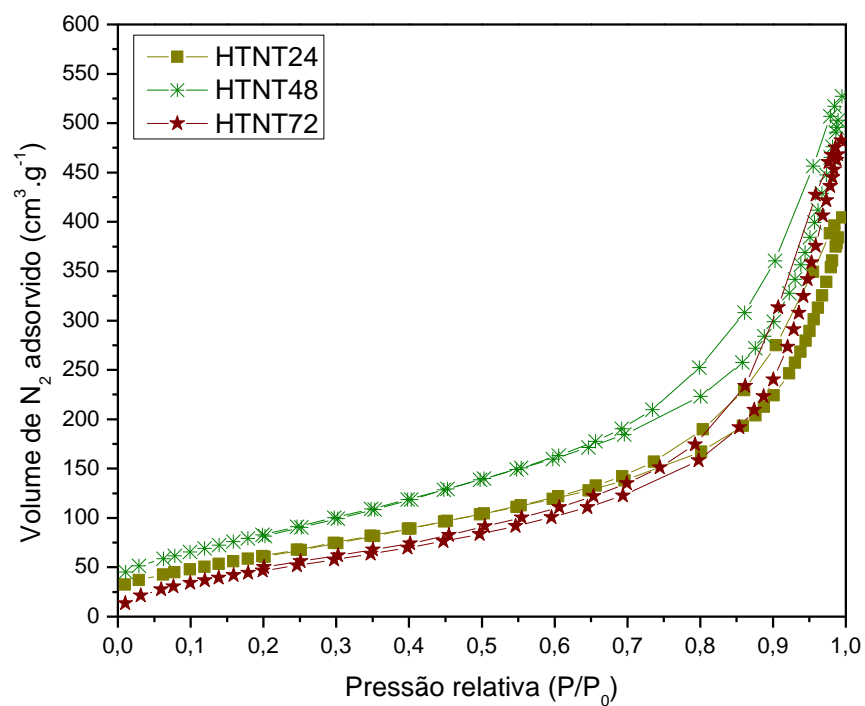
Todas as amostras da série NaTNT mostraram isotermas, cuja quantidade de nitrogênio adsorvida na superfície é elevada, na pressão relativa (P/P_0) de 0,15 até 0,95 (Figura 26a). As isotermas são do tipo IV e apresentam histereses do tipo H_3 , indicando que os nanotubos exibem textura mesoporosa, possuindo agregados não rígidos de partículas do tipo placa ou fenda (THOMMES, 2015). Tais características são atribuídas aos poros contendo lamelas ordenadas, no formato *scroll*, e também à distribuição randômica dos nanotubos.

O elevado valor de P/P_0 (0,88) para o ponto de inflexão está relacionado à dificuldade do N_2 de se adsorver na região interparedes, a qual pode estar associada aos microporos existentes nos sólidos. As curvas BJH apresentam distribuição unimodal, com larga distribuição do tamanho de poros entre 10-50 nm, confirmando a presença majoritária de mesoporos (Figura 27a). Independentemente do tempo de síntese, os materiais são obtidos com a faixa de diâmetro de poro entre 15,9 nm (NaTNT24) e 10,1 nm (NaTNT72).

Figura 26 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das séries de sólidos (a) NaTNTs e (b) HTNTs.



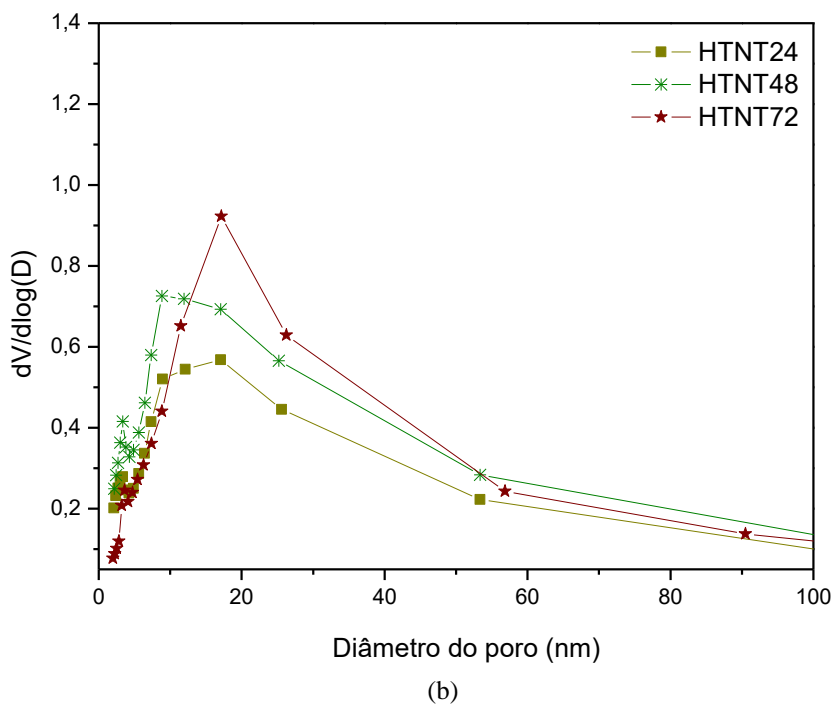
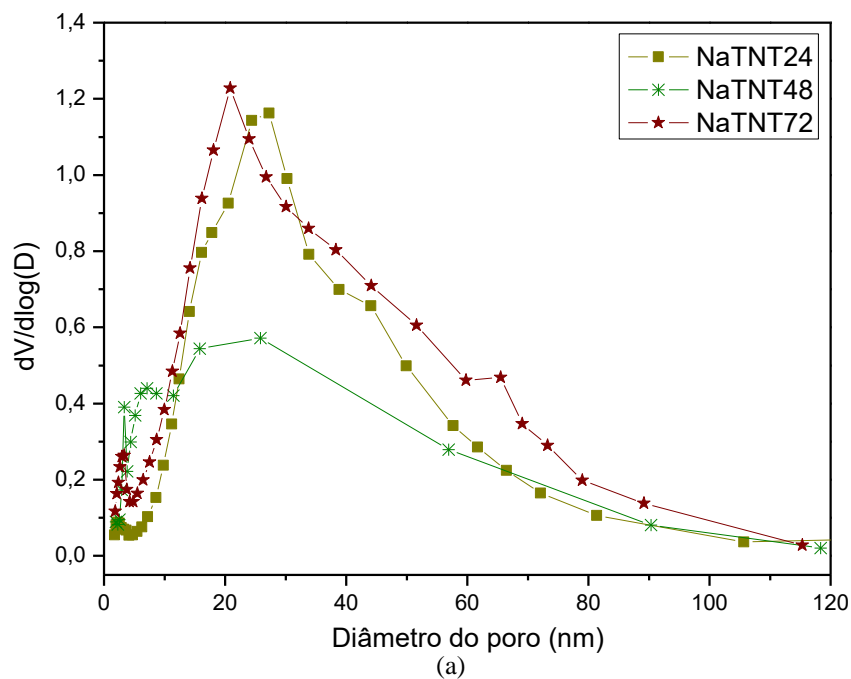
(a)



(b)

Fonte: próprio autor.

Figura 27 – Distribuição dos poros BJH das séries de sólidos (a) NaTNTs e (b) HTNTs.



Fonte: próprio autor.

Os nanotubos de titanatos protonados apresentam isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio similares às isotermas dos nanotubos sódicos (Figura 26b), com aumento significativo de N_2 adsorvido. Em adição, as curvas unimodais de distribuição de poros indicam a existência de

poros largos, com diâmetro entre 10-60 nm (Figura 27b). As propriedades texturais tanto dos nanotubos sódicos (NaTNTs) quanto dos protonados (HTNTs) são mostradas na Tabela 3.

Tanto a área superficial BET ($139\text{-}235\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) dos NaTNTs quanto o volume de poros ($0,68\text{-}0,86\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) tendem a aumentar à medida que o tempo de síntese do material aumenta, até alcançar 72 h. Os efeitos termodinâmicos, como a temperatura e a composição da solução básica, favorecem esse comportamento sobre as superfícies disponíveis dos tubos. Outro fator seria a dessorção de água da região interlamelar dos NaTNTs, de modo a estender os poros conforme os materiais são submetidos a um maior tempo de síntese; conseqüentemente, aumenta-se a área superficial do sólido. Além disso, as elevadas áreas superficiais de microporos foram calculadas pelo método *t-plot* e devem estar associadas à área representada pelas regiões interparedes, onde são encontrados íons de Na^+ e moléculas de água. A presença de microporos também pode ser observada através da distribuição BJH, com uma larga distribuição entre 1,2 e 1,5 nm, indicando que os microporos podem estar associados à aglomeração dos nanotubos ou à distância interparedes. Estes resultados corroboraram com as medidas de MEV-EDS e TEM. O decréscimo da área superficial BET com acréscimo da área de microporos para HTNT72, em comparação ao seu precursor NaTNT72, pode estar relacionado ao começo do colapso dos nanotubos, com a abertura das folhas formadas por octaedros de TiO_6 , em concordância com os resultados de TEM.

Tabela 3 – Propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos sólidos frescos.

Amostra	$S_{\text{gBET}} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Área de microporos <i>t-plot</i> ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (nm)
NaTNT24	139	175	0,68	15,9
NaTNT48	174	233	0,66	10,1
NaTNT72	235	289	0,86	12,3
HTNT24	234	312	0,62	9,1
HTNT48	313	394	0,81	9,0
HTNT72	182	448	0,74	11,5

Fonte: próprio autor.

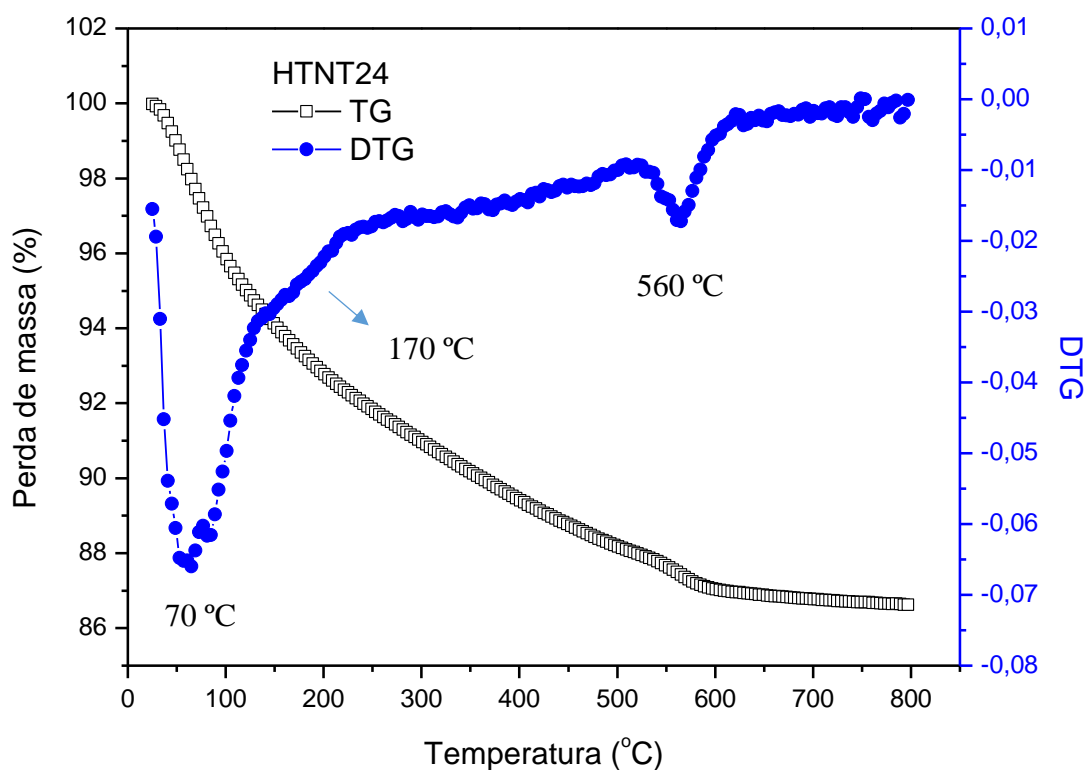
Em contraste, a área superficial BET e volume de poros são maiores para TNTs protonados, em comparação aos sódicos, excetuando-se o sólido HTNT72 (Tabela 3). Tal comportamento pode estar relacionado ao fato de que uma menor quantidade de sódio na composição dos tubos seria capaz de aumentar a área superficial dos nanotubos protonados (MORGADO JR, 2006). Assim, observa-se que as áreas superficiais dos HTNTs aumentam de 182 para 313 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, as quais são maiores que os valores apresentados para os sólidos sódicos sintetizados em tempos de síntese de 24 e 48 h. Tendências similares são observadas para volume de poros à medida que é aumentado o tempo de síntese. Os tamanhos de poros estão diretamente relacionados ao diâmetro dos tubos; desta forma, conforme observado através de TEM e DRX, as amostras preparadas com maior tempo de síntese, e submetidas à troca iônica por prótons, tiveram menores valores de diâmetro de poro, em comparação ao sólido NaTNT24 (Tabela 3). Isto pode também estar associado ao menor raio iônico de H^+ (0,0012 nm), quando comparado com os íons Na^+ (0,102 nm), indicando que a troca iônica deve induzir em um acréscimo no diâmetro médio interno e/ou decréscimo na espessura das paredes.

5.1.5 Propriedades ácidas através de adsorção de piridina acoplada ao TG para os HTNTs

As medidas de TPD-piridina seguidas das análises de TG foram conduzidas a fim de se avaliar a acidez dos TNTs protonados. As Figuras 28-30 mostram os termogramas de dessorção dos nanotubos protonados contendo piridina. Com relação às curvas de TG para a série HTNT, a taxa de perda de massa decresce à medida que a temperatura é aumentada. Na primeira etapa da curva, quando a temperatura atinge 100 °C, a perda de massa é de aproximadamente 4%, o que pode ser atribuído à água e piridina fracamente adsorvidas na superfície dos sólidos (LI, 2015; YUAN, 2015). A partir das curvas de DTG, o evento endotérmico ocorrendo em temperatura abaixo de 100 °C confirma tanto a remoção de água quanto de piridina fisicamente adsorvidas nos sólidos, sugerindo que os nanotubos devem ser pré-tratados em temperaturas inferiores a 70 °C, durante análises texturais de fisissorção de N_2 , para que a estrutura não seja comprometida. Nota-se que os sólidos com elevadas áreas superficiais ($S_g = 182\text{-}234 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$) podem favorecer a adsorção de grandes quantidades de água (Tabela 3). Sequencialmente, há um acréscimo de perda de massa entre 100 e 500 °C, o qual deve estar associado à liberação de água, quimicamente

adsorvida, presente na região interparedes e à decomposição das paredes formadas por TiO_6 (LI, 2015; YUAN, 2015; SUN, 2003). O pico largo nas curvas de DTG a 170 °C pode ser atribuído à desidratação de grupos OH externos e internos, visto que o processo de desidratação é conduzido em temperaturas entre 150-223 °C (LI, 2015; SUN, 2003; TURKI, 2013). Após 500 °C, uma pequena perda de massa é observada devido às ligações de piridina quimicamente adsorvida aos materiais contendo sítios ácidos moderados (LI, 2015; YUAN, 2015). A presença de piridina adsorvida em sítios ácidos fortes de Lewis é provável em elevadas temperaturas (LI, 2015). O evento endotérmico na curva de DTG a 560 °C confirma a transição de fase dos TNTs para formação de TiO_2 tetragonal, através de desidratação (SUN, 2003).

Figura 28 – Perfis de TG/DTG do sólido HTNT24.



Fonte: próprio autor.

Figura 29 – Perfis de TG/DTG do sólido HTNT48.

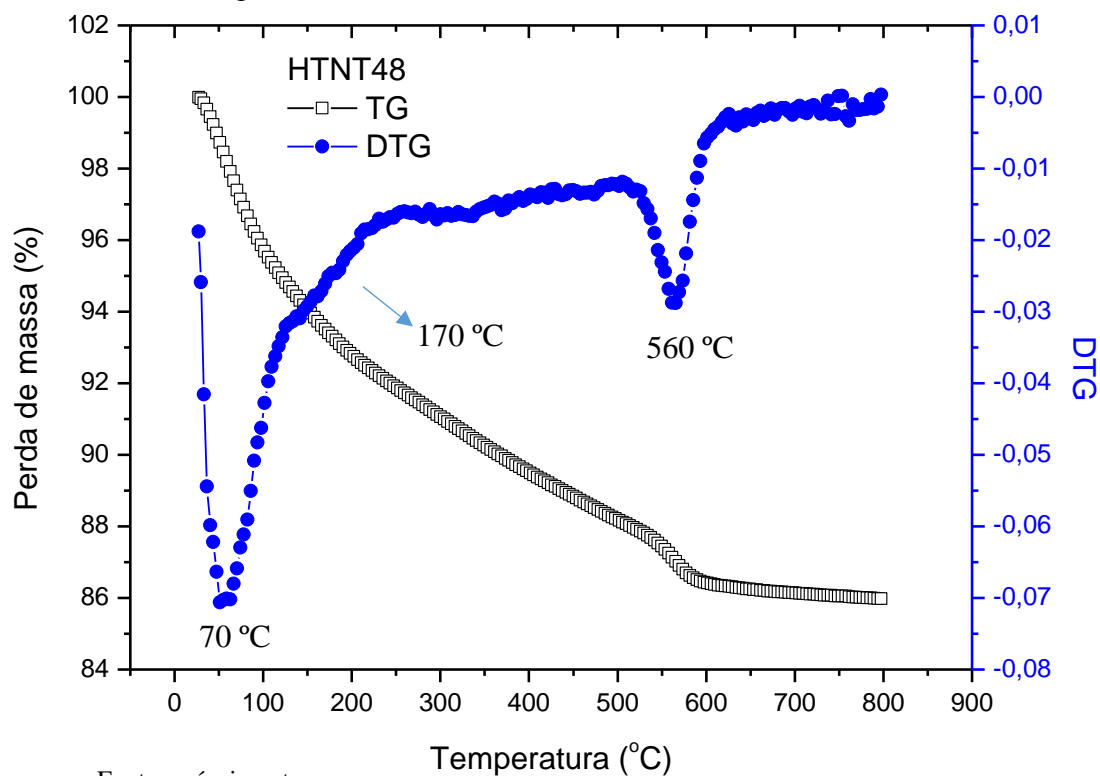
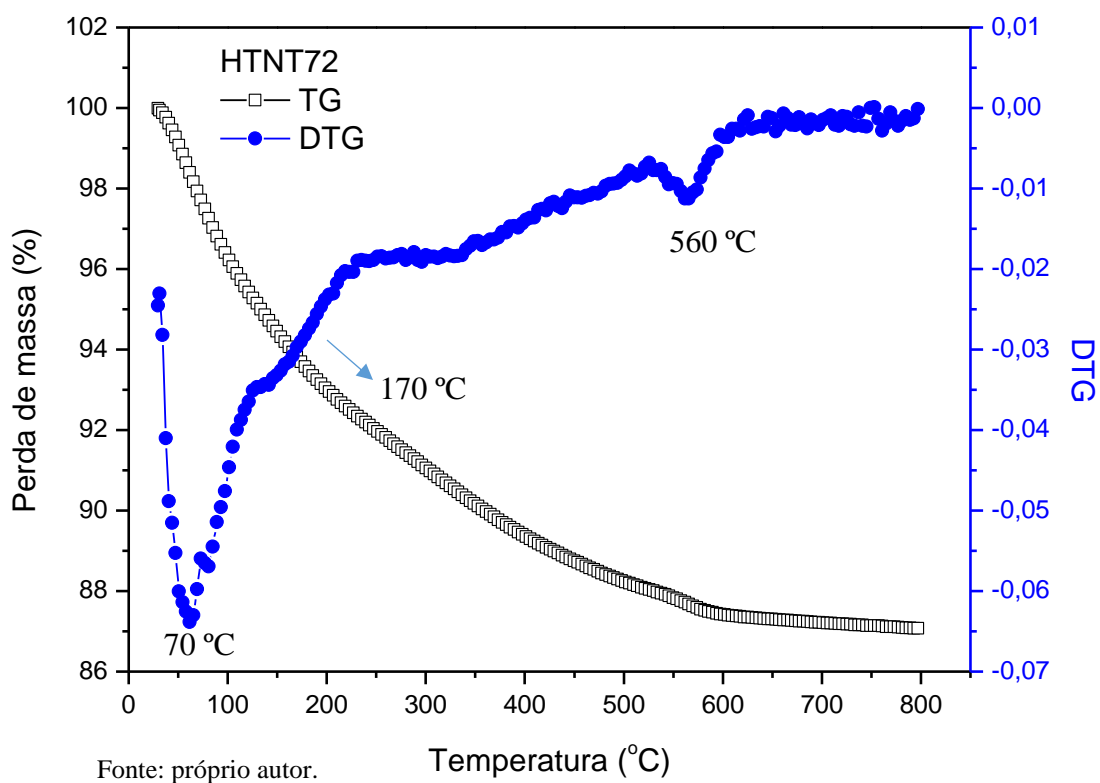


Figura 30 – Perfis de TG/DTG do sólido HTNT72.



O dióxido de titânio (TiO₂ anatase) é um sítio ácido de Lewis, com acidez fraca. Por outro lado, os nanotubos protonatos (HTNTs) exibem ambos os sítios ácidos de Lewis (paredes de TiO₆) e Brønsted (grupos OH), os quais podem favorecer reações catalíticas que necessitem de catalisadores ácidos. Julgando pelo fato de que a piridina deve ser quimissorvida nos sítios ácidos de Brønsted, HTNT72 apresenta a maior quantidade desses sítios, totalizando 0,33 mmol.g⁻¹, conforme demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Medidas de acidez dos nanotubos de titanatos protonados frescos através de adsorção de piridina.

Amostra	Quantidade de sítios ácidos (mmol.g⁻¹)	Quantidade de sítios ácidos por área de catalisador (mmol.m⁻²)
HTNT24	0,25	0,001
HTNT48	0,24	0,001
HTNT72	0,33	0,002

Fonte: próprio autor.

Observa-se, através da Tabela 4, que não há diferença significativa, em termos de acidez, dos sólidos sintetizados em tempos de síntese inferiores a 48 h de tratamento hidrotérmico. Aumentando-se o tempo de síntese, deve-se conduzir ao acréscimo na quantidade de hidroxilas na superfície e também a uma maior relação de distribuição de sítios ácidos por área superficial BET (Tabela 4). Por outro lado, o maior tempo de síntese favorece a formação de sólidos com área superficial elevada, conforme observado através dos resultados de propriedades texturais (Tabela 3), com exceção de HTNT72. Desta forma, em uma maior área superficial pode ser adicionado uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted (H⁺), conforme observado para o sólido HTNT72. De acordo com a Tabela 3, a amostra HTNT72 apresenta a maior acidez (0,33 mmol.g⁻¹_{CAT}) dentre os sólidos estudados. Adicionalmente, o diâmetro cinético da piridina é de aproximadamente 5,85 Å (BARZETTI, 1996) e o tamanho médio do diâmetro externo dos nanotubos é de 10 nm; portanto, a piridina deve ser adsorvida na região interna dos nanotubos, onde é provável a existência de sítios ácidos de Brønsted, através dos grupamentos OH. Em adição, a existência de sítios ácidos de Lewis nas regiões interparedes não pode ser descartada, visto que esses sítios estão relacionados à fase de trititanato monoclinico formada, em elevada temperatura.

Ressalta-se que a quantidade de sítios ácidos, por área superficial de catalisador, é similar para os materiais sintetizados em baixo tempo, enquanto que para 72 h de reação essa razão é maior em comparação aos demais, devido ao decréscimo de sua área. Isto sugere uma maior quantidade de sítios expostos para interagir durante a reação da acetalização do glicerol com acetona.

A quantidade de sítios ácidos totais (Brønsted e Lewis) obtida para os HTNTs sintetizados em 72 h é superior aos valores encontrados na literatura (CAMPOSECO, 2017). Camposeco *et al.* (2017) sintetizaram nanotubos de titanatos sódicos e, em seguida, durante o procedimento de lavagem, adicionaram prótons na estrutura tubular através de soluções ácidas de HNO₃, H₂SO₄ e HCl. Foram obtidos nanotubos protonados com elevada quantidade de sítios ácidos (entre 0,32-1,65 μmol.m⁻²), os quais foram associados à presença de ácidos de Lewis (espécies de Ti⁴⁺ insaturadas) e ácidos de Brønsted (grupos OH). O procedimento de troca iônica favoreceu a inserção de prótons na estrutura dos nanotubos; entretanto, estes sólidos apresentaram propriedades ácidas inferiores aos resultados obtidos na Tabela 4. Isto indica que o tempo de síntese dos nanotubos sódicos interfere, diretamente, na quantidade de sítios ácidos adicionados, durante o procedimento de troca iônica.

5.2 Aplicação de HTNTs na acetalização do glicerol com acetona

5.2.1 Efeito do tempo de síntese dos catalisadores HTNTs

Os desempenhos catalíticos dos nanotubos de titanatos protonados frescos são mostrados na Tabela 5.

Observa-se que na temperatura de 110 °C, as menores conversões de glicerol (0,01%) foram atingidas, devido à degradação térmica dos reagentes. Além disso, o baixo desempenho de NaTNT48 e NaTNT72 na reação pode estar associado, principalmente, à presença de sítios ácidos fracos formados por centro catiônicos de Ti⁴⁺, os quais estão presentes nas paredes dos nanotubos formados por lamelas de TiO₆. Adicionalmente, quando a reação é submetida a temperaturas superiores a 110 °C, os nanotubos podem sofrer colapso na estrutura.

Tabela 5 – Acetalização do glicerol sobre nanotubos de titanatos sódicos e protonados durante 6 h de reação. Condições de reacionais: razão molar acetona:glicerol de 1:1, P = 1 atm, m_{CAT} = 130 mg e variação da temperatura.

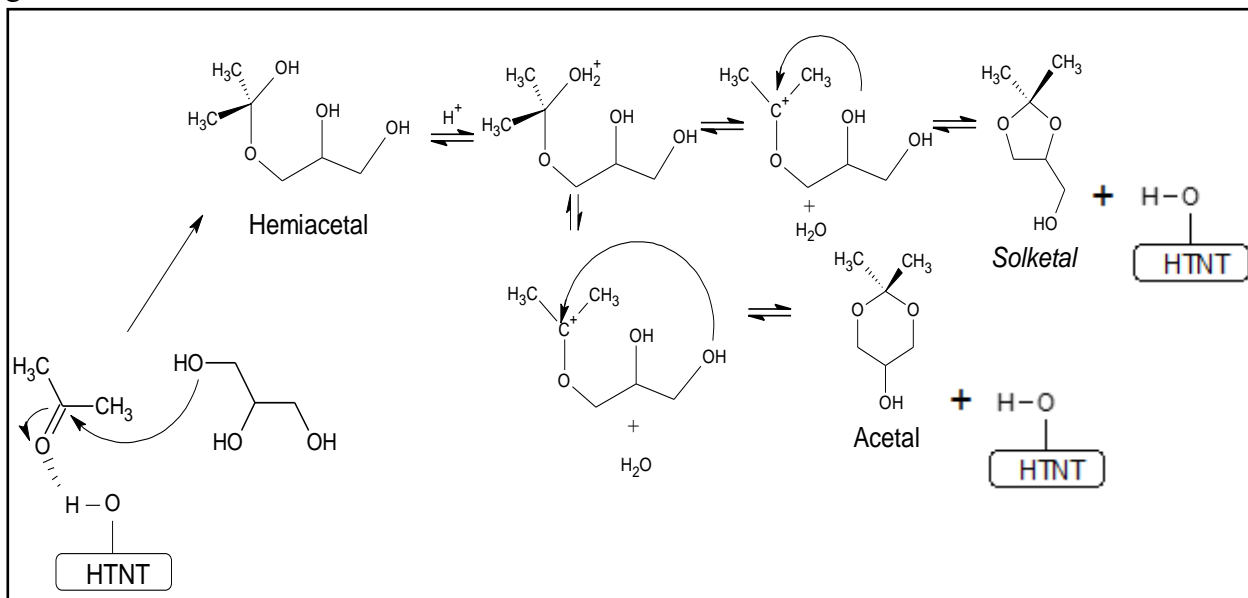
Amostra	Conversão (%)		
	50 °C	80 °C	110 °C
NaTNT24	-	-	-
NaTNT48	-	-	0
NaTNT72	-	-	0
HTNT24	0	0	0
HTNT48	8,9	0	0
HTNT72	45,5	44,1	38,3

Fonte: próprio autor.

Nas condições de reação aplicadas, os nanotubos de titanatos protonados apresentam o melhor desempenho quando sintetizados em 72 h. Recentemente, estudos revelaram que a aplicação de sólidos ácidos como catalisadores para a acetalização do glicerol com acetona, em fase líquida, tem favorecido a formação de *solketal* e acetal (SILVA, 2017; SUTTER, 2015; MOITY, 2015).

O mecanismo proposto para a acetalização inicia-se com a coordenação e ativação do grupo carbonila da acetona, a qual interage com o sítio ácido (grupo OH) presente na superfície do catalisador, conforme mostrado na Figura 31. Em seguida, a molécula de acetona é acetalizada através do ataque nucleofílico da hidroxila primária do glicerol, conduzindo à formação do componente intermediário, nomeado de hemiacetal. Esse composto sofre rapidamente uma desidratação, favorecendo a formação de um carbocátion que é estável, via ressonância com o par de elétrons não-ligantes do oxigênio adjacente. Por fim, o carbocátion pode sofrer um ataque nucleofílico proveniente da hidroxila secundária do hemiacetal, contribuindo com a formação do anel cetal de 5 membros (*solketal*). Por outro lado, o carbocátion também pode sofrer um ataque nucleofílico através da hidroxila primária, de modo a favorecer a produção do anel cetal de 6 membros (acetal).

Figura 31 – Mecanismo cinético de formação de *solketal* e acetal, a partir da acetalização do glicerol com acetona.



Fonte: próprio autor.

Nota-se que o sólido HTNT24 apresenta elevadas propriedades texturais e estabilidade estrutural; entretanto, o desempenho catalítico foi nulo. Comportamento quase similar foi observado para HTNT48 a 50 °C, com baixa conversão de glicerol (8,9%). A baixa ou nula conversão desses sólidos foi atribuída a menor quantidade de sítios ácidos disponíveis por área de catalisador, conforme sugerido nos resultados de propriedades texturais (Tabela 3). Em contraposição, o catalisador HTNT72 foi o mais ativo, dentre todos os sólidos estudados, obtendo-se 45,5% de conversão de glicerol a 50 °C. Tal comportamento pode ser atribuído à fatores como a acidez do sólido ($0,33 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) e também à estrutura mesoporosa, em concordância com os dados de adsorção de piridina e isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, respectivamente. A maior quantidade de sítios para HTNT72, assim como a natureza ácida desses sítios (moderados) favoreceram a ocorrência da acetalização do glicerol com acetona na superfície dos catalisadores. Em adição, a estrutura mesoporosa evitou limitações difusivas durante a reação.

