



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA

DANIEL DE SOUZA BRAGA

**CONVERSÃO DE GLICEROL SOBRE $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ COM E SEM O USO
DE UM DIRECIONADOR NA SÍNTESE DO SUPORTE**

FORTALEZA
2022

DANIEL DE SOUZA BRAGA

**CONVERSÃO DE GLICEROL SOBRE $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ COM E SEM O USO DE UM
DIRECIONADOR NA SÍNTESE DO SUPORTE**

Monografia apresentada ao Curso de Química - Bacharelado da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini

FORTALEZA

2022

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

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

B793c Braga, Daniel de Souza.

Conversão de glicerol sobre CeO₂/CuO/ZrO₂ com e sem o uso de um direcionador na síntese do suporte / Daniel de Souza Braga. – 2022.

63 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. Acetol. 2. Dióxido de zircônio. 3. Glicerol. 4. Óxido de cobre. 5. Quitosana. I. Título.

CDD 540

DANIEL DE SOUZA BRAGA

CONVERSÃO DE GLICEROL SOBRE $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ COM E SEM O USO DE UM
DIRECIONADOR NA SÍNTESE DO SUPORTE

Monografia apresentada ao Curso de
Química - Bacharelado da Universidade
Federal do Ceará como requisito parcial
para a obtenção do Título de Bacharel em
Química.

Aprovada em: 09/12/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antoninho Valentini (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jair Mafezoli
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dr^a. Regina Claudia Rodrigues dos Santos
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Àqueles que me tornaram quem sou.

AGRADECIMENTOS

Inequivocamente o tempo é a única coisa que possuímos e que não lhe damos o devido valor, a única coisa que quando nos é subtraído, não podemos reaver; de tal forma, necessito agradecer a todos aqueles que forneceram seu tempo e me auxiliaram a chegar até aqui, a me tornar quem me tornei.

Sem sombra de dúvida, sou grato e tenho o maior respeito por quem me deu a vida, minha mãe, pois sem ela não haveria existência.

Em seguida, tenho que agradecer àquele que me possibilitou, me permitiu e me auxiliou nesta monografia, meu orientador; à todo o tempo que for despendido me instruindo e me ensinando sobre os temas deste trabalho e tantos outros.

Aos colegas de graduação: agradeço pelos momentos que tivemos juntos e, ao mesmo tempo, peço desculpas por ter me feito ausente (conscientemente, muitas vezes) na maior parte do tempo. Infelizmente, ou felizmente, o tempo é implacável; se não fosse, eu teria que adicionar na errata: onde se lê “colegas”, leia-se “amigos”. De toda forma, sou grato.

A meus amigos, que fiz ao longo dos anos, próximos ou distantes, que usurpam meu tempo: obrigado! Dos três períodos em que a vida se divide, vocês, de alguma forma, sempre estiveram presentes; muito obrigado.

Durante o período presencial de faculdade, estive sempre no mesmo laboratório; a maior parte do tempo estive lá, inclusive. Nesse ambiente, conheci e conversei com pessoas de interesse, personalidades e objetivos de vida diferentes; ali pude compartilhar e escutar visões de mundo que, certamente, agregarei a minha própria. Especificamente aos companheiros de laboratório deste último ano: muito obrigado por se fazerem presentes, pelos *insights* sobre esta monografia, pelos aprendizados compartilhados e momentos de descontração.

De forma alguma esse trabalho seria possível sem os professores que tive ao longo da vida acadêmica, notadamente os do IFCE (que, devido a juventude, não soube dar o valor devido) e os da UFC; grande parte do que sei de Química é graças a eles. Obviamente, não aprendi apenas Química ao longo dos anos; à todos os professores que tive: sou eternamente grato, pelos ensinamentos dentro e fora de sala de aula.

Não posso deixar de agradecer aos participantes da banca examinadora, que usaram de seu tempo e conhecimento para avaliar e criticar este trabalho, assim como minha apresentação: muitíssimo obrigado.

