



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AMBROSIO MARTINS DA CUNHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS A BASE DE COBRE DISPERSO EM
SUPORTES COM CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS PARA REAÇÕES DE
DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL EM FASE GÁS**

FORTALEZA

2016

AMBROSIO MARTINS DA CUNHA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS A BASE DE COBRE DISPERSO EM
SUPORTES COM CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS PARA REAÇÕES DE
DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL EM FASE GÁS

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial para obtenção do título de
mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

Fortaleza

2016

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)

C977s Cunha, Ambrosio Martins da.

Síntese e caracterização de óxidos a base de cobre disperso em suportes com características ácidas para reações de desidratação de glicerol em fase gás / Ambrosio Martins da Cunha. – 2016.
61 f. : il. color.

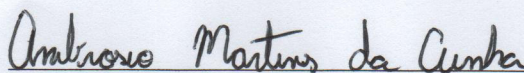
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. Sólidos ácidos. 2. Desidratação do glicerol. 3. Acetol.. I. Título.

CDD 540

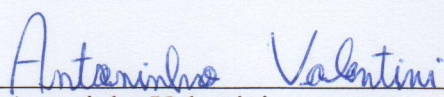
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.



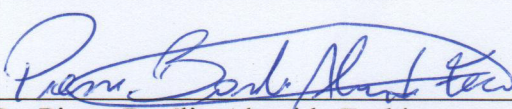
Ambrosio Martins da Cunha

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 17/02/2016.

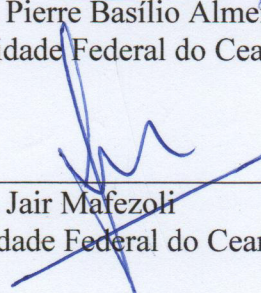
EXAMINADORES:



Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Jair Mafezoli
Universidade Federal do Ceará – UFC

A Deus.

Aos meus pais e irmãos por todo o seu amor,
carinho e apoio incondicional ao longo desses
anos.

E aos meus amigos, sem os quais também não
estaria aqui hoje.

AGRADECIMENTOS

A DEUS PAI, pela dádiva da vida, saúde e força para realização deste trabalho.

À minha MÃE Maria, pela proteção e intercessão junto ao PAI nas horas difíceis.

Aos meus familiares, em especial ao meus pais Antonia Ivanete Martins e Francisco Ambrosio da Cunha e meus irmãos Francisco Ambrosio da Cunha Filho e Antonio Martins da Cunha, por todo incentivo, apoio e educação que me deram nesses anos de vida.

Aos demais familiares, que muito me apoiaram nessa jornada.

À minha amada namorada Mayza pelo amor, incentivo e compreensão.

Ao amigo e irmão André Aguiar pelos momentos de partilha, fraternidade, lutas e desafios os quais enfrentamos juntos.

Ao grande amigo Karlo David, uma pessoa que sem sobra dúvidas me apoiou muito para que isso acontecesse, **MUITO OBRIGADO!**

Ao meu orientador Prof. Antoninho Valentini por todo apoio, paciência e ensinamentos, **MUITO OBRIGADO!**

Aos companheiros do laboratório LANGMUIR: Erandir, Ribamar, Moacir, Sebastião, Lima, Adeílido, Bárbara, Raquel, Regina, Jéssica, Sara, Natália, Vitor e Igor pela acolhida, trocas de aprendizado, apoio e momentos de descontração.

Aos colegas que dos grupos GQMAT, LOCEM, LAT, pelos momentos de aprendizado.

Aos laboratórios: LRX, LCTM, Central Analítica-UFC, pelas análises concedidas para realização deste trabalho.

Aos demais professores da PGQUIM-UFC por contribuírem na minha formação.

“É paradoxal, mas verdadeiro, dizer que quanto mais aprendemos mais ignorantes nos tornamos no sentido absoluto, pois é somente através da iluminação que nos tornamos conscientes de nossas limitações”.

Nikola Tesla

RESUMO

O aproveitamento do glicerol excedente pela conversão catalítica à produtos de maior valor agregado vem sendo bastante estudado no sentido de dar um destino mais nobre a este coproduto, valorizando a cadeia produtiva do biodiesel. Dentre os processos de conversão catalítica do glicerol, destaca-se a sua desidratação. Com o intuito de avaliar a influência da inserção de óxidos ácidos (óxido de zircônio e óxido de tungstênio) na atividade catalítica para a reação de desidratação do glicerol em fase gás, foram sintetizados catalisadores pelo método dos precursores poliméricos e por impregnação por via úmida. Os catalisadores sintetizados (Al_2O_3 ; $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CuO}/\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) foram caracterizados por fluorescência de raios-X (FRX), isothermas de adsorção de N_2 , isothermas de adsorção de piridina, difração de raios-X (DRX), redução em temperatura programada (TPR) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Posteriormente aos testes catalíticos as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TG) e difração de raios-X (DRX). Os testes catalíticos foram realizados em um reator de fluxo contínuo à 250°C sob atmosfera de N_2 e H_2 . Os catalisadores obtidos foram ativos na desidratação do glicerol em fase gás e seletivos a acetol apresentando melhores resultados em atmosfera redutora. A adição de óxido de zircônio e óxido de tungstênio conduziu à formação de catalisadores mais ativos, melhorando as conversões da alumina pura. O óxido de cobre contribuiu para o aumento da seletividade dos catalisadores à acetol.

Palavras-chave: Sólidos ácidos. Desidratação do glicerol. Acetol.

ABSTRACT

The use of excess glycerol by catalytic conversion to higher value-added products has been widely studied to give a nobler destination this co-product, by valuing the biodiesel production chain. Among the glycerol catalytic conversion processes is the dehydration that stands out. To evaluate the effect of inclusion of acid oxides (zirconium oxide and tungsten oxide) in the catalytic activity for glycerol dehydration reaction in gas phase, catalysts were synthesized by the polymeric precursor method and impregnation wet. The synthesized catalyst (Al_2O_3 ; $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CuO}/\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) were characterized by fluorescent X-ray (XRF), N_2 isotherms adsorption, pyridine isotherms adsorption, X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction (TPR), scanning electron microscopy (SEM). After the catalytic tests, the samples were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD). The catalytic tests were conducted in a continuous flow reactor at 250 °C under N_2 and H_2 environments. The catalysts obtained were active in glycerol dehydration at gas phase and the selective acetol presenting best conversion results in a reducing atmosphere. The addition of zirconium oxide and tungsten oxide led to the formation of more active catalysts, improved conversions of pure alumina. The copper oxide contributed to the increased selectivity of the catalysts acetol.

Key-words: Acid solids. Glycerol dehydration. Acetol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.	14
Figura 2 - Estrutura da molécula de glicerol.	15
Figura 3 - Possíveis rotas de conversão catalítica do glicerol.	16
Figura 4 - Etapas de desidratação do glicerol.	16
Figura 5 - Etapas reacionais para a desidratação do glicerol pelo sitio de Lewis.	17
Figura 6 - Etapas reacionais para a desidratação do glicerol pelo sitio de Brönsted.	18
Figura 7 - Estrutura da gama alumina.	20
Figura 8 - Síntese do óxido de alumínio.	24
Figura 9 - Rota de impregnação dos óxidos de tungstênio e zircônio.	25
Figura 10 - Sistema reacional de realização dos testes catalíticos.	30
Figura 11 - Difractogramas das amostras Al, AlZr e AlZrCu, antes do teste catalítico.	31
Figura 12 - Difractogramas das amostras Al, AlW e AlWCu, antes do teste catalítico.	32
Figura 13 - Perfil de redução a temperatura programada das amostras AlW e AlWCu.	36
Figura 14 - Perfis de redução a temperatura programada das amostras AlZr e AlZrCu.	37
Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (I) e Distribuição do diâmetro de poros (II).	38
Figura 16 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras Al, AlW, AlWCu, AlZr e AlZrCu e distribuição do tamanho de partícula (n=250 partículas).	40
Figura 17 – Imagem do mapeamento EDS e o gráfico da análise elementar; a-Al, b-AlW, c-AlWCu, d-AlZr, e-AlZrCu	42
Figura 18 - Isotermas de adsorção de piridina: a) para um sítio e b) para dois sítios.	44
Figura 19 - Conversões catalíticas (Ativação em N ₂ ; Reação N ₂): a) Conversão percentual b) Conversão por área.	46
Figura 20 - Seletividades catalíticas (Ativação em N ₂ ; Reação N ₂): a) AlW, b) AlWCu, c) AlZr, d) AlZrCu.	47
Figura 21 - Conversões catalíticas (Ativação em H ₂ ; Reação H ₂): a) Conversão percentual b) Conversão por área.	48

Figura 22 - Gráficos de seletividade catalítica (Ativação em H ₂ ; Reação H ₂): a) AlW, b) AlWCu, c) AlZr, d) AlZrCu.	49
Figura 23 - Gráficos de conversão e seletividade catalítica (Ativação em H ₂ ; Reação N ₂): a) Conversão percentual, b) Conversão por área efetiva, c) Seletividade AlWCu, d) Seletividade AlZrCu.	50
Figura 24 - Difratoograma da amostra AlZrCu pós teste reacional.	51
Figura 25 - Difratoograma da amostra AlWCu pós teste reacional.	52
Figura 26 - Análises termogravimétricas das amostras AlZr, AlZrCu, AlW e AlWCu, pós-testes reacionais (Ativação em N ₂ ; Reação N ₂).	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados Físico-Químicos do glicerol.....	15
Tabela 2 - Dados do refinamento de estrutura.....	33
Tabela 3 - Composição percentual dos óxidos presentes nas amostras.....	34
Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras Al, AlW, AlZr, AlWCu e AlZrCu.....	39
Tabela 5 - Dados do ajuste das isotermas para um sítio.....	44
Tabela 6 - Dados do ajuste das isotermas para dois sítios.....	45

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	Processo de produção do Biodiesel	14
2.2	Propriedades e aplicações do glicerol	15
2.3	Desidratação do glicerol	16
2.4	Acetol	19
2.5	Catalisadores Suportados	19
2.5.1	<i>Alumina</i>	20
2.6	Óxido de zircônio	21
2.7	Óxido de tungstênio	21
3	OBJETIVOS	22
3.1	Objetivo geral	22
3.2	Objetivos específicos	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1	Síntese dos catalisadores	23
4.1.1	<i>Síntese do óxido de alumínio</i>	23
4.1.2	<i>Impregnação com óxido de tungstênio e com óxido de zircônio</i>	24
4.1.3	<i>Adição do óxido de cobre</i>	25
4.2	Caracterização dos catalisadores	26
4.2.1	<i>Difração de raios-X</i>	26
4.2.2	<i>Fluorescência de raios-X</i>	26
4.2.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	27
4.2.4	<i>Medidas de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio</i>	27
4.2.5	<i>Isotermas de adsorção de piridina</i>	28
4.2.6	<i>Redução à temperatura programada (TPR)</i>	29
4.2.7	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	29
4.3	Testes catalíticos	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Caracterizações pré-teste reacional	31
5.1.1	<i>Difração de raios-X</i>	31

5.1.2	<i>Fluorescência de raios-X</i>	34
5.1.3	<i>Redução à temperatura programada (RTP)</i>	35
5.1.4	<i>Medidas de isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)</i>	37
5.1.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	40
5.1.6	<i>Isoterma de adsorção de piridina</i>	44
5.2	Teste catalítico	45
5.3	Caracterização pós-testes reacional	51
5.3.1	<i>Difração de raios-X</i>	51
5.3.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	53
6	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

As políticas ambientais associadas ao desejo da sociedade em reduzir a dependência do petróleo bruto como fonte de energia, tem direcionado a atenção dos pesquisadores em utilizar a biomassa como fonte de energia, principalmente na produção de biocombustíveis(1). Recentemente foi implementada na Europa uma nova legislação voltada à questão energética, a qual cita que até 2020 os combustíveis dos meios de transporte devem conter pelo menos 10% de sua energia oriunda de fontes renováveis (2). Uma destas fontes é o biodiesel um biocombustível limpo, ou seja, livre de enxofre, renovável e biodegradável (3).

Considerando esses fatores, estudos mostram que a produção de biodiesel tende a crescer nos próximos anos atingindo valores estimados em mais de 30 milhões de toneladas até o ano de 2020, elevando também a produção de glicerol (4). Como consequência várias reações são estudadas em busca da valorização do glicerol, tais como: reforma (5,6), oxidação (7,8), hidrogenólise (9,10), esterificação (2,11) e desidratação (12,13). Dentre estas, destaca-se a desidratação do glicerol.

A desidratação do glicerol é bastante estudada, porém controlar a atividade e a seletividade ainda é um desafio. No início as pesquisas centraram-se em promover a desidratação em meio aquoso por catálise homogênea, entretanto o alto custo e problemas com a separação acabam por inviabilizar o processo, tornado a catálise heterogênea mais atrativa do ponto de vista econômico (14). Desde então sólidos ácidos são estudados com o intuito de promover melhorias no processo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

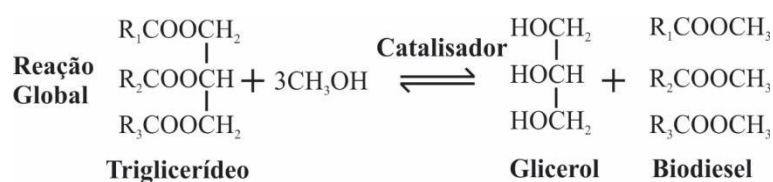
2.1 Processo de produção do Biodiesel

As fontes de energia renováveis tais como os biocombustíveis têm chamado atenção dos pesquisadores, devido às preocupações ambientais com as mudanças climáticas, e uma futura redução nas ofertas de petróleo bruto (15).

Dentro deste contexto destaca-se o biodiesel, combustível renovável, biodegradável e competitivo do ponto de vista técnico e econômico. Vários métodos de produção industrial do biodiesel foram desenvolvidos, destacando-se o processo homogêneo de transesterificação utilizando catalisadores alcalinos, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou alcóxidos. O sistema homogêneo possui, baixo custo e proporciona elevados níveis de conversão de triglicerídeos a seu éster metílico correspondente, em um curto tempo de reação (16,17).

O processo constitui de uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, onde triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos. Em seguida estes são convertidos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol. Em cada etapa, um éster é produzido, deste modo, três moléculas de éster são produzidas a partir de uma molécula de triglicerídeo(18), como ilustra a Figura 1.

Figura 1 - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de Nicola (18).

Destarte, no final do processo são geradas duas fases, o biodiesel e a glicerina. Cerca de 10 % da matéria prima é convertida em glicerol no final da reação (19).

2.2 Propriedades e aplicações do glicerol

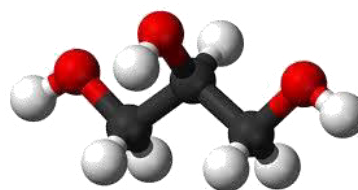
O glicerol, (Figura 2) propano-1,2,3-triol de acordo com a IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry), apresenta baixa toxicidade, é um líquido que na temperatura ambiente apresenta elevada viscosidade, sem cheiro e apresenta um sabor adocicado. Formado por uma cadeia de três carbonos com um grupo hidroxila em cada carbono, grupamentos estes que lhe confere solubilidade em água. Pode ser derivado de estoques naturais ou petroquímicos(20).

Tabela 1 - Dados Físico-Químicos do glicerol.

Propriedades	Valores
Fórmula Química	$C_3H_5(OH)_3$
Massa Molecular	$92,1 \text{ g.mol}^{-1}$
Massa Específica	$1,26 \text{ g.cm}^{-3}$
Ponto de Fusão	$17,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Ponto de Ebulição	$290 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Fonte: Adaptado de Zakaria et al. (20).

Figura 2 - Estrutura da molécula de glicerol.

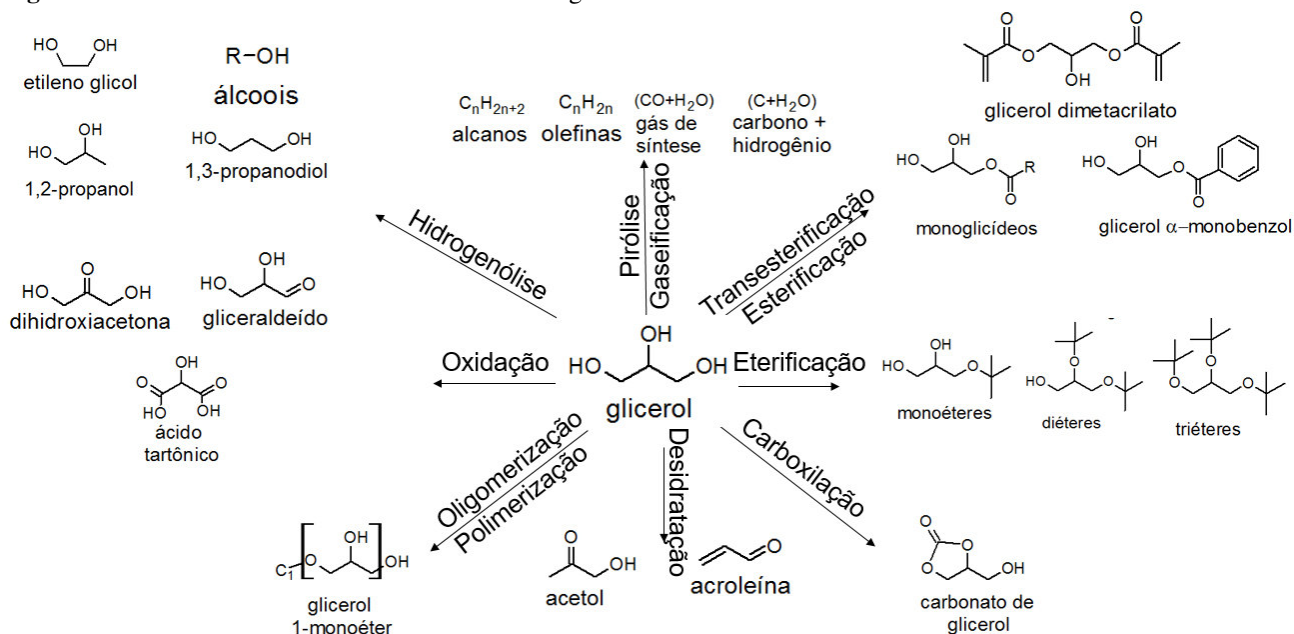


Legenda: Esferas pretas, vermelhas e brancas, representam átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio respectivamente.