5.2.2 Efeito da razão molar acetona:glicerol para HTNT72

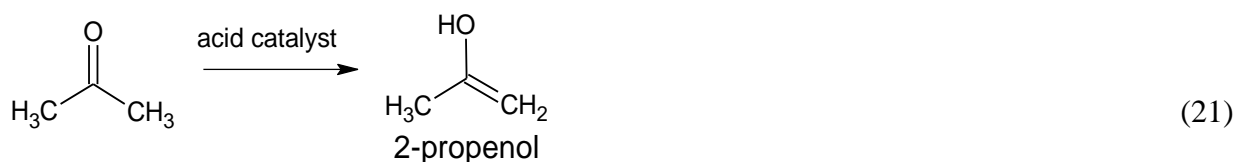
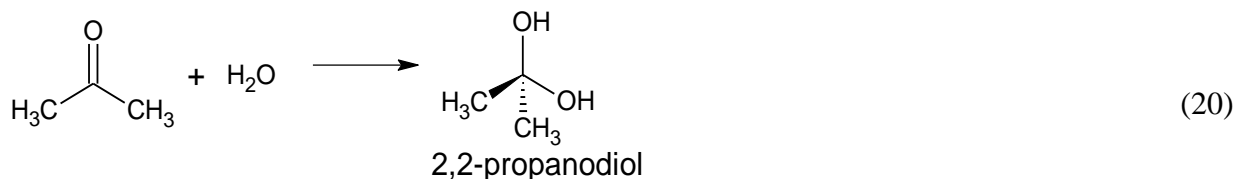
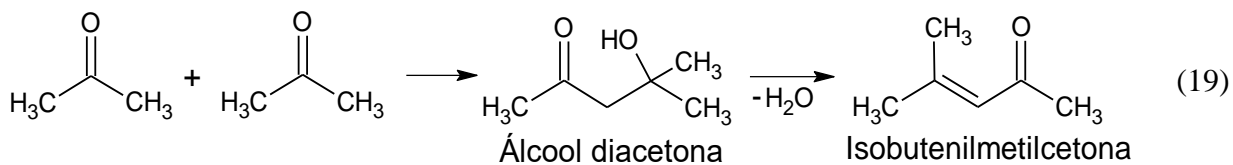
A influência da razão molar acetona:glicerol sobre o sólido HTNT72 foi estudada variando-se de 1:1 a 8:1, na temperatura de 50 °C (Tabela 6). As conversões de glicerol elevam-se com o crescimento da razão molar. Por exemplo, a conversão de glicerol atinge o máximo de 85% com a correspondente seletividade a *solketal* e demais subprodutos de 10 e 90%, respectivamente, para a razão de 8:1.

Tabela 6 – Conversão catalítica de glicerol para HTNT72 na acetalização do glicerol durante 6 h de reação. Condições reacionais: T = 50 °C, m_{CAT} = 130 mg e variação da composição molar acetona:glicerol.

Amostra	Razão molar acetona: glicerol	Conversão de glicerol (%)	Seletividade (%)		
			Solketal	Acetal	Outros
HTNT72	1:1	45,5	83	15	2
HTNT72	4:1	65,5	35	-	65
HTNT72	8:1	85,4	10	-	90

Fonte: próprio autor.

Observa-se que a maior quantidade de acetona, como por exemplo na razão 8:1, na presença de sítios ácidos fortes e moderados, pode proporcionar a ocorrência de reações paralelas a 50 °C (Reações 19-21). Desta forma, o excesso de acetona está associado à formação de subprodutos, oriundos de reações paralelas como auto-condensação, hidrogenólise, dentre outras reações capazes de produzir hidrocarbonetos indesejáveis, tais como 1,3-propanodiol e 1,3-di-hidroxiacetona. Isto também pode ser atribuído ao fato de que os nanotubos protonados carregam uma forte densidade de cargas positivas na superfície (Reação 22), oferecendo sítios deficientes de elétrons nos carbocátions; esses últimos estão envolvidos nas reações paralelas com acetona.



Adicionalmente, o decréscimo da seletividade a acetal está associado ao aumento da conversão de glicerol e à consequente formação de subprodutos, como 1,2,3-monoacetato de propanotriol e 1,3-propanodiol, devido à maior quantidade de acetona. As mudanças significativas nas seletividades dos sólidos são observadas em baixas razões molares acetona:glicerol, como 1:1, sendo *solketal* produzido em maior quantidade sobre HTNT72. Portanto, o aumento de conversão de glicerol foi atribuído à grande quantidade de acetona adicionada na reação, favorecendo o deslocamento da reação para formação de produtos (*solketal* e acetal) ou subprodutos da reação, conforme mencionados anteriormente. Concluiu-se que a melhor condição de trabalho é a razão acetona:glicerol igual a 1, com temperatura fixa a 50 °C, devido à menor quantidade de subprodutos formada e à maior quantidade de acetal e *solketal* produzidas.

5.2.3 Efeito da temperatura para HTNT72

O sólido HTNT72 foi testado na acetalização do glicerol com acetona em diferentes temperaturas de reação (50, 80 e 110 °C), mantendo-se a composição molar acetona:glicerol fixa em 1:1 (Tabela 5). Os resultados sugerem que nas temperaturas de 50 e 80 °C não se observou mudança significativa no desempenho catalítico do sólido. Entretanto, a elevada temperatura de 110 °C evita a ocorrência de adsorção, na superfície do sólido HTNT72, das espécies carbonáceas oriundas dos reagentes ou dos produtos da reação. Este fato foi associado à mudança de fase, afetando a reatividade do sólido, conforme será observado via resultados de DRX. Em adição, em temperaturas tão elevadas quanto 110 °C, houve provavelmente o menor contato entre as fases líquida do glicerol e gasosa da acetona (SUDARSANAM, 2013).

Nota-se que acetal e *solketal* são os principais produtos da reação, conforme ilustrado na Reação 1. Entretanto, em elevadas temperaturas de reação, as seletividades dos sólidos são similares para alguns produtos como o acetal, visto que a reação é limitada pela cinética e não pelos aspectos termodinâmicos. Recentes resultados da literatura evidenciam a formação de acetais cíclicos de cinco e seis membros em sólidos à base de Amberlyst-36 e ácido sulfônico. Estudou-se a dependência da concentração de glicerol com o tempo de reação, temperatura e razão molar glicerol:acetona ou glicerol:aldeído, dentre outros fatores que afetaram na reação (CARVALHO, 2014; SUTTER, 2015; SUDARSANAM, 2013). Os dados mostraram que a seletividade varia com o tempo de reação, havendo uma maior formação de *solketal*, visto que este produto é cineticamente favorecido, enquanto que o acetal é termodinamicamente favorecido a 100 °C, em 10 h de reação (SUTTER, 2015; SUDARSANAM, 2013). Em temperaturas próximas a 50 °C, a formação de acetal não é favorecida devido ao impedimento do ataque nucleofílico ao grupo hidroxílico terminal do hemicetal, conduzindo somente a formação de *solketal*. Nas considerações mecanísticas, a formação de carbocátion e a ocorrência de hidrólise são favorecidas quando o carbocátion é estabilizado e o *solketal* é provavelmente formado (SUDARSANAM, 2013; UMBARKAR, 2009). A formação do acetal cíclico não é facilitada devido à limitação por difusão de glicerol, tendo em vista a restrição do tamanho de poro. Desta forma, a formação dos subprodutos deve ocorrer para HTNT72. Todos estes fatores podem contribuir na baixa seletividade aos acetais observados neste trabalho.

A formação de monoacetato de 1,2,3-propanetriol e 2,2-dimetil-[1,3]-dioxano-4-il-metanol (seletividade de 3,3%), a 80 °C, indicou a ocorrência de oxidação total do *solketal*, ou ainda a oxidação do agente intermediário hemiacetal, devido às condições propícias de temperatura. Deve-se ressaltar que a ausência de conversão de acetona deve estar associada à produção de *solketal*, a partir da desidratação do glicerol e reações através das quais podem formar a própria acetona (DALIL, 2015). Aumentando-se a temperatura de reação para 110 °C, o sólido sofre um decréscimo na conversão de glicerol, devido à volatilização da acetona ($P^{VAP}_{110\text{ °C}} = 4,7$ atm). Assim, a molécula de glicerol, no estado líquido, pode iniciar reações paralelas, tais como reações de desidratação e esterificação (CHAI, 2007), de modo a diminuir a conversão de acetona a 110 °C.

Em particular, a comparação das conversões revela uma proporcionalidade direta entre os diâmetros de poros e a seletividade aos produtos, assumindo que esses parâmetros são variáveis imprescindíveis para a formação de *solketal* e acetal devido ao favorecimento de limitação por difusão.

5.3 Caracterização dos catalisadores ativos após a acetalização do glicerol com acetona

5.3.1 Análise química e propriedades texturais por isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e EDS

A Tabela 7 apresenta os resultados de análise química pontual, por EDS, dos catalisadores usados, em diferentes composições acetona:glicerol e temperaturas de reação. Em comparação ao sólido HTNT72 fresco (Tabela 2), a razão molar Na/Ti aumentou em todas as condições de reação nas quais variou-se a temperatura e razão molar acetona:glicerol. Excetuando-se para o sólido testado a 80 °C, com razão 1:1, e aquele testado 50 °C, com razão 8:1 (acetona:glicerol), não houve qualquer alteração com relação à razão molar Na/Ti. Tal comportamento foi associado à migração do sódio residual para a superfície do catalisador, via processos difusivos. A elevada quantidade de acetona (para razões de 8:1) e/ou temperaturas superiores a 80 °C poderiam ter desencadeado esse fenômeno.

Tabela 7 – Propriedades físico-químicas de HTNT72 testado em diferentes condições de reação, na acetalização do glicerol.

Amostra	Temperatura (°C)	Razão molar acetona: glicerol	S_g (m².g⁻¹)	V_p (cm³.g⁻¹)	D_p (nm)	Na/Ti (%)
HTNT72	50	1:1	27	0,13	19,8	0,02
HTNT72	80	1:1	9	0,01	2,4	0,01
HTNT72	110	1:1	9	0,03	14,1	0,08
HTNT72	50	4:1	33	0,17	20,9	0,05
HTNT72	50	8:1	42	0,26	25,4	0,01

Fonte: próprio autor.

Por outro lado, as propriedades texturais dos sólidos usados decrescem após a reação catalítica, com relação aos catalisadores frescos (CARVALHO, 2017). As isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio dos sólidos usados (Figura 32), em diferentes temperaturas, confirmam essas hipóteses, mostrando a presença de mesoporos em meio a microporos, conforme observado através das características do tipo IV.

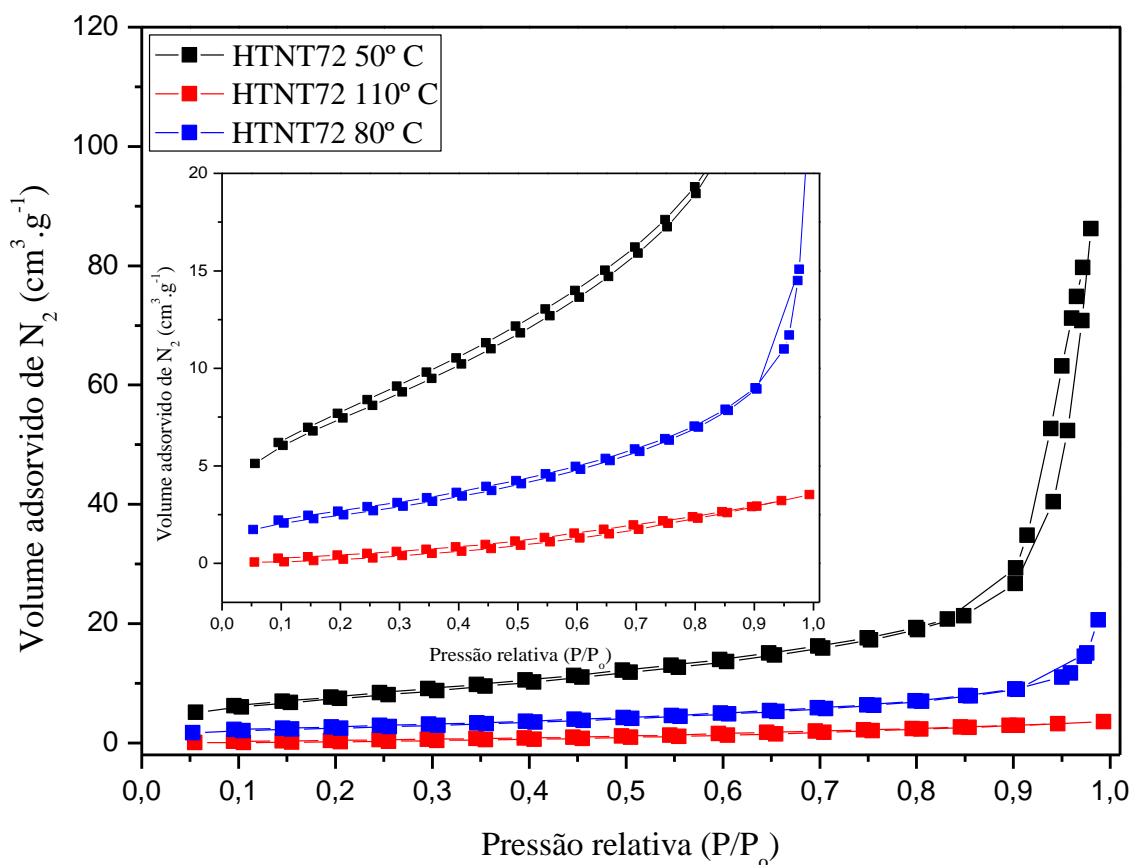
O sólido HTNT72 testado a 110 °C, na razão molar acetona:glicerol igual a 1, é uma exceção; neste caso, a isoterma é do tipo II, o que é observado na figura ampliada inclusa (Figura 32), sugerindo a existência de um material não poroso (THOMMES, 2015). Tal comportamento indica que os acréscimos tanto da temperatura quanto da quantidade de acetona no meio reacional conduzem à desordem estrutural devido às distorções dos octaedros de TiO₆; e ao decréscimo das propriedades texturais, que foi causado através da oclusão dos poros em decorrência da adsorção química e física dos produtos da reação, e dos reagentes.

Um outro fator pode estar relacionado à provável ocorrência de mudança de fase, conforme será mostrado através de DRX. Por exemplo, tanto a superfície BET quanto o volume do poro de HTNT72 testados em temperaturas superiores a 80 °C, na razão molar acetona:glicerol igual a 1, decresceram de 182 m².g⁻¹ e 0,74 cm³.g⁻¹ para 9 m².g⁻¹ e 0,03 cm³.g⁻¹, respectivamente. Esta diminuição da área superficial e do volume do poro ocorre em virtude do colapso da estrutura dos nanotubos, sob aquecimento, mostrando que os sólidos são instáveis. Isto contribui para o baixo desempenho catalítico dos sólidos, em elevadas temperaturas. Em concordância, há um colapso

dos poros, em decorrência do acréscimo da temperatura de reação, fato que propicia a formação de uma estrutura microporosa ou aquela isenta de poros a 110 °C.

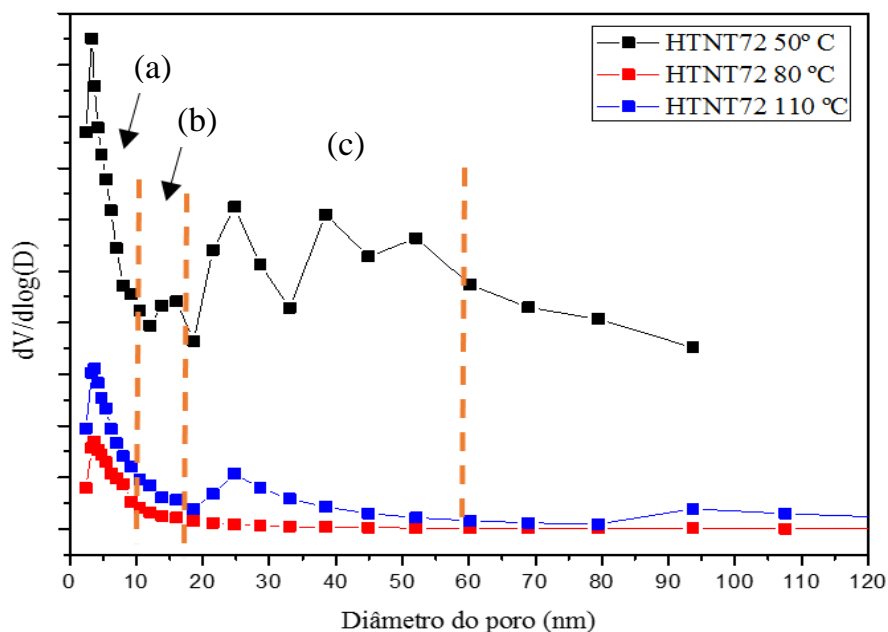
As curvas de distribuição dos poros de HTNT72 testado em diferentes temperaturas (Figura 33) evidenciaram distribuições multimodais divididas em 3 regiões (a-c). A primeira região (a), entre 2-10 nm, foi atribuída aos poros formados pelo diâmetro interno dos tubos; a segunda (b) se refere à distribuição ordenada dos nanotubos e a terceira (c) à distribuição randômica dos nanotubos, ao longo do arranjo semicristalino. Os sólidos testados a 80 e 110 °C não apresentaram a distribuição unimodal na região (b), sugerindo que, nestas condições, estes materiais sofreram modificações texturais. Isto pode influenciar a morfologia e na estrutura dos nanotubos, conforme será mostrado nos resultados de DRX dos sólidos usados.

Figura 32 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do sólido HTNT72 testado em diferentes temperaturas. O loop de histerese e o tipo de curva são observados com maior clareza na figura inclusa.



Fonte: próprio autor.

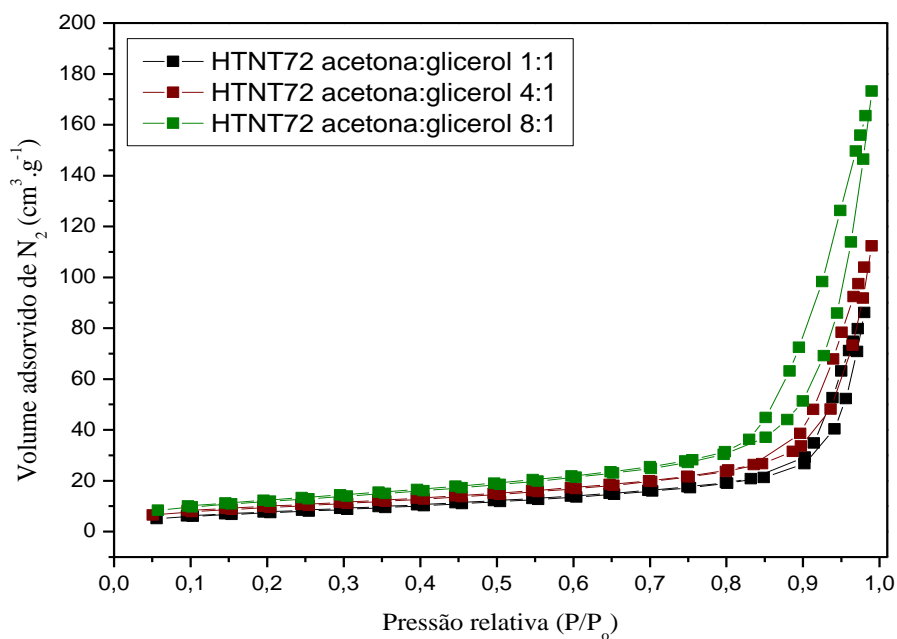
Figura 33 – Distribuição BJH do sólido HTNT72 testado em diferentes temperaturas. (a) região de diâmetro interno dos tubos, (b) distribuição ordenada dos nanotubos, (c) distribuição randômica dos nanotubos.



Fonte: próprio autor.

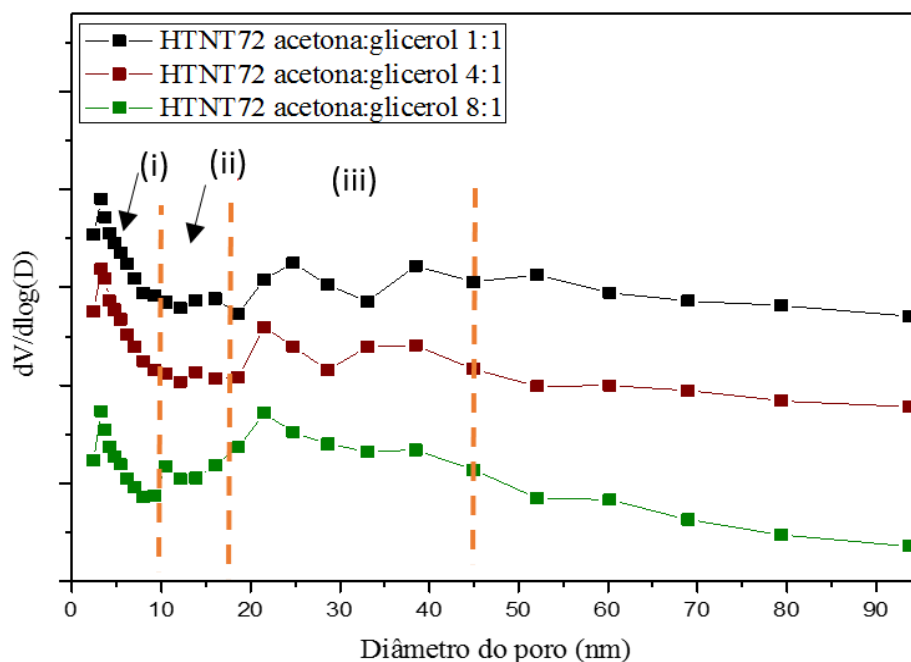
As isotermas de fisissorção de N_2 de HTNT72 testado a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e em diferentes composições acetona:glicerol evidenciam um aumento de adsorção de N_2 , em pressões relativas de $P/P_0 > 0,8$ (Figura 34). Este fenômeno foi relacionado à condensação capilar; consequentemente, o sólido resultante apresenta isoterma do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC. Neste sentido, os materiais possuem larga distribuição dos poros, quando os sólidos são testados em elevadas razões molares de acetona:glicerol. Deste modo, as curvas de distribuição de poros são multimodais (Figura 35) e revelam uma expansão do tamanhos de poro, sob condições de reação de $50\text{ }^\circ\text{C}$ e razão molar acetona:glicerol igual a 1. Tais observações sugerem a existência de três tipos de poros: (i) mesoporos contendo diâmetro entre 3-5 nm; (ii) montagem paralela dos nanotubos com diâmetros próximos a 10-15 nm e (iii) distribuição randômica dos nanotubos com diâmetros de poro de aproximadamente 35 nm (JOSE, 2016). No entanto, as áreas superficiais específicas e os volumes de poros (Tabela 7) decrescem com relação aos sólidos frescos, o que indica que *solketal*, acetal e subprodutos volumosos devem estar adsorvidos fisicamente ou quimicamente na superfície e nos poros, conforme a razão acetona:glicerol aumenta.

Figura 34 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do sólido HTNT72 testado em diferentes razões molares acetona:glicerol. Condição de temperatura: 50 °C.



Fonte: próprio autor.

Figura 35 – Distribuição pelo método de BJH do sólido HTNT72 testado em diferentes razões molares acetona:glicerol. (a) região de diâmetro interno dos tubos, (b) distribuição ordenada dos nanotubos, (c) distribuição randômica dos nanotubos. Condição de temperatura: 50 °C.



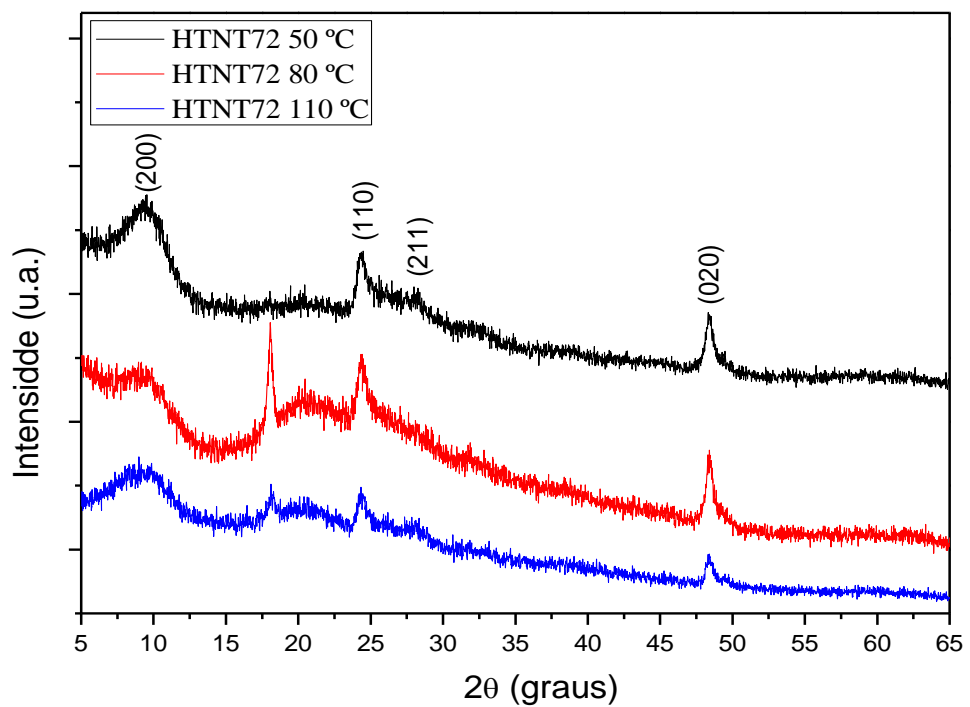
Fonte: próprio autor.

5.3.2 Propriedades estruturais por espectroscopia Raman e DRX

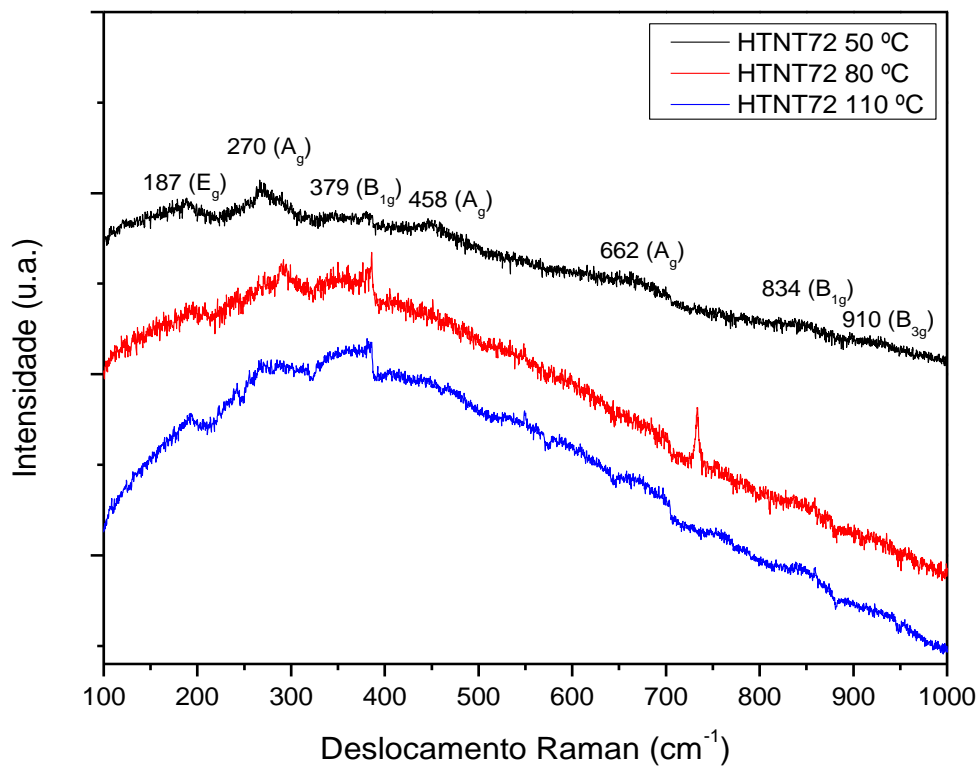
Os resultados de difração de raios-X (DRX) dos catalisadores usados (Figura 36a), obtidos a temperatura ambiente e pressão atmosférica, mostraram, em uma tendência geral, o aumento da cristalinidade dos sólidos com o aumento da temperatura, em virtude da mudança da estrutura tubular (presença do pico de difração em $2\theta = 17^\circ$). Os principais picos em $2\theta = 9,1$ (200), 24 (110) e 48° (020) estão associados à estrutura lamelar da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, enquanto que o pico intenso a 17° sugere a presença de espécies de Ti_6O_{13} , Ti_6O_{12} , Ti_9O_{18} e $\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ contendo sódio residual ou prótons inseridos (MORGADO JR, 2007). A presença deste último pico pode também estar associado à mudança da estrutura tubular para formação outras espécies de titanatos (LIU, 2015). Portanto, houve transformação da fase e/ou morfologia dos nanotubos de titanatos a 50, 80 e 110°C , quando utilizados na razão molar fixa de acetona:glicerol = 1.

Por outro lado, os espectros Raman dos sólidos usados em diversas temperaturas (Figura 36b) confirmam a drástica mudança na estrutura do sólido HTNT72. Os modos vibracionais em 662 e 700 cm^{-1} foram preservados; tais modos foram associados às vibrações de Ti-O-Na e Ti-O-H, respectivamente. Em adição, o modo em 910 cm^{-1} , atribuído às fortes interações Ti-O manteve-se inalterado, indicando que a estrutura do protônico Ti_3O_7 permanece nos sólidos. Nota-se que a elevada relação sinal-ruído impossibilitou a realização de uma completa atribuição das bandas. Observou-se, para o sólido HTNT72, testado em diferentes temperaturas, que o alargamento dos modos vibracionais foi relacionado ao aumento da temperatura. Observa-se também que a desordem do sistema semicristalino dos HTNTs pode estar relacionada à adsorção de produtos e subprodutos da reação.

Figura 36 – Propriedades estruturais de HTNT72 em diferentes temperaturas. Resultados de (a) DRX e (b) espectroscopia Raman.