Those however who aspire not to guess and divine, but to discover and know; who propose not to devise mimic and fabulous worlds of their own, but to examine and dissect the nature of this very world itself; must go to facts themselves for everything. (F. Bacon, 1620)

RESUMO

São apresentados resultados do estudo do efeito de duas rotas na síntese do dióxido de zircônio (ZrO_2) para uso como suporte em catalisadores de CuO e CeO_2/CuO . O ZrO_2 foi preparado pelo método sol-gel na ausência e na presença do biopolímero quitosana, com o intuito de aumentar sua porosidade e, conseqüentemente, a dispersão dos óxidos de cobre e cério. A adição de CuO e CeO_2 (7 e 10% em massa, respectivamente) foi realizada pelo método de impregnação úmida com soluções aquosas de nitratos de cobre e cério. As amostras foram calcinadas a 500 °C e caracterizadas por redução com H_2 em temperatura programada (RTP- H_2), dessorção de piridina em temperatura programa (DTP-py), espectroscopia UV-vis de amostras sólidas e análise termogravimétrica (TG). A avaliação da performance catalítica foi conduzida na reação de desidratação do glicerol, em fase gasosa e pressão atmosférica. O suporte preparado apresenta cor preta, diferente do material comercial, resultando em baixo band gap, confirmado pela espectroscopia. Os resultados indicam maior dispersão de CuO no suporte preparado na presença de quitosana. Ambos os suportes possuem fraca acidez, entretanto o emprego do biopolímero resultou em maior número de sítios ácidos por massa. Apesar de todas as amostras apresentaram uma taxa de desativação catalítica acentuada, as mudanças nas propriedades do material devido ao uso do biopolímero resultou em superior conversão de glicerol. O produto de maior seletividade foi o acetol (55%), sendo esta ligeiramente superior nas amostras sintetizadas empregando-se quitosana.

Palavras-chave: acetol; dióxido de zircônio; glicerol; óxido de cobre; quitosana.

ABSTRACT

Results of the study of the effect of two routes on the synthesis of zirconium dioxide (ZrO_2) for use as support in CuO and CeO_2/CuO catalysts are presented. ZrO_2 was prepared by the sol-gel method in the absence and presence of the chitosan biopolymer, aiming to increase its porosity and, consequently, the dispersion of copper and cerium oxides. CuO and CeO_2 (7 and 10% by mass, respectively) were added via the wet impregnation method with aqueous solutions of copper and cerium nitrates. The samples were calcined at 500 °C and, subsequently characterized by H_2 temperature programmed reduction (RTP- H_2), temperature programmed desorption of pyridine (DTP-py), UV-vis spectroscopy of solid samples and thermogravimetric analysis (TG). The catalytic performance evaluation was carried out in the dehydration reaction of glycerol in the gaseous phase and atmospheric pressure. The prepared support is black, different from the commercial material, resulting in a low band gap, confirmed by spectroscopy. The results indicate superior dispersion of CuO in the support prepared in the presence of chitosan. Both supports have low acidity; however, using the biopolymer resulted in more acidic sites per mass. Although all samples showed a marked rate of catalytic deactivation, changes in material properties due to the use of the biopolymer resulted in superior glycerol conversion. The product with the highest selectivity was acetol (55%), slightly higher in the samples synthesized using chitosan.