Fonte: Produzido pelo autor (2016).

O aumento significativo da produção de biodiesel nos últimos anos tem levado a ofertas excedentes de glicerol no mercado causando sua desvalorização. Isso desperta o interesse científico em desenvolver pesquisas para converter o glicerol em produtos químicos de maior valor agregado, buscando a valorização do glicerol e viabilizando o processo de produção do biodiesel do ponto de vista econômico (21,22) .

O glicerol pode ser convertido em diversos produtos por processos de conversão catalítica como a esterificação, transesterificação, eterificação, oxidação, acetalização, pirólise, desidratação etc, conforme ilustrado na Figura 3 (23).

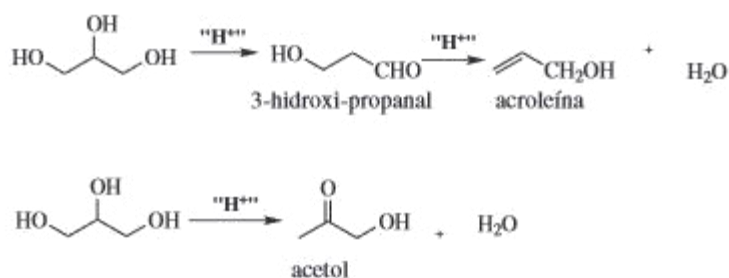
Figura 3 - Possíveis rotas de conversão catalítica do glicerol.

Fonte: Adaptado de Zhou et al. (23).

Dentre estes processos, destaca-se a desidratação do glicerol, que forma acroleína e acetol como principais produtos de reação.

2.3 Desidratação do glicerol

A desidratação do glicerol é favorecida em meio ácido podendo ocorrer de duas maneiras como mostra a Figura 4. Uma possível rota consiste na retirada da hidroxila central do glicerol via desidratação, levando ao 3-hidroxi-propanal, que também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. Outra possível rota, seria a desidratação em uma hidroxila terminal levando à α -hidroxi-acetona, também conhecida como acetol (24).

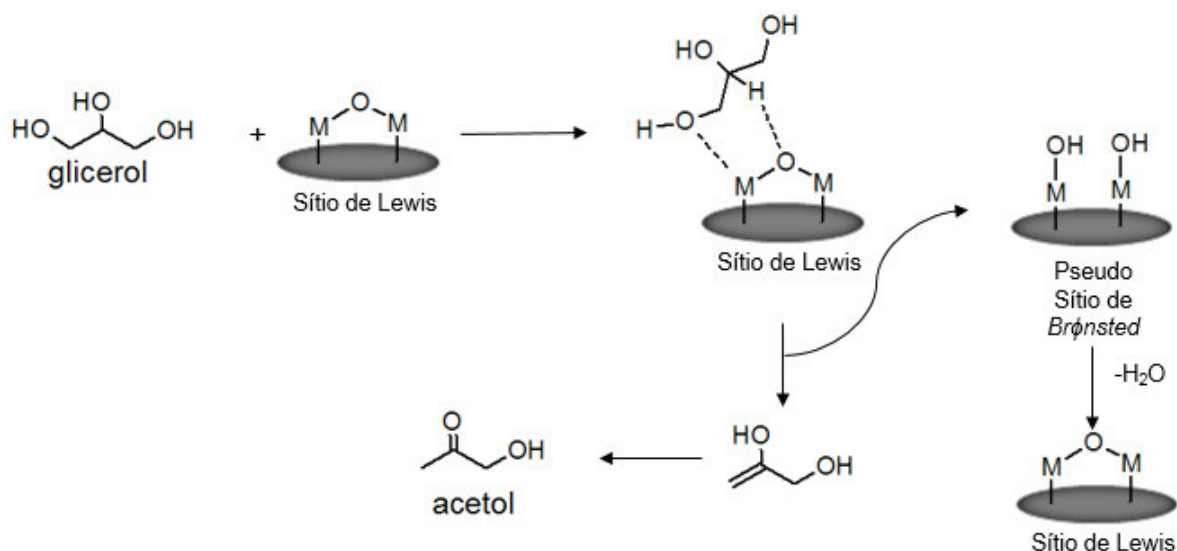
Figura 4 - Etapas de desidratação do glicerol.

Fonte: Mota et al (24).

Foo et al. (14), estudaram a reação de desidratação do glicerol com óxido de nióbio e constaram que a seletividade está relacionada de maneira linear com os sítios ácidos presentes na superfície do catalisador. Constataram que a seletividade para acetol é favorecida pelo aumento da razão sítios de Lewis/ sítios de Brønsted e para acroleína segue o inverso, ou seja, é favorecida pelo aumento da concentração de sítios de Brønsted.

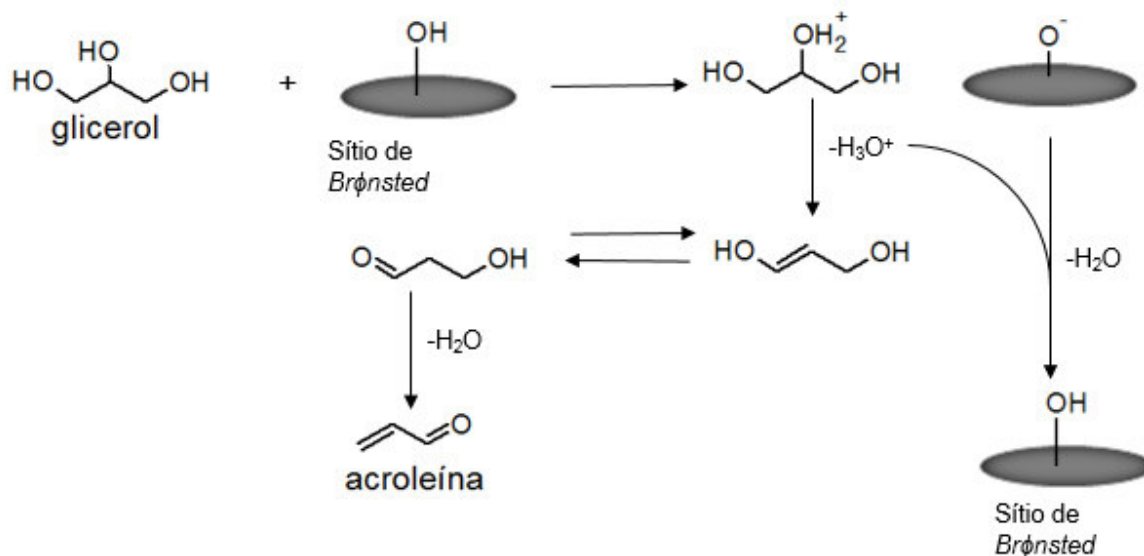
Alhanash et al. (25), propuseram um mecanismo para a desidratação do glicerol pelo sítio de Lewis mostrado na Figura 5. O sítio de Lewis composto por dois metais ligados pelo mesmo oxigênio, adsorve o glicerol interagindo com suas hidroxilas, esta interação acontece preferencialmente nas hidroxilas terminais por questões de impedimento estérico (26), o oxigênio interage com o hidrogênio do carbono central. Em seguida acontece a formação do pseudo sítio de Brønsted, que nada mais é que o sítio de Lewis hidratado, e do 2,3-dihidroxipropeno que sofre tautomerismo levando a formação do acetol. O sítio é restabelecido por desidratação. A outra proposta para desidratação acontece pelo sítio de Brønsted que protona a hidroxila secundária do glicerol levando a formação do hidrônio, (Figura 6) um bom grupo abandonador, que é eliminado restabelecendo o sítio de Brønsted e formando o 1,3-dihidroxipropeno que sofre tautomerismo formando 3-hidroxi-propanal, que por sua vez é novamente protonado e desidratado formando acroleína.

Figura 5 - Etapas reacionais para a desidratação do glicerol pelo sítio de Lewis.



Fonte: Adaptado de Benjamin (12).

Figura 6 - Etapas reacionais para a desidratação do glicerol pelo sítio de Brønsted.



Fonte: Adaptado de Benjamin (12).

Nas reações de desidratação do glicerol em fase gasosa para a produção de acroleína, é comum o uso de catalisadores fosfatados, sulfatados, zeólitas, heteropolíácidos e óxidos metálicos, pois quando comparados com catalisadores convencionais, esses apresentam maior acidez (21).

Talebian et al.(27), avaliaram o efeito da proporção de ácido silicotungstico (HSiW) 10, 20, 30 e 40% em massa suportado em zircônia. O maior rendimento de acroleína alcançado foi 64%, com 92% de conversão de glicerol sobre catalisador com 30% de HSiW. A reação foi conduzida com uma solução 10% em peso de glicerol em água, em uma temperatura de 300°C por 3h de reação. Onde constataram que o desempenho catalítico estaria associado a sua área superficial, tendo em vista ser maior que a dos demais catalisadores sintetizados, e por apresentar a maior medida de força ácida nos testes de adsorção de amônia (27).

Dusan et al. (28), estudaram as influências das propriedades ácido-base dos sólidos zircônia e titânia, óxido de zircônio e óxido de titânio respectivamente, por meio de adsorção de piridina e CO_2 acompanhada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), com o intuito de relacionar o desempenho catalítico dos sólidos na reação de desidratação em fase gasosa do glicerol com a natureza dos sítios ácidos e básicos. Os resultados mostraram que a formação de acroleína é catalisada preferencialmente por sítios ácidos de Brønsted. Constatou-se também que a presença de sítios de característica básica conduz à formação de acetol.

Hernández et al. (29), investigaram as características ácido-base de níquel suportado em óxido de lantânio, $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ e sua eficiência na seletividade para acetol em uma temperatura de 400°C . Com seus resultados concluíram que o uso de um suporte com a presença de sítios básicos leva a uma melhor seletividade para acetol. Kinage e seu grupo (30), analisaram o efeito da dopagem de 5% em massa em suportes de CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e Ga_2O_3 , na conversão do glicerol e seletividade para acetol. O catalisador Na-CeO_2 mostrou melhor desempenho catalítico dentre os catalisadores testados, com conversão de 35% e seletividade de 75% para formação de acetol. O desempenho notável perante aos demais foi atribuído à razão ideal de sítios ácidos e básicos do sólido para a reação.

2.4 Acetol

O acetol ou 1-hidroxi-2-propanona de acordo com sua nomenclatura da IUPAC é uma cetona. Seus grupamentos funcionais de hidroxila e carbonila lhe conferem alta reatividade. Sua reatividade permite que sofra vários tipos de reações tais como desidratação, desidrogenação, hidrogenação, oxidação e polimerização, que propiciam uma série de aplicações industriais podendo gerar outros produtos de maior valor como propileno glicol, através de reações de hidrogenólise ou acroleína por meio de desidratação (31).

A produção de propileno glicol a partir do acetol é um processo rentável, que poderia reduzir os custos de produção do biodiesel em até \$ 0,11 por litro. Caso o glicerol tido como subproduto fosse utilizado para produção de propileno glicol. No entanto, para isso faz-se necessário conduzir estudos relacionados a síntese de catalisadores com melhor desempenho nessas reações (32).

2.5 Catalisadores Suportados

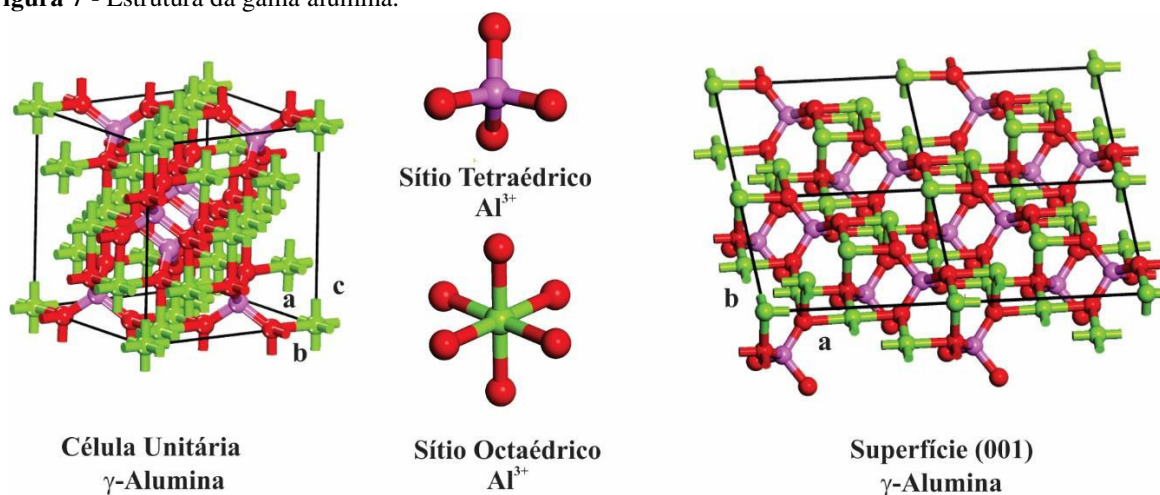
Diversos são os materiais que podem e são utilizados como suportes para catalisadores. A escolha passa por diferentes critérios que dependem de sua aplicação. No entanto, sua área superficial e suas características acidobásicas sempre são consideradas.

2.5.1 Alumina

A denominação alumina é utilizada para nomear uma gama de óxidos e hidróxidos constituídos unicamente, por alumínio (Al), oxigênio (O) e hidrogênio (H), com fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo $0 < n < 4$, ressaltando que a água não compõe sua fórmula estrutural (33). Muito utilizada em catálise (34), (35), (36), (37), geralmente sua aplicação em processos catalíticos requer uma etapa de ativação na qual ocorre a desidratação térmica em temperaturas na faixa de 250°C a 800°C levando a formação de outras fases conhecidas como aluminas de transição, as seis principais fases conhecidas são denominadas por letras gregas (χ , κ , η , θ , δ e γ) sendo a gama alumina a mais estudada em catálise (38).

A elevada área superficial e estabilidade térmica tornam a gama alumina atrativa para aplicações em processos catalíticos. Sua estrutura cristalina mais aceita no meio científico é a do espinélio cúbico com imperfeições ao longo da célula unitária(39), estas imperfeições são oriundas de vacâncias estruturais de alumínio ou oxigênio, ou no processo de formação da partícula, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Estrutura da gama alumina.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

Danov et al (40), investigaram o efeito da adição de HCl em diversos suportes catalíticos de origem comercial, zeólitas, fluorados, não fluorados e gama alumina (γ - Al_2O_3 , viz. A-64, A-56, I-62, PA-10, PA-56, PA-64 e KR-104) a fim de compreender o efeito da acidez do suporte na conversão do glicerol em acroleína em reações na fase gás a 375°C. Concluíram que a conversão está fortemente relacionada com a área superficial e a acidez dos catalisadores.

O catalisador de platina suportado em gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$) mostrou boa atividade com valores de conversão de 90% e seletividade de 65% de acroleína após 50h de reação, mostrando que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é uma opção viável de suporte quando comparada com as zeólitas.

2.6 Óxido de zircônio

O óxido de zircônio ZrO_2 apresenta cinco estruturas cristalinas conhecidas: cúbica, tetragonal, monoclínica, ortorrômbica e a cúbica como monóxido de zircônio (ZrO) (38). O óxido de zircônio ZrO_2 é empregado como suporte catalítico em diversas reações (41, 42, 43), apresentando bons resultados no que diz respeito a estabilidade e seletividade devido as suas propriedades ácidas e básicas (44). Entretanto a zircônia comercial apresenta baixa área superficial, o que a faz objeto de estudo com o intuito de produzi-la com elevadas áreas (45). Sabe-se que quando disperso em fases metaestáveis da alumina, tais como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ZrO_2 é capaz de estabilizar sua estrutura e melhorar sua atividade catalítica (44).

2.7 Óxido de tungstênio

O óxido de tungstênio é um sólido amarelo resultado da combinação de três oxigênios e um tungstênio, solúvel somente em condições alcalinas. Os variados estados de oxidação do tungstênio de +2 a +6 lhe conferem uma grande variação estereoquímica que possibilita a formação de cluster e espécies com múltiplas ligações o que favorece sua aplicação, principalmente em catálise (46). O óxido de tungstênio tem sido bastante estudado em diversas reações em virtude de sua acidez elevada (43,47,48).

Liu et al. (49), avaliaram o efeito da temperatura de calcinação na formação estrutural do ácido silicotungstídico suportado em alumina sobre o desempenho catalítico para reação de desidratação do glicerol, reação no qual mostrou-se ativo e seletivo a acroleína devido à presença predominante de sítios de Brönsted.

Assim com os dados aqui expostos este trabalho, visa avaliar o potencial de conversão e a seletividade de catalisadores com características ácidas suportados em alumina na reação de desidratação do glicerol em fase gás, em um reator de leito fixo, fluxo contínuo que permite melhor transferência de massa e calor bem como a possibilidade de possíveis regenerações.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da adição do óxido de tungstênio e óxido de zircônio na composição de catalisadores a base de óxido de alumínio e óxido de cobre, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar catalisadores contendo óxido de tungstênio e óxido de zircônio dispersos em alumina.
- Estudar o efeito da adição do cobre sobre as propriedades estruturais, texturais e catalíticas.
- Testar a eficiência catalítica dos materiais sintetizados, e analisar a seletividade para produção de acetol.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

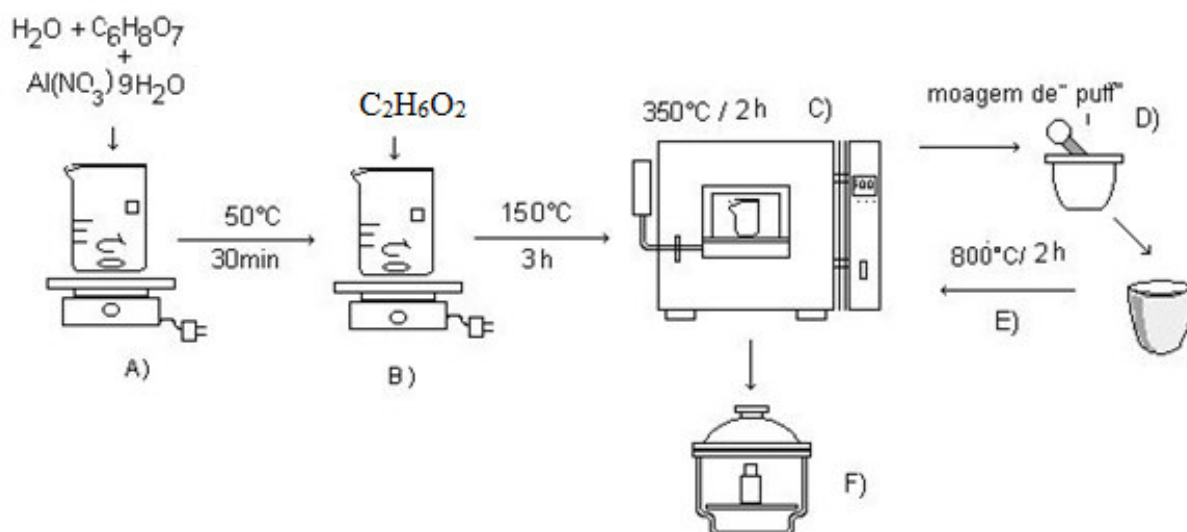
4.1 Síntese dos catalisadores

4.1.1 *Síntese do óxido de alumínio*

O óxido de alumínio foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos. A metodologia é baseada na formação de quelatos entre os cátions metálicos, dissolvidos em meio aquoso, com ácido carboxílico (ácido cítrico) com posterior poliesterificação com um poliálcool (etilenoglicol) (50). Os sais de nitrato de alumínio nonahidratado $\{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$, nitrato de cobre trihidratado $\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$, ácido cítrico monohidratado (AC) $\{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, e etilenoglicol (EG) $\{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\}$ foram utilizados como material de partida. Utilizou-se uma razão de AC/metálico de 2:1 (mol) e uma razão em massa entre AC/EG de 2:3.