(a)



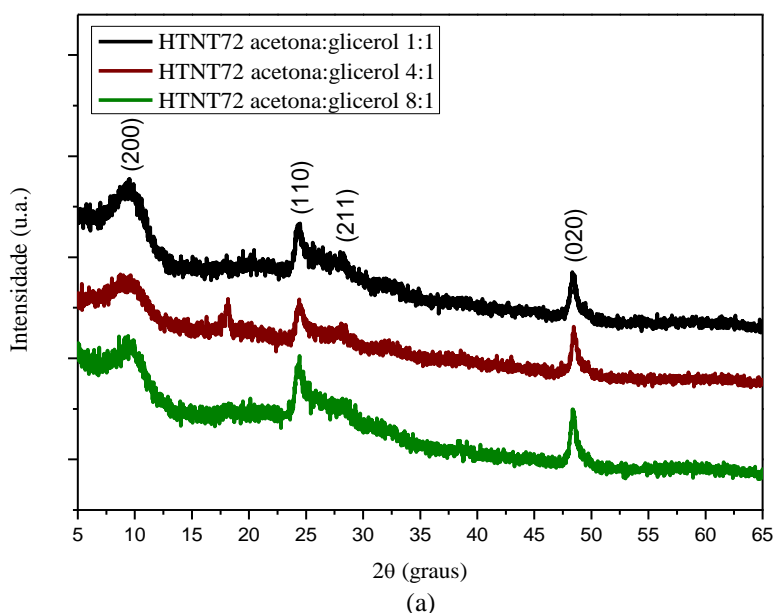
(b)

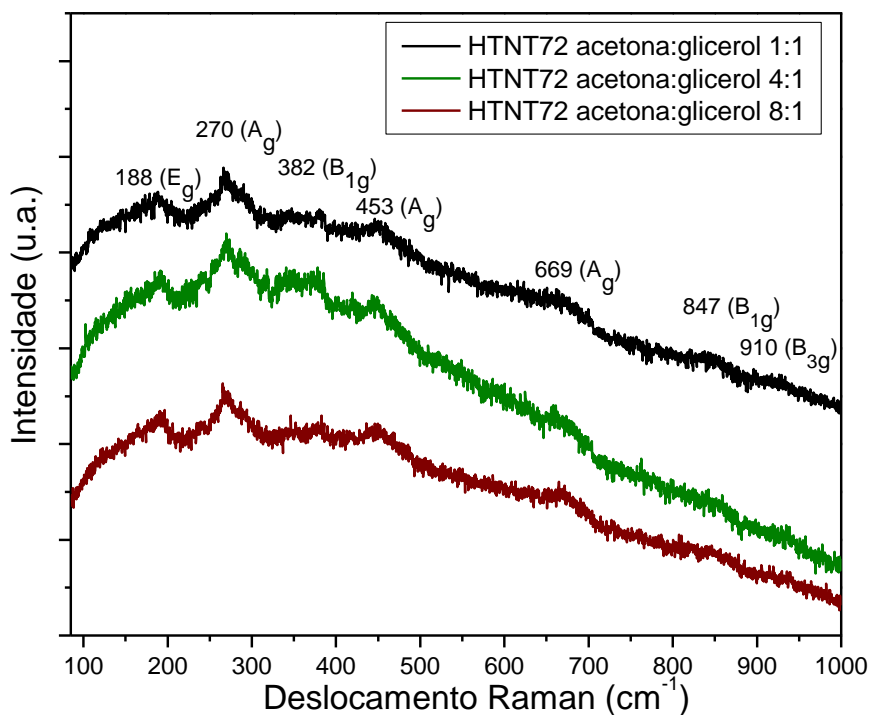
Fonte: próprio autor.

Os padrões de difração de raios-X dos sólidos testados em diferentes razões molares acetona:glicerol (Figura 37a) exibem características similares àqueles obtidos através dos sólidos frescos (Figura 17). Em contraste, alguns picos adicionais apareceram para HTNT72 testado na razão acetona:glicerol de 4:1, provavelmente, devido à larga quantidade de *solketal*. Isto pode ter afetado diretamente a estrutura do sólido, nessas condições. Adicionalmente, o pico em $2\theta = 17^\circ$ sugere a presença de outras espécies de titanatos (Ti_6O_{13} , Ti_6O_{12} , Ti_9O_{18} e $\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$). Este resultado pode ser atribuído às transformações e modificações na estrutura tubular dos sólidos durante a reação, a qual foi submetida em razões molares de acetona:glicerol iguais a 4 e 8.

De modo análogo aos espectros associados à variação de temperatura, os perfis de espectroscopia Raman são obtidos para os catalisadores usados na reação, através da variação da composição dos reagentes (Figura 37b). Conforme pode ser observado na Figura 37b, o acréscimo de acetona na composição de reagentes interfere na modificação da estrutura, devido ao deslocamento do modo B_{3g} para região de menor frequência, indicando que as ligações Ti-O apicais presentes no octaedro TiO_6 encontram-se distorcidas (CARVALHO, 2017). A relação sinal-ruído dos espectros Raman não permite uma completa atribuição dos modos em virtude da elevada desordem do sistema.

Figura 37 – Propriedades estruturais de HTNT72 em diferentes composições molares. Resultado de (a) DRX e (b) espectroscopia Raman.





(b)

Fonte: próprio autor.

Os nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs) e protonados (HTNTs) apresentaram morfologia tubular com elevada área superficial. Além disso, quando os NaTNTs foram submetidos à troca iônica, a adição de prótons na estrutura contribuiu com a formação de sítios ácidos de Brønsted nos HTNTs. Os nanotubos sódicos não apresentaram atividade catalítica na reação, em decorrência da presença de sítios ácidos fracos, os quais são representados pelos octaedros de TiO_6 . Em contraste aos NaTNTs, os HTNTs apresentaram atividade catalítica na reação, em virtude da presença de sítios ácidos moderados de Brønsted disponíveis em uma elevada área superficial. Após a reação, observa-se que o sólido HTNT72 apresentou desativação em diferentes temperaturas e composições de reagentes, fato atribuído à obstrução dos poros por adsorção química dos produtos da reação.

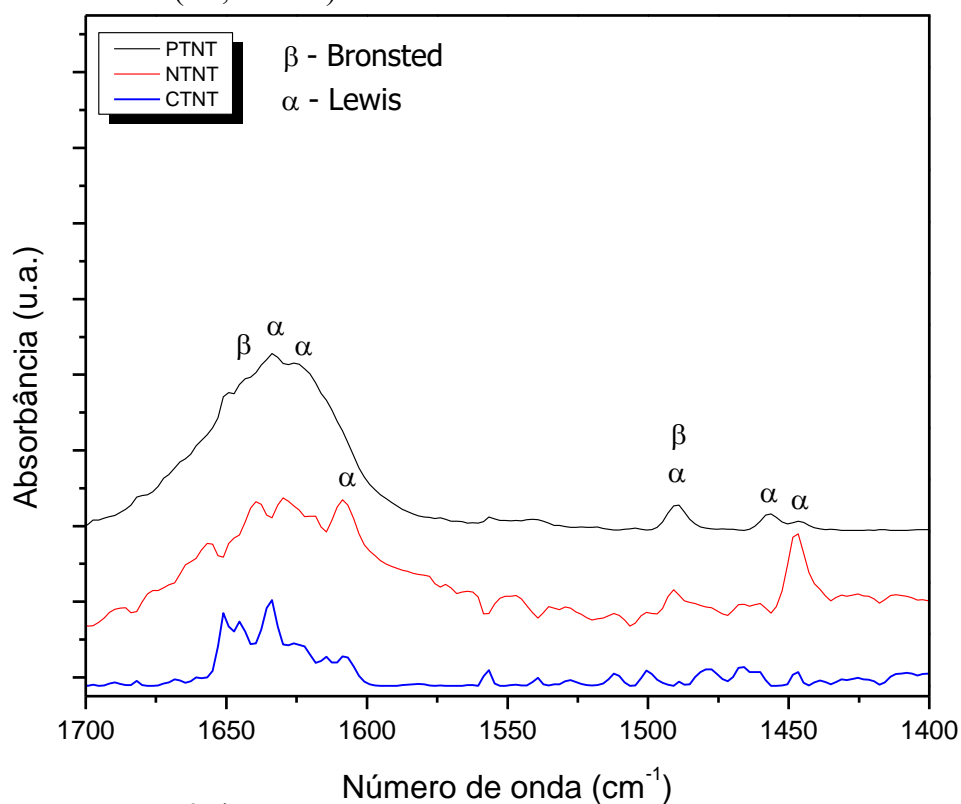
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO – NANOTUBOS DE TITANATOS CONTENDO METAIS (MTNTs)

6.1 Caracterização dos MTNTs frescos

6.1.1 Medidas de acidez através de adsorção de piridina seguida de FTIR e TG

Os nanotubos de titanatos contendo metais foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a determinação qualitativa dos sítios ácidos presentes, na faixa espectral de 1700-1400 cm^{-1} , conforme apresentado na Figura 38.

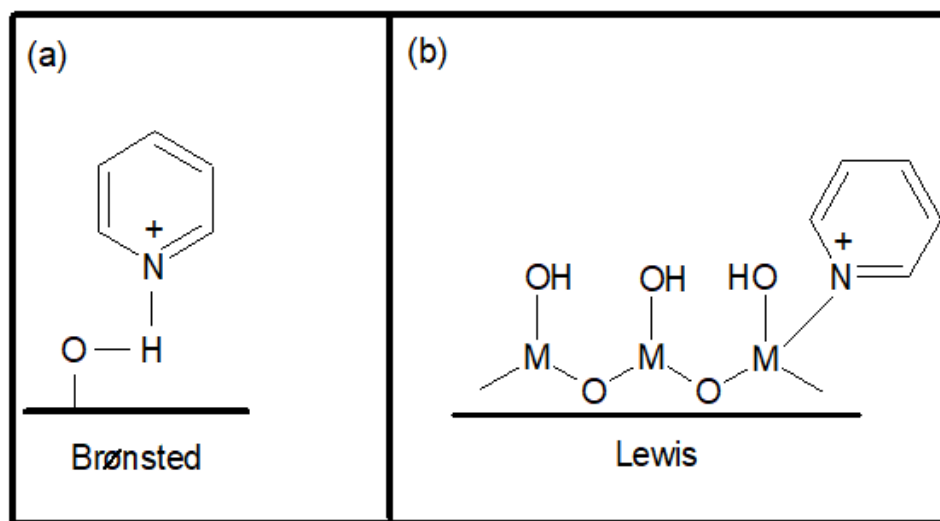
Figura 38 – Espectros de FTIR dos nanotubos de titanatos contendo metais (Co, Ni e Pt).



Fonte: próprio autor.

Os sólidos PTNT, NTNT e CTNT exibiram sítios ácidos de Lewis e Brønsted, representados pelos símbolos α e β , respectivamente. Os modos vibracionais presentes em 1633, 1622, 1490, 1457 e 1447 cm^{-1} indicam a presença de piridina adsorvida em sítios coordenados de Lewis (Figura 38). Esses sítios são representados pelos centros catiônicos insaturados dos nanotubos compostos por Ti^{4+} (YUAN, 2015; KITANO, 2013, ZAKI, 2001). Outros autores mostraram que a fase metálica hidratada, representada por $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ ou Co), pode estar relacionada aos demais sítios ácidos, quando estes metais são decorados na superfície dos TNTs, conforme descrito previamente (COELHO, 2016). Além disso, outros sítios de Lewis, tais como PtCl_4 , PtO_xCl_y ou PtO_x atuam como sítios ativos disponíveis na superfície dos nanotubos, no sólido PTNT. Os modos vibracionais obtidos em 1643 e 1490 cm^{-1} estão associados à interação de piridina com sítios ácidos de Brønsted (Figura 39). Os referidos sítios são compostos por hidroxilas (OH^-), e interagem com os metais disponíveis na superfície dos nanotubos ou através de ligações aos centros catiônicos das paredes dos nanotubos (íons Ti^{4+}).

Figura 39 – Representação esquemática de sítios ácidos de (a) Brønsted e (b) Lewis interagindo com piridina.



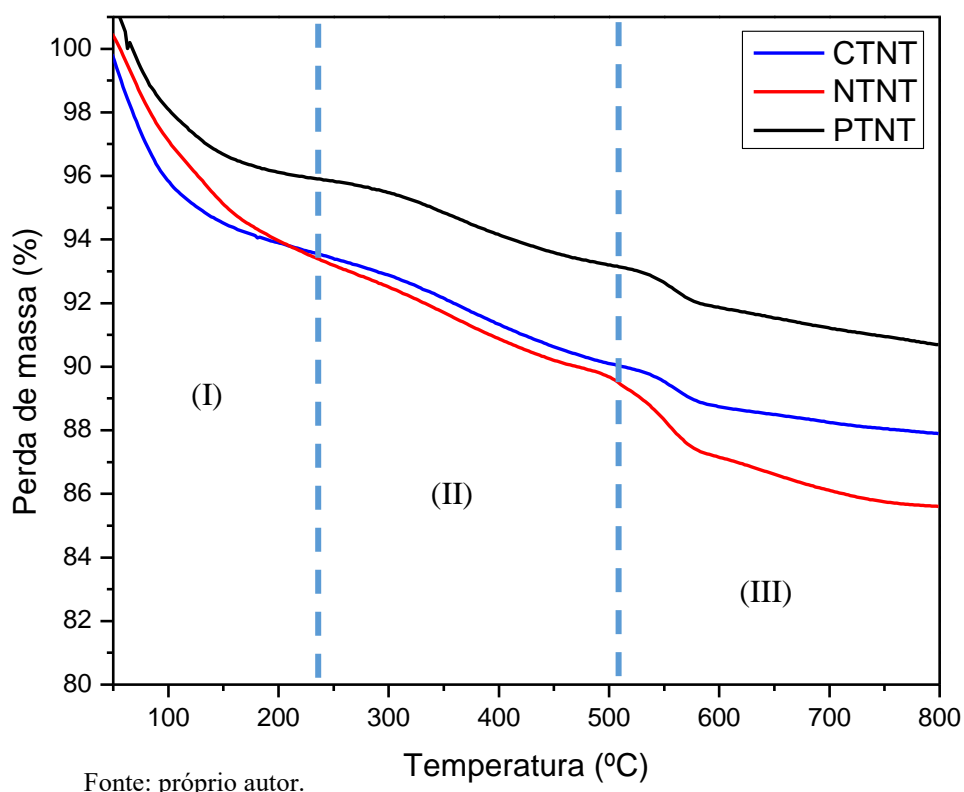
Fonte: próprio autor

A técnica de adsorção de piridina seguida de TG foi conduzida para analisar a quantidade de sítios expostos na superfície dos nanotubos contendo metais, bem como avaliar a estabilidade de cada sólido. As curvas de TG dos sólidos CTNT, NTNT e PTNT apresentaram três

estágios de perda de massa, variando de 10-14,5%, desde a temperatura ambiente até 800 °C. O primeiro estágio, representado pela maior perda de massa (entre 25 e 150 °C), é atribuído à evaporação de água fisicamente adsorvida na região interna e externa aos tubos (estágio I, Figura 40).

Por outro lado, o segundo estágio (II), até 500 °C, está relacionado à presença de água e piridina quimicamente adsorvidas em sítios ácidos moderados (REHÁKOVÁ, 2011). Tal perda de massa pode ser atribuída aos seguintes fatores: (i) evaporação de água presente na região interparedes, (ii) decomposição de água estrutural e (iii) transição de fase das paredes de TiO_6 , com a desidratação das paredes formadas por grupos OH, para a formação de nanofolhas e também da fase TiO_2 anatase (LIU, 2012).

Figura 40. Perfis termogravimétricos (TG) de nanotubos de titanatos contendo metais (Co, Ni e Pt).



A Figura 40 também mostra que, após 500 °C, ocorre um decréscimo de perda de massa na curva de TG para os três materiais, fato esse relacionado à liberação de piridina quimicamente

adsorvida em sítios ácidos fortes e à transformação de fase. Nessa temperatura, a piridina está quimissorvida em sítios ácidos de Brønsted disponíveis na superfície, na forma grupos hidroxilas (-OH), para produzir compostos catiônicos com piridina e hidrogênio, dentro da estrutura cristalina (JIN, 2009). A literatura mostra que a presença de pequenas quantidades de sódio em nanotubos de titanatos promove uma menor estabilidade do material, em elevadas temperaturas; tal fato foi atribuído ao efeito do suporte contendo os íons sódio na região interparedes (YIN, 2008; SUN, 2003). Desta forma, PTNT apresentou a maior estabilidade, com menor perda de massa, por apresentar uma maior quantidade de sódio na estrutura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, visto que o processo de impregnação não remove grande quantidade de íons Na^+ do sólido.

A partir desses resultados, a análise quantitativa de sítios ácidos dos MTNTs é mostrada na Tabela 8. O sólido PTNT apresentou a maior acidez, dentre os sólidos avaliados, enquanto que as demais amostras apresentaram níveis de acidez similares. Considerando que o diâmetro cinético da piridina é de 5,85 Å e que o diâmetro do tubo é de aproximadamente 10 nm (100 Å), é provável que a piridina seja adsorvida no interior dos tubos e que os sítios ácidos de Lewis e Brønsted estejam expostos tanto na superfície quanto na região interna. Isso indica a presença de fortes sítios de Brønsted (OH) e sítios ácidos de Lewis moderados (PtO_xCl_y , PtCl_4), com vistas às elevadas temperaturas de dessorção da piridina (TG).

Tabela 8 – Quantidade de sítios ácidos obtida por análise de TG.

Amostras	Quantidade de sítios (mmol)
CTNT	0,096
NTNT	0,103
PTNT	0,261

Fonte: próprio autor.

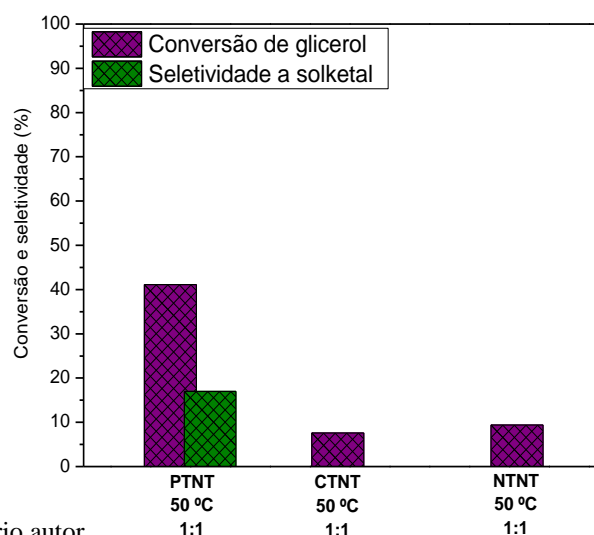
6.2 Aplicação de MTNTs na acetalização do glicerol com acetona

6.2.1 Otimização dos parâmetros termodinâmicos

Inicialmente, os MTNTs (CTNT, NTNT e PTNT) foram testados na acetalização do glicerol a 50 °C e razão molar de acetona:glicerol igual a 1, com massa fixa de 130 mg. Os resultados são mostrados na Figura 41.

As amostras CTNT e NTNT apresentaram conversões de glicerol de 7,6 e 9,4%, respectivamente. Tais valores podem estar associados a lixiviação dos sítios $\text{Co}(\text{OH})_2$ ($0,096 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($0,103 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) presentes na superfície dos tubos de CTNT e NTNT, respectivamente. Isto foi posteriormente confirmado por DRX e Raman dos sólidos, após a reação. O PTNT apresentou o melhor resultado nessas condições, com seletividade a *solketal* de 17%, em virtude da dispersão de espécies como PtO_x e PtCl_4 sobre a superfície do sólido. As nanopartículas de PtO_xCl_y (resultados de TEM) favorecem a formação de cetal de cinco membros (*solketal*), de acordo com outros trabalhos (COELHO, 2016; SAD, 2015; FERREIRA, 2010). A adição de platina nos TNTs promove uma maior acidez para o catalisador PTNT; conseqüentemente, a conversão de glicerol aumenta, em comparação aos demais sólidos, para cerca de 41% (Figura 41). A elevada acidez de espécies cloradas, tais como $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ e PtO_xCl_y (EDAKE, 2017; CAMPOSECO, 2016; MARCHESINI, 2010), desempenha um papel importante na atividade e seletividade aos diversos produtos da acetalação do glicerol. Isto deve favorecer as reações paralelas envolvendo acetona, conforme será mostrado na sequência dos testes conduzidos em 6 h. As espécies de platina devem estar intercaladas na região interparedes e/ou decoradas na superfície dos tubos. Estas posições devem determinar uma maior acessibilidade dos reagentes aos sítios de PtO_x ou Pt óxiclорadas.

Figura 41 – Resultados de conversão de glicerol e seletividade a *solketal* durante 6 h. Os nanotubos de titanatos contendo metais foram testados a 50°C , razão molar acetona:glicerol igual a 1 e $m_{\text{CAT}} = 130 \text{ mg}$.



Fonte: próprio autor.

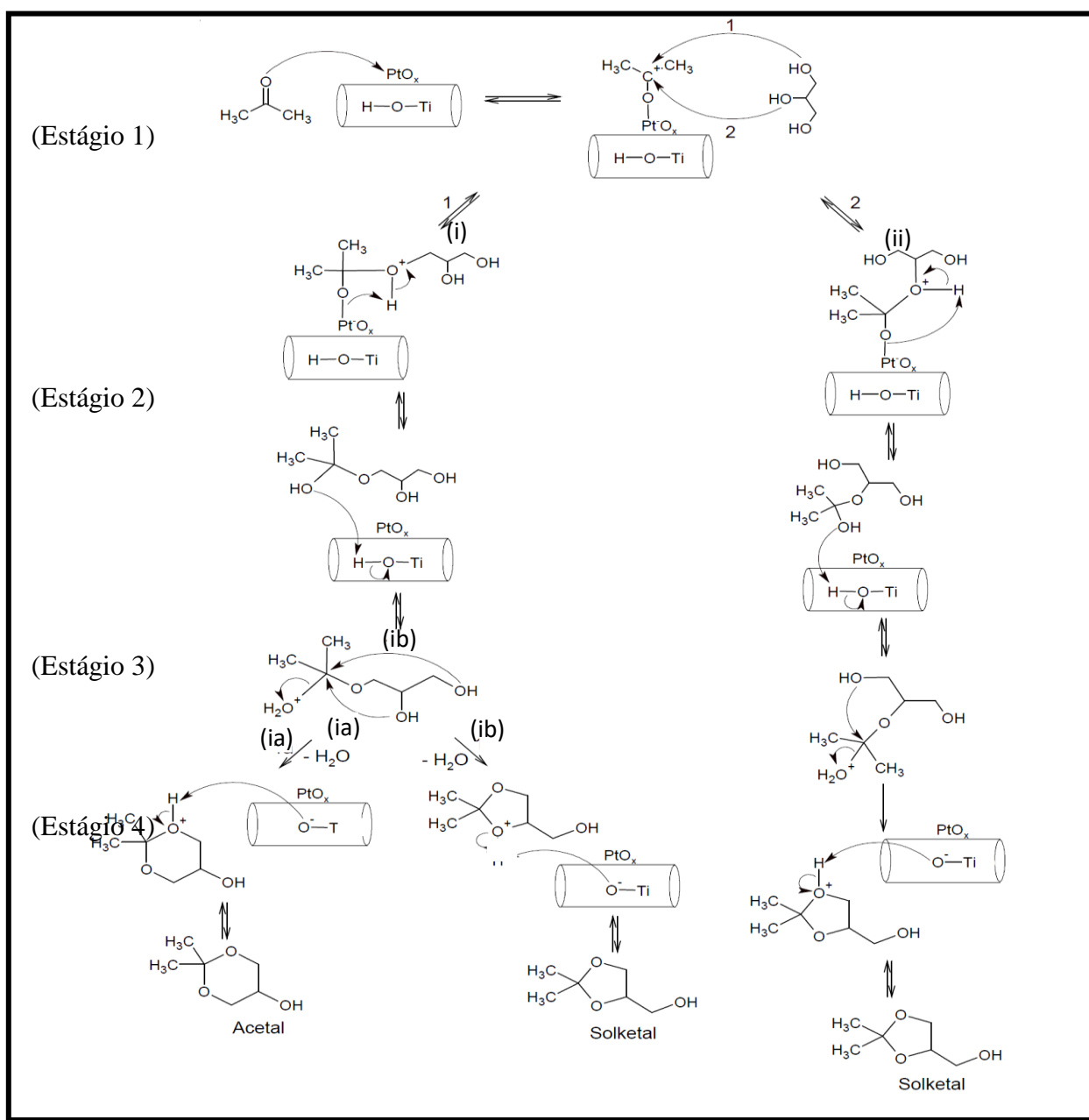
A acidez de PTNT pode estar associada à elevada densidade de grupos ácidos presentes na superfície do sólido, tais como sítios ácidos de Lewis e Brønsted dispersos tanto na superfície quanto no interior dos poros (resultados de XPS e propriedades texturais) (CARVALHO, 2017; COELHO, 2016). Contrariamente, a adição de Co e Ni decorados na estrutura dos TNTs fornece uma menor quantidade de sítios ácidos, em comparação ao PTNT. Por este motivo, os TNTs contendo Ni e Co são menos promissores para promover a acetalização do glicerol com acetona. Relatos da literatura descrevem que a presença de espécies de níquel (NiO) pode diminuir a acidez de um catalisador utilizado para a isomerização de alcenos (GUO, 2009). Adicionalmente, as espécies de cobalto dispersas em óxidos (Co/ZrO₂ e Co/MgO) tem acidez fraca, o que inviabiliza a aplicação de sítios ativos à base de Co em reações de glicerol (FENG, 2016).

A área superficial específica e tamanho de poros dos MTNTs usados seguem a ordem: NTNT < PTNT < CTNT, sendo o oposto encontrado para o desempenho catalítico, exceto para PTNT. Quando CTNT e NTNT são comparados, a conversão de glicerol tende a decrescer com o aumento dos valores das propriedades texturais. Embora a dispersão das espécies de Co intercaladas nos TNTs seja favorável à reação, a atividade de CTNT é baixa devido sua baixa estabilidade, quando submetido às interações entre acetona e glicerol. Esperava-se que TNTs contendo Ni deveriam apresentar um bom desempenho na acetalização do glicerol, visto que Ni tem características ácidas; entretanto, os problemas associados à lixiviação dos sítios ativos não favoreceram a reação, conduzindo à conversão abaixo de 10%. A literatura tem mostrado que NiO disperso em nanotubos de carbono formados por multiparedes (Ni/MWCNT), apresentou resultados satisfatórios de desempenho catalítico na acetalização do glicerol a 40 °C, obtendo conversão de glicerol de 96% e seletividade a *solketal* e acetal de 72 e 28%, respectivamente (KHAYOON, 2014). Os autores associaram esse comportamento à estabilidade do sólido e às propriedades ácidas esperadas. Observa-se que nanopartículas de NiO, quando lixiviadas, podem causar modificações e colapso na estrutura dos nanotubos, conforme será observado, posteriormente, nos resultados de TEM.

Diferentemente do mecanismo proposto para os nanotubos de tianatos contendo prótons (HTNTs), os quais estão relacionados à sítios ácidos de Brønsted, o mecanismo para o catalisador PTNT é diferente por conter sítios ácidos de Lewis. Estes sítios estão relacionados às espécies PtO_xCl_y e PtO_x na superfície de PTNT, que por sua vez são capazes de iniciar um mecanismo redox, envolvendo procedimentos de oxirredução das espécies de platina, conforme

pode ser observado na Figura 42. Este mecanismo proposto sugere que a acetona interage diretamente com a platina, desencadeando o procedimento de oxirredução para a formação dos produtos da reação.

Figura 42 – Mecanismo proposto de uma reação redox para a acetalização do glicerol com acetona na presença de PTNT.



Fonte: próprio autor.

De acordo com a representação esquemática na Figura 42, o mecanismo pode ser dividido em 4 estágios, conforme descrito abaixo:

- Estágio 1: inicialmente, os elétrons da carbonila da acetona interagem com os orbitais *d* das espécies de platina, as quais se encontram na superfície dos nanotubos, afim de se formar um carbocátion instável. Em seguida, o referido carbocátion pode sofrer um ataque nucleofílico, a partir da hidroxila terciária ou secundária do glicerol, por meio das etapas 1 ou 2, respectivamente.

- Estágio 2: as etapas supracitadas conduzem a formação de um composto intermediário ao *solketal* e acetal, o qual é conhecido como hemiacetal. Esse intermediário é formado via etapas (i) e (ii).

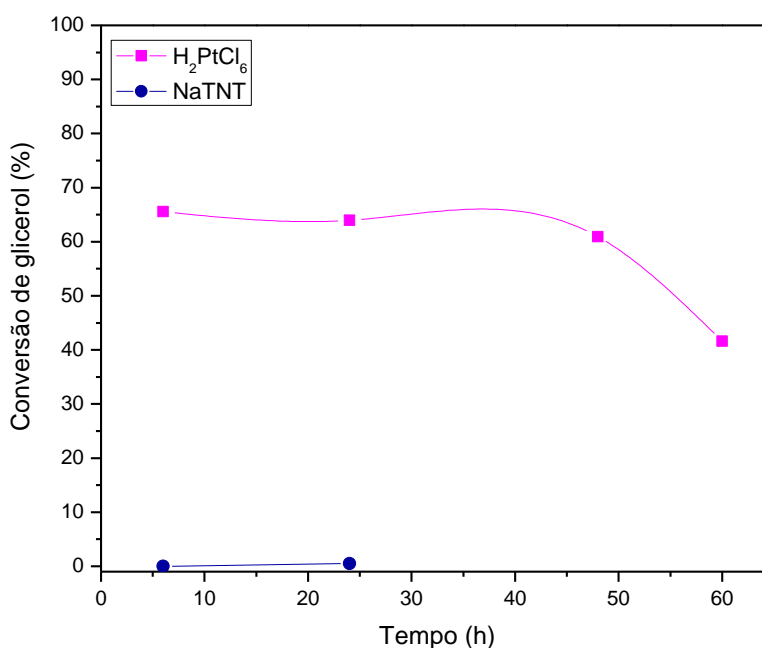
- Estágio 3: ambas as etapas (i) e (ii) conduzem à dessorção do hemiacetal presente na superfície dos catalisadores e em seguida, a hidroxila formada sobre a molécula de acetona passa a interagir com os prótons presentes nos nanotubos, os quais foram adicionados durante o processo de impregnação de H_2PtCl_6 .