Keywords: acetol; chitosan; copper oxide; glycerol; zirconium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas cristalinas do dióxido de zircônio.....	21
Figura 2 – Representação do glicerol.....	22
Figura 3 – Reação de transesterificação.....	23
Figura 4 – Evolução da produção de biocombustíveis (etanol, biodiesel) no mundo.	23
Figura 5 – Desidratação do glicerol.....	24
Figura 6 – Etapas reacionais para a desidratação do glicerol pelo sitio ácido de Lewis (SAL).....	25
Figura 7 – Etapas reacionais para a desidratação do glicerol pelo sitio ácido de Brönsted (SAB).....	25
Figura 8 – Fluxograma da síntese do dióxido de zircônio.....	30
Figura 9 – Fluxograma da impregnação de nitratos de Cu e de Ce sobre ZrO ₂	32
Figura 10 – Esquema do sistema para análises de RTP.....	34
Figura 11 – Esquema do sistema para realização dos testes catalíticos na reação de desidratação do glicerol.....	35
Figura 12 – Foto das amostras Z e Z-qts calcinadas em diferentes temperaturas....	37
Figura 13 – Perfis de TG para a amostra pré tratada a 300 °C e calcinada a 500 °C (Z-qts).....	38
Figura 14 – Perfis de DTP-py para os suportes preparados na presença e ausência do biopolímero.....	40
Figura 15 – Espectro de refletância junto de seu respectivo <i>Tauc Plot</i>	41
Figura 16 – Perfis de RTP-H ₂ para as amostras preparadas na presença e ausência de quitosana.....	43
Figura 17 – Perfis de conversão do glicerol.....	45
Figura 18 – Mistura padrão e mistura reacional.....	47
Figura 19 – Médias da seletividade de acetol por catalisador.....	48
Figura 20 – Rota preferencial para as amostras com óxido de cobre.....	49
Figura 21 – Comparação entre os perfis de RTP antes e após o teste catalítico.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados do glicérol.....	22
Tabela 2 – Reagentes utilizados no preparo dos materiais e no teste catalítico.....	28
Tabela 3 – Condições experimentais da DTP-py.....	39
Tabela 4 – Condições experimentais da RTP-H ₂ pré reação de desidratação do glicérol.....	42
Tabela 5 – Condições experimentais dos testes catalíticos.....	45
Tabela 6 – Condições experimentais da RTP-H ₂ pós reação de desidratação do glicérol.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DQAFQ	Departamento de Química Analítica e Físico-Química
UFC	Universidade Federal do Ceará
PGQUIM	Programa de Pós-Graduação em Química
UV-vis	Ultravioleta-visível
RTP	Redução em temperatura programada
DTP	Dessorção em temperatura programada
DIC	Detector de ionização de chama
DCT	Detector de condutividade térmica
py	Piridina
SAB	Sítio ácido de Brønsted
SAL	Sítio ácido de Lewis
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

LISTA DE SÍMBOLOS

CeO ₂	Dióxido de cério
CuO	Óxido de cobre
He	Hélio
H ₂	Hidrogênio molecular
N ₂	Nitrogênio molecular
T1	Amostra Z-qts após o teste com glicerol
T2	Amostra Z-qts_CuO após o teste com glicerol
T3	Amostra Z-qts_CeO ₂ /CuO após o teste com glicerol
T4	Amostra Z após o teste com glicerol
T5	Amostra Z_CuO após o teste com glicerol
T6	Amostra Z_CeO ₂ /CuO após o teste com glicerol
Z	ZrO ₂ sintetizado na ausência do biopolímero quitosana
Z_CuO	CuO/ZrO ₂ preparado sem o efeito da quitosana
Z_CeO ₂ /CuO	CeO ₂ /CuO/ZrO ₂ preparado sem o efeito da quitosana
Z-qts	ZrO ₂ sintetizado na presença do biopolímero quitosana
Z-qts_CeO ₂ /CuO	CeO ₂ /CuO/ZrO ₂ preparado com o efeito da quitosana
Z-qts_CuO	CuO/ZrO ₂ preparado com o efeito da quitosana
Zr	Zircônio
ZrO ₂	Dióxido de zircônio
α	Coefficiente de absorção
E _g	Energia de <i>band gap</i>
h	Constante de Planck
K	Constante independente da energia
n	Constante dependente da natureza da transição eletrônica
ν	Frequência da radiação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Geral.....	18
2.2	Específicos.....	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1	Catalise heterogênea.....	19
3.1.1	<i>Síntese de catalisadores.....</i>	19
3.1.2	<i>Impregnação de catalisadores.....</i>	20
3.2	Catalisadores: ZrO ₂ , CuO/ZrO ₂ e CeO ₂ /CuO/ZrO ₂	20
3.3	Glicerol.....	22
3.3.1	<i>Desidratação do glicerol.....</i>	23
3.4	Redução em temperatura programada (RTP).....	26
3.5	Dessorção em temperatura programada (DTP).....	26
4	METODOLOGIA.....	28
4.1	Materiais.....	28
4.2	Preparo dos catalisadores.....	28
4.2.1	<i>Síntese do dióxido de zircônio.....</i>	29
4.2.2	<i>Impregnação do ZrO₂ com nitrato de cobre.....</i>	30
4.2.3	<i>Impregnação do CuO/ZrO₂ com nitrato de cério.....</i>	31
4.3	Caracterização dos catalisadores.....	32
4.3.1	<i>Dessorção de piridina em temperatura programada (DTP-py).....</i>	32
4.3.2	<i>Espectroscopia no UV-vis.....</i>	33
4.3.3	<i>Análise termogravimétrica (TG).....</i>	33
4.3.4	<i>Redução com H₂ em temperatura programada (RTP-H₂).....</i>	33
4.4	Desidratação do glicerol.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	Preparo dos catalisadores.....	37
5.1.1	<i>Síntese do dióxido de zircônio.....</i>	37
5.2	Caracterização dos catalisadores.....	38
5.2.1	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	38
5.2.2	<i>Dessorção de piridina em temperatura programada (DPT-py).....</i>	39