O processo de síntese do óxido de alumínio é detalhado na Figura 8. Os sais precursores foram inicialmente dissolvidos em água destilada, na temperatura ambiente, e o AC foi dissolvido em etanol. Posteriormente, à solução aquosa adicionou-se a solução de AC-etanol a 50°C e mantida sob agitação magnética por 30 min (etapa A). Em seguida, o EG foi adicionado, e a mistura agitada por mais 3 h a 150°C até a formação da resina polimérica viscosa (etapa B). A resina foi calcinada em forno mufla com atmosfera de ar a 350°C por 2h (etapa C). O composto precursor resultante foi moído (etapa D) e calcinado a 800°C sob atmosfera de ar por 2 h (etapa E) a fim de obter as fases cristalinas do óxido de alumínio desejado, em seguida estocado (etapa F).

Figura 8 - Síntese do óxido de alumínio.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

O óxido assim obtido recebeu a nomenclatura de "Al", fazendo alusão ao material contendo somente óxido de alumínio (Al_2O_3).

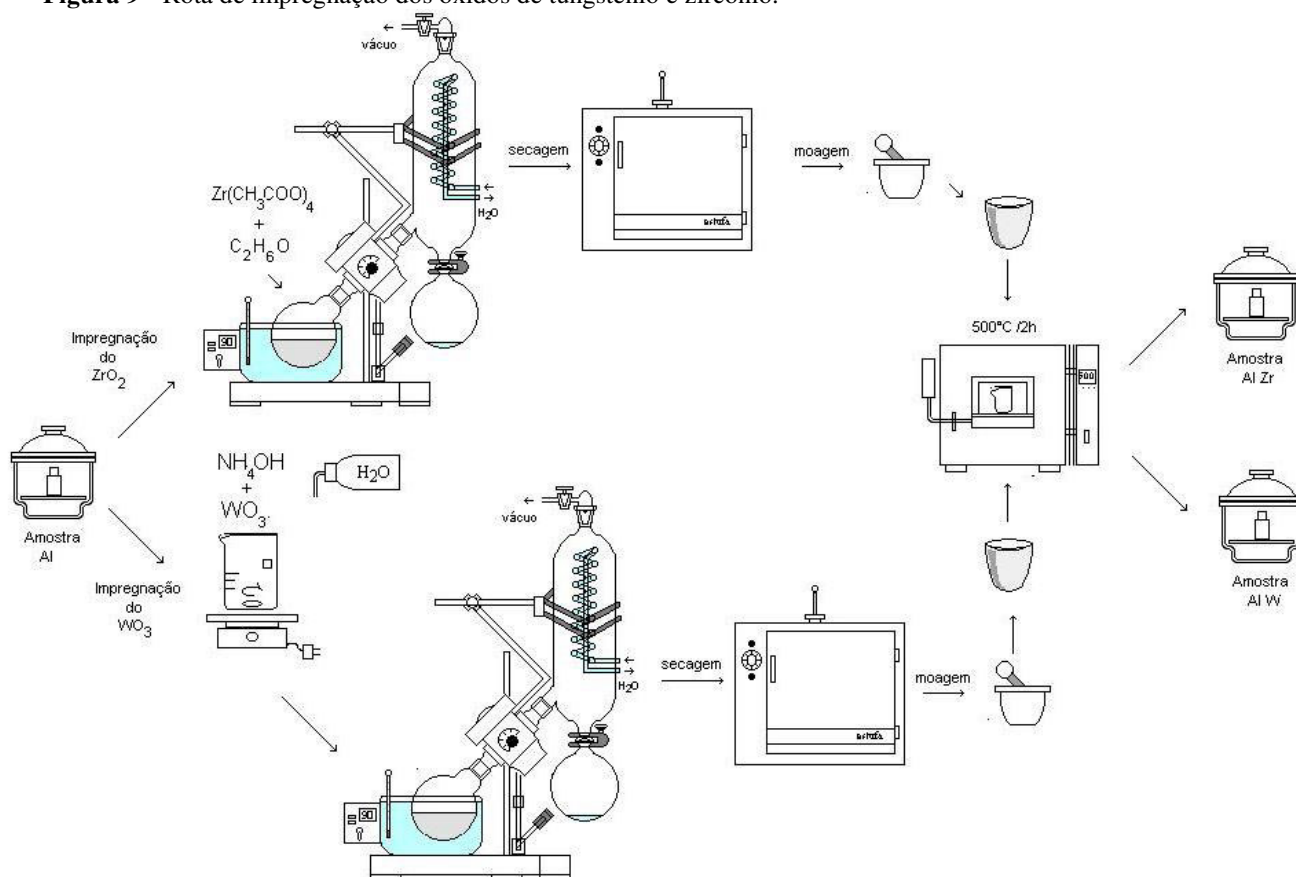
4.1.2 Impregnação com óxido de tungstênio e com óxido de zircônio

Com o intuito de avaliar o efeito dos óxidos desses metais nas propriedades dos catalisadores, foram adicionadas, na amostra Al, tungstênio e zircônio mantendo a proporção molar de 5% de óxido a ser impregnado por óxido de alumínio.

Para impregnar o tungstênio (Figura 9) foi utilizado como precursor o óxido de tungstênio (WO_3). A massa de óxido necessária foi pesada e colocada em um becker de teflon, em seguida adicionou-se hidróxido de amônio (NH_4OH) e água destilada. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 60°C até a dissolução do óxido. Depois de dissolvido, adicionou-se novamente água destilada e o aquecimento foi elevado a 120°C , para facilitar a decomposição do hidróxido de amônio excedente diminuindo o pH da solução. Com o pH próximo de 7 a massa da amostra Al a ser impregnada foi adicionada a solução e colocada em um evaporador rotativo. Em seguida o sólido obtido foi colocado na estufa para completar o processo de secagem, foi moído e calcinado a 500°C por 2h sob fluxo de ar. A amostra obtida recebeu a denominação de AlW.

Na impregnação com o óxido de zircônio (Figura 9), uma solução de acetato de zircônio 16% $\{\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4\}$ foi utilizada como precursora. Pesou-se a massa necessária de solução e adicionou-se etanol e a massa da amostra Al correspondente. A solução foi colocada em um evaporador rotativo para retirada do solvente excedente. O material foi posto para secar na estufa, em seguida, moído e calcinado a 500°C por 2h. O material obtido nessa etapa do processo foi intitulado AlZr.

Figura 9 - Rota de impregnação dos óxidos de tungstênio e zircônio.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

4.1.3 Adição do óxido de cobre

Alíquotas das amostras AlW e AlZr foram separadas para adicionar óxido de cobre em uma proporção molar de 50% de cobre por alumínio. O sal de nitrato de cobre trihidratado $\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ foi utilizado como precursor para a síntese do material. As massas correspondentes foram pesadas, diluídas em água e adicionadas aos sólidos (AlW e AlZr) no

qual seriam adsorvidas. A mistura solução-sólido foi colocada em um evaporador rotativo. Posteriormente, o material recuperado foi posto para secar na estufa, em seguida, moído e calcinado a 500°C por 2h. As amostras obtidas foram nomeadas de AlWCu e AlZrCu.

4.2 Caracterização dos catalisadores

Com o intuito de identificar e avaliar algumas das propriedades dos catalisadores sintetizados, análises foram realizadas. Dentre elas: Difração de Raios-X pelo método do pó (DRX); Fluorescência de Raios-X (FRX); Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio; isotermas de adsorção de piridina, Redução a Temperatura Programada (RTP); Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Teste catalítico; Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG).

4.2.1 Difração de raios-X

As amostras foram analisadas em difratômetro PanAnalytical®, modelo X'Pert Pro MPD com tubo de cobre ($K\alpha_1=1,54056\text{\AA}$), operando a 40 kV e 45 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de variação angular de 10° a 90° (2 θ) com um passo de 0,02s.

A identificação das fases presentes nas amostras foi feita no programa X'PertHighScore Plus®, e o refinamento segundo o método de Rietveld pelo software DBWSTools 2.4® com banco de dados do site ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Equipamento disponível no laboratório de raios-x (LRX) da Universidade Federal do Ceará.

4.2.2 Fluorescência de raios-X

A caracterização elementar das amostras foi realizada em um equipamento de Fluorescência de Raios-X, (modelo ZSX miniII, da marca Rigaku, condições de operação 40KV e 1,2 mA, tubo de Pd) que produz análises semiquantitativas dos elementos de massa atômica, maior ou igual à massa atômica do flúor até urânio. Os resultados foram obtidos como

gráficos de excitação por fluorescência em faixas de ângulos específicos para cada elemento e interpretados por um software específico do equipamento sendo disponibilizados na forma de composição percentual relativa entre os elementos constituintes.

Equipamento disponível no laboratório de raios-x (LRX) da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBSD operando a 10KV e $2,27 \times 10^{-7}$ Pa. As amostras foram dispostas em fita de carbono dupla face sobre suporte de alumínio, e metalizadas com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão em equipamento Quorum, modelo Q15DTES. Análises estatísticas do tamanho de grão das amostras foram feitas utilizando o software imagej ®.

Equipamento disponível na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

4.2.4 *Medidas de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio*

As áreas superficiais específicas, volume de poros e diâmetro de poros foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura de 77K (-196 ° C), em um analisador por adsorção gasosa modelo Autosorb da Quantachrome ®. Para a análise dos dados utilizou-se os modelos propostos por BET (Brunauer- Emmett- Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda). As amostras passaram por um tratamento prévio de degasagem sob vácuo, a 250°C durante 24h. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras foram obtidas variando P/Po de 0,02 a 0,99.

Equipamento disponível no Laboratório de Ciência e tecnologia de materiais (LMCT) da Universidade Federal do Ceará.

4.2.5 Isotermas de adsorção de piridina

A avaliação da acidez superficial dos catalisadores foi realizada por meio de isotermas de adsorção de piridina. Primeiramente cerca de 100mg de amostra foram pré tratadas a 250°C por uma hora sob um fluxo de nitrogênio (25mL.min⁻¹). Em seguida, a massa obtida foi pesada e colocada em um vial com 4mL de ciclo hexano sob agitação magnética, no qual adicionou-se volumes crescentes de uma solução com concentração 0,10 mol.L⁻¹ de piridina e 0,05 mol.L⁻¹ de heptano em ciclo hexano. As concentrações foram monitoradas por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama.

Os dados obtidos foram correlacionados com a isoterma de adsorção de Langmuir (51). Considerando um modo de adsorção (Eq. 1) e considerando dois modos independentes (Eq. 3).

Para um modo, temos:



Sendo Py para piridina, S para sítio de adsorção e PyS para piridina adsorvida; a equação da isoterma será:

$$[P_yS] = \frac{[P_Y][S]_0}{\frac{1}{K_a} + [P_Y]} \quad \text{Eq. 2}$$

Considerando dois modos independentes, Sa para um sítio de adsorção e Sb para o segundo sítio de adsorção, teremos:

$$[P_yS_t] = \frac{[P_y][S_a]_0}{\frac{1}{K_a} + [P_y]} + \frac{[P_y][S_b]_0}{\frac{1}{K_b} + [P_y]} \quad \text{Eq. 3}$$

Com os ajustes matemáticos foi possível obter os valores das constantes de equilíbrio de adsorção (K, Ka e Kb) e o número máximo de sitio de adsorção ([S]₀, [Sa]₀ e [Sb]₀), do material.

4.2.6 Redução à temperatura programada (TPR)

As análises de redução à temperatura programada de H_2 (TPR- H_2), foram realizadas em um equipamento construído no laboratório de adsorção e catálise (Langmuir). As amostras analisadas, foram submetidas a um pré-tratamento de 300°C por 1 hora em fluxo de nitrogênio, em seguida resfriadas até a temperatura ambiente. A medida de TPR foi realizada de 100°C a 950°C com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em um fluxo de 15 mL.min⁻¹ de mistura redutora, contendo 7 % H_2/N_2 . Monitorou-se o consumo de H_2 por meio de um detector de condutividade térmica (TCD).

4.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras foram analisadas por termogravimetria com auxílio de uma termobalança ThermoAnalyst 2100. Para obter informações das possíveis transições térmicas com o aumento da temperatura, utilizou-se a análise termodiferencial (DTA) no mesmo equipamento acoplado a TG. Nos ensaios utilizou-se massa de amostra na ordem de 15 mg, cadinho de alumina, sob fluxo de ar sintético (40 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

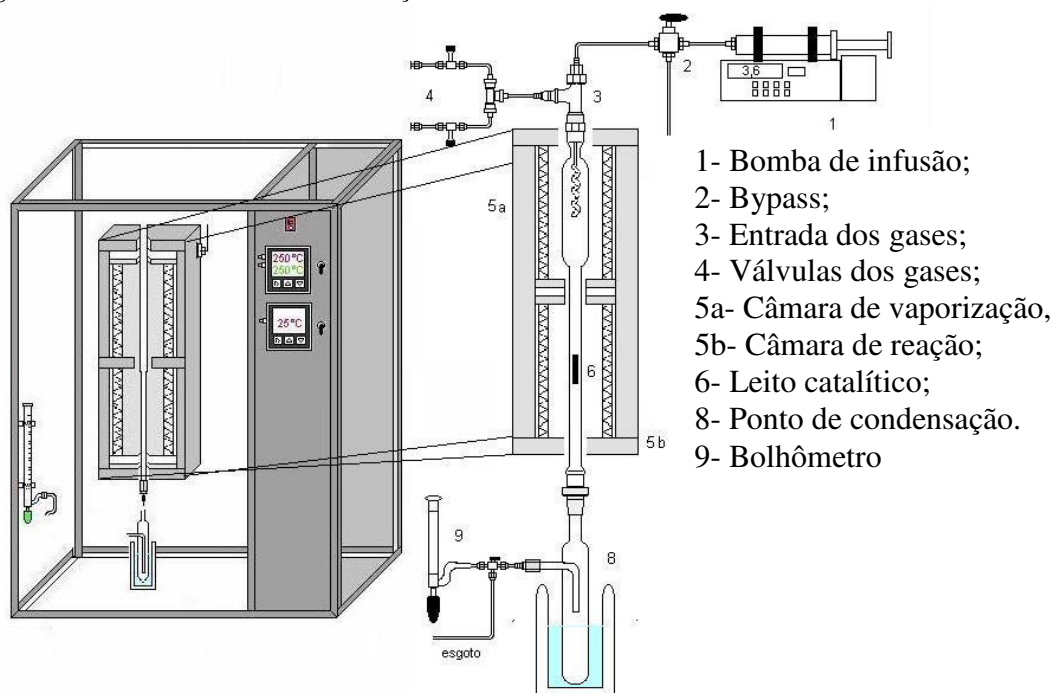
Equipamento disponível no Laboratório de Ciência e tecnologia de materiais (LMCT) da Universidade Federal do Ceará

4.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo sob fluxo contínuo, utilizando 100 mg de catalisador (Figura 10). Antes de cada teste, os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento in-situ sob atmosfera de N_2 (Nitrogênio) ou sob atmosfera de H_2 (Hidrogênio) com um fluxo de 25mL.min⁻¹, aquecido a 250 °C com uma taxa de 10°C.min⁻¹, permanecendo por 30 minutos. A solução 10% em massa de glicerol (PA-Vetec) em água foi infundida em um forno vaporizador pré-aquecido a 300°C com auxílio de uma bomba de seringa em um fluxo 3,6 mL.h⁻¹. O vapor gerado passa pelo leito catalítico, em seguida é coletado por meio de um sistema de condensação refrigerado a -10°C. O material é coletado e analisado a

cada hora com auxílio de um cromatógrafo para gás conectado a um detector de ionização por chamas (FID-GC), usando uma coluna capilar DB-5 (comprimento: 20m, diâmetro: 0,18mm, espessura da fase estacionária de 0,4mm).