- Estágio 4: Por fim, a interação entre o hemiacetal e o hidrogênio favoreceu a formação do íon hidrônio no hemiacetal, e posteriormente conduziu ao processo de desidratação para a produção de um carbocátion terciário. Tal carbocátion foi estabilizado, por ressonância, com o par de elétrons não-ligantes adjacente ao átomo de oxigênio. Desta forma, um rápido ataque nucleofílico ao grupo hidroxila secundário ocorre para formar o anel cetal de cinco membros (FERREIRA, 2010), tal como o *solketal* (ib). Como o tempo de vida de um carbocátion é supostamente curto, em comparação com hemiacetal, a formação do produto é governada pela cinética, a qual favorece a formação do menor estado de transição do anel de cinco membros termodinamicamente estável (SILVA, 2009; CHANDRASEKHAR, 1987). Por outro lado, o mecanismo pode seguir o caminho para formação de acetal (ia) e a hidroxila primária do hemiacetal ataca o carbocátion terciário, acarretando na geração de água para o meio reacional.

Em adição, realizaram-se testes catalíticos de estabilidade dos TNTs puros a fim de investigar a influência do tempo de reação (Figura 43). Cerca de 130 mg de NaTNT72 foi testado a 50 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 1 e observou-se que o sólido não apresentou atividade nas primeiras horas de reação. A conversão de glicerol é insignificante (cerca de 0,5%), indicando que os sítios ácidos fracos de Lewis formados pelos centros catiônicos de Ti, presentes nas paredes octaédricas de $[TiO_6]$, não foram capazes de favorecer a reação. Fan *et al.* (2012)

mostraram que a aplicação de TiO_2 na acetalização do glicerol com acetona não gerou resultados satisfatórios, considerando a conversão de glicerol desprezível. Além disso, os óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ foram obtidos em diferentes proporções para o favorecimento da produção de *solketal* (85% de seletividade) e acetal (15% de seletividade). Estes produtos foram formados tendo em vista a presença de sítios ácidos de Brønsted (grupos OH das moléculas de água) adsorvidos na superfície da estrutura cristalina, a qual é formada por ligações Ti-O-Si (FAN, 2012). Desta forma, os sítios ativos do catalisador são as espécies de platina impregnadas durante a síntese, conforme observou-se através do teste de estabilidade, por meio de catálise homogênea, para a mistura de acetona, glicerol e ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), durante 60 h. Quando foi utilizada uma solução de H_2PtCl_6 , observou-se a conversão de glicerol até aproximadamente 40 h de reação, obtendo cerca de 65% de conversão. O decréscimo da atividade é atribuído à ineficiência do íon PtCl_6^{2-} como catalisador homogêneo, para tempos superiores a 40 h de reação. A existência de espécies de platina impregnadas na superfície dos nanotubos, em PTNT, favoreceram a reação de acetalização do glicerol, através do mecanismo mostrado anteriormente (Figura 42).

Figura 43 – Desempenho catalítico do sólido NaTNT72 e da solução de H_2PtCl_6 na acetalização do glicerol com acetona. $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar acetona:glicerol = 1 e $m_{\text{cat}} = 130\text{ mg}$.



Fonte: próprio autor

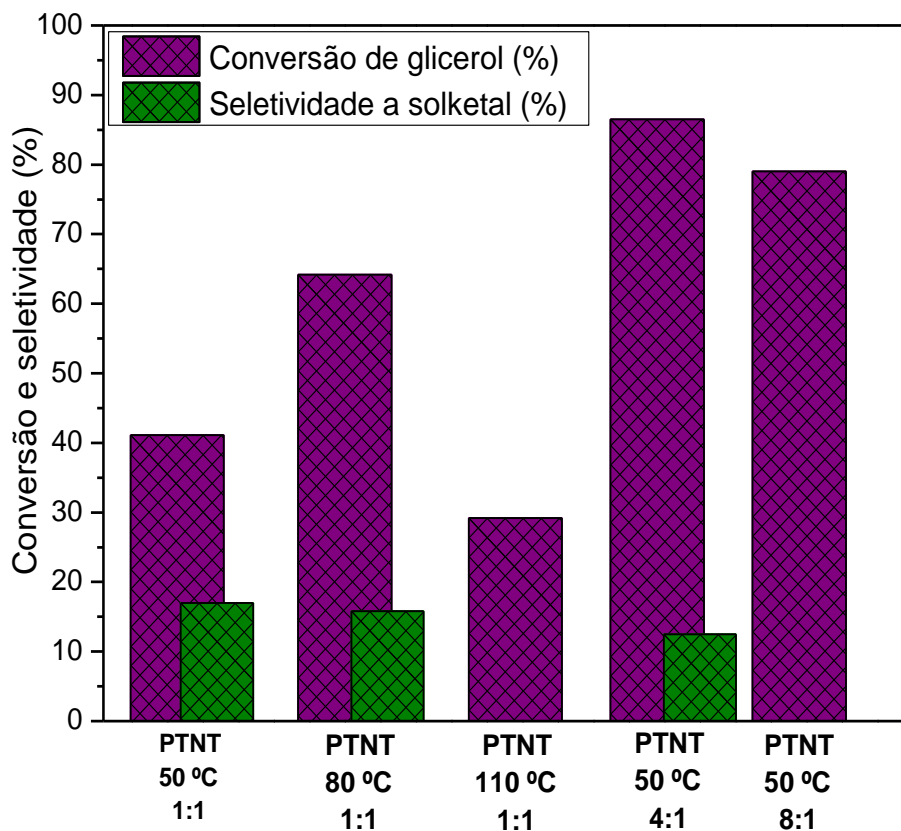
6.2.2 Efeito da temperatura no desempenho de PTNT

Os ensaios preliminares mostraram que PTNT foi o sólido mais ativo na reação de acetalização do glicerol com acetona. Por esse motivo, este material foi avaliado em diferentes condições de temperatura (50, 80 e 110 °C) com razão molar acetona:glicerol e massa fixas de 1:1 e 130 mg, respectivamente. Tal estudo visa determinar as condições de estabilidade do sólido, nas temperaturas mencionadas. Observa-se que a conversão se eleva com o acréscimo de temperatura até 80 °C, obtendo 64,2% de conversão em 6 h de reação (Figura 44). Este comportamento é resultante da ação das espécies de Pt no catalisador ácido, na forma de sítios ácidos de Lewis (complexos de Pt (II)), além dos sítios ácidos de Brønsted presentes nas superfícies dos TNTs. Esses sítios podem também interagir com as ligações O-H e C-H das moléculas de acetona e glicerol, favorece a atividade catalítica na acetalização do glicerol com cetonas ou aldeídos (SUDARSANAM, 2013; CATALDO, 1999).

Em temperaturas superiores a 80 °C, a conversão diminuiu drasticamente para 29,2%, como é o caso da reação conduzida a 110 °C. Espera-se um baixo desempenho do sólido, quando a reação é conduzida a 80 °C, visto que a natureza da reação é exotérmica e portanto, a conversão tende a decrescer com o acréscimo da temperatura (RODRIGUES, 2014). Entretanto, a 80 °C, a maior conversão de glicerol sugere que não houve lixiviação considerável das nanopartículas de PtO_xCl_y , embora na temperatura mais elevada ocorram reações paralelas, diminuindo a seletividade a *solketal* para 15,8%. Além disso, a 110 °C pode ter ocorrido transformação parcial de fase dos nanotubos ($Na_2Ti_3O_7$) em PTNT, com a consequente desidratação das paredes para formação de nanofolhas (CHANG, 2011), conforme será mostrado posteriormente, através dos resultados de caracterização pós-teste.

Em decorrência da desidratação das paredes e lixiviação dos sítios ativos a 110 °C, reações paralelas tais como desidratação do glicerol e eterificação devem ocorrer, de acordo com a literatura (ZHANG, 2015). Apesar de que temperaturas superiores a 50 °C aumentem a conversão de glicerol, este efeito diminui a seletividade a *solketal* e acetal, e consequentemente proporciona a formação de 1,2-propanodiol, 2-hidróxiopropano-2-il, monoacetato de 1,2,3-propanotriol, 2,2-dimetil-[1,3]-dioxano-4-il-metanol e demais produtos de condensação, como subprodutos provenientes de reações paralelas.

Figura 44 – Resultados de conversão de glicerol durante 6 h: PTNT testado em diferentes temperaturas e composições acetona:glicerol.



Fonte: próprio autor.

6.2.3 Efeito da composição dos reagentes no desempenho de PTNT

O sólido PTNT também foi estudado em diferentes razões molares de acetona:glicerol (1:1, 4:1 e 8:1), na temperatura e massa fixas de 50 °C e 130 mg, respectivamente. A influência da razão molar acetona:glicerol pode determinar o tipo de interação das espécies de platina com os reagentes. A conversão de glicerol eleva-se conforme há um acréscimo da razão molar acetona:glicerol, até alcançar razão igual a 4 (Figura 44). Neste ponto, a conversão de glicerol foi de 86,5%, com seletividade a *solketal* de 12,5%. Do mesmo modo como a elevada temperatura imposta no sistema é capaz de alterar as propriedades e proporcionar mudança de fase das paredes tubulares, a elevada quantidade de acetona (razão molar igual a 8) também pode modificar a estrutura tubular. Isto será apresentado, posteriormente, através dos resultados de DRX e espectroscopia Raman. Os átomos de Pt na superfície dos TNTs podem promover a formação de

um carbocátion proveniente da formação do hemiacetal protonado, a fim de se melhorar o desempenho catalítico do sólido (Figura 42). Por conseguinte, as espécies de Pt, representadas por PtO_x , $Pt(OH)_xCl_y$ ou PtO_xCl_y (resultados de TEM e XPS) podem agir como sítios ativos efetivos para melhorar a atividade do catalisador PTNT. Por outro lado, as espécies ativas supracitadas devem proporcionar maior estabilidade ao suporte TNT, de modo a evitar transformação de fases em casos específicos de temperatura e composição de reagentes, conforme demonstrado na literatura para catalisadores contendo Pt e aplicados na acetalização de aldeídos e cetonas (CATALDO, 1999).

A elevada quantidade de acetona desloca o equilíbrio da reação favorecendo a ocorrência de reações paralelas, de acordo com o princípio de Le Chatelier; conseqüentemente, ocorre a formação de produtos indesejados, tal como 1,2-propanodiol via desidratação do glicerol (SOARES, 2016). Adicionalmente, a acetona será facilmente quimissorvida sobre os centros ativos dos catalisadores, justificando o aumento dos níveis de conversão de glicerol (RODRIGUES, 2016). A conversão de glicerol para a composição de acetona:glicerol de 8:1 é aproximadamente 7,5% menor que para a composição de 4:1. A maior quantidade de acetona aumenta as chances de interações acetona-acetona, desfavorecendo a ocorrência da reação da acetalização entre as moléculas acetona-glicerol.

6.2.4 Efeito da massa de catalisador e testes de reciclo

Os testes catalíticos variando a quantidade de catalisador no meio reacional foram conduzidos a partir da melhor condição termodinâmica, definida na temperatura fixa de 50 °C e razão acetona:glicerol igual a 1. Esses testes tiveram duração de 6 h e tem o objetivo de avaliar a atividade do catalisador variando-se sua massa entre 65 e 260 mg (Tabela 9). Os resultados apresentaram valores de conversão com tendência crescente até 130 mg de catalisador (41%), enquanto que a utilização de 260 mg proporcionou um decréscimo da conversão de glicerol para 34 %. Inicialmente, a maior conversão para a quantidade de 130 mg pode ser explicada pelo fato de que a maior quantidade de massa de catalisador irá fornecer mais sítios ativos, na forma de espécies de platina disponíveis nos nanotubos. Entretanto, há um decréscimo da conversão de

glicerol, quando a massa de catalisador é superior a 130 mg, devido à aglomeração dos sítios ativos de platina em PTNT.

Tabela 9 – Efeito da variação de massa do catalisador PTNT sobre o desempenho catalítico na acetalização do glicerol com acetona. Condições de reação: T = 50 °C, composição acetona:glicerol = 1 e m_{CAT} = 65, 130, 195 ou 260 mg.

Amostra	Massa de catalisador (mg)	Conversão (%)
PTNT	65	37
PTNT	130	41
PTNT	195	38
PTNT	260	34

Fonte: próprio autor.

Para análise de estabilidade de PTNT, testes consecutivos de reuso (5 análises subsequentes) foram realizados e nomeados de ciclos (Tabela 10). As reações foram conduzidas a 50 °C, com composição de acetona:glicerol igual a 1 e massa de catalisador de 130 mg. Para cada ciclo, o catalisador é retirado da mistura reacional através de centrifugação, seguido de lavagem com água destilada e secagem, em medidas com intervalos regulares de 24 h. Seguindo esta metodologia, o catalisador PTNT foi utilizado no primeiro ciclo sem qualquer perda de conversão de glicerol (46,2%), obtendo 10% e 0,7% de seletividade a *solketal* e acetal, respectivamente.

Os ciclos 2 e 3 mostram que até a terceira medida, os resultados de seletividade à *solketal* são similares, enquanto que a conversão de glicerol tende a decrescer de 37,4% para 28,8% e o TOF decresce pela metade de 10 para 5 h⁻¹, indicando que o sólido começa a sofrer desativação a partir do segundo ciclo.

O TOF (Frequência de Turnover) é uma medida de quantificação da atividade específica do sítio ativo de espécies de platina (BOUDART, 1995), sendo esta uma medida de atividade catalítica; portanto, o baixo valor de TOF indica uma menor taxa de reações que ocorrem em um determinado sítio disponível. Enquanto que seletividade aos produtos principais permanece praticamente inalterada, nos ciclos 4 e 5, a desativação do catalisador é observada com o decréscimo do TOF para menos de 1 h⁻¹. Tal fato também pode ser explicado com a perda de massa e provável lixiviação gradativa dos sítios ativos durante os reciclos do catalisador.

Tabela 10 – Experimentos de reciclo de PTNT na acetalização do glicerol com acetona, com intervalos regulares de 24 h para cada ciclo reacional. Condições de reação: temperatura = 50 °C, razão molar de acetona:glicerol = 1 e massa de catalisador = 130 mg.

Ciclos	Conversão de glicerol (%)	Seletividade (%)			TOF (h ⁻¹)
		Solketal	Acetal	Outros ^a	
1	46,7	10,0	0,7	46,7	25
2	37,4	10,2	5,6	53,2	10
3	28,8	10,8	-	40,0	5
4	16,6	11,0	-	60,6	1
5	5,3	11,1	-	60,4	0,3

Fonte: próprio autor.

^a1,2-propanodiol, (2-hidróxiopropano-2-il)propano-1,2-diol, monoacetato de 1,2,3-propanotriol, 3-(2-hidroxiopropan-2-iloxi)propano-1,2-diol e demais produtos de condensação.

Por outro lado, observa-se que além do decréscimo da conversão de glicerol para os sucessivos ciclos, a formação de subprodutos é favorecida, a fim de se formar 1,2-propanodiol, (2-hidróxiopropano-2-il)propano-1,2-diol, monoacetato de 1,2,3-propanotriol e 3-(2-hidroxiopropan-2-iloxi)propano-1,2-diol. A menor quantidade de sítios ácidos na estrutura de PTNT pode proporcionar que as moléculas de acetona interajam consigo próprias para a formação de alguns dos produtos mencionados anteriormente (Reações 19-21).

Como conclusão parcial para esses resultados, PTNT apresenta resultados satisfatórios apenas para os ciclos 1 e 2, de modo que a conversão de glicerol e a seletividade a *solketal* e acetal, com menor seletividade aos produtos indesejáveis, estão relacionadas à maior quantidade de centros ativos de espécies de platina, as quais não foram lixiviadas. Entretanto, uma rápida desativação é observada a partir do 3 ciclo, como consequência de modificações na estrutura e morfologia dos nanotubos. Esta observação sugere que a degradação física do sólido pode ocorrer, conforme será mostrado, posteriormente, nas imagens de SEM do sólido PTNT. A presença de partículas agregadas de PtO_xCl_y nos TNTs é detectada por MEV-EDS, reforçando tal proposta.

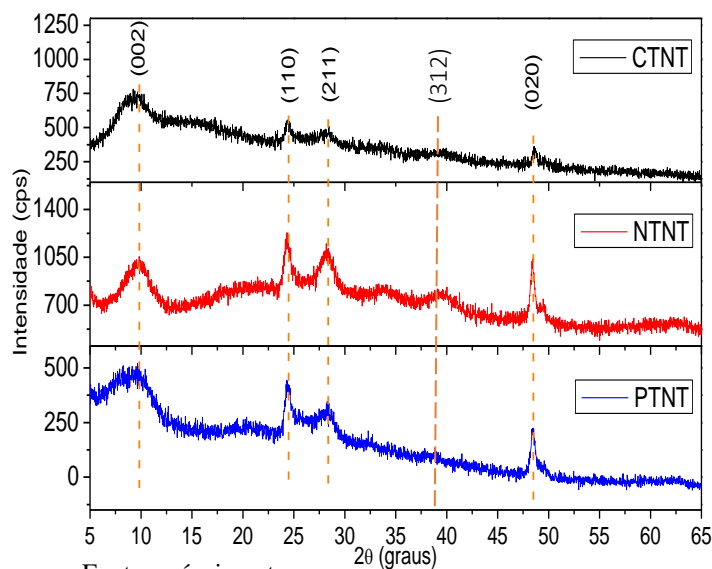
6.3 Caracterização de MTNTs usados na acetalização do glicerol com acetona

6.3.1 Determinação de estrutura por DRX e espectroscopia Raman

Os difratogramas de raios-X dos nanotubos de titanatos testados em diferentes condições de temperatura e composição de reagentes (acetona:glicerol) são mostrados nas Figuras 45 e 46. A Figura 45 exhibe os picos de difração dos MTNTs usados a 50 °C e razão molar acetona:glicerol de 1:1.

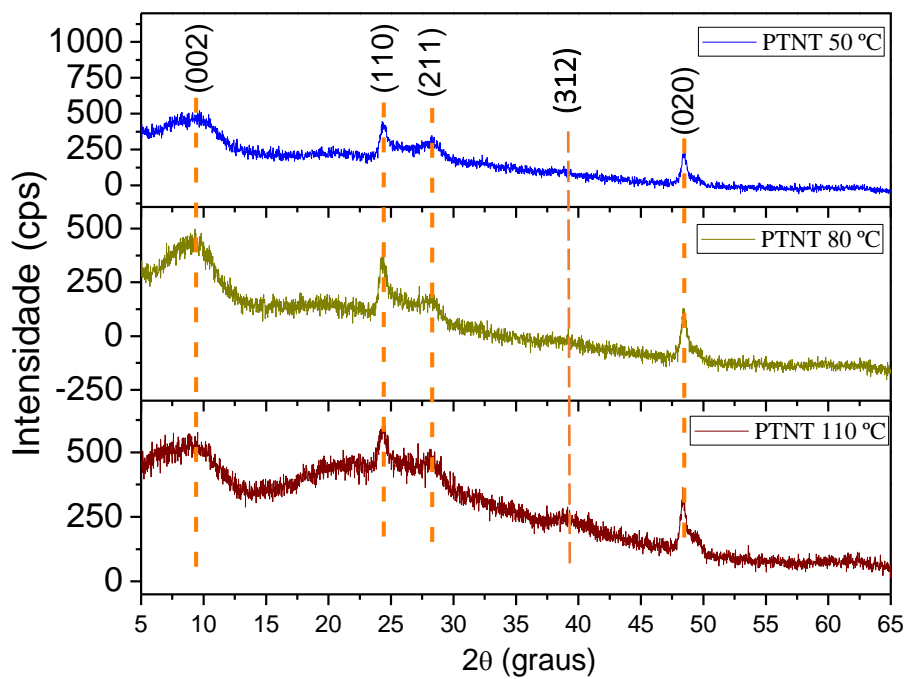
Em um trabalho prévio (COELHO, 2016), mostrou-se que os difratogramas de raios-X dos nanotubos frescos contendo Pt, Ni ou Co são constituídos pela fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, a qual é responsável por manter a estabilidade da estrutura tubular. A adição do metal, independente do método de troca iônica ou impregnação para inserção de Co, Ni ou Pt, não interferiu na estrutura tubular dos materiais (COELHO, 2016). Contrariamente, a cristalinidade dos sólidos usados apresenta modificações em relação aos frescos devido à desordem da estrutura atômica na cela unitária, causada pela inserção dos metais. Este efeito é denominado de confinamento da nanopartícula (JIANG, 2016).

Figura 45 – Padrões de DRX dos MTNTs usados na reação da acetalização do glicerol com acetona. Condições de reação: T = 50 °C, razão molar de acetona:glicerol = 1, P = 1 atm, $m_{\text{CAT}} = 130$ mg e t = 6 h.

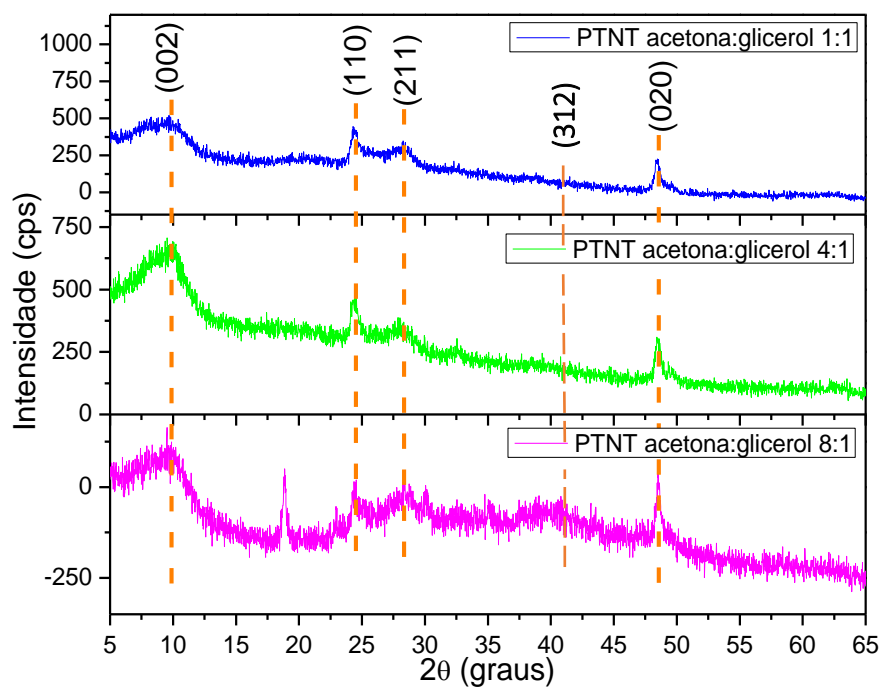


Fonte: próprio autor.

Figura 46 – Padrões de DRX dos nanotubos de titanatos usados na reação da acetalização do glicerol: (b) PTNT usado em 50, 80 e 110 °C. (c) PTNT usado em razões molares de acetona:glicerol igual a 1, 4 e 8.



(a)



(b)

Fonte: próprio autor.

Após a reação da acetalização do glicerol com acetona, os nanotubos contendo metais não apresentaram mudança estrutural, em comparação aos materiais frescos (COELHO, 2016), indicando que a cristalinidade dos materiais foi pouco alterada. Os sólidos CTNT, NTNT e PTNT (Figura 45) apresentaram picos em aproximadamente 10 (200), $24,6$ (110), 28 (211), 39 (312) e $48,7^\circ$ (020), os quais são associados à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, monoclínica. Essa fase é característica da formação dos nanotubos de titanatos sódicos e são pertencentes ao grupo espacial $P2_1/m$ (ICDD 70-9440). Esses materiais são estáveis nas condições reacionais testadas. Nota-se também que a presença de sódio residual e das paredes formadas por íons $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$ propicia estabilidade estrutural aos TNTs (COELHO, 2016; SANTOS, 2013). No caso de PTNT, não se observaram picos de difração associados às espécies ativas de PtO_x em $2\theta = 30$ (111) e $34,8^\circ$ (200), e PtCl_4 em 19 (210), $20,8$ (211) e $29,6$ (222), sugerindo que a platina (cerca de $0,113\%$ mol/mol ou 1% m/m) encontra-se dispersa na estrutura tubular. Isto forneceu um maior desempenho catalítico do sólido, em virtude da maior disponibilidade de sítios ácidos ($0,261$ mmol) expostos aos reagentes, conforme determinado por adsorção de piridina. Adicionalmente, não foi observado qualquer pico relativo a formação de espécies carbonáceas, sugerindo que as espécies de platina presentes nos nanotubos foram resistentes à desativação. A literatura associa tal fato à ocorrência de clivagem das ligações de carbono por PtO_x (FERRE-VILAPLANA, 2016).

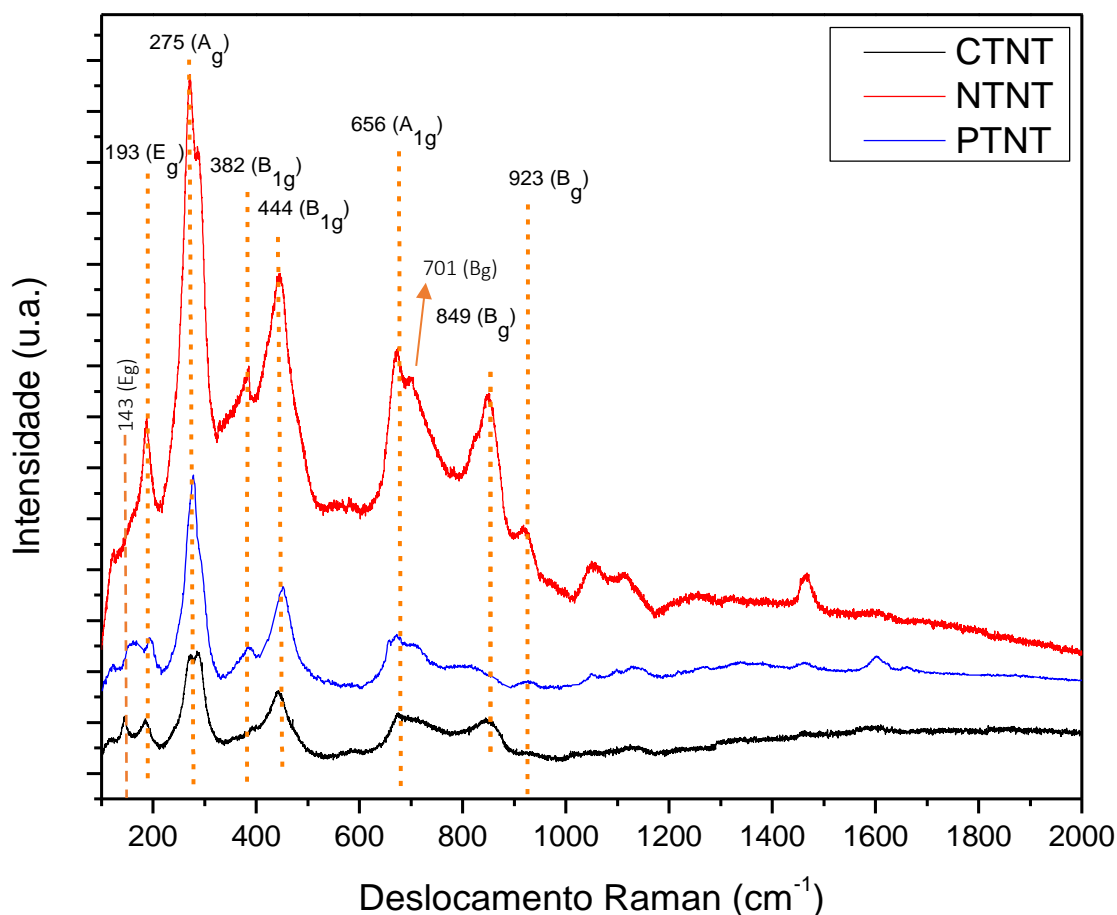
Os difratogramas de PTNT em diferentes condições de temperatura (Figura 46a) sugerem a existência da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, o que denota a estabilidade cristalina do sólido em temperaturas até 110 °C. O sólido PTNT testado a 110 °C apresentou um maior alargamento dos picos de difração, em comparação aos demais; tal fato pode estar relacionado à desordem do sistema proporcionado pela dispersão das espécies de platina e às mudanças na morfologia (transformação de nanotubos em nanofolhas), conforme será mostrado através de MEV-EDS.

O sólido PTNT também foi avaliado em diferentes razões molares acetona:glicerol, na temperatura fixa de 50 °C (Figura 46b). A transformação de fase pode ocorrer em elevadas razões acetona:glicerol, conforme nota-se para o sólido na razão molar acetona:glicerol de $8:1$. Em outras palavras, este material apresentou três novos picos de difração em $2\theta = 19$ (210), 23 (110) e 30° (110). O pico em $2\theta = 19^\circ$ foi indexado ao plano (210) da espécie de PtCl_4 (grupo espacial $Pa3$, ICDD 01-073-0303), o qual está relacionado à principal fase que contém de espécies de Pt^{+4} disponíveis na superfície dos nanotubos. Os demais picos presentes em 23 (110) e 30° (110) estão

relacionados à formação de duas estruturas cúbicas de PtO_x , com ICDD 01-075-1060 e 03-065-6984 para os grupos espaciais $Pm3n$ e $Fm3m$, respectivamente.

Os espectros Raman dos nanotubos de titanatos usados em diferentes temperaturas e razões molares acetona:glicerol são mostrados na Figura 47. Em comparação aos materiais usados, os nanotubos de titanatos frescos, caracterizados em trabalho prévio, apresentam modos vibracionais em baixo comprimento de onda (COELHO, 2016). Os estiramentos M-O (M=Ni, Co ou Pt), bem como os modos Ti-O-Ti e Na-Ti-O sugerem a presença da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nos sólidos.

Figura 47 - Espectros Raman dos sólidos CTNT, NTNT e PTNT usados na reação da acetalização do glicerol. Condições reacionais: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar acetona:glicerol = 1, $m_{\text{cat}} = 130\text{ mg}$.



Fonte: próprio autor.