5.2.3	<i>Espectroscopia no UV-vis</i>	40
5.2.4	<i>Redução com H₂ em temperatura programada (RTP-H₂)</i>	42
5.3	Desidratação do glicerol	44
5.3.1	<i>Conversão</i>	44
5.3.2	<i>Seletividade</i>	46
5.3.3	<i>Redução com H₂ em temperatura programada (RTP-H₂) pós reação de desidratação do glicerol</i>	49
6	CONCLUSÃO	52
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	53
	REFERÊNCIAS	54
	ANEXO A – ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA	61
	ANEXO B – CROMATOGRAMAS INICIAIS E FINAIS DOS TESTES CATALÍTICOS	62

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas a produção de biodiesel no Brasil e no mundo cresceu amplamente. Em 2010 o Brasil chegou a ser o segundo maior produtor mundial de biodiesel (BERGMANN *et al.*, 2013), em 2020 se tornou o terceiro maior produtor, com cerca de 13% da produção mundial, atrás apenas dos Estados Unidos (18%) e da Indonésia (17%) (TORROBA, 2021). A reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta (metanol, etanol) na presença de catalisadores (ácidos ou básicos) produz esteres de ácidos graxo (biodiesel) e cerca de 10% de glicerina (glicerol impuro). A glicerina pode ser purificada para uso em cosméticos, produtos farmacêuticos, alimentos, entre outras aplicações. Entretanto, o seu processo de refino é de alto custo, o que leva ao acúmulo de glicerina com menor valor de mercado (CHILAKAMARRY *et al.*, 2021).

A produção de biodiesel no Brasil deve sair de 6,7 bilhões de litros em 2022 para 10,2 bilhões em 2025 (FORBES, 2022). A conversão catalítica da glicerina em intermediários químicos de maior valor agregado pode ser bastante vantajoso, tendo em vista o crescimento da produção de biodiesel no país, e almejando diminuir o custo de produção do biocombustível.

Diversos processos estão sendo estudados para conversão catalítica do glicerol a produtos químicos via reações de esterificação, transesterificação, eterificação, oxidação, acetalização, pirólise, desidratação etc. (ZHOU *et al.*, 2008). A reação de desidratação catalítica do glicerol, entretanto, é a que se destaca, pois o glicerol é facilmente convertido em acetol via catalise heterogênea, utilizando, preferencialmente, catalisadores com sítios ácidos de Lewis, pois estes têm uma melhor seletividade para o composto (FOO *et al.*, 2014; NIMLOS *et al.*, 2006; SANCHEZ *et al.*, 2019).