Figura 10 - Sistema reacional de realização dos testes catalíticos.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

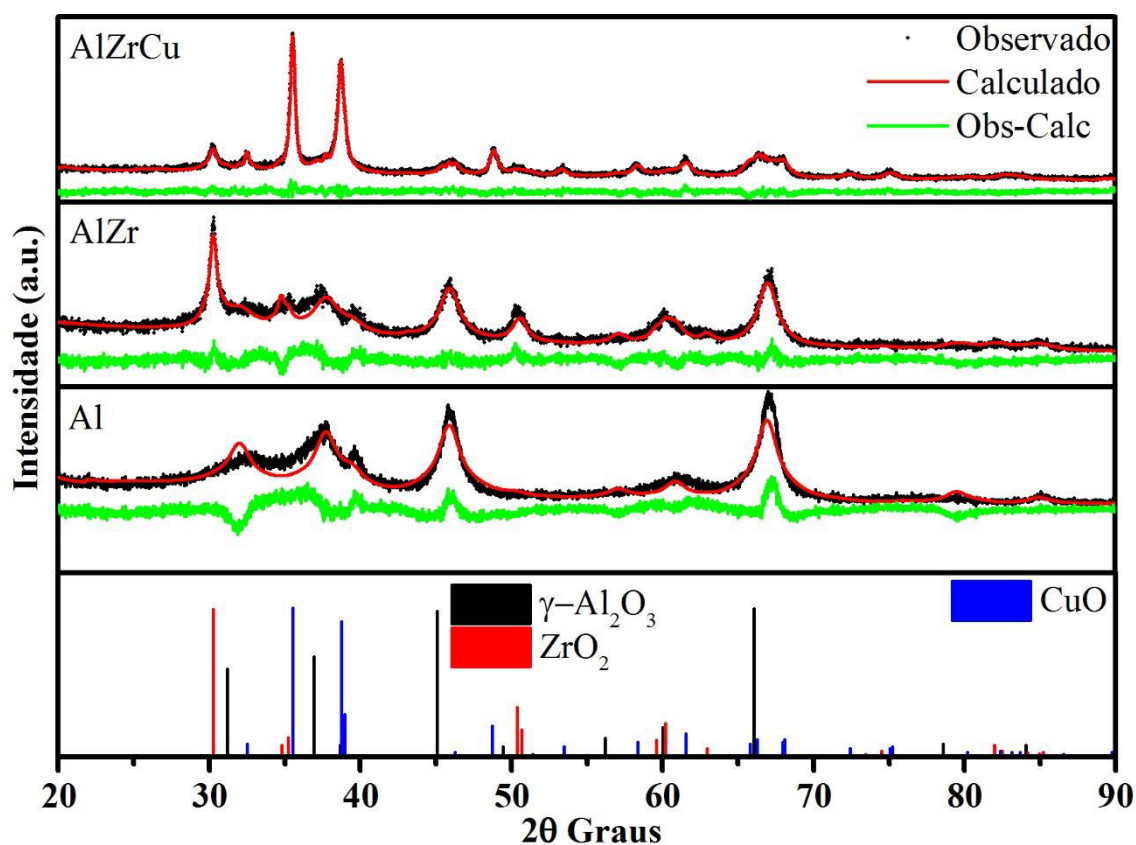
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações pré-teste reacional

5.1.1 Difração de raios-X

A Figura 11 mostra os difratogramas das amostras Al, AlZr e AlZrCu antes do teste catalítico, suas identificações de acordo com a base de dados ICDD e o perfil obtido pelo refinamento estrutural.

Figura 11 - Difratogramas das amostras Al, AlZr e AlZrCu, antes do teste catalítico.



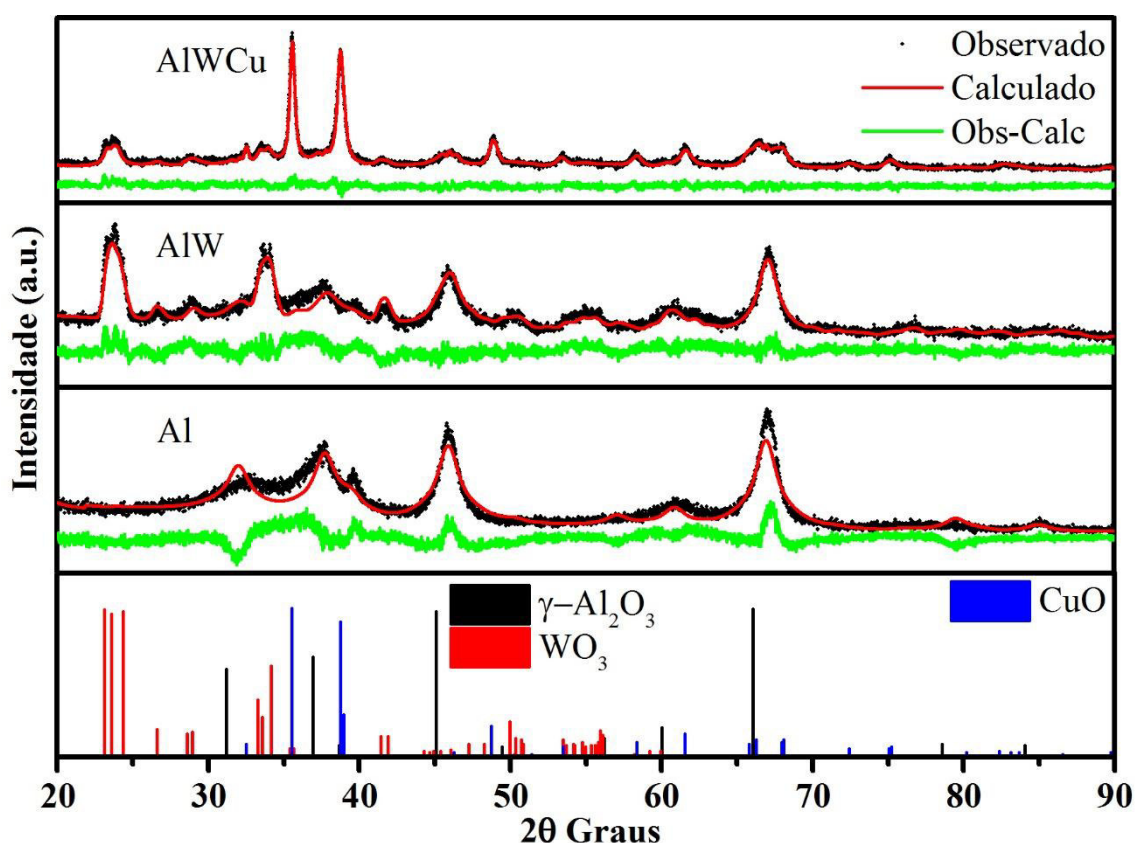
Fonte: Produzido pelo autor (2016).

O perfil de difração da amostra Al foi associado ao difratograma da alumina de estrutura cúbica, com picos característicos em 2θ próximo a 46° e 67° referentes a gama alumina (ICDD-01-079-1558). Na amostra AlZr é possível notar a presença de picos de difração da amostra Al, porém acrescido de picos em 2θ : 30° , 50° e 60° ; característicos da fase tetragonal

do óxido de zircônio (ICDD-01-088-1007). O difratograma mostra picos com bases bem alargadas típicos de materiais com baixa ordem de cristalinidade, devido a temperatura de calcinação (500°C) (52). Na amostra AlZrCu é possível observar picos bem intensos da fase óxido de cobre quando comparados aos das demais fases de Al_2O_3 e ZrO_2 . Esses picos em 2θ 35° e 38° são associados ao óxido de cobre de estrutura monoclinica (ICDD-01-089-5896) presente na amostra.

Os difratogramas das amostras contendo óxido de tungstênio, AlW e AlWCu, antes do teste catalítico são apresentados na Figura 12. Para fins comparativos o difratograma da amostra Al é apresentado novamente.

Figura 12 - Difratogramas das amostras Al, AlW e AlWCu, antes do teste catalítico.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

A formação da fase WO_3 é evidenciada através do difratograma das amostras pelos picos em ângulos próximos de 2θ 23 a 24° e 33 a 34°. Os quais, conforme padrão inserido, são referentes ao óxido de tungstênio de estrutura monoclinica (ICDD-00-043-1035), é possível

observar que a impregnação não alterou a estrutura da alumina utilizada como base para a síntese do catalisador. Em azul temos o difratograma da amostra AlWCu onde observa-se os picos típicos bem definidos, indicando boa cristalinidade e homogeneidade da fase de óxido de cobre com estrutura monoclinica (ICDD-01-089-5896) a mesma microficha para a fase de óxido de cobre adicionado na amostra contendo Zr (AlZrCu).

Os difratogramas das amostras sintetizadas nos indicam que se fazem presentes os óxidos dos metais precursores, não sendo observado indicativo de formação de uma quarta fase, ou fase composta. Também sugerem que a adição sucessiva não afetou estruturalmente os óxidos pré-existentes.

Com o objetivo de obter a informação quanto ao diâmetro médio dos cristalitos das fases detectadas, os difratogramas das amostras foram submetidos ao processo de refinamento de estrutura e o diâmetro médio de cristalito calculado por meio da equação de Scherrer. A Tabela 2 mostra os valores calculados.

Tabela 2 - Dados do refinamento de estrutura.

Amostra	Diâmetro de Cristalito (nm)				Parâmetros do refinamento	
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	WO ₃	CuO	S	Rwp
Al	5,76 (±0,07)	-	-	-	1,74	18,03
AlZr	5,07(±0,06)	9,5(±0,2)	-	-	1,24	11,21
AlZrCu	18,5(±0,4)	7,0(0,1)	-	13,5(±03)	1,09	6,98
AlW	5,22(±0,05)	-	14,3(±0,3)	-	1,35	13,91
AlWCu	25,3(±0,7)	-	12,6(±0,2)	15,0(±0,3)	1,86	11,84

Fonte: Produzido pelo autor (2016).

Os valores de diâmetro médio de cristalito nos dão indícios que os materiais apresentam tamanho na escala nanométrica. A tabela sugere que a adição do óxido de cobre promove aumento significativo do tamanho de cristalito da alumina. Ou seja, a adição de cobre favorece a sinterização da fase óxido de alumínio, isso ocorre possivelmente devido a sucessivas calcinações que levam ao aumento do tamanho de partícula. No entanto, vale destacar que esta explicação não concorda com os valores de diâmetro calculados para a Al₂O₃

após a adição de W ou Zr (amostras AlZr e AlW), as quais apresentaram diâmetro inferior a amostra Al. Os resultados apresentados na Tabela 2, portanto, apontam para a ocorrência de outro fenômeno, uma possível redissolução do óxido de alumínio durante o processo de impregnação do óxido de cobre.

5.1.2 Fluorescência de raios-X

É sempre interessante, e necessário, conhecer ou determinar a composição elementar do material sintetizado, visto que o desempenho catalítico pode estar diretamente relacionado; e até mesmo para analisar a eficácia de alguns métodos utilizados. Deste modo, as amostras foram submetidas à medida semiquantitativa, empregando-se a fluorescência de raios-X. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 3:

Tabela 3 - Composição percentual dos óxidos presentes nas amostras.

Amostra	% massa de Al_2O_3	% massa de ZrO_2	% massa de WO_3	% massa de CuO	% massa de outros óxidos
Al	98,04	-	-	-	1,96
AlZr	93,44	3,02	-	-	3,54
AlZrCu	29,99	6,64	-	62,81	0,56
AlW	60,07	-	37,81	-	2,12
AlWCu	30,84	-	7,96	59,50	1,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Sendo a fluorescência uma técnica semiquantitativa não é possível comparar os dados de percentuais em massa com os valores calculados (teóricos) para a amostra mesmo convertendo para os percentuais molares. No entanto, o valor da proporção entre os componentes dentro de uma série de amostras é uma medida confiável. Os dados da Tabela 3 mostram que os percentuais de ZrO_2 e WO_3 aumentam em relação ao de Al_2O_3 , após a adição de CuO . Dados estes que não condizem com o esperado, tendo em vista que ao adicionar o óxido de cobre era de se esperar que esses valores permanecessem proporcionais.

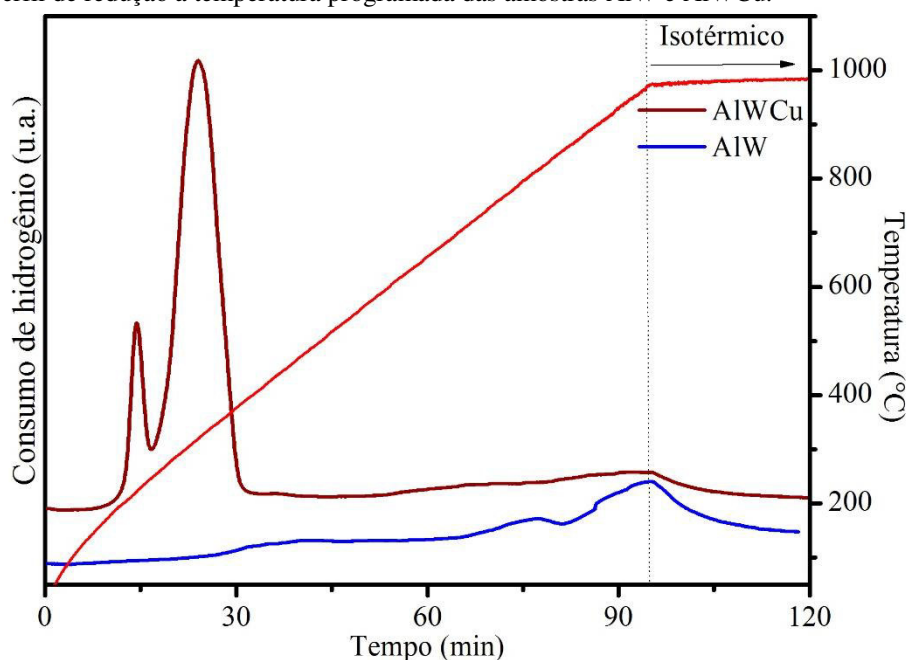
Uma possibilidade para tal variação é que o Al_2O_3 sofreu lixiviação durante o processo de impregnação de cobre, conforme os resultados de DRX sugerem, pois se considerar que a fase amorfa da Al_2O_3 , assim como os cristalitos de inferior tamanho, seja extraída ou solubilizada preferencialmente, a tendência é se observar um diâmetro médio superior na nova amostra, conforme Tabela 2. Por outro lado, a metodologia de impregnação de cobre empregada, na qual o solvente é levado a evaporação total, aponta para a ocorrência de outro fenômeno. Possivelmente, o recobrimento do Al_2O_3 pelo CuO esteja resultando em um sinal mais intenso do CuO; ou seja, o CuO está bloqueando a absorção ou a emissão de raios-X do Al_2O_3 .

O pH da solução aquosa de nitrato de cobre trihidratado pode atingir valores entre 3,5 e 4,5, sendo esta uma faixa de valores suficiente para provocar a dissolução do óxido de alumínio, o qual seria precipitado novamente ao realizar a evaporação do solvente. No entanto, o decréscimo do diâmetro médio de cristalito observado para ZrO_2 e WO_3 (Tabela 2), após a adição de CuO, não pode ser atribuída a dissolução direta desses óxidos. Neste caso, possivelmente as partículas de ZrO_2 e WO_3 com diâmetro médio superior se encontravam suportadas na Al_2O_3 (fração amorfa ou cristalina), com a redissolução do suporte estas partículas também podem ter sido redispersas.

5.1.3 Redução à temperatura programada (RTP)

As análises de RTP- H_2 foram realizadas para verificar a formação de fases compostas que não foram detectadas via DRX, bem como mudanças de propriedades redox do material devida as interações das espécies superficiais das amostras sintetizadas. Os perfis de redução das amostras se encontram nas Figura 13 e 14.

Figura 13 - Perfil de redução a temperatura programada das amostras AlW e AlWCu.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

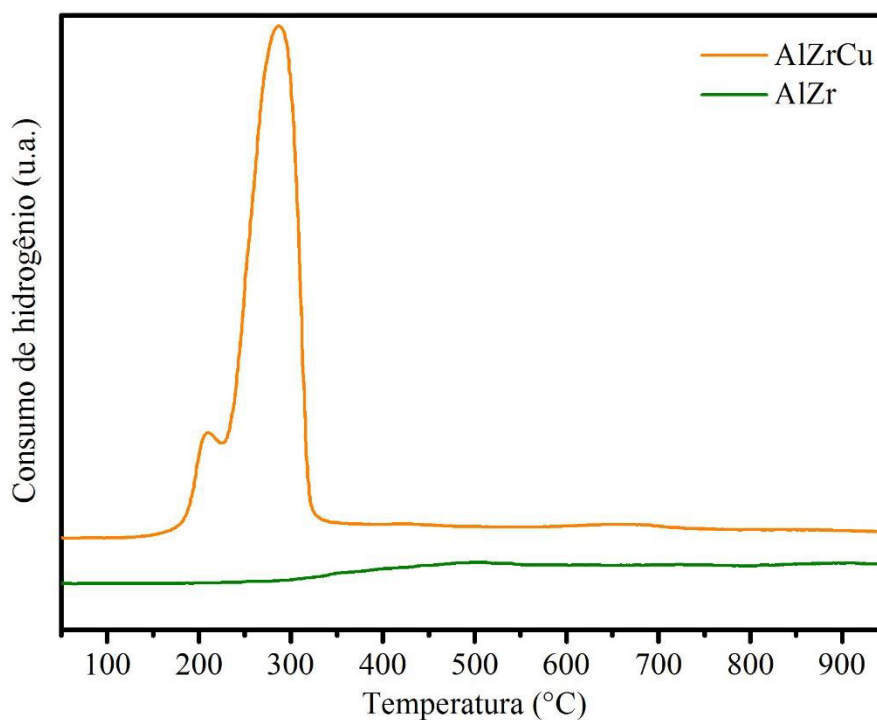
Na Figura 13 é possível observar dois eventos de redução para a amostra AlW (perfil azul). O primeiro por volta de 780°C referente a redução da espécie $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$, o segundo pico com centro próximo a 950°C seria correspondente a redução $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}^0$ (53). O perfil de redução da amostra AlWCu (perfil marrom) apresenta uma banda de consumo de hidrogênio centralizado na temperatura de 228°C, a qual é uma temperatura relativamente baixa para o processo de redução do $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$. Deste modo, a banda com máximo em 228°C pode estar associada com a presença de CuO_2 , não evidenciado via DRX, mas tal evento evidencia que a composição do suporte (Al_2O_3 e WO_3) promove a redução do óxido de cobre. O pico mais intenso em 320°C é característico de óxido de cobre +2 (CuO) (54). Percebe-se, portanto, a presença de sítios de diferentes características para o óxido de cobre. Nota-se a presença de duas bandas nas temperaturas de 716°C e 955°C, as quais são referentes ao óxido de tungstênio.

Quando comparados entre si os RTP- H_2 , nos mostram que o ambiente das espécies de tungstênio dispersas na superfície do material foi alterado pela adição do óxido de cobre, que facilitou sutilmente o processo de redução do óxido de tungstênio deslocando a primeira banda de consumo de hidrogênio para uma temperatura menor (ΔT de -64°C) (55). Esse processo é ocasionado por um fenômeno denominado de spillover, onde o cobre reduzido funciona como um carreador de hidrogênio para o restante do material facilitando assim a

redução de outras espécies presentes no material (56)(57). Em outras palavras, o cobre está catalisando a redução do óxido de tungstênio.