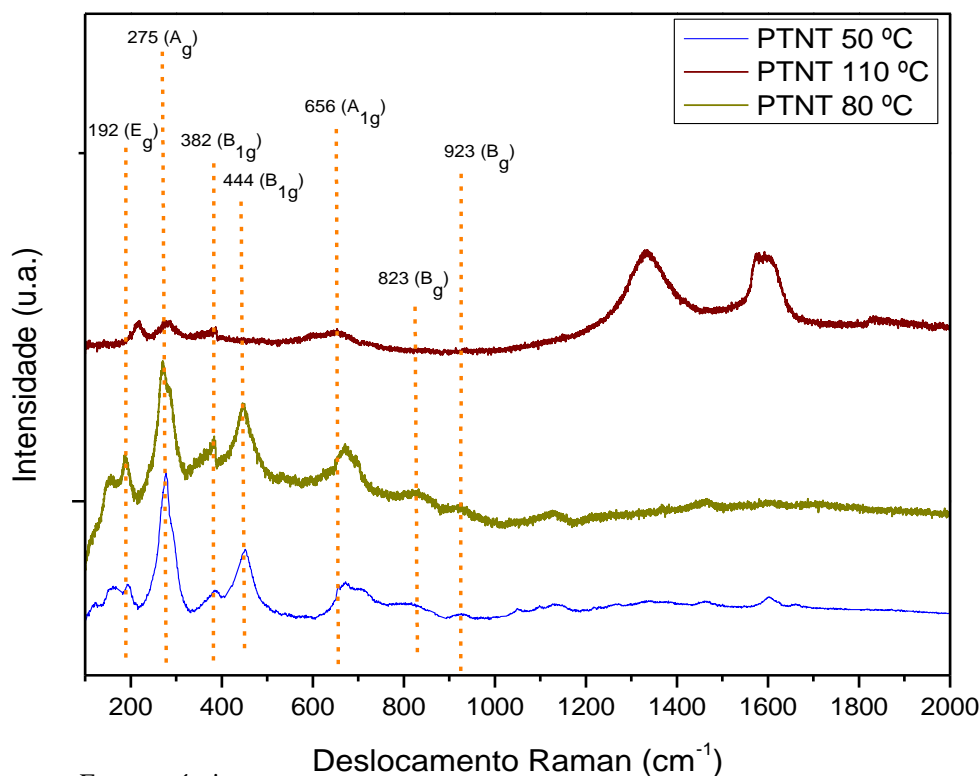
Após a reação de acetalização do glicerol com acetona, observa-se que a estrutura tubular dos nanotubos contendo metais, testados a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e composição acetona:glicerol igual a 1,

foi mantida (Figura 47). Atribuiu-se tal fato à presença de sódio, na região interparedes, para o balanceamento de cargas. O modo em 193 cm^{-1} (E_g) para CTNT, NTNT e PTNT confirma a existência de sódio, via flexão Na-Ti-O contendo ligação dura. Os demais modos em 275 (A_g), 382 (B_{1g}), 444 (B_{1g}) e 656 (A_{1g}) estão associados aos estiramentos Ti-O-Ti, o que confirma a presença das paredes $[\text{TiO}_6]$ da fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (CARVALHO, 2017). Isto concorda com os resultados de DRX. Os modos vibracionais de PTNT testado a $50\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 47) não sofreram desvios significativos na frequência; porém, observa-se que os mesmos perderam intensidade e apresentaram modos mais largos, quando comparados aos materiais frescos (COELHO, 2016), sugerindo que as paredes de titanatos sofreram distorções no plano tetragonal xy , devido à inserção ou dispersão de espécies orgânicas oriundas do produto da reação. Tais distorções não causaram mudanças de fases, havendo somente mudança de posição dos átomos dentro da célula unitária monoclinica, a qual permaneceu ainda com duas moléculas por célula unitária ($Z=2$).

Em adição, os modos em 923 cm^{-1} , para NTNT, CTNT e PTNT, correspondem ao estiramento Ti-O de ligações terminais e não compartilhadas aos demais octaedros de $[\text{TiO}_6]$, indicando a existência de íons Na^+ interagindo com as paredes dos nanotubos, após o procedimento de troca iônica. Embora os espectros apresentem características similares, quando os materiais são testados a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e na razão acetona:glicerol igual a 1, os íons de Co ou Ni, bem como as espécies de Pt devem ser lixiviados do suporte nanotubular, decrescendo a atividade catalítica.

Os espectros Raman de PTNT aplicados em diferentes temperaturas (Figura 48) na acetalização do glicerol com acetona apresentaram comportamentos similares a 50 e $80\text{ }^\circ\text{C}$, devido à estabilidade estrutural dos nanotubos; entretanto, a $110\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser observado um espectro distinto dos demais, indicando a ocorrência de mudança de fase da estrutura tubular contendo espécies de platina. Observou-se também que a estrutura dos nanotubos se mantém estável até $80\text{ }^\circ\text{C}$ e os sítios ativos das espécies de platina clorada estão, provavelmente, disponíveis na superfície, conforme será mostrado nos resultados via TEM. Este fato foi atribuído às conversões de 41% e $64,2\%$ obtidas para os testes a 50 e $80\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Quando o sólido foi aplicado na reação a $110\text{ }^\circ\text{C}$, os modos de translação E_{1g} e E_g entre 100 e 200 cm^{-1} não foram observados no espectro, sugerindo que a estrutura cristalina representada por $\text{PtO}_x\text{Cl}_y/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sofreu mudança de fase, de modo a explicar o principal motivo pelo baixo desempenho catalítico do sólido na reação.

Figura 48 – Espectros Raman do sólido PTNT usado na reação da acetalização do glicerol em diferentes temperaturas. Condições reacionais: T = 50, 80 e 110 °C, razão molar acetona:glicerol = 1, $m_{\text{cat}} = 130$ mg.

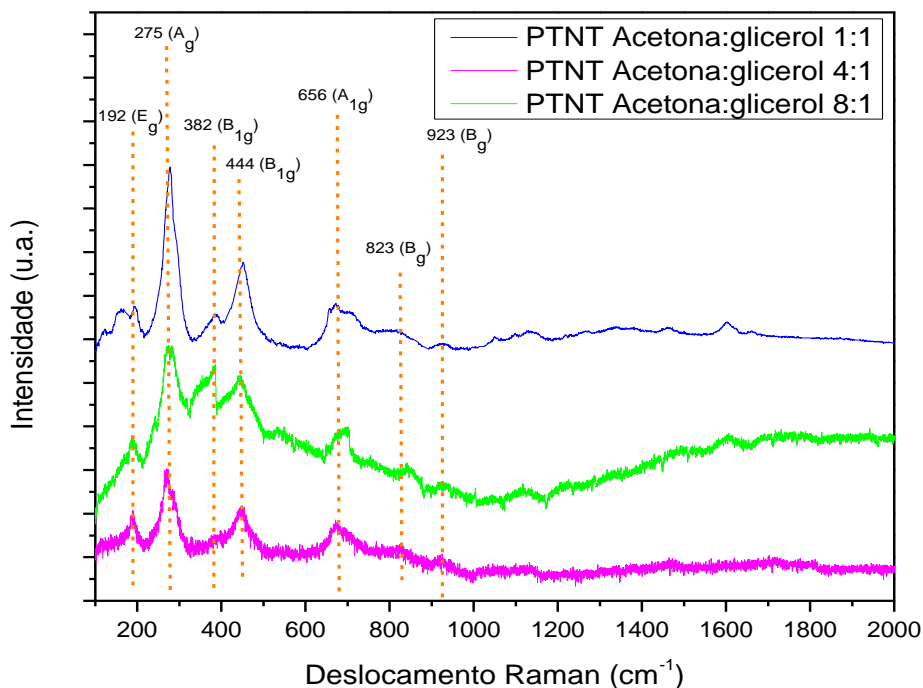


Adicionalmente, o sólido testado a 110 °C apresentou um espectro com modos vibracionais em regiões de alta frequência, sugerindo a presença de componentes orgânicos. Tais componentes, que favoreceram a desativação do sólido, são identificados através das bandas D (1465 cm^{-1}) e G (1590 cm^{-1}), as quais estão associadas à formação de carbono gráfico e amorfo (CARVALHO, 2014), respectivamente. Essas espécies são provenientes dos produtos da reação que se encontram quimissorvidos na superfície do catalisador. A presença da banda D, assim como os modos presentes na faixa de $1020\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$, para CTNT e NTNT, estão associados à flexões e estiramentos C-H; esses estiramentos também indicam a provável existência de outros produtos orgânicos adsorvidos química ou fisicamente na estrutura dos nanotubos de titanatos, tais como glicerol, acetona e seus produtos de reação (*solketal* e acetal). Isto será mostrado, posteriormente, nos resultados de espectroscopia Raman para o produto líquido contendo glicerol e acetona. A adsorção química dessas substâncias, em longos tempos de reação, conduz à desativação do

catalisador, com a perda de área superficial e a oclusão dos poros e sítios ativos. O sólido PTNT (Figura 48), usado a 80 °C, apresentou 64,2% de conversão de glicerol, em virtude da resistência às mudanças de fases, embora tenha apresentado também compostos orgânicos quimicamente adsorvidos em sua estrutura. Por outro lado, o modo B_g , de maior frequência, para PTNT permaneceu na mesma região, em aproximadamente 923 cm^{-1} , sugerindo que as ligações fortes de Ti-O (plano xz ou yz) não sofreram distorções com a adsorção externa dos produtos da reação.

Os espectros Raman de PTNT usado em diferentes razões acetona:glicerol (Figura 49) evidenciam que a elevada quantidade de acetona, presente em solução (razão acetona:glicerol = 4 e 8), aumenta a desordem do sistema com as decorrentes transformações de nanotubos em nanofolhas e as espécies de Pt em platina clorada. As análises de DRX e MEV-EDS, após a reação, confirmam tal fato. As mudanças de fases podem ser observadas com o desaparecimento do modo vibracional de flexão E_g em 187 cm^{-1} , que deve estar relacionado com as interações entre os átomos de sódio e as paredes de titanatos definidas por $Ti_3O_7^{2-}$ (COELHO, 2016).

Figura 49 – Espectros Raman do sólido PTNT usado na reação da acetalização do glicerol em diferentes composições acetone:glicerol. Condições reacionais: $T = 50\text{ °C}$, razão molar acetona:glicerol = 1, 4 e 8, $m_{\text{cat}} = 130\text{ mg}$.



Fonte: próprio autor.

Em razões molares de acetona:glicerol superiores a 4, os modos vibracionais deslocam para a região do vermelho, sendo consequentemente sobrepostos; tal fato pode ser explicado devido à presença de elevada quantidade de acetona, causando a abertura e relaxamento dos modos. Em elevada frequência (Figura 49), os espectros apresentam características similares, com relação ao deslocamento dos modos, visto que este comportamento está associado à presença de hidrocarbonetos adsorvidos na superfície dos nanotubos. Esses resultados serão comprovados posteriormente através de espectroscopia Raman aplicada à fase líquida do meio reacional. É importante notar que em razões molares de acetona:glicerol igual a 1 e 4 surgem modos de baixa intensidade, em 1199, 1413, 1459, 1503 e 1718 cm^{-1} , confirmando a existência de interações entre glicerol e acetona (STAWICKA, 2016; CALVINO-CASILDA, 2014). Em contraste, a elevada quantidade em razão 1:8 de glicerol:acetona sugere que houve degradação física do catalisador, fato que impossibilitou a identificação de alguns modos.

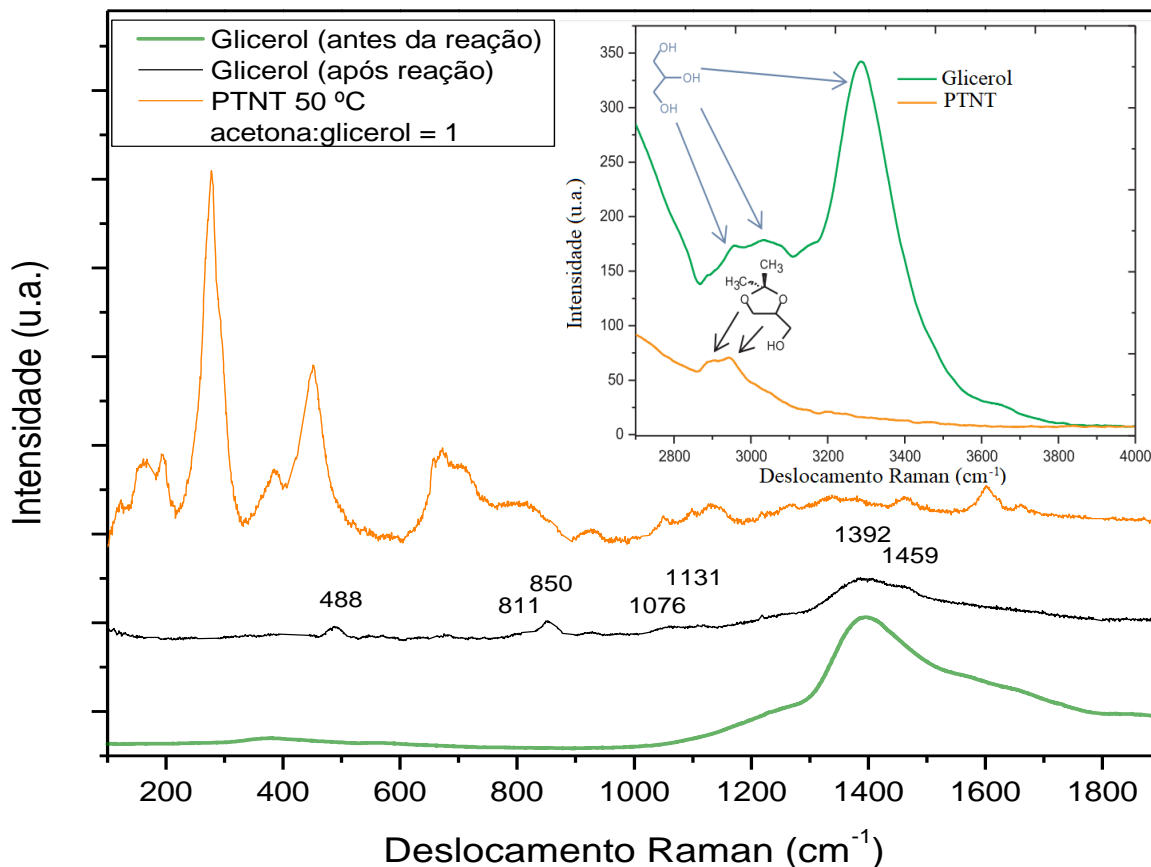
A investigação dos produtos orgânicos adsorvidos, química ou fisicamente, na superfície dos nanotubos de titanatos contendo platina foi realizada através de espectroscopia Raman, em meio líquido (Figuras 50 e 51), envolvendo uma mistura de acetona e glicerol antes e após a reação da acetalização.

Assim como mencionado anteriormente, alguns espectros de PTNT revelam modos vibracionais largos, os quais foram relacionados à presença de componentes orgânicos. Por exemplo, observando-se nos espectros de glicerol puro e antes de ser conduzido à reação, os modos vibracionais na região espectral de 1000-1600 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento (*stretching*, ν), flexão (*bending*, δ) e torção (*rocking*, τ) de interações (CCO), (CH_2) e (COH) dos grupos -OH primários e secundários da molécula de glicerol (Figura 50), em concordância com a literatura (MUDALIGE, 2007). Alguns desses modos podem ser observados no espectro de PTNT, testado a 50 °C, em que o modo vibracional de estiramento em 1051 cm^{-1} está associado à ligação $\nu(\text{C-OH})$ do carbono primário. O estiramento em 1127 cm^{-1} foi atribuído à ligação $\nu(\text{C-OH})$ do carbono secundário e o outro modo, a 1096 cm^{-1} , foi associado à torção de $\tau(\text{CH}_2)$, concluindo-se que há a presença de moléculas de glicerol adsorvidas quimicamente na superfície dos nanotubos. As moléculas de glicerol apresentam forte interação com os TNTs, conforme observado através do deslocamento dos modos vibracionais para a região do vermelho.

As características de acetal e *solketal*, oriundos da reação de acetalização, são observadas através dos modos vibracionais em 1459 (flexão de CH_2), 1578 (estiramento do anel

de cinco membros), 1618 (estiramento C-C), 2890 e 2950 cm^{-1} (deformações assimétricas de CH_3) (Figura 50), corroborando com os dados de Stawicka *et. al* (2016). No caso de PTNT, o modo em cerca de 1427-1460 cm^{-1} é definido como estiramentos C-H presentes na cadeia cíclica de cinco membros do *solketal* ou como moléculas de água adsorvidas (STAWICKA, 2016). Na região de maior frequência (2700-4000 cm^{-1} , espectros inclusos), as duas bandas em 3009 e 3308 cm^{-1} também estão relacionadas à estrutura do glicerol e produtos contendo terminais de OH ligados ao carbono (MUDALIGE, 2007; KOJIMA, 1993).

Figura 50 – Espectros Raman do sólido PTNT e do meio reacional na fase líquida (fase glicerol). O espectro incluso representa a medida em elevada frequência (2700-4000 cm^{-1}).

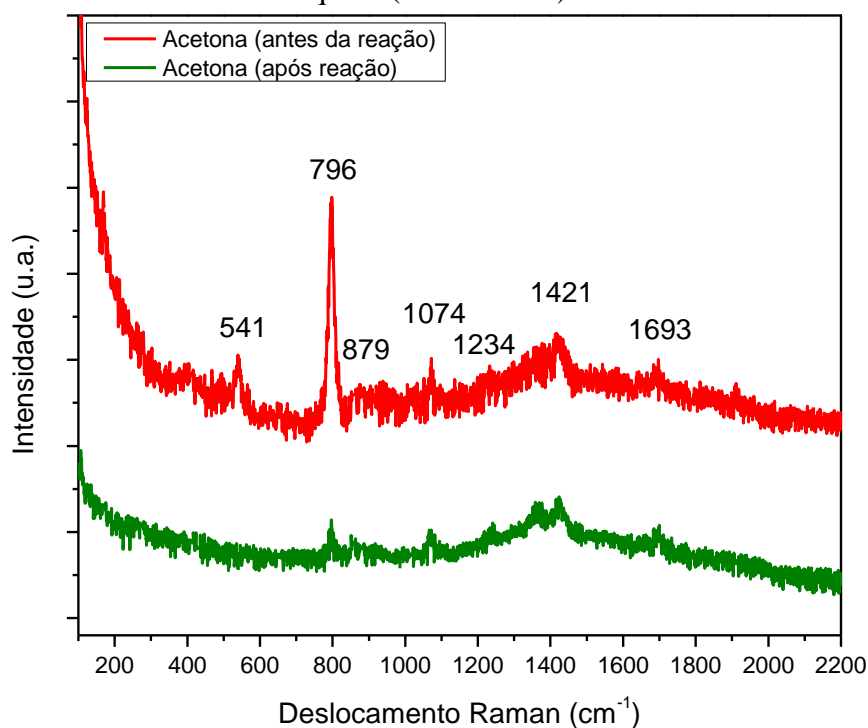


Fonte: próprio autor.

Por outro lado, o espectro do reagente acetona antes e após a reação (Figura 51), não apresentou modificações significantes, sugerindo que os produtos da reação estão solúveis apenas da fase líquida do glicerol. A amostra da acetona líquida foi preparada utilizando água como

solvente, a fim de se aumentar a pressão de vapor da mistura e assim dificultar o processo de evaporação da acetona na temperatura ambiente durante as medidas. Desta forma, os modos encontrados na fase líquida da acetona após a reação, em aproximadamente 796, 1421 e 1693 cm^{-1} são atribuídos aos modos de estiramento, flexão e torção da carbonila (C=O). Os demais modos são atribuídos à estiramentos de hidroxilas presentes na água. Estes modos, observados no espectro de PTNT, foram deslocados para maiores frequências, indicando a forte interação dos grupos carbonilas referentes às acetonas ou subprodutos adsorvidos na superfície dos nanotubos.

Figura 51 – Espectros Raman do sólido PTNT e do meio reacional na fase líquida (fase acetona).

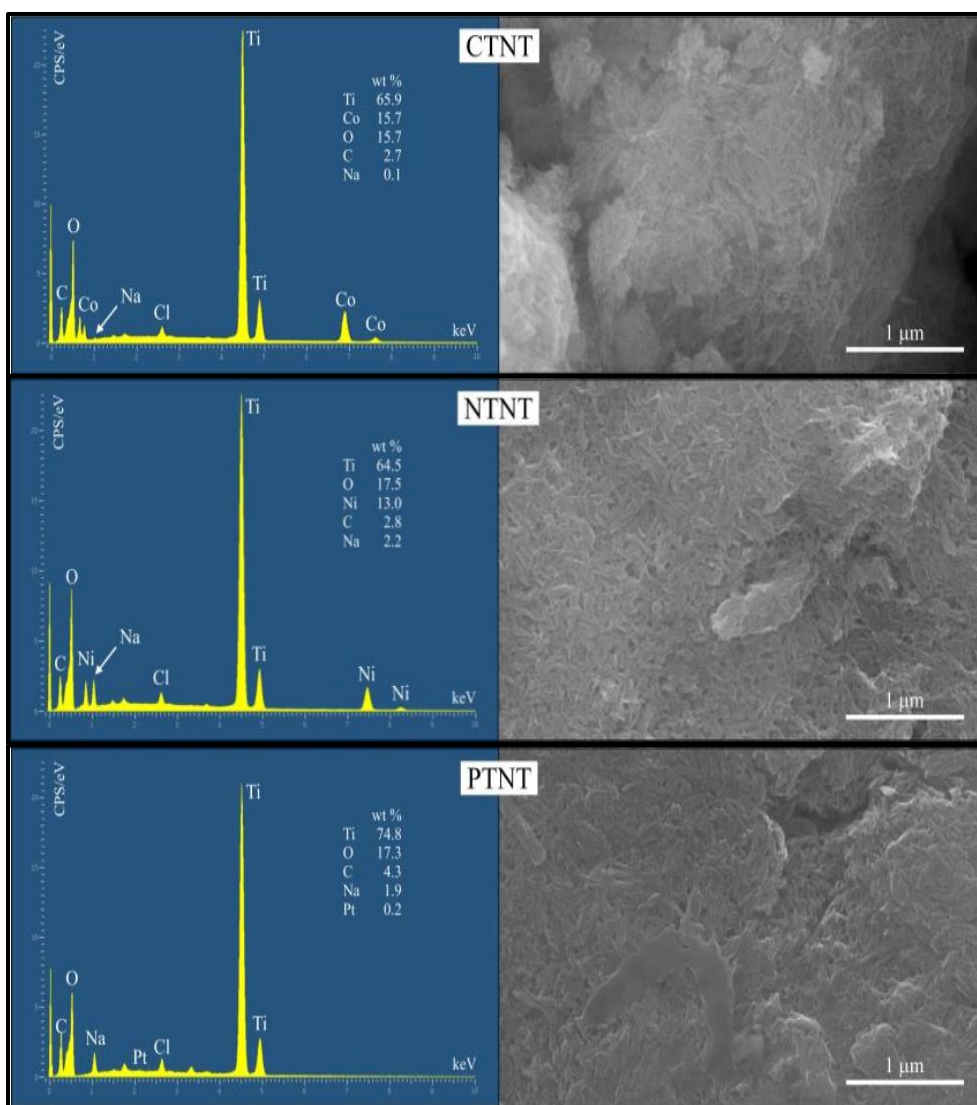


6.3.2 Análise morfológica e química por MEV-EDS, TEM e TEM-HAADF

As micrografias de varredura dos sólidos testados a 50 °C (Figura 51) mostram que a estrutura dos nanotubos contendo metais se encontra modificada, em comparação aos materiais frescos, os quais apresentam estrutura tubular do tipo *scroll* (COELHO, 2016). Esses materiais exibem morfologia de tubos emaranhados, com características de nanofolhas.

O estudo da composição química da superfície dos catalisadores usados na reação AG foi realizado através das medidas de EDS (Figura 52), para a temperatura de 50 °C e composição molar acetona:glicerol de 1:1. Tal análise visa determinar o teor de metal presente na superfície do sólido. A análise de EDS para CTNT, NTNT e PTNT mostra um decréscimo de fração mássica, em comparação às amostras frescas, de 17 para 15,7%, de 16,6 para 12% e de 1,5 para 0,2%, respectivamente. Este fato indica que as espécies de Co, Pt e Ni sofrerem lixiviação, após a reação catalítica.

Figura 52 – Espectros EDS e imagens de MEV dos nanotubos de titanatos usados a 50 °C, com razão molar acetona:glicerol igual a 1.



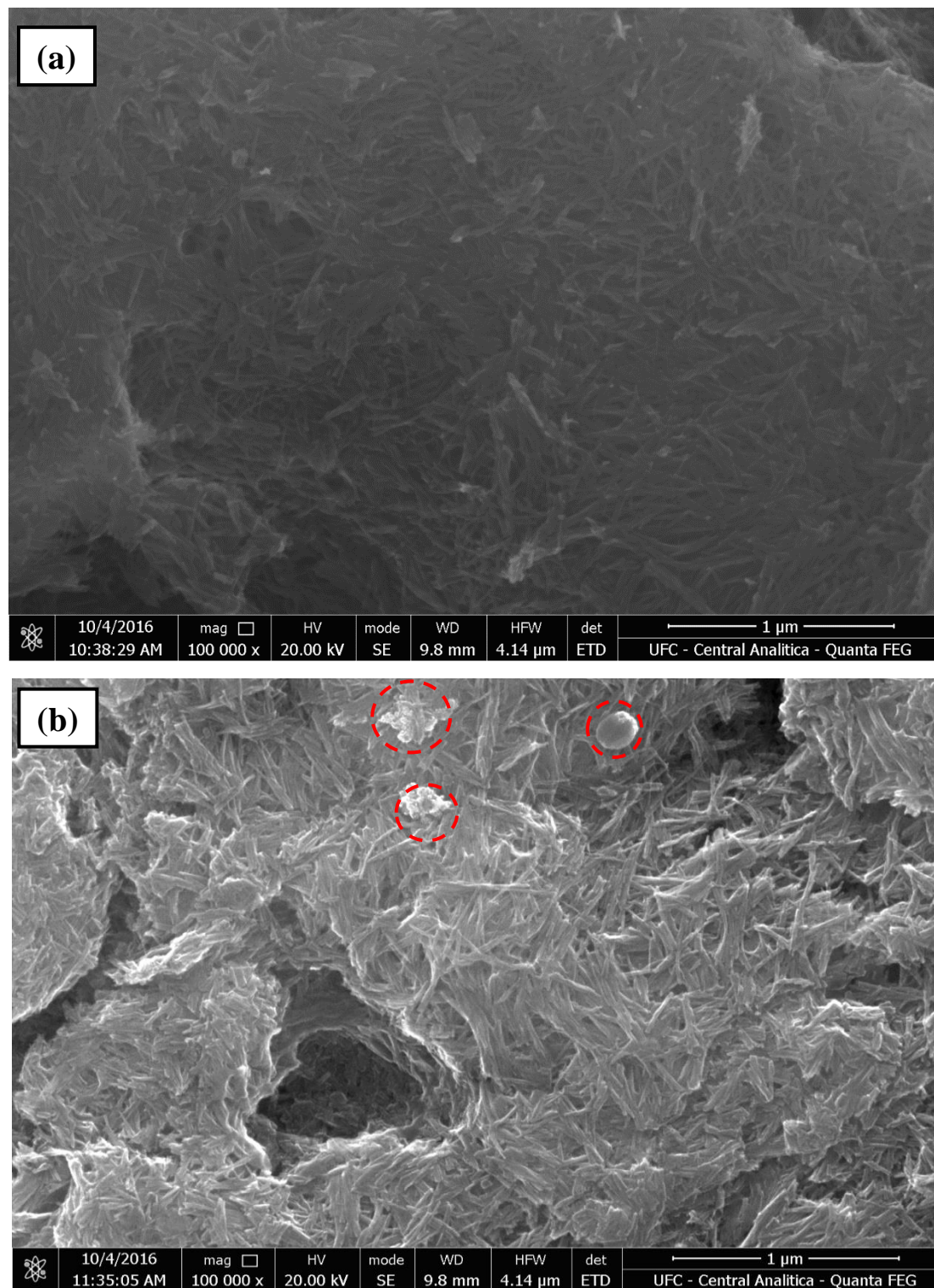
Fonte: próprio autor.

A baixa razão Na/Ti para NTNT, CTNT e PTNT sugere que a presença do sódio residual na superfície do sólido contribuiu para manter a estabilidade dos tubos, após a reação. No caso de PTNT, o teor mássico de Pt decresceu, em comparação ao material fresco (1,5% m/m, (COELHO, 2016)); tal fato pode estar atribuído à dessorção física e química de pequena quantidade de produtos da reação da acetalização do glicerol, na superfície do material, o que explica o baixo teor de carbono (2,7%). Essa baixa quantidade de carbono também pode estar associada à composição da fita de carbono, a qual foi utilizada no momento da dispersão dos sólidos preparados para a análise.

As Figuras 53 e 54 apresentam as micrografias de PTNT usado em diferentes temperaturas e razão acetona:glicerol. As imagens sugerem uma morfologia de nanotubos de titanatos emaranhados, indicando que a adsorção de produtos da reação ou a formação de espécies carbonáceas na superfície pode ter causado a desordem na estrutura dos tubos. Outra hipótese seria a mudança de fase da estrutura dos nanotubos para a formação das nanofolhas, conforme foi sugerido por raios-X e espectroscopia Raman. Para os materiais testados em diferentes temperaturas, a quantidade de Pt decresce (0,12% m/m) conforme há um acréscimo da temperatura, sugerindo que o baixo teor de Pt pode estar associado à lixiviação das nanopartículas de platina clorada a 110 °C. Por outro lado, quando a reação ocorre a 110 °C, observa-se a presença de *clusters* (círculos tracejados em vermelho) oriundos das espécies de platina agregadas (Figura 53). Este efeito sobre a morfologia do sólido PTNT é resultante da ocorrência simultânea de coqueamento e sinterização das espécies de Pt, conforme demonstrado por espectroscopia Raman.