O perfil de redução da amostra AlZr apresentado na Figura 14 não mostra banda de redução, tendo em vista que o óxido de zircônio não apresenta redução na faixa de temperatura de trabalho (58). A amostra AlZrCu apresenta um pico de redução bem definido, com centro próximo a 285°C e um com menor intensidade com centro em 210°C que remete a dois ambientes de interação do óxido de cobre com o suporte ou a presença de aglomerados (56).

Figura 14 - Perfis de redução a temperatura programada das amostras AlZr e AlZrCu.

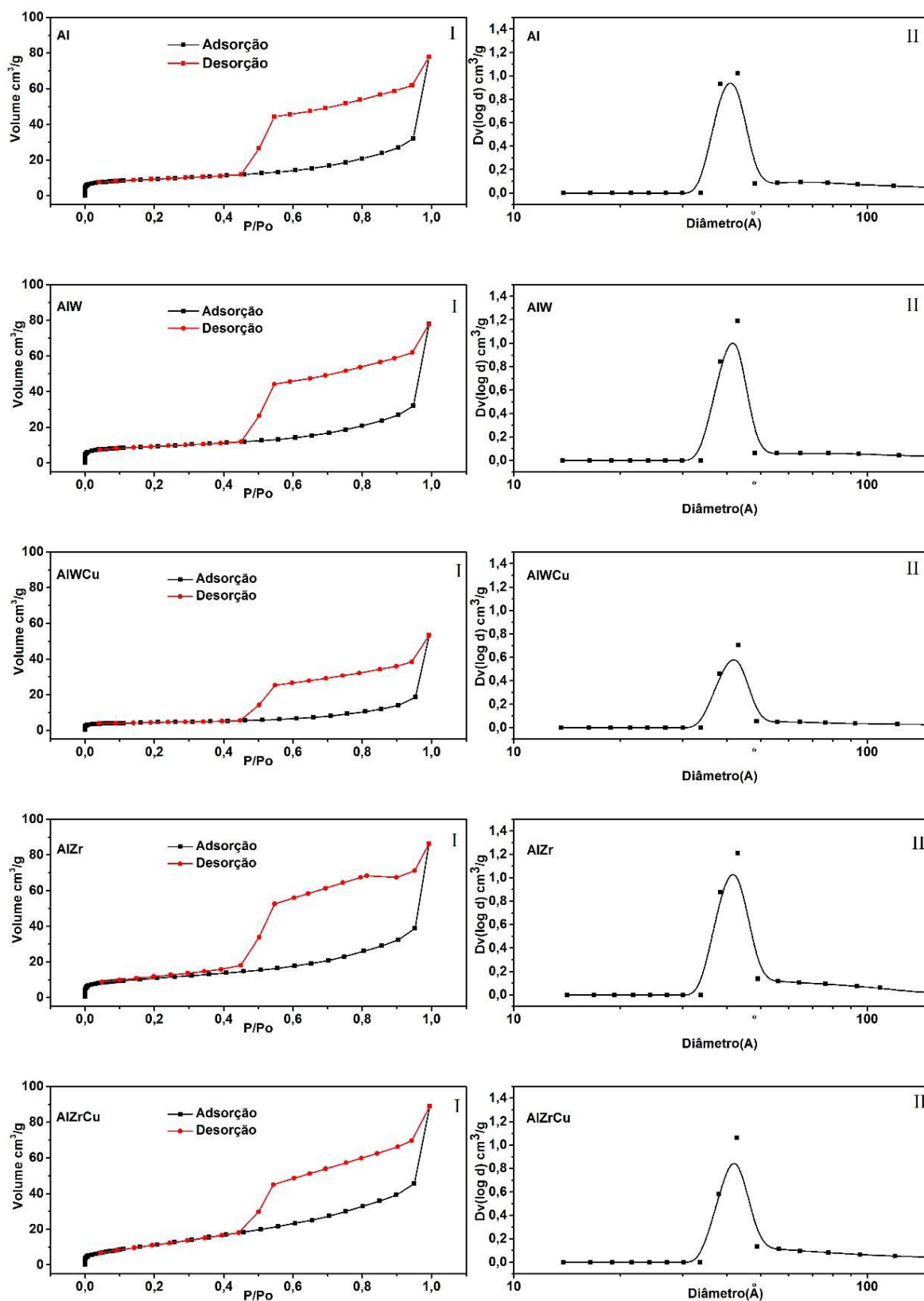


Fonte: Produzido pelo autor (2016).

5.1.4 Análises de isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)

A Figura 15 mostra as isothermas de fisissorção de nitrogênio e as curvas de distribuição de poros dos catalisadores Al, AlW, AlWCu, AlZr e AlZrCu.

Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (I) e Distribuição do diâmetro de poros (II).



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

De acordo com a classificação da IUPAC (59) as curvas para todas as amostras correspondem à isotermas do tipo IV, exibindo loop de histerese tipo H2 característica de materiais mesoporosos, como mostram as curvas de distribuição de tamanho de poros. Analisando as curvas de distribuição de tamanho de poros é possível observar que não aconteceu uma variação significativa na distribuição do diâmetro médio de poros das amostras, com a inserção de novos óxido na alumina de partida (60).

A Tabela 4 mostra os resultados das medidas de área superficial específica dos catalisadores pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (BET). Pode-se observar que os sólidos apresentam valores muito baixos, de área, atribuídos à temperatura de calcinação da alumina, estudos mostram que área diminui com o aumento da temperatura de calcinação (61).

Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras Al, AlW, AlZr, AlWCu e AlZrCu.

Amostra	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (\AA)
Al	32	0,12	38,4
AlZr	37	0,13	43,1
AlZrCu	45	0,10	42,8
AlW	31	0,12	43,0
AlWCu	14	0,08	43,2

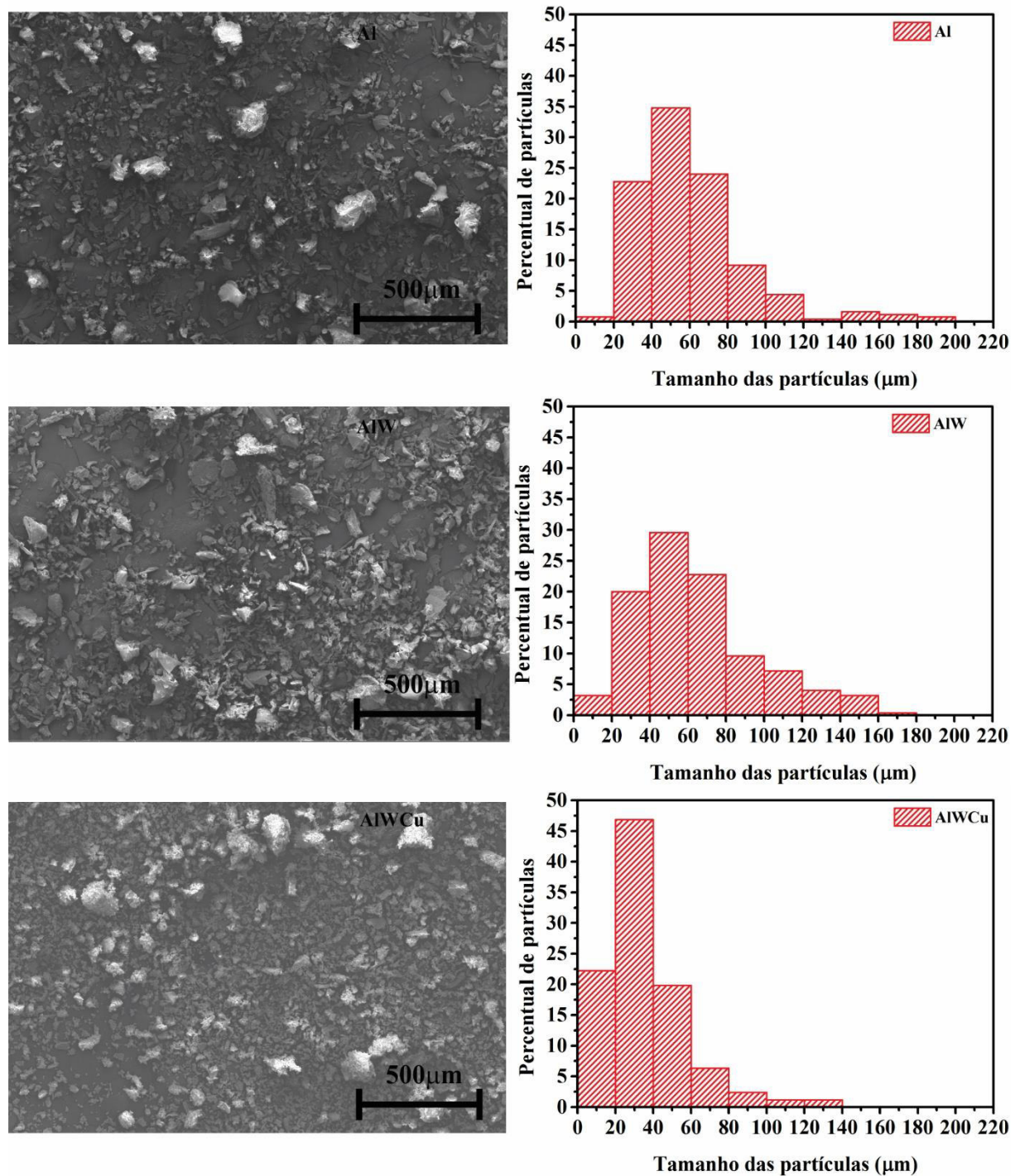
Fonte: Produzido pelo autor (2016).

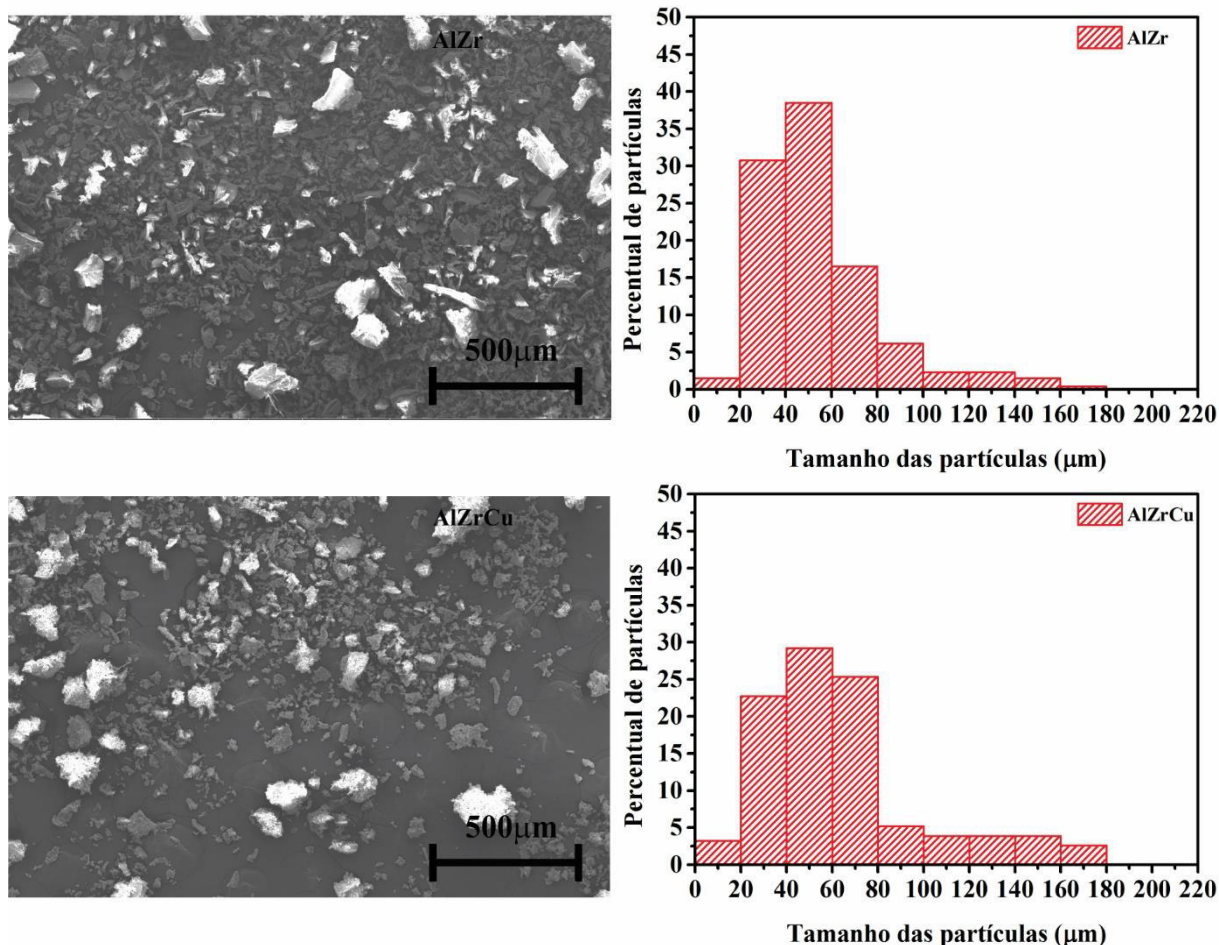
De acordo com esses resultados expressos na Tabela 4, nota-se que a impregnação do óxido de zircônio ocasionou um leve aumento na área superficial da alumina, no entanto o óxido de tungstênio quase não alterou, observa-se um sutil decréscimo no valor de área (48). Quando o óxido de cobre é adicionado aos materiais, as mudanças são mais significativas. Observa-se que a amostra AlZrCu teve um aumento em termos de área, porém na amostra AlWCu nota-se uma perda considerável de área superficial. Este decréscimo de área é acompanhado pelo efeito sobre o volume de poros; sugerindo que na adição de óxido de cobre ocorre obstrução dos poros do material o que afetou significativamente a área superficial.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 16 apresenta as micrografias e a distribuição do tamanho médio dos grãos das amostras.

Figura 16 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras Al, AlW, AlWCu, AlZr e AlZrCu e distribuição do tamanho de partícula (n=250 partículas).



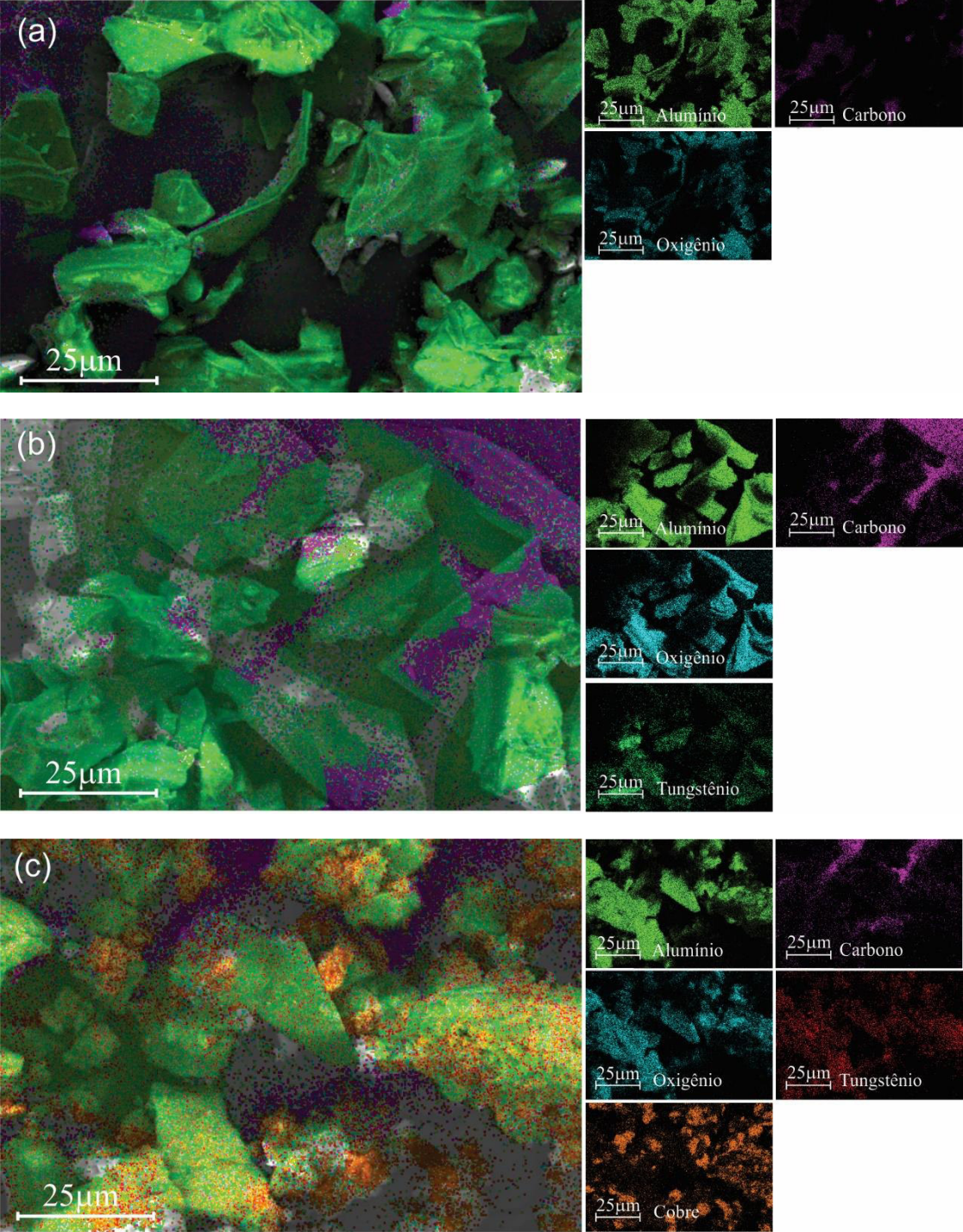


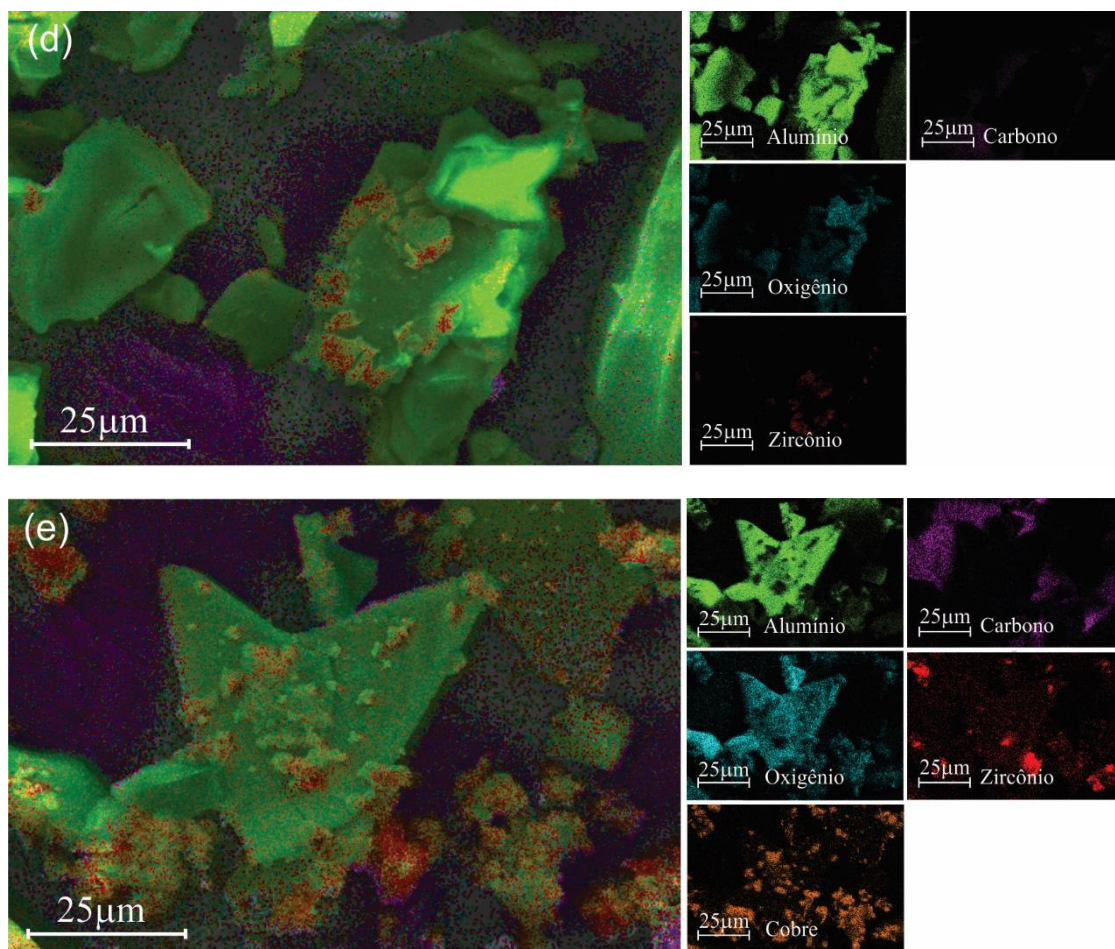
Fonte: Produzido pelo autor (2016).

As curvas de distribuição mostram um deslocamento do tamanho médio dos grãos apenas para a amostra AlWCu onde é possível observar que a densidade de distribuição é deslocada para valores de menor tamanho. Sugerindo que as sucessivas impregnações ocasionaram a quebra dos grãos e a alteração das propriedades morfológicas e estruturais dos materiais corroborando com as análises de Fluorescência de raios-X e os dados do refinamento de raios-X. Para a série do tungstênio nota-se que a distribuição desloca sutilmente na primeira impregnação, entretanto ao adicionar o óxido de cobre observa-se um decréscimo significativo no tamanho. Mudança essa observada nas análises das isotermas de adsorção de nitrogênio, onde observou-se a perda significativa de área superficial.

Com a finalidade de levantar informações sobre a dispersão dos óxidos sobre o suporte, foram realizadas as medidas de EDS apresentadas na Figura 17.

Figura 17 – Imagem do mapeamento EDS e o gráfico da análise elementar; a-Al, b-AlW, c-AlWCu, d-AlZr, e-AlZrCu





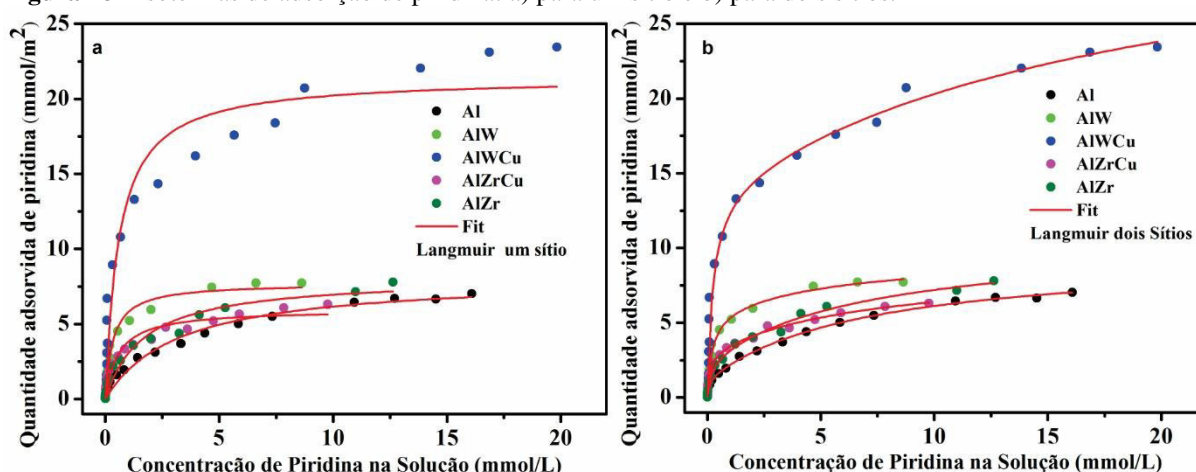
Fonte: Produzido pelo autor (2016).

É possível observar para todas as amostras que os constituintes químicos elementares não diferem dos constituintes químicos obtidos por fluorescência como mostrado na Tabela 3. O mapeamento indica que as amostras AlW e AlWCu (Figura 17-b e 17-c) apresentam boa dispersão para o óxido de tungstênio apresentando pequenas regiões de maior densidade do óxido. Entretanto com a adição do cobre nota-se a formação de aglomerados, como evidenciado no RTP-H₂ (Figura 13) onde sugere a existência de dois ambientes para a redução do óxido de cobre. Para as amostras AlZr e AlZrCu (Figura 17-d e 17-e), o mapeamento indica que o óxido de zircônio não apresenta boa dispersão, sendo observados aglomerados. Diferentemente da amostra AlWCu, o MEV mostra que a adição do óxido de cobre sobre a amostra AlZr formou apenas aglomerados de CuO não resultando em uma boa dispersão. Essa característica, presença de partículas de CuO, também foi sugerida com as medidas de RTP-H₂ para a amostra AlZrCu (Figura 14).

5.1.6 Isotermas de adsorção de piridina

A Figura 18 apresenta os pontos obtidos pelas isotermas de adsorção de piridina e os fit's ajustados com base nas equações Eq. 2 Eq. 3.

Figura 18 - Isotermas de adsorção de piridina: a) para um sítio e b) para dois sítios.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

Comparando os ajustes matemáticos das Figura 18a e Figura 18b é possível observar que as isotermas apresentam melhor correspondência com o modelo de dois sítios de adsorção, indicando que este processo é melhor descrito pela equação Eq. 3. Esta afirmação é consolidada comparando os valores dos coeficientes de correlação R^2 , apresentados nas Tabela 5 e Tabela 6, onde os valores para todas as amostras mostram-se mais próximos de 1 para o modelo de dois sítios.

Tabela 5 - Dados do ajuste das isotermas para um sítio.

Amostra	$[S]_0$ μmolm^{-2}	$K (x10^{-3})$ Lmmol^{-1}	R^2
Al	8,15	0,30	0,976
AlW	7,71	3,03	0,986
AlWCu	21,43	1,69	0,961
AlZr	8,11	0,59	0,964
AlZrCu	5,97	1,75	0,961

Fonte: Produzido pelo autor (2016).

Tabela 6 - Dados do ajuste das isotermas para dois sítios.

Amostra	$K_a (x10^{-3})$ $Lmmol^{-1}$	$[Sa]_0$ $\mu molm^{-2}$	$K_b (x10^{-4})$ $Lmmol^{-1}$	$[Sb]_0$ $\mu molm^{-2}$	[Sítios Totais (a+b)] $\mu molm^{-2}$	R^2
Al	15,92	1,19	1,43	8,37	9,56	0,998
AlW	4,91	5,67	1,69	3,98	9,65	0,993
AlWCu	4,26	14,00	0,48	20,45	34,45	0,986
AlZr	7,14	2,36	1,43	8,26	10,62	0,992
AlZrCu	8,43	5,88	1,38	3,00	8,88	0,994

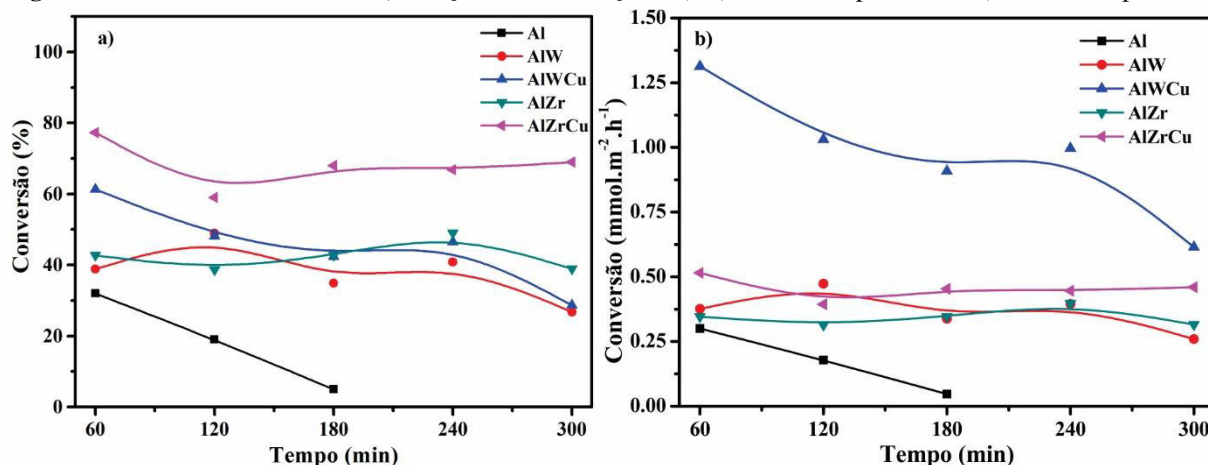
Fonte: Produzido pelo autor (2016).

Dentre os valores de sítios totais (a+b) da Tabela 6, observa-se que apenas a amostra AlWCu apresentou aumento na concentração de sítios ácidos totais, enquanto que para as demais amostras permaneceu aproximadamente o mesmo. Por outro lado, se considerarmos o primeiro sítio de adsorção é perceptível o acréscimo do número máximo de sítios para os materiais, tanto para a série do zircônio como do tungstênio. Deste modo, considerando as propriedades ácidas dos óxido de zircônio e tungstênio como reporta a literatura (62). Os dados da Tabela 6 sugerem que o primeiro sítio considerado esteja associado a sítios ácidos fortes, enquanto o segundo a sítios ácidos fracos. A princípio, os dados da Tabela 6 sugerem que, a amostra AlWCu, por possuir maior quantidade de sítios ácidos totais espera-se que seja a mais ativa nos testes catalíticos.

5.2 Teste catalítico

A Figura 19 mostra os valores de conversão do glicerol obtidos em função do tempo reacional para os catalisadores sintetizados, dados obtidos utilizando nitrogênio para ativação e reação.

Figura 19 - Conversões catalíticas (Ativação em N₂; Reação N₂): a) Conversão percentual b) Conversão por área.



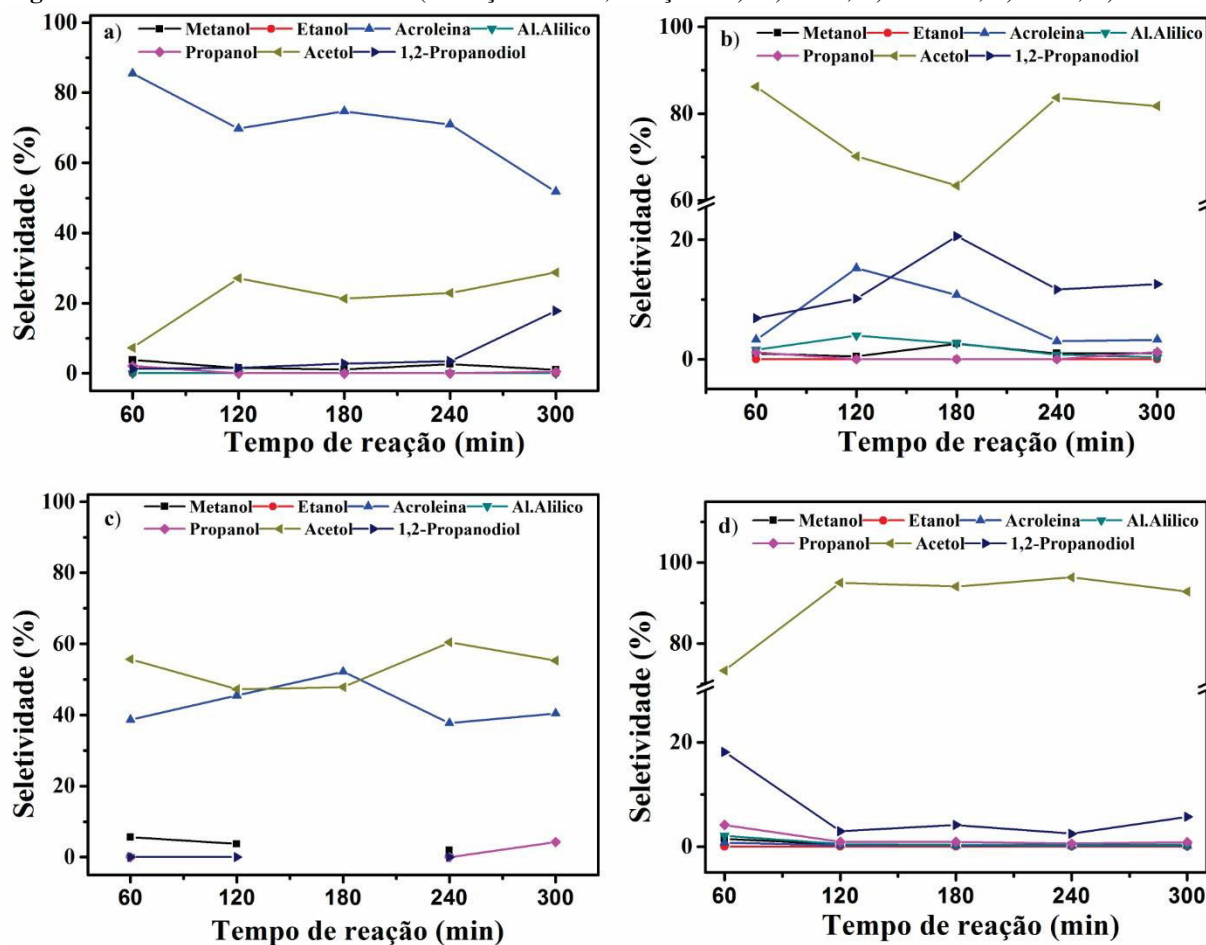
Fonte: Produzido pelo autor (2016).

Os resultados da Figura 19-a mostram os valores de conversão em percentual. A amostra Al apresentou baixa atividade, desativando-se logo nas primeiras horas de reação, a rápida desativação da amostra Al pode estar associada a temperatura de calcinação, 800°C, temperatura capaz de promover a retirada dos grupamentos OH (sítios de Brönsted) da superfície do óxido de alumínio (63), grupamentos que atuam como sítios ativos para a reação de desidratação.

Os resultados mostram que as impregnações com óxido de zircônio e óxido de tungstênio na alumina resultaram em superiores valores de conversão catalítica, bem como a adição do óxido de cobre. A amostra AlZrCu apresenta maior atividade quando comparada com as demais. Resultado que discorda dos dados obtidos pelas medidas de adsorção isotérmica de piridina, e da literatura, onde o óxido de tungstênio é conhecido pelo caráter ácido e o óxido de zircônio pelo seu caráter anfótero, logo a mostra contendo tungstênio devia ser mais ativa. Entretanto como a área superficial é um fator determinante na atividade catalítica em reações em fase gasosa (60), os valores de conversão em função da área (Figura 19-b) mostram a amostra AlWCu com maior atividade por área, corroborando com a literatura, apresentando um decréscimo de atividade catalítica no decorrer da reação, diferentemente das amostras AlW, AlZr e AlZrCu que apresentaram estabilidade durante o processo.

As seletividades dos catalisadores são apresentadas na Figura 20:

Figura 20 - Seletividades catalíticas (Ativação em N₂; Reação N₂): a) AlW, b) AlWCu, c) AlZr, d) AlZrCu.



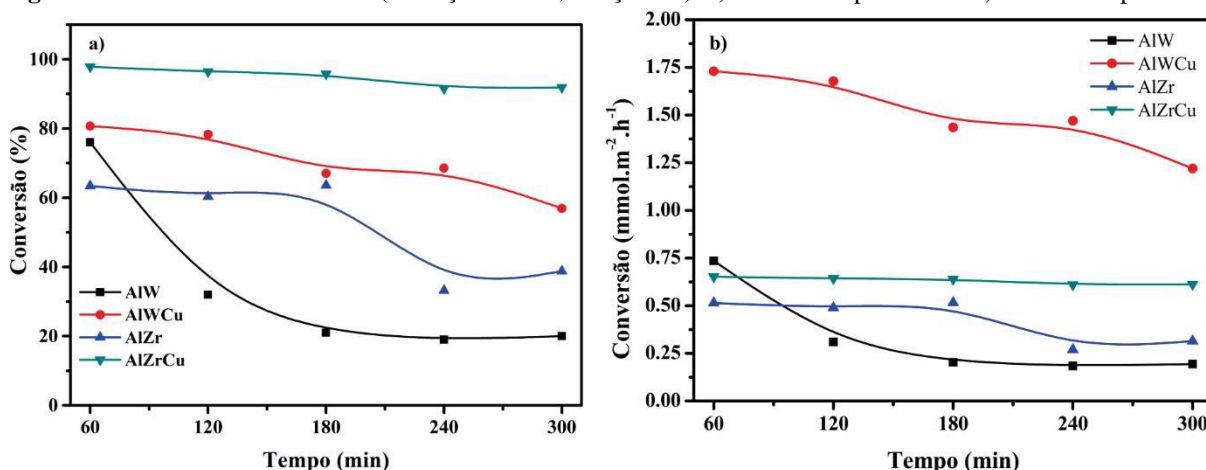
Fonte: Produzido pelo autor (2016).