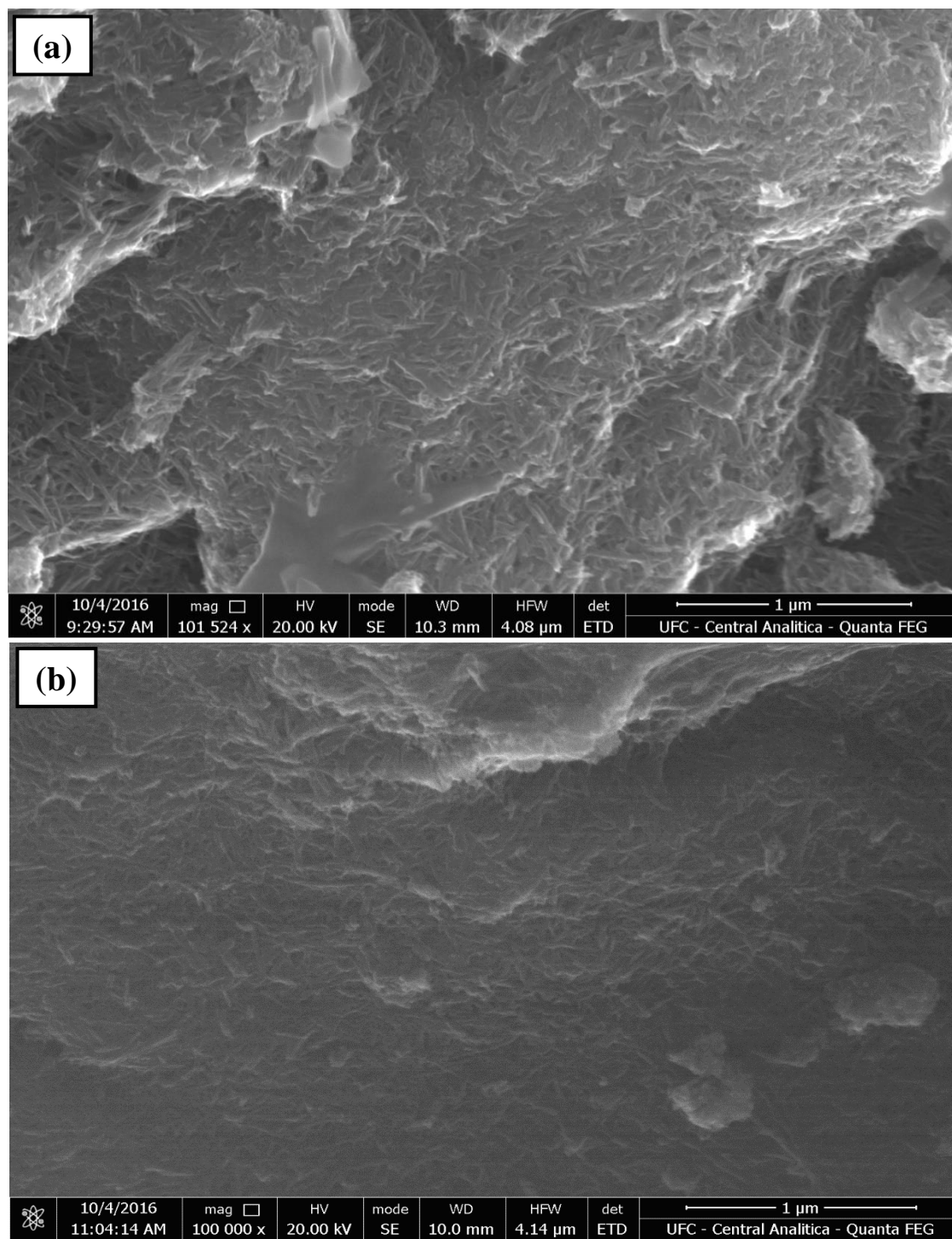
O sólido PTNT também foi testado variando-se a razão acetona:glicerol em 1:1, 4:1 e 8:1, na temperatura fixa de 50 °C (Figura 54). Nesse caso, observa-se que o sólido testado em razão acetona glicerol 8:1 apresenta teor de Pt de 5,2% m/m, valor este superior ao teórico (1% m/m). Isto demonstra que o colapso dos nanotubos para formação de nanofolhas pode ter favorecido a ocorrência de sinterização das nanopartículas (CHANG, 2011), em condições de elevada concentração de acetona.

Figura 53 – Micrografias de varredura dos nanotubos de titanatos contendo Pt testados a (a) 80 °C e (b) 110 °C na acetalização do glicerol com acetona. Razão molar acetona:glicerol igual a 1.



Fonte: próprio autor.

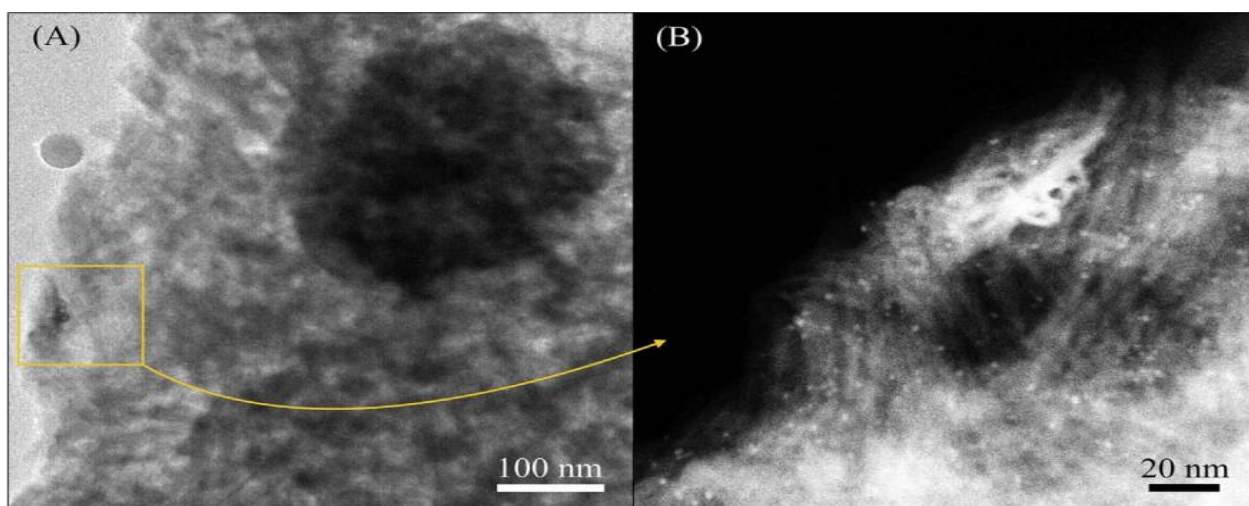
Figura 54 – Micrografias de varredura dos nanotubos de titanatos contendo Pt testados com razão aconona:glicerol igual a (a) 4:1 e (b) 8:1, com $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ na reação da acetalização do glicerol com acetona.



Fonte: próprio autor.

As micrografias de TEM e TEM-HAADF foram realizadas para PTNT usado em 50 e 110 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 1, a fim de se investigar a presença de sítios ativos formados por espécies de platina cloradas, após a reação catalítica (Figura 55). As micrografias mostram a presença de um emaranhado de estruturas de nanotubos de titanatos e também a presença de nanofolhas, oriundas da transformação de fase. Na imagem de HAADF à direita (Figura 55b), observam-se nanopartículas dispersas nos tubos, tanto na região interna quanto externa, com diâmetro médio variando entre 2,5-5 nm. As nanopartículas de PtO_xCl_y apresentam diâmetro médio maior que aquele observado na literatura, entre 1 e 3 nm (WU, 2011), sugerindo que os sítios ativos se encontram inseridos na superfície dos tubos e não na região interparedes. O principal motivo de PTNT apresentar o melhor desempenho catalítico é a estabilidade das espécies de PtO_x , PtO_xCl_y e $Pt(OH)_xCl_y$, sobre o suporte nanotubular, bem como a maior quantidade de sítios ácidos (Tabela 8), em comparação aos sítios de $Co(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$ para CTNT e NTNT, respectivamente.

Figura 55 – Micrografias eletrônicas de transmissão (A) e HAADF (B) do sólido PTNT usado a 50 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 1.

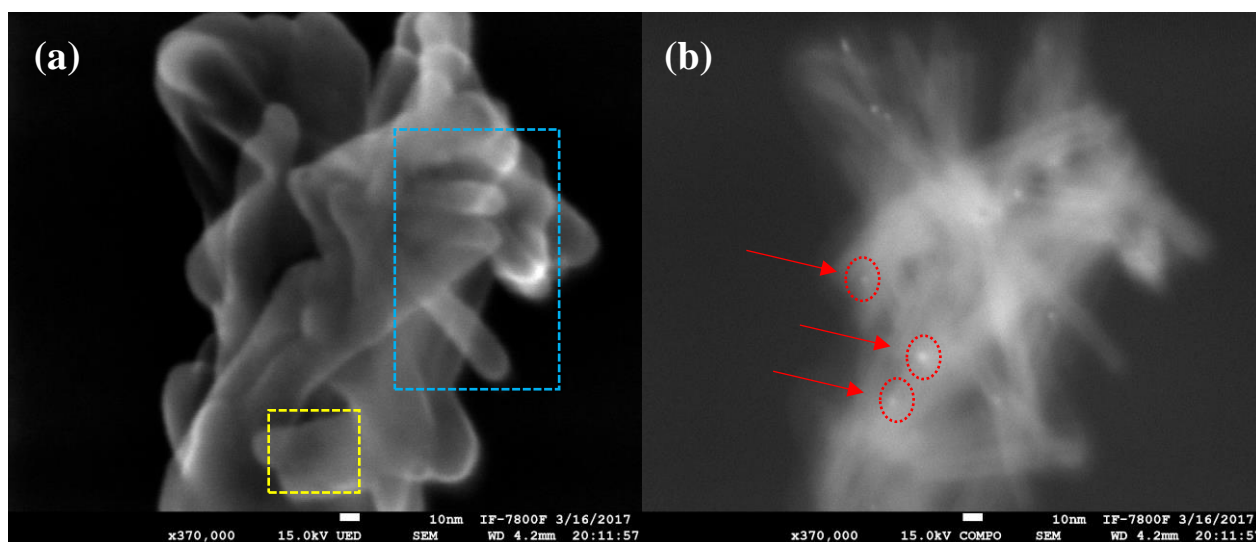


Fonte: próprio autor.

Quando PTNT foi submetido ao teste catalítico a 110 °C, observa-se através das imagens de HAADF que os nanotubos sofrem uma severa desidratação das paredes com a decorrente distorção da rede cristalina, a fim de se formar um grande *cluster* com nanotubos (marcados em azul) e nanofolhas (marcadas em amarelo) (Figura 56a); como consequência, ocorre

a migração das nanopartículas de espécies de platina da região interna para as margens adjacentes externas dos nanotubos (Figura 56b). Estas observações estão em concordância com os resultados obtidos em trabalho recente, em que os autores utilizaram nanotubos de titanatos contendo Au para reações de oxidação, em temperaturas similares (WAN, 2017). Desta forma, os autores observaram que a formação de *clusters* pode estar associado ao crescimento das nanopartículas via sinterização ou deposição de carbono durante a reação, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho por espectroscopia Raman.

Figura 56 – Imagens de TEM-HAADF do sólido PTNT testado a 110 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 1.

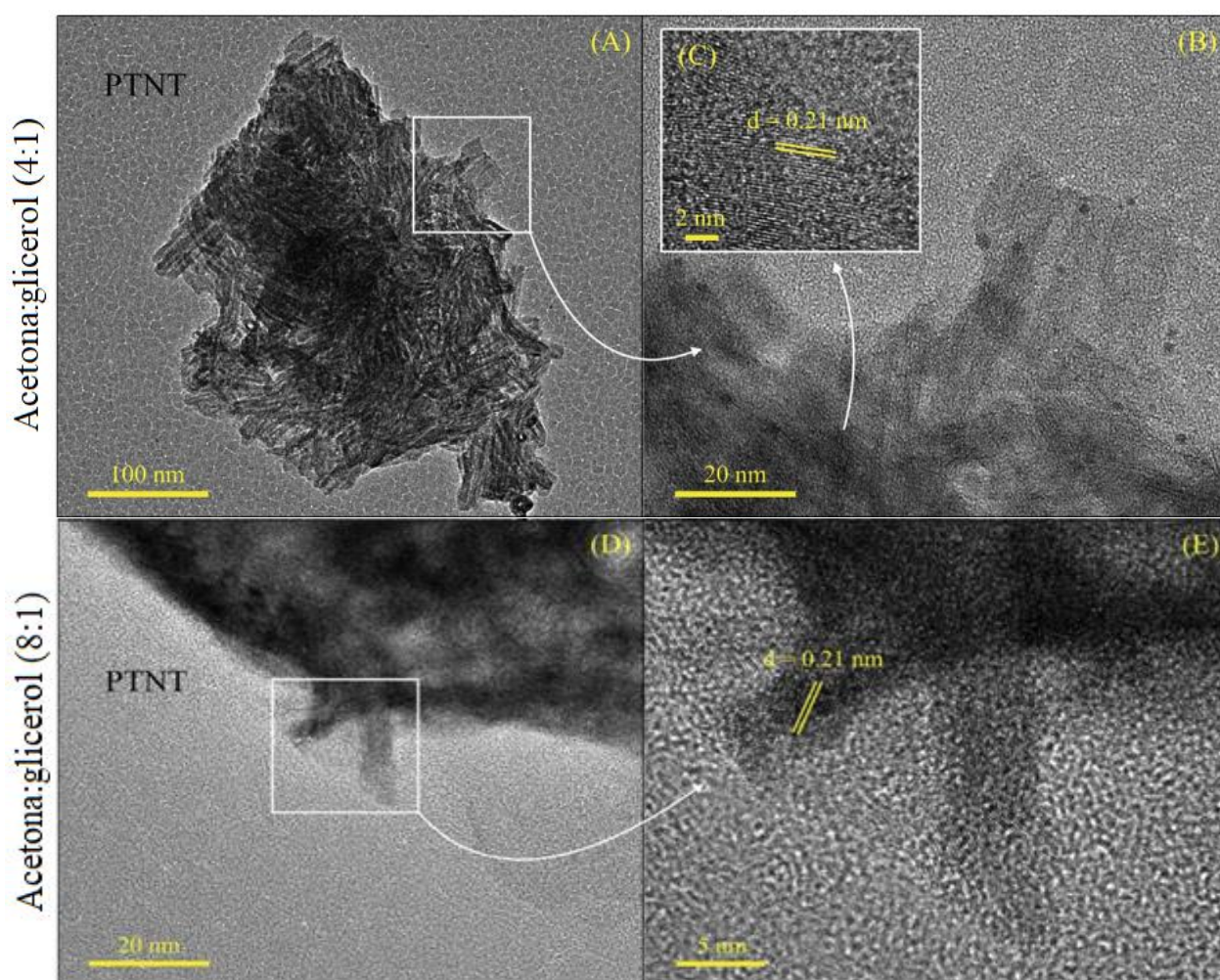


Fonte: próprio autor.

Em adição, as medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em campo claro para PTNT testado a 50 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 4 e 8 (Figura 57). Para o sólido testado com razão de acetona:glicerol igual a 4, observa-se tanto a presença de tubos quanto de folhas (Figuras 57A e 57B), além da existência de nanopartículas cristalinas de Pt dispersas, contendo diâmetro médio entre 1-5 nm (Figuras 57B). A superfície dos nanotubos se torna irregular e o aglomerado de nanotubos e nanofolhas aumenta com o acréscimo da razão molar de acetona:glicerol (Figuras 57D e 57E). Adicionalmente, observam-se agregados de espécies de Pt com tamanhos entre 8-21 nm; entretanto, as espécies de diâmetro de 8 nm são predominantes. A distância interplanar (d_p) dessas espécies é de aproximadamente 0,21 nm, a qual está associada

ao plano (111) de nanopartículas de PtO_2 e ao plano (110) das estruturas de PtO , de acordo com a imagem de HRTEM (Figura 57C). Nestas condições, as nanopartículas de PtO_x agem como sítios de captura que interagem com hidrocarbonetos, aumentando a conversão; por outro lado, algumas partículas podem crescer e, conseqüentemente, elas são facilmente lixiviadas dos sólidos, mesmo a baixas temperaturas.

Figura 57 – Micrografias de TEM da amostra PTNT usada na reação da acetalização do glicerol, durante 6 h. Condições de reação: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar acetona:glicerol = 4 e 8, $m_{\text{cat}} = 130\text{ mg}$.



Fonte: próprio autor.

No caso do sólido PTNT testado a $50\text{ }^\circ\text{C}$, com razão molar de acetona:glicerol igual a 8, a morfologia tubular não foi claramente observada (Figuras 57D e 57E). Este fato foi atribuído à quantidade de acetona, alterando a estrutura tubular para outras como as nanofolhas; essas últimas

apresentaram tamanhos médios de 26 nm. As partículas maiores podem ser formadas através da livre interação das nanopartículas de Pt com os subprodutos da condensação da acetona. Desta forma, condições de razão molar acetona:glicerol igual a 8 devem resultar em um sólido com baixa estabilidade e nanopartículas propícias à ocorrência de sinterização.

6.3.3 Composição de superfície e estado de oxidação do metal por XPS

As propriedades de superfície dos MTNTs são investigadas através de XPS, a fim de se determinar os estados de oxidação e as concentrações atômicas dos metais que interagem na superfície dos nanotubos de titanatos. Todos os sólidos testados a 50 °C, com razão molar de acetona:glicerol igual a 1, exibiram espectros de Ti 2*p* com energias de ligação localizadas em 457,2 e 463,3 eV, respectivamente para Ti 2*p*_{3/2} e Ti 2*p*_{1/2} (Tabela 11). Isto é indicativo de que o titânio presente no sólido se encontra no estado de Ti⁴⁺, que é característico da estrutura dos trititanatos (Ti₃O₇²⁻) que compõem as paredes dos nanotubos (COELHO, 2016; YU, 2006). Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Raman e DRX.

Tabela 11 – Dados de XPS dos sólidos MTNTs usados. Condições reacionais: T = 50 °, razão molar de acetona:glicerol = 1, m_{cat} = 130 mg, t = 6 h.

Amostra	Energia de ligação (eV)						
	Co 2 <i>p</i>	Ni 2 <i>p</i>	Pt 4 <i>f</i>	Cl 2 <i>p</i>	Ti 2 <i>p</i>	C 1 <i>s</i>	O 1 <i>s</i>
CTNT	781,4	-	-	-	457,2	285,0	528,6
	787,2	-	-	-	463,3	286,6	530,0
	797,1	-	-	-		288,9	
	803,1	-	-	-			
NTNT	-	853,2	-	-	457,0	284,7	529,0
	-	855,6	-	-	465,1	286,6	530,0
	-		-	-		288,7	
PTNT	-	-	72,2	198,7	457,1	284,9	529,7
	-	-	74,8	200,6	465,2	286,5	531,6

Fonte: próprio autor.

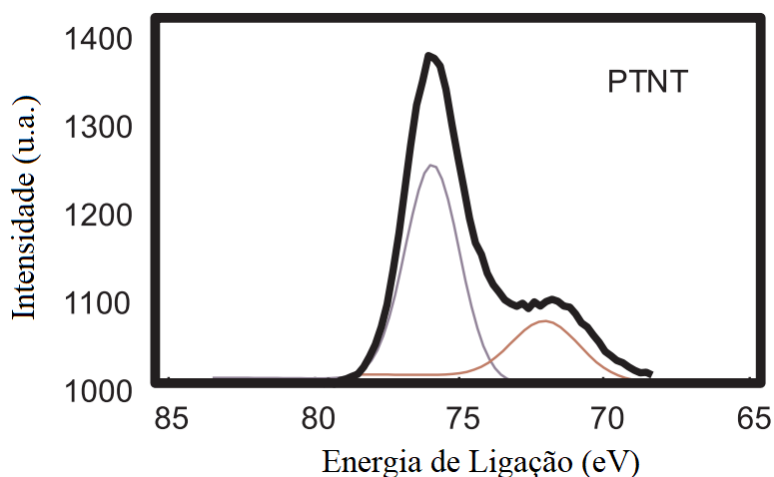
Os espectros de O *1s* exibem diferentes características com relação as propriedades de superfície. No caso de CTNT, a presença dos picos localizados em 528,6 e 530 eV estão associados às ligações de Ti-O e Ti-OH, respectivamente. Atribuiu-se tais vibrações às paredes dos nanotubos formadas por octaedros de [TiO₆] (SUHAIMY, 2016). Além disso, o nível Co *2p* apresenta dois picos de energia de ligação em 781,0 (Co *2p*_{3/2}) e 797,1 eV (Co *2p*_{1/2}), com seus respectivos picos satélites em 787,2 e 803,1 eV. Esses picos foram relacionados à presença de íons Co²⁺, na forma de CoO (WAN, 2017). Ressalta-se que a presença do satélite em elevada energia de ligação (803,1 eV) indica uma fraca interação das espécies de Co que estão na superfície do sólido com o suporte de TNT. Confirmou-se a dispersão de espécies de cobalto na superfície dos TNTs através da relação das áreas dos picos Co:Ti, onde se encontrou o valor de 0,037. Isto sugere a ocorrência de lixiviação, quando comparado aos materiais frescos, visto que o valor teórico sobre os últimos é de aproximadamente 0,33 (COELHO, 2016).

O espectro XPS de O *1s*, proveniente do sólido NTNT usado a 50 °C, mostrou dois picos de energia de ligação em 529 e 530 eV. O primeiro pico, em 529 eV, está associado ao oxigênio de rede (O²⁻) ligado ao íon Ni²⁺ para formação de nanopartículas de NiO; enquanto que o segundo pico, em 530 eV, foi atribuído às espécies de O²⁻ ligadas aos íons de Ni³⁺ e/ou grupos contendo hidroxilas, como Ni(OH)₂; isto indica a presença de uma superfície ácida repleta de íons OH⁻. Em concordância com esses resultados, o espectro de Ni *2p* mostra dois picos de energia de ativação em 853,2 eV (Ni *2p*_{3/2}) e 855,6 eV (Ni *2p*_{1/2}), os quais são associados à presença de NiO e espécies de Ni³⁺, respectivamente. Em comparação ao espectro O *1s* do sólido CTNT, o espectro de NTNT exhibe os picos de energia de ligação deslocados para região de maior energia de ligação, em virtude da transformação dos nanotubos para as nanofolhas. Este fato confirma que, ao invés da forte interação com o suporte, as espécies de NiO contendo estado de oxidação de Ni²⁺ está fracamente interagindo com os TNTs; portanto, a migração dos sítios à superfície do sólido deve ocorrer, conforme observado na literatura (IVAN, 2016). De fato, a superfície dos TNTs contém aproximadamente 1,3% em massa de níquel, quando comparado ao valor observado para a amostra fresca de 3,4% (COELHO, 2016). Esses resultados confirmam a ocorrência do fenômeno de lixiviação das espécies de Ni²⁺ durante a reação, o que conduziu à baixa atividade e à decorrente a desativação desse catalisador.

A Figura 58 mostra o espectro de XPS dos sinais de Pt. Conforme pode ser visto, o nível Pt *4f* é representado através de um pico de energia de ativação seguido de um ombro largo,

em 72,2 e 75,8 eV, os quais indicam a presença de diferentes estados de oxidação para as espécies de platina. O baixo valor de energia de ativação de 72,2 eV foi associado ao subnível $4f_{7/2}$, característico da presença de espécies PtO_x , e também dos íons Pt^{2+} como PtO (FINA, 2015; JIN, 1994; LIN, 2008). Por outro lado, o ombro observado em torno de 75,8 eV ($4f_{5/2}$) corresponde as espécies de platina cloradas, corroborando com o nível Cl $2p$ que contém picos de energia de ligação na faixa de 198,7-200,6 eV. Alguns autores descrevem que as espécies de platina supracitadas são provavelmente oriundas do precursor de ácido hexacloroplatínico (LIN, 2008; JIN, 1994). Estes resultados são consistentes com aqueles mencionados por Lin *et al.* (2008), os quais explicam sobre a difusão de átomos de Pt na rede cristalina de TiO_2 para ser oxidado a Pt^{2+} , favorecendo a substituição por espécies de Ti^{4+} ou íons intersticiais em temperaturas abaixo de 200 °C (LIN, 2008). Em adição, 27% de platina está presente na forma de espécies cloradas, enquanto que 73% surgem na forma de PtO. É importante ressaltar que o pico de energia de ligação em 75,8 eV pode ser atribuído às de espécies de platina no estado de Pt^{4+} , após o teste catalítico, de acordo com a referência (JIN, 1994). Esta entidade química deve interagir fortemente com o suporte de TNT na superfície e transferir mais elétrons entre o componente ativo e o suporte (interação metal-suporte). Devido à esta interação, PTNT apresentou uma maior conversão e seletividade aos produtos principais na reação da acetalização do glicerol com acetona.

Figura 58 – Espectro XPS do nível de núcleo Pt $4f$ para o sólido PTNT usado. Condições reacionais: T = 50 °C, razão molar de acetona:glicerol igual a 1, $m_{cat} = 130$ mg e t = 6h.



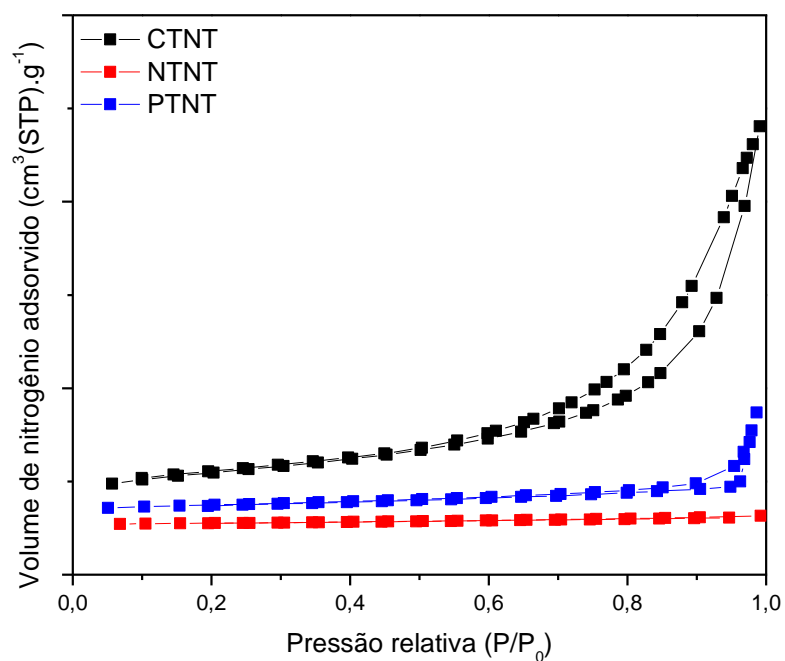
Fonte: próprio autor.

6.3.4 Propriedades texturais por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

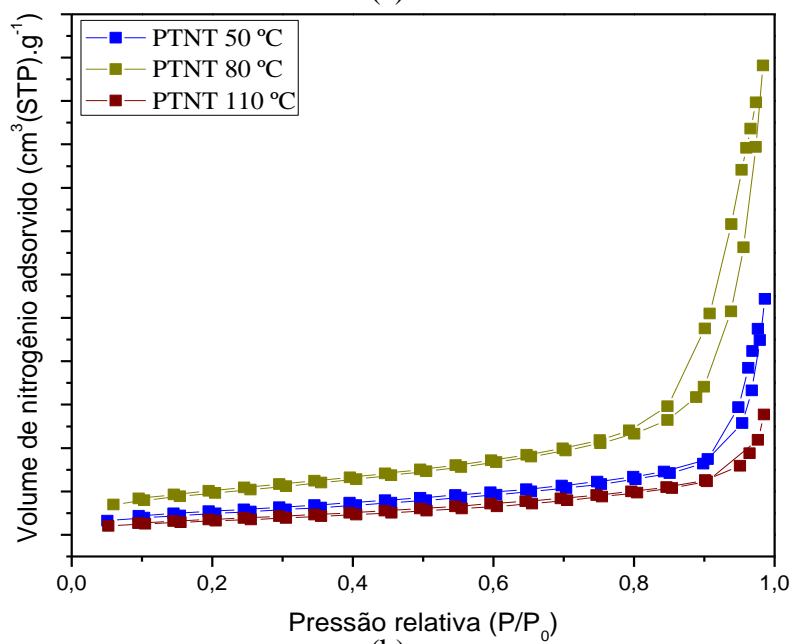
As isotermas obtidas dos sólidos usados, com exceção da isoterma da amostra NTNT, são do tipo IV (Figura 59), o que caracteriza materiais mesoporosos, com forte interação entre as moléculas de nitrogênio e a superfície dos sólidos (THOMMES, 2015). Para NTNT testado a 50 °C e razão molar de acetona:glicerol igual a 1, a isoterma característica é do tipo I, sugerindo uma superfície contendo microporos. Neste caso, a formação de microporos está diretamente relacionada à degradação das paredes dos nanotubos pela lixiviação dos metais e à oclusão dos poros pelas espécies carbonáceas, provenientes da reação da acetalização do glicerol com acetona.

As isotermas apresentam histereses do tipo H₃, as quais estão atribuídas aos poros no formato de placas não rígidas (THOMMES, 2015). Os mesoporos podem ter sido ocluídos, parcialmente, pela quimissorção dos produtos durante a reação da acetalização, conforme mostrado através dos resultados de espectroscopia Raman. Por outro lado, as curvas de distribuição dos poros BJH (Figuras 60 e 61) indicam a presença de micro e mesoporos distribuídos na estrutura tubular, através de dois largos picos entre os valores de 1-2 e 2-50 nm, respectivamente. Esse comportamento sugere que os microporos estão relacionados com a região interparedes e os mesoporos à área superficial externa dos nanotubos.

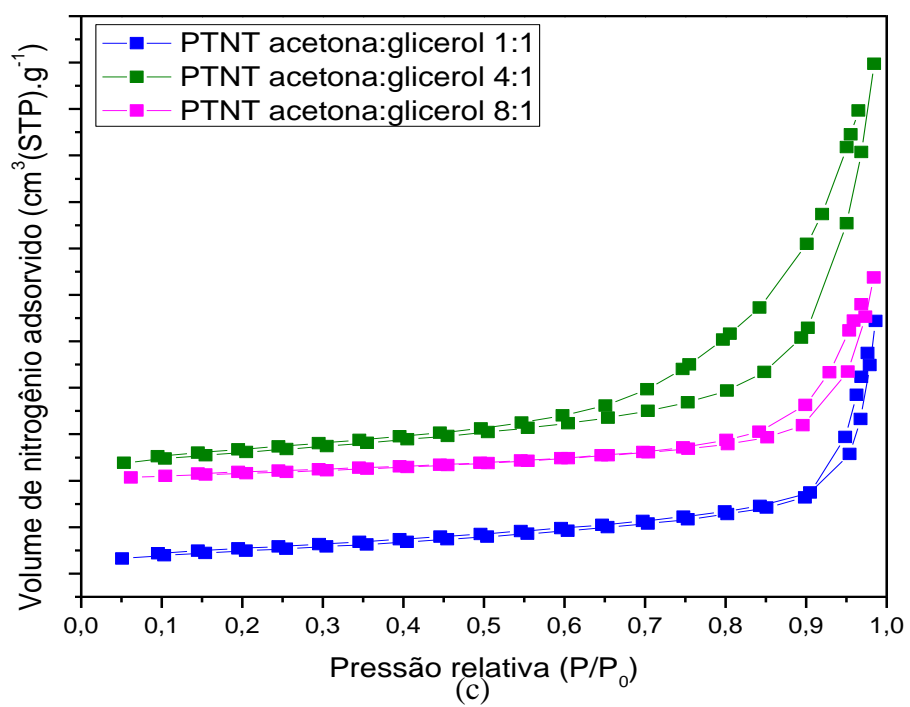
Figura 59 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos nanotubos de titanatos usados na acetalização do glicerol com acetona: (a) MTNTs usados a 50 °C e razão molar de acetona:glicerol igual a 1. (b) PTNT usado em razão molar acetona:glicerol igual a 1, variando-se a temperatura em 50, 80 e 110 °C. (c) PTNT usado a 50 °C, variando-se a razão molar acetona:glicerol em 1, 4 e 8.