A amostra Al apresentou seletividade majoritária para acroleína (59%) e acetol (38%), na primeira hora reacional. O efeito da adição de CuO na composição das amostras sobre as propriedades catalíticas é observado claramente nos valores de seletividade para acetol. A seletividade passa de valores inferiores a 30% para valores acima de 60% na amostra com tungstênio e de 60% para 95% na amostra com zircônio, como a literatura reporta que a sítios ácidos de Lewis favorecem ao aumento da seletividade para acetol e que os sítios de Bronsted levam a maior seletividade a acroleína (14), assim com a adição do óxido de cobre as amostras possuem maior teor de sítios de Lewis. Outro efeito interessante é observado para os catalisadores AlZrCu e AlWCu, apesar da diferença de conversão de glicerol entre as amostras a seletividade para acetol é majoritária. Estes resultados corroboram com o observado por diferentes pesquisadores, que mostra elevada seletividade para acetol quando na presença de cobre (64).

A seletividade obtida para acetol (Figura 20-a), observada com a amostra AlW, aponta para sítios de maior força ácida. Um catalisador com sítios de maior força ácida pode resultar em maior grau de desidratação do glicerol, que neste caso conduzirá a superior seletividade para acroleína e/ou outros produtos de menor massa molecular(65). A medida que a seletividade para acroleína decai no decorrer da reação, a seletividade para acetol aumenta (Figura 20-a), esta mudança está associada a desativação dos sítios mais fortes provavelmente devido a formação de alcóxidos na superfície do material, comum em reações de desidratação de álcoois (66).

Com o intuito de avaliar o efeito das propriedades do gás de arraste sobre a atividade catalítica dos materiais as amostras foram submetidas a testes em atmosfera de hidrogênio na ativação e na reação. Os dados de conversão são mostrados na Figura 21.

Figura 21 - Conversões catalíticas (Ativação em H₂; Reação H₂): a) Conversão percentual b) Conversão por área.



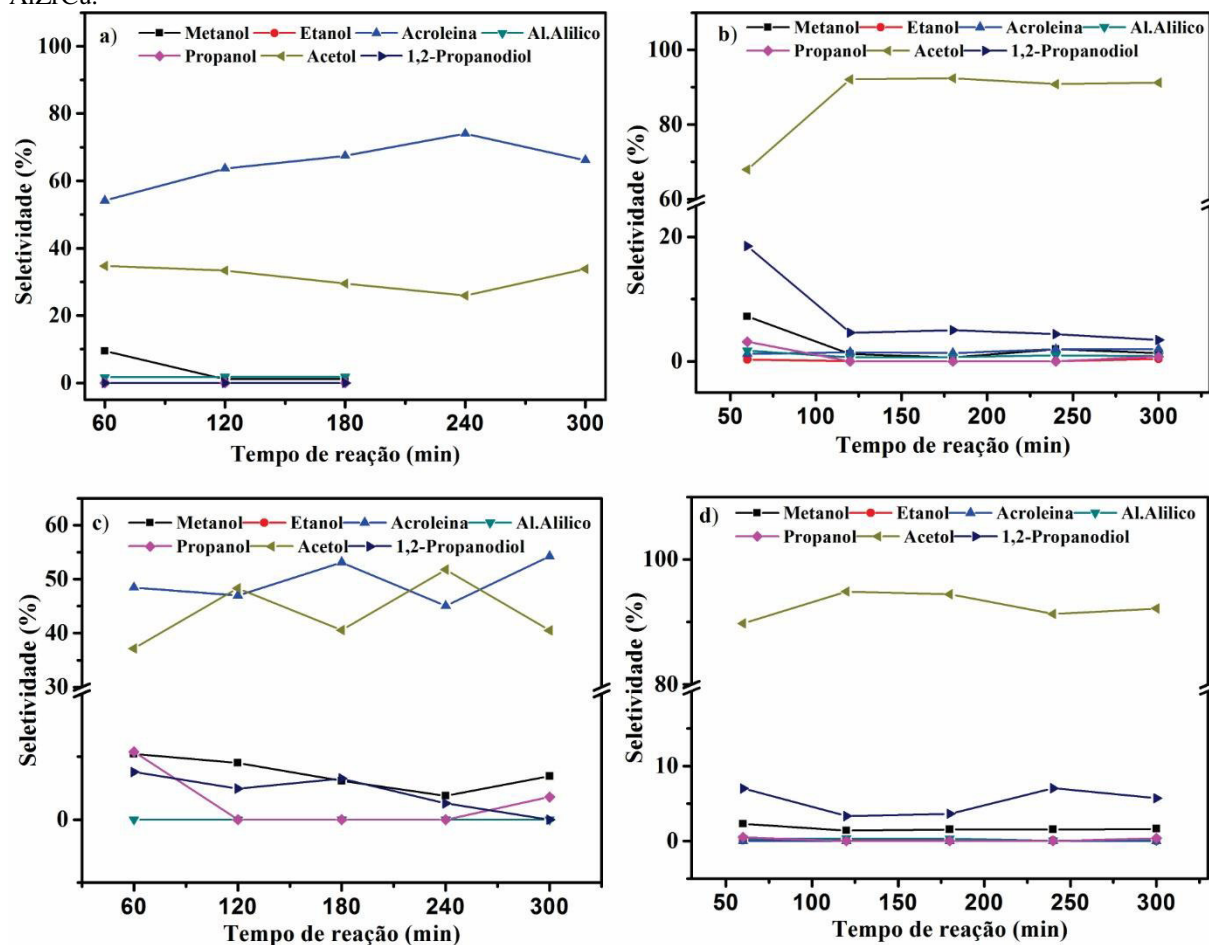
Fonte: Produzido pelo autor (2016).

As tendências no comportamento de conversão catalítica dos materiais não alteraram, exceto para a mostra AlW, que na primeira hora reacional apresentou valores de conversão superiores as amostras AlZr e AlZrCu, entretanto a partir da segunda hora reacional ela mostra-se menos ativa que as demais. A mudança na atmosfera alterou a conversão do catalisador AlWCu de pouco mais de 1,25 mmol.m⁻².h⁻¹ na primeira hora de reação quando comparados com a reação em N₂ (Figura 19-b) para valores próximos a 1,75 mmol.m⁻².h⁻¹, esta alteração sugere que o cobre metálico (Cu⁰) possui maior atividade que sua forma oxidada. Um fenômeno que não pode ser descartado é de que o processo de redução do óxido de cobre promova paralelamente a redução parcial do óxido de tungstênio, conforme sugerido por RTP

(Figura 13). É possível observar que as amostras com óxido de zircônio apresentaram maior estabilidade catalítica perante as amostras com óxido de tungstênio.

A Figura 22 apresenta os valores de seletividade observados nos testes reacionais.

Figura 22 - Gráficos de seletividade catalítica (Ativação em H₂; Reação H₂): a) AlW, b) AlWCu, c) AlZr, d) AlZrCu.

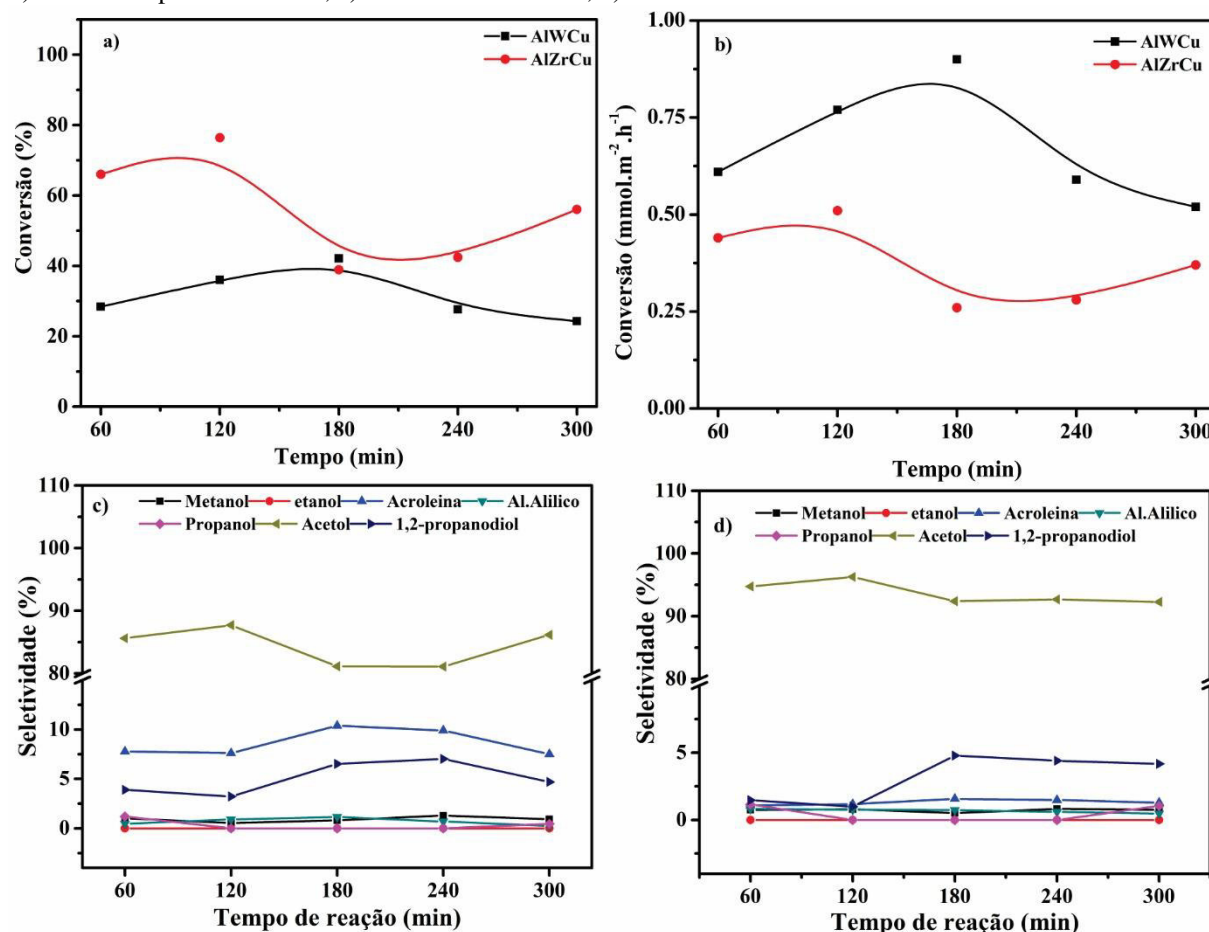


Fonte: Produzido pelo autor (2016)

A atmosfera redutora modificou o valor de seletividade para o catalisador AlWCu potencializando e estabilizando seu rendimento para a formação de acetol. Para a amostra AlZrCu não é possível observar variações significativas, apenas um sutil decréscimo na formação de acetol acompanhada pelo aumento proporcional de seletividade a acroleína. Para a amostra AlZr é possível observar o favorecimento de produtos de hidrogenação na primeira hora reacional. A amostra AlW decaiu os valores de seletividade a acroleína e elevou o valor de seletividade a acetol.

As Figura 23-a e Figura 23-b apresentam os valores de conversão dos testes para as amostras AlWCu e AlZrCu, com ativação em atmosfera de hidrogênio e reação em nitrogênio.

Figura 23 - Gráficos de conversão e seletividade catalítica (Ativação em H_2 ; Reação N_2): a) Conversão percentual, b) Conversão por área efetiva, c) Seletividade AlWCu, d) Seletividade AlZrCu.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

A amostra AlZrCu apresentou maiores valores de conversão em função do tempo quando comparada com a AlWCu, fato este que pode estar relacionado com a área superficial dos materiais, $45m^2.g^{-1}$ e $14m^2.g^{-1}$ respectivamente. A Figura 23-b mostra a conversão em função da área onde é possível observar que a amostra AlWCu mostra-se mais efetiva. Comparando as seletividades (Figura 23-c e Figura 23-d), observa-se que a amostra AlZrCu apresenta alta seletividade a acetol com valores de acima de 90%, enquanto que a amostra AlWCu apresenta valores sempre abaixo de 90%, porém os valores de acroleína chegam a ser o dobro para a amostra AlWCu, quando comparado aos resultados obtidos pela amostra

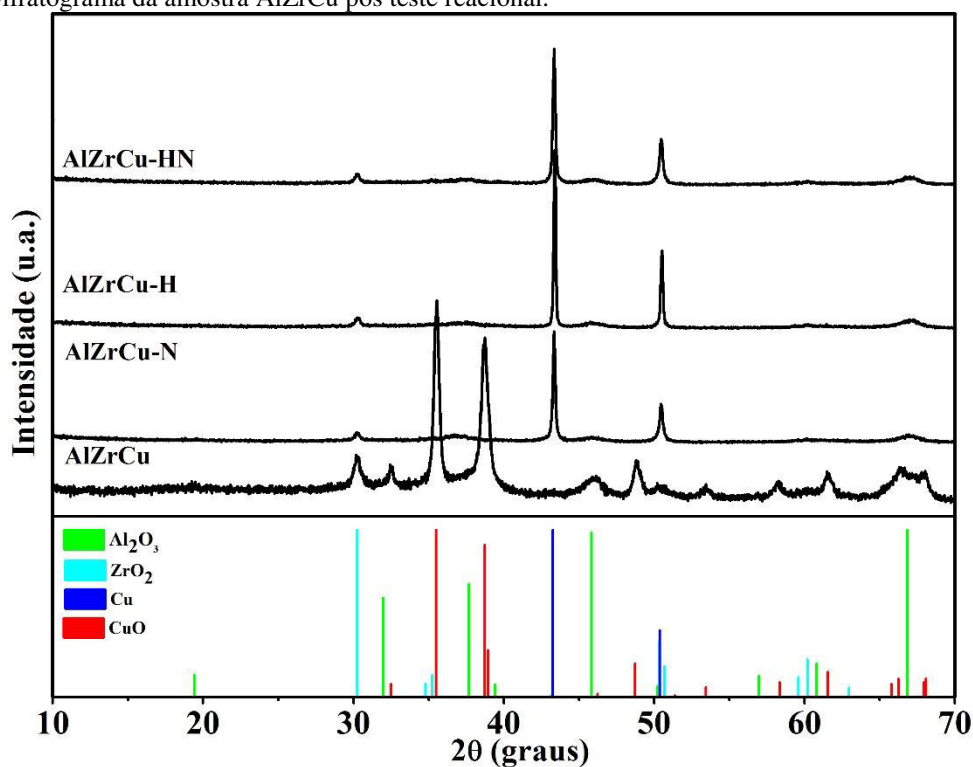
AlZrCu. Como constatado pelas isotermas de adsorção de piridina onde o catalisador AlWCu apresenta maior capacidade de adsorção, sugerindo assim uma maior acidez.

5.3 Caracterização pós-testes reacional

5.3.1 Difração de raios-X

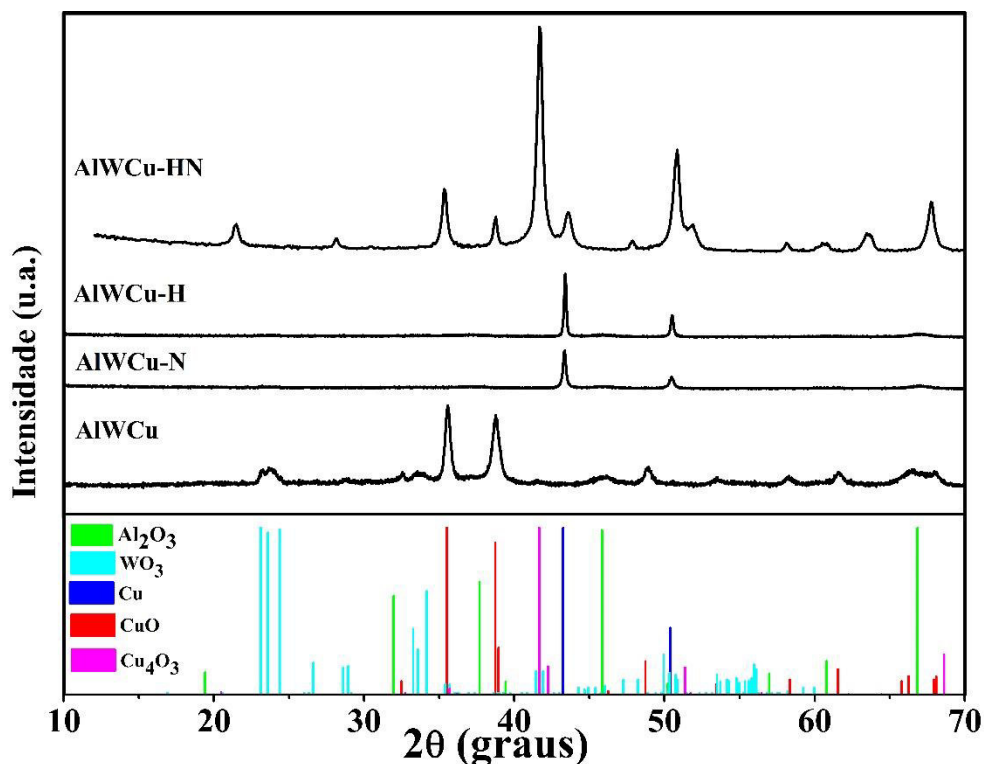
Análises de DRX das amostras contendo cobre depois do teste reacional foram realizadas com a finalidade de obter informações sobre possíveis mudanças estruturais ocorridas no material durante o processo catalítico, e os resultados são mostradas nas Figura 24 e Figura 25. Para fins comparativos, o difratograma da amostra obtido previamente ao teste catalítico é reapresentado.

Figura 24 - Difratograma da amostra AlZrCu pós teste reacional.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

Figura 25 - Difratoograma da amostra AlWCu pós teste reacional.



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

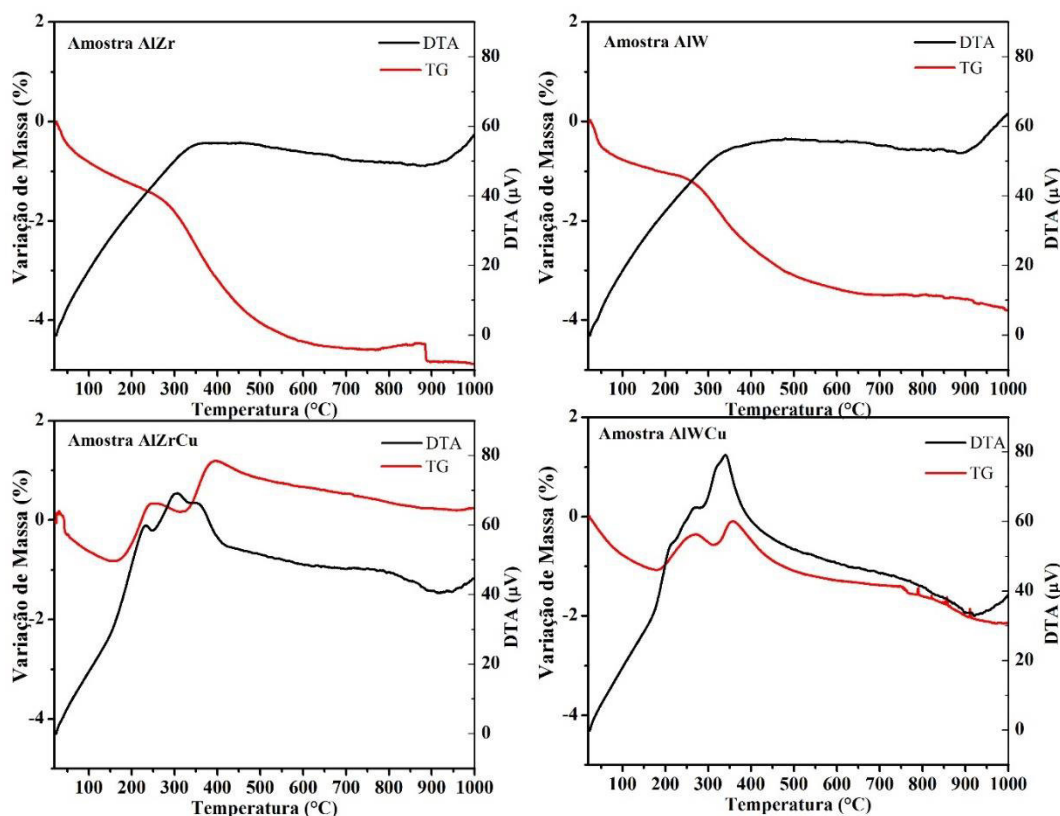
Os difratogramas para a amostra AlZrCu (Figura 24) sugerem a presença da fase metálica de cobre (ICDD-00-003-1005), revelando a redução do óxido de cobre presente no catalisador durante o processo catalítico para todas atmosferas. Entretanto, a redução não era esperada para o teste catalítico realizado sob atmosfera inerte (N_2), é possível afirmar que a redução do óxido de cobre presente no material foi devido a hidrogênio oriundo de reações de desidrogenação do glicerol, (67) afirmação reforçada pela presença de produtos de desidrogenação 1,2 propanodiol e 1 propanol como mostra a Figura 20-d. Deste modo, o gás hidrogênio que seria formado é consumido na redução do óxido de cobre a cobre metálico (68).

Os difratogramas para a amostra com óxido de tungstênio (Figura 25) e cobre sugerem também a redução do óxido de cobre a cobre metálico (ICDD-00-003-1005) para os testes em N_2 e H_2 , porém para o teste conduzido em N_2 com ativação em H_2 , observa-se a presença de cobre metálico (ICDD-00-003-1005) e a uma fase não estequiométrica de óxido cobre (ICDD-01-083-1665) e óxido de cobre (ICDD-01-089-5896).

5.3.2 Análise termogravimétrica

Outro fator que pode contribuir para o processo de desativação catalítica é a possível obstrução dos sítios ativos por moléculas de elevada massa molecular, que seriam depositadas ou formadas durante o processo. Deste modo, com o intuito de verificar a deposição de espécies sobre as superfícies dos catalisadores foram realizadas análises de termogravimetria (TG) dos catalisadores pós-teste reacional que são mostradas na Figura 26.

Figura 26 - Análises termogravimétricas das amostras AlZr, AlZrCu, AlW e AlWCu, pós-testes reacionais (Ativação em N₂; Reação N₂).



Fonte: Produzido pelo autor (2016).

Comparando os perfis de perda de massa das amostras, é possível observar que as amostras AlZr e AlW possuem comportamento bastante semelhantes no que se refere a variação de massa apresentando perda de massa percentual em torno de 5 por cento na faixa de temperatura de 300°C a 600°C. Essa eliminação de matéria está associada a decomposição e/ou queima de substâncias orgânicas depositadas na superfície do material durante o teste catalítico.

Devido a natureza do reagente (álcool) e da temperatura reacional, estas espécies não podem ser associadas ao coque propriamente dito, mas sim a alcóxidos e ou produtos de polimerização, visto que tanto o acetol quanto a acroleína estão sujeitas a reações de polimerização. No entanto, tais depósitos por sua vez também levam ao decréscimo nos valores de conversão através da obstrução dos sítios ativos.

Por outro lado, as amostras contendo cobre (AlWCu e AlZrCu), apresentaram perfil diferenciado. Inicialmente, até 150°C ambas apresentam perda de massa, possivelmente relacionada à umidade presente. Em seguida, entre 150 e 450°C observa-se dois máximos na curva de variação de massa com a temperatura. Tais fenômenos indicam que dois processos ocorrem simultaneamente. O ganho de massa está relacionado com o processo de oxidação do cobre metálico presente nos catalisadores, enquanto que a perda de massa é devida a eliminação da matéria orgânica presente.

Há duas possibilidades para a ocorrência de dois máximos: a primeira pode ser devido a oxidação do Cu^0 para Cu^{+1} (CuO_2) entre 200 e 300°C, e posterior oxidação Cu^{+1} para Cu^{+2} (CuO) entre 300 e 400°C. Tal processo seria possível com a estabilização das espécies devido a presença de alcóxidos. A segunda possibilidade, a qual é mais coerente com as condições reacionais impostas, está relacionada a oxidação gradual do Cu^0 para CuO (entre 200 e 400°C). Durante este processo de ganho de massa devido a oxidação do Cu, ocorre o máximo da eliminação de matéria associada ao depósito de matéria orgânica, sendo observado o ponto de cela em 310°C. É interessante destacar o caráter exotérmico desse processo, o que concorda com os valores de entalpia padrão de formação dos óxidos de cobre (Cu_2O e CuO).

O evento observado em elevada temperatura, 900°C, é atribuído a transição de fase da alumina, da gama para teta. As amostras AlW e AlWCu apresentam eliminação de matéria a partir de 750°C.

Os dados obtidos via análise térmica, devido ao baixo valor de matéria depositada, não pode ser atribuído como o principal causador da desativação catalítica. Porém, pode contribuir para o processo de desativação. O maior indício é de que a amostra AlZrCu (maior estabilidade catalítica, Fig 19), apresenta ganho de massa no TG. Enquanto que a amostra AlWCu (maior desativação catalítica, Fig 19), apresenta perda de massa no TG. Não é possível calcular qual é a massa eliminada de cada amostra, porém considerando que o ganho de massa é similar para ambas, devido a oxidação do Cu^0 , a amostra AlZrCu possivelmente possui menor teor de matéria orgânica depositada.

6 CONCLUSÕES

Os dados aqui apresentados mostram que a adição de tungstênio ou zircônio na composição do material promove mudanças nas propriedades morfológicas, sem afetar a estrutura do material. No entanto, as mudanças das propriedades catalíticas são perceptíveis, através da variação de conversão e de seletividade ao produto principal.

Os catalisadores sintetizados mostraram-se ativos para a reação e seletivos para produtos de desidratação, acetol e acroleína. A adição do óxido de cobre elevou a seletividade a acetol. A adição do óxido de tungstênio elevou a acidez e promoveu ao aumento da seletividade a acroleína.

A mudança de atmosfera provocou melhorias na estabilidade dos catalisadores e afetou os estados de oxidação do cobre (AlWCu e AlZrCu) efeito este mais pronunciado para a amostra AlWCu aumentando sua taxa de conversão de $1,25 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para $1,75 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

REFERÊNCIAS

- 1 CORMA CANOS, A.; IBORRA, S.; et al. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007.
- 2 JAWORSKI, M.A.; RODRÍGUEZ VEGA, S.; et al. Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 36–43, 2015.
- 3 ROSCHAT, W.; SIRITANON, T.; et al. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 108, p. 459–467, 2016.
- 4 BOZKURT, Ö.D.; TUNÇ, F.M.; et al. Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure–performance relationships in solid catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 780–804, 2015.
- 5 DANG, C.; YU, H.; et al. A bi-functional Co–CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ catalyst for sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 329–338, 2016.
- 6 YANG, G.; YU, H.; et al. Effect of calcium dopant on catalysis of Ir/La₂O₃ for hydrogen production by oxidative steam reforming of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 89–98, 2012.
- 7 DOU, J.; ZHANG, B.; et al. Carbon supported Pt₉Sn₁ nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 78–85, 2016.
- 8 ZHANG, M.; SHI, J.; et al. Selective oxidation of glycerol over nitrogen-doped carbon nanotubes supported platinum catalyst in base-free solution. **Catalysis Communications**, v. 70, p. 72–76, 2015.
- 9 FENG, Y.-S.; LIU, C.; et al. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol catalyzed by supported bimetallic PdCu-KF/γ-Al₂O₃. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 96–101, 2015.
- 10 SOARES, A.V.-H.; PEREZ, G.; et al. Alumina supported bimetallic Pt–Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 77–87, 2016.
- 11 SAXENA, S.K.; AL-MUHTASEB, A.H.; et al. Enhanced production of high octane oxygenates from glycerol etherification using the desilicated BEA zeolite. **Fuel**, v. 159, p. 837–844, 2015.
- 12 KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079, 2010.

- 13 KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; et al. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819–1834, 2013.
- 14 FOO, G.S.; WEI, D.; et al. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180–3192, 2014.
- 15 RICO, J.A.P.; SAUER, I.L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513–529, 2015.
- 16 XIE, W.; FAN, M. Immobilization of tetramethylguanidine on mesoporous SBA-15 silica: a heterogeneous basic catalyst for transesterification of soybean oil. **Bioresource technology**, v. 139, p. 388–92, 2013.
- 17 MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; et al. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 825–834, 2009.
- 18 NICOLA, G. Di; PACETTI, M.; et al. Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography. **Journal of chromatography. A**, v. 1190, n. 1-2, p. 120–6, 2008.
- 19 KHAYOON, M.S.; HAMEED, B.H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. **Bioresource technology**, v. 102, n. 19, p. 9229–35, 2011.
- 20 ZAKARIA, Z.Y.; AMIN, N.A.S.; et al. A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 370–385, 2013.
- 21 QUISPE, C.A.G.; CORONADO, C.J.R.; et al. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- 22 HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 334–343, 2013.
- 23 ZHOU, C.-H.C.; BELTRAMINI, J.N.; et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society reviews**, v. 37, n. 3, p. 527–49, 2008.
- 24 MOTA, C.J. a.; SILVA, C.X. a. Da; et al. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.
- 25 ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E.F.; et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 1, p. 11–18, 2010.
- 26 COPELAND, J.R.; SANTILLAN, I.A.; et al. Surface interactions of glycerol with acidic and basic metal oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21413–21425, 2013.

- 27 TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N.A.S. Supported silicotungstic acid on zirconia catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Catalysis Today**, 2015.
- 28 STOŠIĆ, D.; BENNICI, S.; et al. Examination of acid–base properties of solid catalysts for gas phase dehydration of glycerol: FTIR and adsorption microcalorimetry studies. **Catalysis Today**, v. 226, p. 167–175, 2014.
- 29 HERNÁNDEZ, D.; LÓPEZ, D.; et al. Catalytic performance of Ni/La₂O₃ materials in glycerol valorization for acetol and syngas production. **Applied Catalysis A: General**, v. 499, p. 13–18, 2015.
- 30 KINAGE, A.K.; UPARE, P.P.; et al. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 7, p. 620–623, 2010.
- 31 BRAGA, T. P. **Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol**. Ano 2012 - Tese de Doutorado - Universidade Federal do Ceará.
- 32 MOHAMAD, Mohd Hanif; AWANG, Roila; YUNUS, Wan Md Zin Wan. A Review of Acetol: Application and Production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 6, p. 1135–1139, 2011.
- 33 RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 1, p. 109–116, 2004.
- 34 STRÖM, L.; CARLSSON, P.-A.; et al. Hydrogen-assisted SCR of NO_x over alumina-supported silver and indium catalysts using C₂-hydrocarbons and oxygenates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 403–412, 2016.
- 35 ZHANG, Q.; LUAN, H.; et al. Study on Pt-structured anodic alumina catalysts for catalytic combustion of toluene: Effects of competitive adsorbents and competitive impregnation methods. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 1066–1074, 2016.
- 36 SINFELT, J.H.; ROHRER, J.C. Cracking of hydrocarbons over a promoted alumina catalyst. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1559–1560, 1962.
- 37 WANG, J.A.; BOKHIMI, X.; et al. Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol–Gel Alumina Catalyst. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 2, p. 299–303, 1999.
- 38 STILES, A. **Catalyst supports and supported catalysts**. Butterworth Publishers, Stoneham, 1987.
- 39 CARVALHO, D.C. **Estudo da Influência dos Íons Mg e Zr na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina**. Ano 2012 - Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo.

- 40 DANOV, S.; ESIPOVICH, A.; et al. Gas-phase dehydration of glycerol over commercial Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 7, p. 1138–1146, 2015.
- 41 YAN, X.; ZHANG, Q.; et al. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru–Zn/ZrO₂ catalysts prepared by a two-step impregnation method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 413, p. 85–93, 2016.
- 42 ZHANG, X.; HU, R.; et al. The performance of Co/ZrO₂–Al₂O₃ composite oxide catalyst for CH₄/CO₂ reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 10026–10032, 2015.
- 43 NING, P.; SONG, Z.; et al. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over CeO₂–ZrO₂–WO₃ catalysts repared by different methods. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 130–137, 2015.
- 44 SANTOS, V. dos. **Desenvolvimento de nanocamadas e nanocristais de Óxido de Zircônio aplicados a catálise**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007..
- 45 REN, J.; CAI, X.; et al. **Preparation and characterization of high surface area ZrO₂ aerogel modified by SiO₂**. p. 973–978, 2015.
- 46 HAMMOND, C.R. **The Chemistry of Elements**. 8 ed. Press :Oxford 1997.
- 47 LAURIOL-GARBEY, P.; LORIDANT, S.; et al. Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO₃/ZrO₂ catalysts: Improvement of selectivity and stability by doping with SiO₂. **Catalysis Communications**, v. 16, n. 1, p. 170–174, 2011.
- 48 PARK, J.-W.; THOMAS, K.; et al. Study of Ir/WO₃/Al₂O₃ ring opening catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 388, n. 1-2, p. 37–44, 2010.
- 49 LIU, L.; WANG, B.; et al. Supported H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein: Evolution of catalyst structure and performance with calcination temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 32–41, 2015.
- 50 BRAGA, T.P.; PINHEIRO, A.N.; et al. Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂ using a catalyst synthesized by polymeric precursor method. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, p. 193–200, 2009.
- 51 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- 52 BASTON, E.P.; FRANÇA, A.B.; et al. Incorporation of the precursors of Mo and Ni oxides directly into the reaction mixture of sol–gel prepared γ -Al₂O₃–ZrO₂ supports – Evaluation of the sulfided catalysts in the thiophene hydrodesulfurization. **Catalysis Today**, v. 246, p. 184–190, 2015.

- 53 ZAKI, M.I.; FOUAD, N.E.; et al. Temperature-programmed and X-ray diffractometry studies of hydrogen-reduction course and products of WO₃ powder: Influence of reduction parameters. **Thermochimica Acta**, v. 523, n. 1-2, p. 90–96, 2011.
- 54 LUO, M.-F.; FANG, P.; et al. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 239, n. 1-2, p. 243–248, 2005.
- 55 WANG, C.; YANG, S.; et al. Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅WO₃/TiO₂: Acidity, surface species and catalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 520–527, 2013.
- 56 PÉREZ-HERNÁNDEZ, R.; MONDRAGÓN GALICIA, G.; et al. Synthesis and characterization of bimetallic Cu–Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 17, p. 4569–4576, 2008.
- 57 ARENAS-ALATORRE, J.; GÓMEZ-CORTÉS, A.; et al. Surface properties of Ni-Pt/SiO₂ catalysts for N₂O decomposition and reduction by H₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 6, p. 2371–6, 2005.
- 58 RATNASAMY, P.; SRINIVAS, D.; et al. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO₂–ZrO₂ system. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 455–465, 2004.
- 59 THOMMES, M.; KANEKO, K.; et al. 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.
- 60 J. L. FIGUEIREDO, F.R.R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: 1987.
- 61 WANG, W.; ZHANG, K.; et al. Synthesis of mesoporous Al₂O₃ with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 47–53, 2014.
- 62 AMOOZADEH, A.; RAHMANI, S.; et al. Nano-zirconia as an excellent nano support for immobilization of sulfonic acid: a new, efficient and highly recyclable heterogeneous solid acid nanocatalyst for multicomponent reactions. **New J. Chem.**, v. 40, n. 1, p. 770–780, 2016.
- 63 RINALDI, R.; FUJIWARA, F.Y.; et al. Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere. **Applied Catalysis A: General**, v. 315, p. 44–51, 2006.
- 64 SATO, S.; AKIYAMA, M.; et al. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 2, p. 186–191, 2008.
- 65 KONGPATPANICH, K.; NANOK, T.; et al. Structures and reaction mechanisms of glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite: a density functional theory study. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 13, n. 14, p. 6462–70, 2011.

66 TAO, L.-Z.; CHAI, S.-H.; et al. Comparison of gas-phase dehydration of propane polyols over solid acid–base catalysts. **Catalysis Today**, v. 234, p. 237–244, 2014.

67 SATO, S.; AKIYAMA, M.; et al. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 2, p. 186–191, 2008.

68 MANE, R.B.; RODE, C. V. Simultaneous glycerol dehydration and in situ hydrogenolysis over Cu–Al oxide under an inert atmosphere. **Green Chemistry**, v. 14, n. 10, p. 2780, 2012.