(a)

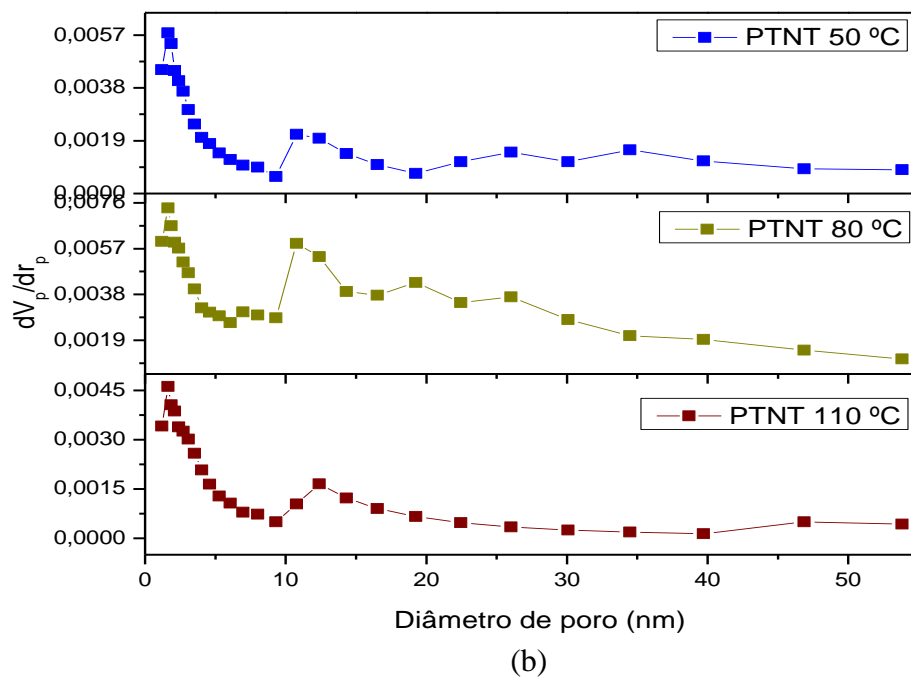
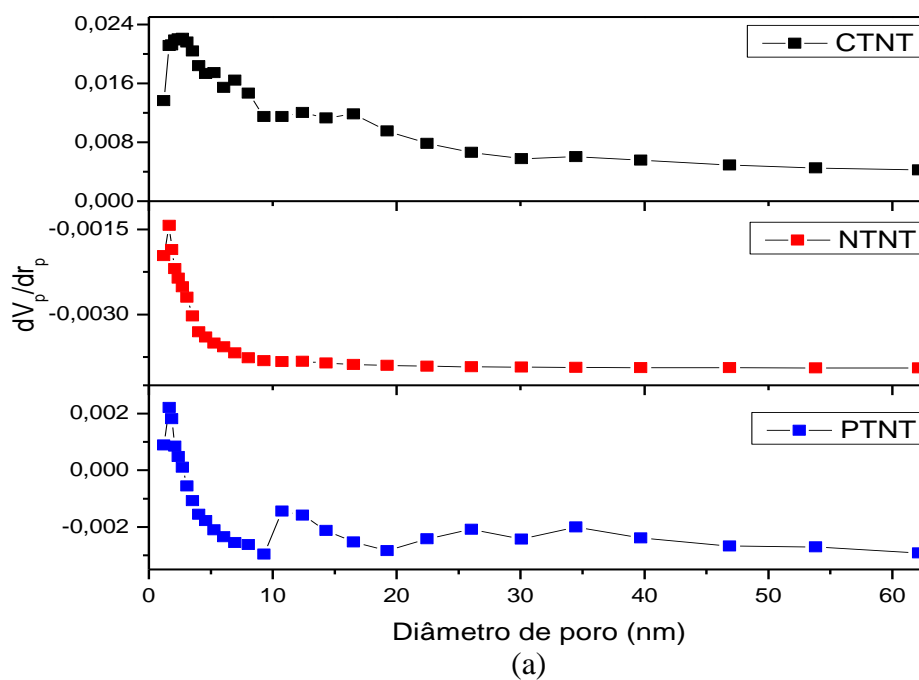


(b)



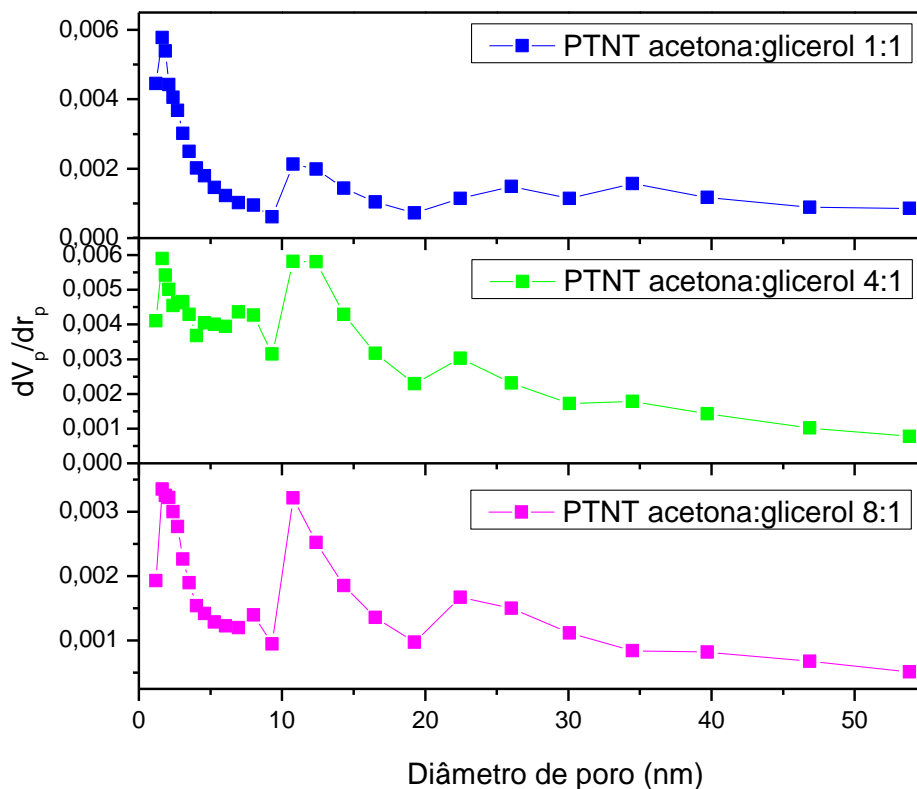
Fonte: próprio autor.

Figura 60 – Curva de distribuição dos tamanhos de poros (BJH) dos nanotubos de titanatos usados na acetalização do glicerol com acetona: (a) MTNTs usados a 50 °C e razão molar de acetona:glicerol igual a 1. (b) PTNT usado na razão molar acetona:glicerol igual a 1, variando-se a temperatura em 50, 80 e 110 °C.



Fonte: próprio autor.

Figura 61 – Curva de distribuição dos tamanhos de poros (BJH) dos nanotubos de titanatos usados na acetalização do glicerol com acetona: PTNT usado a 50 °C, variando-se a razão molar acetona:glicerol em 1, 4 e 8.



Fonte: próprio autor.

As propriedades texturais dos sólidos usados na acetalização do glicerol foram determinadas via isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, de acordo com a Tabela 12 abaixo.

Tabela 12 – Propriedades texturais obtidas por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos nanotubos de titanatos usados contendo metais.

Amostra	Razão molar acetona: glicerol	Temperatura (°C)	^aS_{BET} (m².g⁻¹)	t-plot (m².g⁻¹)	^bV_p (cm³.g⁻¹)	^bD_p (nm)
CTNT	1:1	50	77	236	0,31	17
NTNT	1:1	50	5	6	0,01	6
PTNT	1:1	50	18	37	0,08	19
PTNT	1:1	80	33	81	0,16	20
PTNT	1:1	110	13	26	0,04	14
PTNT	4:1	50	27	86	0,14	21
PTNT	8:1	50	13	33	0,07	22

Fonte: próprio autor.

^aMétodo BET, ^bMétodo BJH.

Os resultados de propriedades texturais mostraram um decréscimo na área superficial, volume e diâmetro médio de poros para CTNT, NTNT e PTNT a 50 °C, na razão de acetona:glicerol igual a 1. Tal fato sugere que, após a reação catalítica, os tubos emaranhados podem sofrer mudança parcial de fase, proporcionando sua abertura com a decorrente formação de nanofolhas (CHANG, 2011); esses fatores implicam diretamente nos mais baixos valores de conversão de glicerol. Assim, a adsorção química e física dos produtos da reação, tais como *solketal* e acetal, na superfície desses materiais resultou na diminuição da área superficial e volume de poros. Variando-se a temperatura para PTNT, os baixos valores de área superficial (13-33 m².g⁻¹) foram associados à mudança parcial de fase na estrutura tubular, conforme sugerido por Raman e DRX. Considera-se também que houve a parcial oclusão desses poros, por partículas de platina cloradas, as quais não foram lixiviadas para o meio reacional.

Para PTNT usado em diferentes razões molares de acetona:glicerol, a área superficial e o volume de poros são também medidos para determinar a correlação entre a razão molar e as propriedades texturais. Quando o sólido foi testado com razão molar de acetona:glicereol igual a 1, a área superficial obtida foi de 18 m².g⁻¹, sendo menor que aquele apresentado pelo sólido testado

com razão molar acetona:glicerol igual a 4 ($27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), com tendência similar ao volume de poros. Esse decréscimo nas propriedades texturais com o acréscimo do teor de acetona está diretamente relacionado à migração das espécies de Pt e PtO_x cloradas na superfície do sólido, as quais devem ter interação mais forte que entre acetona e/ou intermediário hemiacetal via interações eletrostáticas. Especialmente para a razão molar de acetona:glicereol igual a 8, o sólido apresentou teor de Pt de 5,2% (MEV-EDS). Os baixos valores de área superficial ($13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e volume de poros ($0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) foram devidos tanto à deposição das espécies de Pt na superfície dos nanotubos quanto à transformação de fase. Isto proporcionou a conversão de glicerol e ainda favoreceu a ocorrência de reações secundárias, devido à presença de uma maior quantidade de acetona.

De um modo geral, os resultados de caracterização dos sólidos, após a reação da acetalização do glicerol com acetona, mostraram que os efeitos sinérgicos, estruturais, morfológicos, texturais e eletrônicos entre as nanopartículas de Pt e a estrutura dos nanotubos de titanatos contribuíram para os melhores resultados de PTNT a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, em comparação aos sólidos CTNT e NTNT. Isto foi atribuído à ativação do glicerol pelos sítios de Pt clorados presentes na estrutura dos TNTs, os quais agem como suportes capazes de estabilizar as nanopartículas de platina. Além da reação ser favorecida na superfície externa dos tubos, as nanopartículas disponíveis na região interna são capazes de favorecer a reação de acetalização, através das propriedades redox das espécies de platina.

7 CONCLUSÕES

7.1 Nanotubos de titanatos protonados (HTNTs)

Os nanotubos de titanatos sódicos (NaTNTs) e protonados (HTNTs) foram sintetizados, caracterizados e usados na reação de acetalização do glicerol com acetona, variando-se a temperatura e composição molar acetona:glicerol. Os resultados de espectroscopia Raman e DRX evidenciaram a formação das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para a série NaTNT e HTNT, respectivamente, as quais são características de estrutura tubular. As micrografias de MET e MEV-EDS mostraram a presença de emaranhados de tubos, formados por multiparedes. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio revelaram sólidos contendo elevadas propriedades texturais e estruturas formadas por mesoporos. As análises de adsorção de piridina acoplada ao TG evidenciaram a presença de sítios ácidos fracos e moderados nos nanotubos protonados.

O tempo de síntese para produção de nanotubos de titanatos protonados interferiu na avaliação catalítica da acetalização do glicerol com acetona. O desempenho catalítico de HTNT preparado em 72 h revelou que as esperadas propriedades estruturais, texturais e eletrônicas mantiveram o sólido estável após a reação, em algumas condições específicas de temperatura e composição de reagentes. Quando testado a 50 °C e razão molar de acetona:glicerol igual a 1, HTNT72 exibiu conversão de glicerol de 45,5% com seletividade a *solketal* e acetal de 98%. Por outro lado, os demais catalisadores protonados (HTNT24 e HTNT48) apresentaram baixa atividade, devido à menor quantidade de sítios ácidos, quando comparados ao sólido HTNT72. O catalisador mais ativo, HTNT72, foi caracterizado após a reação, a fim de se investigar o motivo de desativação (ou não) em testes catalíticos, variando-se a temperatura e composição de reagentes (acetona:glicerol).

Os principais fatores que possibilitaram as baixas conversões e/ou inatividade, em diferentes condições, foram a mudança de fase e/ou a obstrução dos poros, através da adsorção química tanto dos produtos da reação quanto dos reagentes não consumidos. Esses fenômenos foram observados através dos resultados de DRX, espectroscopia Raman, EDS e isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os HTNTs usados na reação.

7.2 Nanotubos de titanatos contendo metais (MTNTs)

Os nanotubos de titanatos contendo metais (MTNTs) foram utilizados na reação da acetalização do glicerol com acetona, em diferentes condições de temperatura, composição de reagentes e massa de catalisador. Os resultados de atividade catalítica dos MTNTs, na acetalização do glicerol com acetona, estão relacionados com a natureza do óxido metálico presente nos nanotubos. Embora a inclusão de Pt, Co ou Ni nos TNTs exerça diferentes efeitos sobre as propriedades texturais e ácidas, as propriedades supracitadas não foram capazes de determinar o desempenho catalítico. A lixiviação das espécies de Ni e Co ocorreu em condições opostas às espécies de Pt em PTNT, sugerindo maior estabilização das nanopartículas de platina no suporte dos nanotubos. O controle das condições de reação é de fundamental importância para melhorar a atividade catalítica na reação. Este estudo foi realizado para PTNT, devido ao seu melhor desempenho nas condições iniciais, a 50 °C e composição molar de acetona:glicerol igual a 1, obtendo conversão de glicerol de 41% e seletividade a *solketal* de 17%. Apesar da resistência à desativação, o catalisador PTNT sofreu lixiviação dos sítios de platina, transformação de fase e sinterização das nanopartículas, em casos específicos de temperatura e composição acetona:glicerol, resultando em um sólido com baixa estabilidade.

Os resultados de DRX e espectroscopia Raman evidenciaram a presença da fase estável de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para CTNT, NTNT e PTNT, mesmo após diferentes condições de temperatura e composição de reagentes; entretanto, o alargamento dos modos vibracionais e picos, bem como o surgimento de outros sugerem a ocorrência de mudança de estrutura e morfologia para a formação de nanofolhas. Estes resultados foram confirmados por MEV-EDS, TEM e TEM-HAADF, os quais evidenciaram a presença de um emaranhado de estruturas formadas por nanofolhas e nanotubos. Além disso, os resultados de TEM e DRX para PTNT mostraram a existência de espécies de platina cloradas tanto na superfície quanto na região interna dos TNTs, as quais atuaram como centros ativos na reação. Por outro lado, os resultados de XPS exibiram a presença de sítios de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e CoO para NTNT e CTNT, respectivamente, enquanto que para o sólido PTNT, são observadas espécies de Pt^{2+} e Pt^{4+} na forma de PtO_x e componentes óxido-clorados. As isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio mostraram o decréscimo das propriedades texturais em decorrência da adsorção de espécies orgânicas provenientes dos produtos da reação, assim como mudança de fase para a formação de nanofolhas.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para este trabalho, destacam-se os testes catalíticos variando-se a massa de catalisador para os HTNTs, bem como outras análises de caracterização destes materiais usados, a fim de se estudar as propriedades morfológicas, estruturais e eletrônicas após a reação da acetalização do glicerol com acetona.

Por fim, será realizado um estudo com mudança de substrato, utilizando-se diferentes aldeídos como furfuraldeído, benzaldeído e butiraldeído, tanto para os HTNTs quanto para os titanatos contendo metais.

9 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

9.1 Artigos completos publicados em periódicos

CARVALHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; FERREIRA, O. P.; MENDES FILHO, J.; 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**, v. 313, p. 1454-1467, 2017.

GOMES, I. S.; CARVALHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; TEHUACANERO-CUAPA, S.; FREIRE, P. T. C.; MENDES FILHO, J.; 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, p. 1927-1942, 2018.

9.2 Trabalhos completos publicados em anais de congressos

CARVALHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; MENDES FILHO, JOSUÉ; CAMPOS, A.; TEHUACANERO-CUAPA, SAMUEL. Investigação sobre as razões para a desativação de nanotubos de titanatos na acetalização do glicerol com acetona. Em: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017, Ouro Preto.

9.3 Resumos publicados em anais de congressos

GOMES, S.; CARVALHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; MENDES FILHO, JOSUÉ. Acetalization of glycerol with butyraldehyde over supported Ni or Co based catalysts. In: XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017), 2017, Cancún.

REFERÊNCIAS

- AI, Q.; YANG, D.; LI, Y.; SHI, J.; WANG, X.; JIANG, Z. Highly efficient covalent immobilization of catalase on titanate nanotubes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 83, p. 8–15, 2014.
- BARZETTI, T.; SELLI, E.; MOSCOTTI, D.; FORNI, L. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, p. 1401-1407, 1996.
- BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807–2824, 2006.
- BAVYKIN, D.V.; LAPKIN, A.A.; PLUCINSKI, P.K.; TORRENTE-MURCIANO, L.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F.C. Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes, **Topics in Catalysis**, v. 39, n. 3, p. 151–160, 2006.
- BOUDART, M. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis, **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 661-666, 1995.
- BUCHHOLCZ, B.; VARGA, E.; VARGA, T.; PLANK, K.; KISS, J.; KÓNYA, Z. Structure and stability of boron doped titanate nanotubes and nanowires. **Vacuum**, v. 138, p. 120-124, 2017.
- CALVINO-CASILDA, V.; STAWICKA, K.; TREJD, M.; ZIOLEK, M.; BAÑARES, M. A. Real-time Raman monitoring and control of the catalytic acetalization of glycerol with acetone over modified mesoporous cellular foams. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 20, p. 10780-10791, 2014.
- CAMPOSECO, R.; CASTILLO, S.; MEJIA-CENTENO, I.; NAVARRETE, J.; RODRIGUEZ-GONZALEZ, V. Behavior of Lewis and Brønsted surface acidity featured by Ag, Au, Ce, La, Fe,

Mn, Pd, Pt, V and W decorated on protonated titanate nanotubes, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 235-243, 2017.

CARVALHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; FERREIRA, O. P.; MENDES FILHO, J.; 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**, v. 313, p. 1454-1467, 2017.

CARVALHO, D. C.; SOUZA, H. S. A.; MENDES FILHO, J.; OLIVEIRA, A. C.; CAMPOS, A.; MILET, 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.; PINHEIRO, L. G.; CAMPOS, A.; MILLET, E. R. C.; SOUSA, F. F.; MENDES FILHO, J.; SARAIVA, G. D.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, A. C. Characterization and catalytic performances of copper and cobalt-exchanged hydroxyapatite in glycerol conversion for 1-hydroxyacetone production. **Applied Catalysis A: General**, v. 471, p. 39-49, 2014.

CATALDO, M.; NIEDDU, E.; GAVAGNIN, R.; PINNA, F.; STRUKUL, G. Hydroxy complexes of palladium(II) and platinum(II) as catalysts for the acetalization of aldehydes and ketones. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 142, p. 305-316, 1999.

CHAI, S. -H; WANG, H. -P.; LIANG, Y.; XU, B. -Q. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 2, p. 342-349, 2007.

CHANDRASEKHAR, S. Product stability in kinetically-controlled organic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 16, p. 313-338, 1987.

CHANG, Z.; LIU, J.; LIU, J.; SUN, X. Titanate nanosheets and nanotubes: alkalinity manipulated synthesis and catalyst support application, **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 277-282, 2011.

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.

CHEN, X.; H, WANG, WU, Z.; LIU, Y.; WENG, X. Novel $H_2Ti_{12}O_{25}$ - Confined CeO_2 catalyst with remarkable resistance to alkali poisoning based on the “Shell Protection Effect”. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 35, p. 17479–17484, 2011.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**, 1ª edição, São Paulo: Ed. Moderna: Ed. da Universidade de São Paulo, 1981.

COELHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; MENDES FILHO, J.; OLIVEIRA, A. C.; LUCREDIO, A. F.; ELISABETE, E. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Effect of the active metal on the catalytic activity of the titanate nanotube for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 438-453, 2016.

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. 2225–2231, 2010.

DALIL, M.; CARNEVALI, D.; DUBOIS, J.; PATIENCE, G. S. Transient acrolein selectivity and carbon deposition study of glycerol dehydration over WO_3/TiO_2 catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 557-563, 2015.

DELFORT, B.; DURAND, I.; JAECKER-VOIROL, A.; LACOME, T.; MONTAGNE, X.; PAILLE, F. **Diesel Fuel Compounds Containg Glycerol Acetals**. US. Pat. 6890364 B2, 2003.

DHAL, S.; CHATTERJEE, S.; FACSKO, S.; MÖLLER, W.; BÖTTGER, R.; SATPATI, B.; RATHA, S.; HÜBNER, R. Discrete Single Crystalline Titanium Oxide Nanoparticle Formation from a Two-Dimensional Nanowelded Network. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 5, p. 2660-2666, 2017.

DING, X.; XU, X. G.; CHEN, Q.; PENG, L.-M. Preparation and characterization of Fe-incorporated titanate nanotubes. **Nanotechnology**, v. 17, n. 21, p. 5423-5427, 2006.

DOSADO, A. G.; CHEN, W. -T; CHAN, A.; SUN-WATERSHOUSE, D. Novel Au/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production in alcohol–water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 238-254, 2015.

EDAKE, M.; DALIL, M.; MAHBOUB, M. J. D.; DUBOIS, J. -L.; PATIENCE, G. S. Catalytic glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol in a gas-solid fluidized bed. **RSC Advances**, v. 7, p. 3853-3860, 2017.

FAHRENFORT, J.; VAN REYEN, L. L.; SACHTLER, W. H. M. **The Mechanism of Heterogeneous Catalysis**, Amsterdam: J. H. deBoer, 1960.

FAN, C. -N.; XU, C. -H.; LIU, C. -Q.; HUANG, Z. -Y.; LIU, J. -Y.; YE, Z. -X. Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO₂-SiO₂ mixed oxides. **Reaction Kinetic, Mechanisms and Catalysis**, v. 107, n. 1, p. 189-202, 2012.

FARIA, R. P. V.; PEREIRA, C. S. M.; SILVA, V. M. T. M.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Glycerol Valorization as Biofuel: Thermodynamic and Kinetic Study of the Acetalization of Glycerol with Acetaldehyde. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 4, p. 1538-1547, 2013.

FARIA, R. P. V.; PEREIRA, C. S. M.; SILVA, V. M. T. M.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Glycerol valorisation as biofuels: Selection of a suitable solvent for an innovative process for the synthesis of GEA, **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 159-167, 2013.

FENG, J.; ZHANG, Y.; XIONG, W.; DING, H.; HE, B. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol and ethylene glycol over Ru-Co/ZrO₂ catalysts. **Catalysts**, v. 6, n. 4, p. 51-63, 2016.

FERNÁNDEZ-WERNER, L.; PIGNANELLI, F.; MONTENEGRO, B.; ROMERO, M.; PARDO, H.; FACCIO, R.; MOMBRÚ, A. W. Characterization of titanate nanotubes for energy applications, **Journal of Energy Storage**, v. 12, p. 66-77, 2017.

FERREIRA, A. C. S.; BARBE, J. -C.; BERTRAND, A. Heterocyclic acetals from glycerol and acetaldehyde in port wines: Evolution with Aging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 50, n. 9, p. 2560-2564, 2002.

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, p. 94-99, 2010.

FERRE-VILAPLANA, A.; BUSO-ROGERO, C.; FELIU, J. M.; HERRERO, E. Cleavage of the C-C Bond in the Ethanol Oxidation Reaction on Platinum. Insight from Experiments and Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 21, p. 11590-11597, 2016.

FINA, F.; MENARD, H.; IRVINE, J. T. S. The effect of Pt NPs crystallinity and distribution on the photocatalytic activity of Pt-g-C₃N₄. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 21, p. 13929-13936, 2015.

GADAMSETTI, S.; RAJAN, N. P.; RAO, G. S.; CHARY, K. V. R. Acetalization of glycerol with acetone to bio fuel additives over supported molybdenum phosphate catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 49-57, 2015.

GALY, N.; NGUYEN, R.; BLACH, P.; SAMBOU, S.; LUART, D.; LEN, C. Glycerol oligomerization in continuous flow reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 312-318, 2017.

GAO, T.; FJELLÅG, H.; NORBY, P. Raman Scattering Properties of a Protonic Titanate $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$ (\square , vacancy; $x = 0.7$) with Lepidocrocite-Type Layered Structure, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 31, p. 9400-9405, 2008.

GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**, 1st edition, New York: Wiley, 1992.

GONÇALVES, M.; RODRIGUES, 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.

GUO, L.; HU, X.; HU, G.; CHEN, J.; LI, Z.; DAI, W.; DACOSTA, H. F. M.; FAN, M. Tetraethylenepentamine modified protonated titanate nanotubes for CO₂ capture. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 663-669, 2015.

GUO, Y.; LI, Y.; SHI, R.; LIU, Q.; ZHAN, E.; SHEN, W. Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Applied Catalysis A: General**, v. 371, n. 1-2, p. 108-113, 2009.

HASABNIS, A.; MAHAJANI, S. Acetalization of Glycerol with Formaldehyde by Reactive Distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 31, p. 12279-12287, 2014.

IVAN, Ş. –B.; POPESCU, I.; FECHETE, I.; GARIN, F.; PÂRVULESCU, V. I.; MARCU, I. –C. The effect of phosphorus on the catalytic performance of nickel oxide in ethane oxidative dehydrogenation. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. .p. 6953-6964, 2016.

JAECKER-VOIROL, A.; DURAND, I.; HILLION, G.; DELFORT, B.; MONTAGNE, X. Glycerin for new biodiesel formulation. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 63, n. 4, p. 395-404, 2008.

JIANG, LI, C.; FU, H.; GUO, X.; WU, G.; CHEN, S. Probing the spontaneous reduction mechanism of platinum ions confined in the nanospace by X-ray absorption fine structure spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 28, p. 19259-19266, 2016.

JIN, Z.; CHEN, Z.; LI, Q.; XI, C.; ZHENG, X. On the conditions and mechanism of PtO₂ formation in the photoinduced conversion of H₂PtCl₆. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 81, p. 177-182, 1994.

JIN, F.; LI, Y. A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule, **Catalysis Today**, v. 145, n. 1-2, p. 101-107, 2009.

JOSE, M.; HARIDAS, M. P.; SHUKLA, S. Predicting dye-adsorption capacity of hydrogen titanate nanotubes via one-step dye-removal method of novel chemically-activated catalytic process conducted in dark, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 1980-1988, 2014.

JOSE, M.; HARSHA, N.; SUHAILATH, K.; MOHAMED, A. P.; SHUKLA, S. Hydrogen phosphate anions modified hydrogen titanate nanotubes for methylene blue adsorption from aqueous solution: Validating novel method of predicting adsorption capacity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1295-1307, 2016.

KAPKOWSKI, M.; AMBROŹKIEWICZ, W.; SIUDYGA, T.; SITKO, R.; SZADE, J.; KLIMONTKO, J.; BALIN, K.; LELATKO, J.; POLANSKI, J. 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.

KARAM, A.; SAYOUD, N.; VIGIER, K. D.; LAI, J.; LIEBENS, A.; OLDANI, C.; JÉRÔME, F. Heterogeneously-acid catalyzed oligomerization of glycerol over recyclable superacid Aquivion® PFSA. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 84-88, 2016.

KHAYOON, M. S.; ABBAS, A.; HAMEED, B. H.; TRIWAHYONO, S.; JALIL, A. A.; HARRIS, A. T.; MINETT, A. I. Selective Acetalization of Glycerol with Acetone Over Nickel Nanoparticles

Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 6, p. 1009-1015, 2014.

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

KIM, S. -J.; YUN, Y. -U.; OH, H. -J.; HONG, S. H.; ROBERTS, C. A.; ROUSTRAY, K.; WACHS, I. E. Characterization of Hydrothermally Prepared Titanate Nanotube Powders by Ambient and In Situ Raman Spectroscopy, **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 1, p. 130-135, 2010.

KIM, S.; KIM, M.; HWANG, S. -H.; LIM, S. K. Effects of hydrothermal temperature and acid concentration on the transition from titanate to titania. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 1141-1148, 2012.

KIMURA, M.; NAKATO, T.; OKUHARA, T. Water-tolerant solid acid catalysis of $\text{CS}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ for hydrolysis of esters in the presence of excess water. **Applied Catalysis A: General**, v. 165, n.1-2, p. 227-240, 1997.

KITANO, M.; WADA, E.; NAKAJIMA, K.; HAYASHI, S.; MIYAZAKI, S.; KOBAYASHI, H.; HARA, M. Protonated titanate nanotubes with Lewis and Brønsted acidity: relationship between nanotube structure and catalytic activity, **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 3, p. 385-393, 2013.

KOJIMA, S. Anomalous behaviour of the O-H stretching vibrational mode in the liquid-glass transition of glycerol, **Journal of Molecular Structure**, v. 294, p. 193-195, 1993.

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

KOWALSKA-KU, J.; HELD, A.; FRANKOWSKI, 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, parte A, p. 205-212, 2017.

KOWALSKA-KUS, J.; HELD, A.; NOWINSKA, K. Enhancement of the catalytic activity of H-ZSM-5 zeolites for glycerol acetalization by mechanical grinding. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 117, n. 1, p. 341-352, 2016.

LAI, S. -W.; PARK, J. -W.; YOO, S. -H.; HA, J. -M.; SONG, E. -H.; CHO, S. -O. Surface synergism of Pd/H₂Ti₃O₇ composite nanowires for catalytic and photocatalytic hydrogen production from ammonia borane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 5, p. 3428-3435, 2016.

LI, S.; LI, N.; LI, G.; LI, L.; WANG, A.; CONG, Y.; WANG, X.; XU, G.; ZHANG, T. Protonated titanate nanotubes as a highly active catalyst for the synthesis of renewable diesel and jet fuel range alkanes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 124-134, 2015.

LIN, C. H.; CHAO, J. -H.; LIU, C. H.; CHANG, J. -C.; WANG, F. -C. Effect of calcination temperature on the structure of a Pt/TiO₂ (B) nanofiber and its photocatalytic activity in generating H₂. **Langmuir**, v. 24, n. 17, p. 9907-9915.

LIU, J.; LIU, Y.; WU, Z.; CHEN, X.; WANG, H.; WENG, X. Polyethyleneimine functionalized protonated titanate nanotubes as superior carbon dioxide adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 392-397, 2012.

LIU, R.; YANG, W. -D.; CHUENG, H. -J.; REN, B. -Q. Preparation and Application of Titanate Nanotubes on Dye Degradation from Aqueous Media by UV Irradiation. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, p. 1-9, 2015.

LORENÇON, E.; ALVES, D. C. B.; KRAMBROCK, K.; ÁVILA, E. S.; RESENDE, R. R.; FERLAUTO, A. S.; LAGO, R. M. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes. **Fuel**, v. 132, p. 53-61, 2014.

LU, S.-X.; ZHONG, H.; MO, D.-M.; HU, Z.; ZHOU, H.-I.; YAO, Y. A H-titanate nanotube with superior oxidative desulfurization selectivity. **Green Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 1371-1377, 2017.

MA, R.; SASAKI, T.; BANDO, Y. Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes. **Chemical Communications**, v. 21, n. 7, p. 948-950, 2005.

MA, T.; YUN, Z.; XU, W.; CHEN, L.; LI, L.; DING, J.; SHAO, R. Pd-H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 343-352, 2016.

MALLESHAM, B.; SUDARSANAM, P.; RAJU, G.; REDDY, B. M. Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO₂ solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol. **Green Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 4788-489, 2013.

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.

MARCHESINI, F. A.; GUTIERREZ, L. B.; QUERINI, C. A.; MIRÓ, E. E. Pt, In and Pd, In catalysts for the hydrogenation of nitrates and nitrites in water. FTIR characterization and reaction studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 159, n.1-3, p. 203-211, 2010.
Chem. Eng. J. 159 (2010) 203–211.

MEJÍA-CENTENO, I.; CASTILLO, S.; CAMPOSECO, R.; MARÍN, J.; GARCÍA, L. A.; FUENTES, G. A. Activity and selectivity of V₂O₅/H₂Ti₃O₇, V₂O₅-WO₃/H₂Ti₃O₇ and

Al₂O₃/H₂Ti₃O₇ model catalysts during the SCR-NO with NH₃. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 873-885, 2015.

MELERO, J. A.; VICENTE, G.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; BUSTAMANTE, J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2011-2018, 2010.

MIAO, Z.; XU, L.; SONG, H.; ZHAO, H.; CHOU, L. One-pot synthesis of ordered mesoporous zirconium oxophosphate with high thermostability and acidic properties. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 8, p.1942-1954, 2013.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 199-218, 1998.

MOITY, L.; BENAZZOUZ, A.; MOLINIER, V.; RATAJ-NARDELLO, V.; ELMKADDEM, M. K.; CARO, P.; THIÉBAUD-ROUX, S.; GERBAUD, V.; MARIONE, P.; AUBRY, J. –M. Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation. **Green Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 1779-1792, 2015.

MONTEIRO, W. F.; VIEIRA, M. O.; AQUINO, A. S.; SOUZA, M. O.; LIMA, J.; EINLOFT, S.; LIGABUE, R. CO₂ conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires. **Applied Catalysis A: General**, v. 544, p. 46-54, 2017.

MORGADO JR, E.; JARDIM, P. M.; MARINKOVIC, B. A.; RIZZO, F. C.; ABREU, M. A. S.; ZOTIN, J. L.; ARAÚJO, A. S. Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes intoTiO₂-B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials. **Nanotechnology**, v. 18, n. 49, p. 495710-495729, 2007.

MORGADO JR, E.; ABREU, M. A. S.; PRAVIA, O. R. C.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; RIZZO, F. C.; ARAÚJO, A. S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content, **Solid State Sciences**, v. 8, n. 8, p. 888-900, 2006.

MUDALIGE, A.; PEMBERTON, J. E. Raman spectroscopy of glycerol/D₂O solutions, **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, n. 1, p. 27-35, 2007.

NAIR, G. S.; ADRIJANTO, E.; ASALME, A.; KOZHEVNIKOV, I. V.; COOKE, D. J.; BROWN, D. R.; SHIJU, N. R. Glycerol utilization: solvent-free acetalisation over niobia catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 6, p. 1173-1179, 2012.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H. S.; POIRIER, M.; XU, C. Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: Process optimization. **Fuel**, v. 128, p. 113-119, 2014.

NING, X.; LI, Y.; YU, H.; PENG, F.; WANG, H.; YANG, Y. Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. **Journal of Catalysis**, v. 335, p. 95-104, 2016.

NISHIJIMA, K.; FUJISAWA, Y.; MARUKAMI, N.; TSUBOTA, T.; OHNO, T. Development of an S-doped titania nanotube (TNT) site-selectively loaded with iron (III) oxide and its photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 584-590, 2008.

OKUHARA, T. Water-tolerant solid acid catalysts. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3641-3665, 2002.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalysis by heteropoly compounds—recent developments. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 63-77, 2001.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M.; ELEY, W. O. H. D. D. BRUCE, G. Catalytic chemistry of heteropoly compounds. **Advances in Catalysis**, v. 41, n. C, p. 113-252, 1996.

OKUHARA, T.; WATANABE, H.; NISHIMURA, T.; INUMARU, K.; MISONO, M. Microstructure of cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid relevant to novel acid catalysis. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 8, p. 2230-2238, 2000.

PAN, A.; WU, H. B.; YU, L.; ZHU, T.; LOU, X. W. Synthesis of Hierarchical Three-Dimensional Vanadium Oxide Microstructures as High-Capacity Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 3874-3879, 2012.

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.

PÉREZ-HERNÁNDEZ, R.; MENDONZA-ANAYA, D.; FERNÁNDEZ, M. E.; GOMES-CORTÉS, A. Synthesis of mixed ZrO_2 - TiO_2 oxides by sol-gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x . **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.281, n. 1-2, p. 200-206, 2008.

PORRAS, R.; BAVKYN, D. V.; ZEKONYTE, J.; WALSH, F. C.; WOOD, R. J. Titanate nanotubes for reinforcement of a poly(ethylene oxide)/chitosan polymer matrix, **Nanotechnology**, v. 27, n. 19, p. 195706, 2016.

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.

PUGA, A. V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 1-66, 2016.

QAMAR, M.; KIM, S. J.; GANGULI, A. K. TiO_2 -based nanotubes modified with nickel: synthesis, properties, and improved photocatalytic activity, **Nanotechnology**, v. 20, n. 45, p. 455703, 2009.

QING, W.; CHEN, J.; SHI, X.; WU, J.; HU, J.; ZHANG, W. Conversion enhancement for acetalization using a catalytically active membrane in a pervaporation membrane reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1396-1405, 2017.

RAHUT, S.; PANDA, R.; BASU, J. K. Solvothermal synthesis of a layered titanate nanosheets and its photocatalytic activity: Effect of Ag doping. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 341, p. 12-19, 2017.

RAHAMAN, M.; GRAÇA, N. S.; PEREIRA, C. S. M.; RODRIGUES, A. E. Thermodynamic and kinetic studies for synthesis of the acetal (1, 1-diethoxybutane) catalyzed by Amberlyst 47 ion-exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 258-267, 2015.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic syntheses and transformations catalyzed by sulfated zirconia. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 6, p. 2185-2208, 2009.

REHÁKOVÁ, M.; FORTUNOVÁ, L.; BASTL, Z.; NAGYOVÁ, S.; DOLINSKÁ, S.; JORIK, V.; JÓNA, E. Removal of pyridine from liquid and gas phase by copper forms of natural and synthetic zeolites, **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 699-706, 2011.

RISS, A.; ELSER, M. J.; BERNARDI, J. Stability and photoelectronic properties of layered titanate nanostructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6198-6206, 2009.

RODRIGUES, R.; GONÇALVES, M.; MANDELLI, D.; PESCARMONA, P. P.; CARVALHO, W. A. Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups, **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 4, p. 2293-2301, 2014.

RODRIGUES, R.; MANDELLI, D.; GOLÇALVES, N. S.; PESCARMONA, 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.

SAD, M. E.; DUARTE, H. A.; VIGNATTI, C. H.; PADRÓ, C. L.; APESTEGUÍA, C. R. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 18, p. 6097-6106, 2015.

SALLEM, F.; CHASSAGNON, R.; MAGRICHE, A.; MAAOUI, M. E.; MILLOT, N. Effect of mechanical stirring and temperature on dynamic hydrothermal synthesis of titanate nanotubes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 785-796, 2017.

SAMANTARAV, S.; MISHRA, B. G. Combustion synthesis, characterization and catalytic application of $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposite oxide towards one pot synthesis of octahydroquinazolinones. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 339, n. 1, p. 478-489, 2011.

SANTOS, N. M.; ROCHA, J. M.; MATOS, J. M. E.; FERREIRA, O. P.; MENDES FILHO, J.; VIANA, B. C.; OLIVEIRA, A. C. Metal cations intercalated titanate nanotubes as catalysts for α,β unsaturated esters production. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 74-80, 2013.

SATTERFIELD, C. **Heterogenous Catalysis in Practice**, New York: McGraw Hill Book Company, 1980.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**, 1ª edição, Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SHENG, G.; DONG, H.; SHEN, R.; LI, Y. Microscopic insights into the temperature-dependent adsorption of Eu(III) onto titanate nanotubes studied by FTIR, XPS, XAFS and batch technique, **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 486-494, 2013.

SHI, L.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; GAO, R.; ZHAO, Y. A study on partially protonated titanate nanotubes: Enhanced thermal stability and improved photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4717-4723, 2014.

SHIMA, H.; TATSUMI, T.; KONDO, J. N. Direct FT-IR observation of oxidation of 1-hexene and cyclohexene with H₂O₂ over TS-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 13-20, 2010.

SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 38-41, 2009.

SILVA, M. J.; RODRIGUES, F. A.; JÚLIO, A. A. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 828-835, 2017.

SLUBAN, M.; COJOCARU, B.; PARVULESCU, V. I.; ISKRA, J.; KOROŠEC, R. C. Protonated titanate nanotubes as solid acid catalyst for aldol condensation. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 161-169, 2017.

SOARES, A. V. W.; SALAZAR, J. B.; FALCONE, D. D.; VASCONCELLOS, F. A.; DAVIS, R. J.; PASSOS, F. B. A study of glycerol hydrogenolysis over Ru–Cu/Al₂O₃ and Ru–Cu/ZrO₂ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 415, p. 27-36, 2016.

SREENIVASULU, P.; NANDAN, D.; KUMAR, M.; VISWANADHAM, N. Synthesis and catalytic applications of hierarchical mesoporous AlPO₄/ZnAlPO₄ for direct hydroxylation of benzene to phenol using hydrogen peroxide. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 10, p. 3268-3271, 2013.

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. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 30, p. 16699-16711, 2016.

SUDARSANAM, P.; MALLESHAM, B.; PRASAD, A. N.; REDDY, P. S.; REDDY, B. M. Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 539-545, 2013.

SUHAIMY, S. H. M.; HAMID, S. B. A.; LAI, C. W.; HASAN, M. R.; JOHAN, M. R. TiO₂ nanotubes supported Cu nanoparticles for improving photocatalytic degradation of simazine under UV illumination. **Catalysts**, v. 6, n. 11, p. 167-182 2016.

SUN, X.; LI, Y. Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes, **Chemistry – A European Journal**, v. 9, n. 10, p. 2229-2238, 2003.

SUTTER, M.; SILVA, E.; DUGUET, N.; RAOUL, Y.; MÉTAY, E.; LEMAIRE, M. Glycerol Ether Synthesis: A Bench Test for Green Chemistry Concepts and Technologies. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 16, p.8609-8651, 2015.

TANG, Y.; ZHANG, Y.; DONG, Z.; CHEN, Z.; CHEN, X. **Elongated titanate nanotube, its synthesis method, and its use**, Patent WO 2015038076 A1, 2015.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TIEMANN, M.; SCHULZ, M.; JÄGER, C.; FRÖBA M. Mesoporous aluminophosphate molecular sieves synthesized under nonaqueous conditions. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 9, p. 2885-2891, 2001.

TIMOFEEVA, M. N.; PANCHENKO, V. N.; KHAN, N. A.; HASAN, Z.; PROSVIRIN, I. P.; TSYBULYA, S. V.; JHUNG, S. H. Isostructural metal-carboxylates MIL-100(M) and MIL-53(M) (M: V,Al, Fe and Cr) as catalysts for condensation of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 167-174, 2017.

TRIMM, D. L. **Design of Industrial Catalysis**. 1st edition, Amsterdam: Elsevier, 1980.

TURKI, A.; KOCHKAR, H.; GUILLARD, C.; BERHAULT, G.; GHORBEL, A. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138-139, p. 401-415, 2013.

UMBARKAR, S. B.; KOTBAGI, T. V.; BIRADAR, A. V.; PASRICHA, R.; CHANALE, J.; DONGARE, M. K.; MAMEDE, A. S.; LANCELOT, C.; PAYNE, E. Acetalization of glycerol using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 310, n. 1-2, p. 150–158, 2009.

VALVEKENS, P.; VERMOORTELE, F.; VOS, D. D. Metal-organic frameworks as catalysts: the role of metal active sites. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 6, p. 1435-1445, 2013.

VOLKENSTEIN, F. F. **The Electronic Theory of Catalysis on Semi-Conductors**, 1st edition, New York: Pergamon, 1963.

WADA, E.; KITANO, M.; YAMAMOTO, K.; NAKAJIMA, K.; HAYASHI, S.; HARA, M. Synthesis of niobium-doped titanate nanotubes as solid acid catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 13, p. 4832-4839, 2016.

WAN, Z.; XU, Q.; LI, H.; ZHANG, Y.; DING, Y.; WANG, J. Efficient Co@CoO core-shell nanocrystals as catalysts for visible-light-driven water oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 67-76, 2017.

WANG, L.; TIAN, B.; FAN, J.; LIU, X.; YANG, H.; YU, C.; TU, B.; ZHAO, D. Block copolymer templating syntheses of ordered large-pore stable mesoporous aluminophosphates and Fe-aluminophosphate based on an “acid–base pair” route. **Microporous and mesoporous materials**, v. 67, n. 2-3, p. 123-133, 2004.

WU, Z.; SHENG, Z.; LIU, Y.; WANG, H.; MO, J. Deactivation mechanism of PtO_x/TiO₂ photocatalyst towards the oxidation of NO in gas phase, **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1053-1058, 2011.

XIE, W.; WANG, H.; LI, H. Silica-supported tin oxides as heterogeneous acid catalysts for transesterification of soybean oil with methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 1, p. 225-231, 2012.

YIN, J.; ZHAO, X. Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 329, n. 3, p. 153-160, 2008.

YU, J. YU, H.; CHENG, B.; TRAPALIS, C. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 249, n. 1-2, p. 135-142, 2006

YU, J.; YU, H.; CHENG, B.; ZHAO, X.; ZHANG, Q. Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanofibers by a hydrothermal method **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 182, n. 2, p. 121-127, 2006.

YU, Y.; XU, D. Single-crystalline TiO₂ nanorods: highly active and easily recycled photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 1, p. 166-171, 2007.

YUAN, Q.; YE, F.; XUE, T.; GUAN, Y. Room temperature hydrogenation of furfuryl alcohol by Pd/titanate nanotube, **Applied Catalysis A: General**, v. 507, p. 26-33, 2015.

ZAKI, M. I.; HASAN, M. A.; AL-SAGHEER, F. A.; PASUPULETY, L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 190, n. 3, p. 261-274, 2001.

ZAHER, S.; CHRIST, L.; EL RAHIM, M. A.; 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, C.; WANG, T.; LIU, X.; DING, Y. Selective oxidation of glycerol to lactic acid over activated carbon supported Pt catalyst in alkaline solution. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 502-509, 2016.

ZHANG, S.; ZHAO, Z.; AO, Y. Design of highly efficient Zn-, Cu-, Ni- and Co-promoted M- AlPO_4 solid acids: the acetalization of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 32-39, 2015.

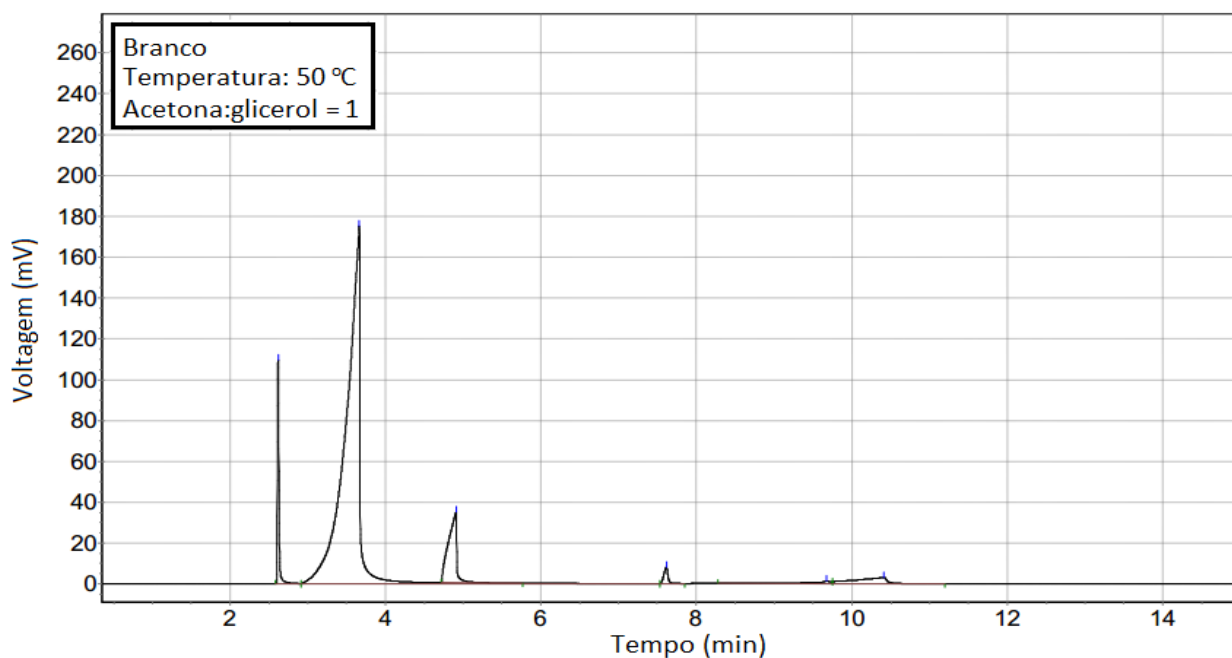
ZHANG, X.; GAO, B.; HU, L.; LI, L.; JIN, W.; HUO, K.; CHU, P. K. Hydrothermal synthesis of perovskite-type MTiO_3 (M = Zn, Co, Ni)/ TiO_2 nanotube arrays from an amorphous TiO_2 template. **CrystEngComm**, v. 16, n. 44, p.10280-10285, 2014.

ZHANG, Y.; FAN, M.; NIU, F.; WU, W.; HUANG, C.; LIU, X.; LI, H.; LIU, X. Belt-like $\text{VO}_2(\text{M})$ with a rectangular cross section: A new route to prepare, the phase transition and the optical switching properties. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 3, p. 875-879, 2012.

ZHU, J.; CAO, L.; WU, Y.; GONG, Y.; LIU, Z.; HOSTER, H. E. ZHANG, Y.; ZHANG, S.; YANG, S.; YAN, Q.; AJAYAN, P. M.; VAJITAI, R. Building 3D Structures of Vanadium Pentoxide Nanosheets and Application as Electrodes in Supercapacitors. **Nano Letters**, v. 13, n. 11, p. 5408-5413, 2013.

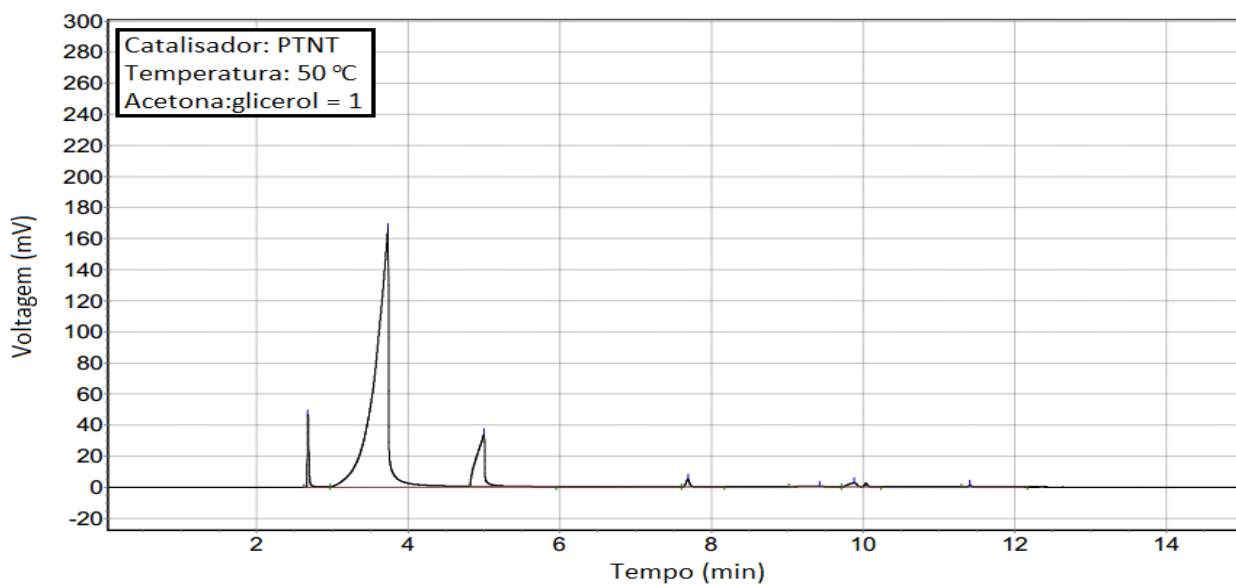
APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS

Figura 62 – Cromatograma da mistura reacional (acetona:glicerol = 1) diluída em ácido acético.



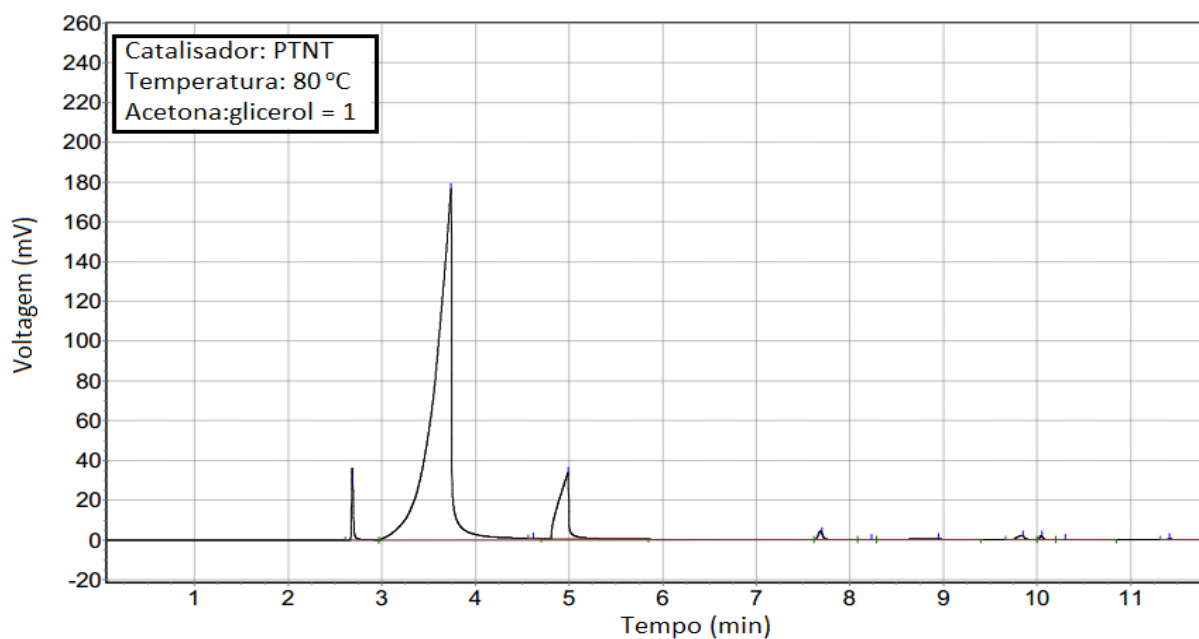
Fonte: próprio autor.

Figura 63 – Cromatograma do produto da acetalização do glicerol com acetona. Catalisador utilizado: PTNT, temperatura = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 1.



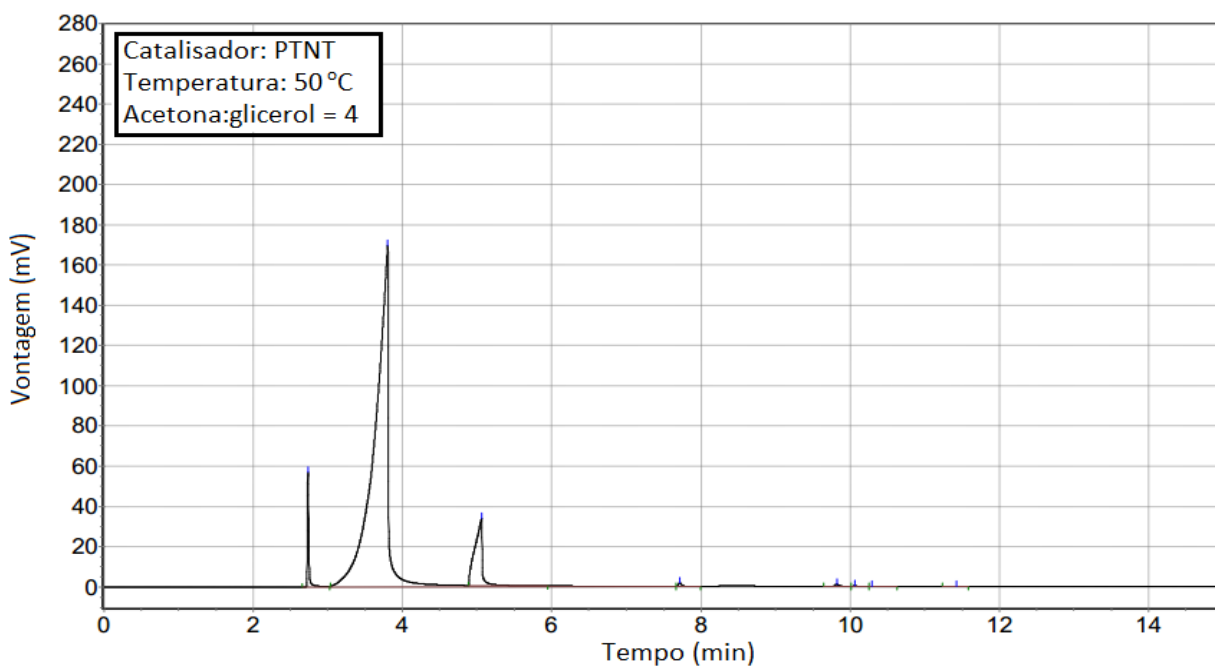
Fonte: próprio autor.

Figura 64 – Cromatograma do produto da acetalização do glicerol com acetona. Catalisador utilizado: PTNT, temperatura = 80 °C, razão molar acetona:glicerol = 1.



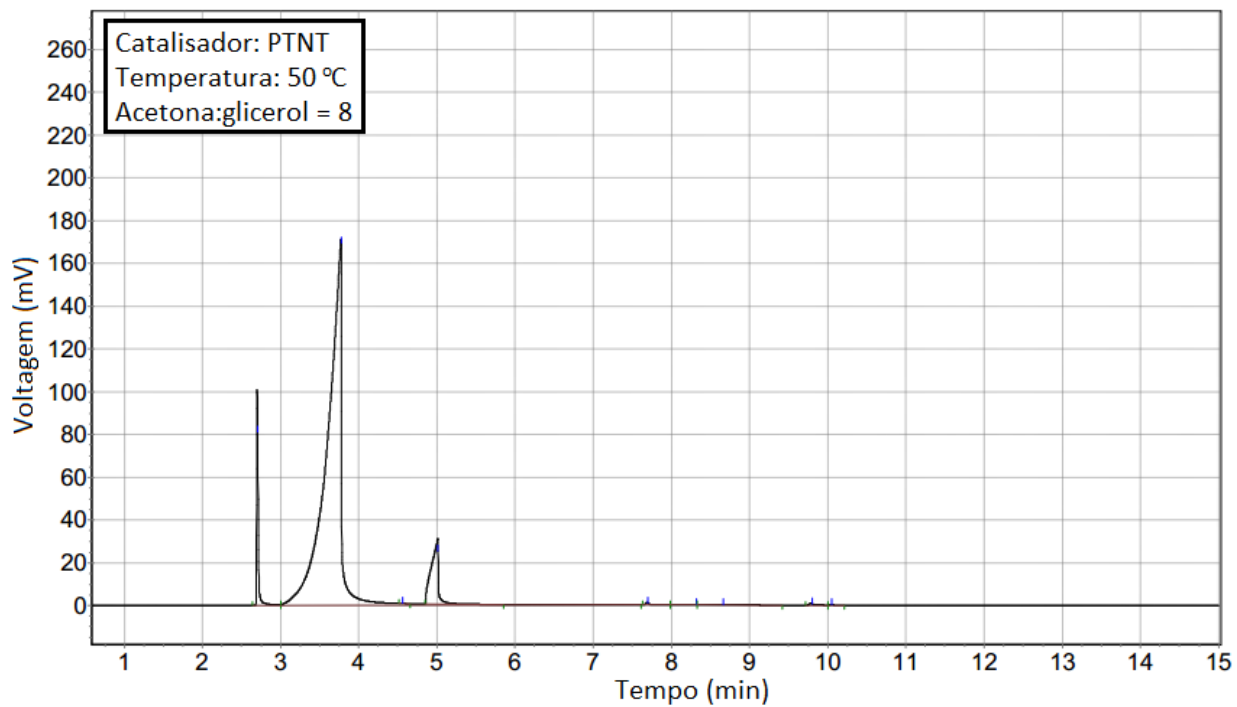
Fonte: próprio autor.

Figura 65 – Cromatograma do produto da acetalização do glicerol com acetona. Catalisador utilizado: PTNT, temperatura = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 4.



Fonte: próprio autor

Figura 66 – Cromatograma do produto da acetalização do glicerol com acetona. Catalisador utilizado: PTNT, temperatura = 50 °C, razão molar acetona:glicerol = 8.



Fonte: próprio autor.