A produção de propano-1,2-diol, por exemplo, a partir do acetol é um processo rentável e que pode diminuir o custo de produção do biodiesel (MOHAMAD, 2011). Catalisadores com sítios ácidos, como dióxido de cério e óxido de cobre, são capazes de realizar a conversão do glicerol em acetol com relativa seletividade e eficiência. As propriedades catalíticas desses materiais, assim como a exposição dos sítios ácidos, são fortemente influenciadas pelo suporte e pela dispersão do componente ativo sobre a superfície do suporte. O dióxido de zircônio

(ZrO₂) é um material bastante interessante para utilização como suporte devido a suas propriedades ácido-básicas (ZHANG, Xiaohong *et al.*, 2015). Entretanto, o ZrO₂ comercial apresenta baixa área superficial, especialmente devido a sinterização, tornando interessante rotas sintéticas que visem aumentar sua área superficial/porosidade (REN *et al.*, 2015).

A reação de desidratação catalítica do glicerol pode ocorrer tanto em fase líquida, com a utilização de ácidos minerais, como em fase vapor com a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos. Entretanto, a reação em fase vapor, sob fluxo contínuo de gás, vem sendo estudada com mais atenção nos últimos anos (PERES PINTO; A. MOTA, 2017). A desidratação de glicerol via catalise heterogênea é interessante por facilitar a separação do catalisador da mistura reacional.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Verificar o efeito do biopolímero quitosana nas propriedades do dióxido de zircônio sintetizado via método sol-gel, e utilização do mesmo como suporte para os catalisadores CuO e CeO₂/CuO para serem avaliados na reação de desidratação do glicerol em fase vapor à pressão atmosférica.

2.2 Específicos

- Sintetizar o ZrO₂ na presença e ausência de um direcionador de porosidade.
- Preparar, via impregnação úmida, os catalisadores CuO/ZrO₂ e CeO₂/CuO/ZrO₂.
- Avaliar a eficiência dos materiais na reação de desidratação do glicerol em fase vapor à pressão atmosférica.
- Caracterizar os materiais através de diferentes técnicas e correlacionar suas características com sua eficiência catalítica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Catalise heterogênea

Catalise consiste de um fenômeno onde uma quantidade relativamente pequena de um material (o catalisador), estranho a estequiometria, promove aumento da velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo. Quando catalisador e reagentes estão na mesma fase, diz-se que a catalise é homogênea, quando em fases distintas, diz-se catalise heterogênea.

Em geral, na catalise heterogênea, o catalisador é um sólido e os reagentes estão em uma ou mais fases fluidas. A reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

3.1.1 Síntese de catalisadores

As principais variáveis que compõem um catalisador são: tamanho do grão; porosidade e área superficial; dispersão da fase ativa; interação da fase ativa com o suporte; tamanho das partículas; propriedades mecânicas, e; estabilidade térmica (SCHAMAL, 2012). De modo que o esquema geral de preparo de catalisadores e suportes, é o seguinte: precipitação, transformações hidrotérmicas, filtração, lavagem, secagem, “enformagem”, calcinação e ativação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Dependendo da método (Pechine, sol-gel, hidrotérmico, coprecipitação etc.) ou dos precursores empregados em algumas dessas etapas, pode-se ter materiais com atividade, seletividade ou estabilidade mais acentuada.

Os métodos de síntese via coprecipitação e o sol-gel têm sido amplamente utilizados no preparado de catalisadores. Em cada etapa da síntese, diferentes parâmetros são controlados, tais como: pH, temperatura e tempo de reação, concentração da solução inicial, onde cada parâmetro controlado definirá as

características do material (fase, porosidade, área superficial etc.) (RAJAEIYAN; BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2013).

3.1.2 Impregnação de catalisadores

Um passo importante na preparação de catalisadores suportados é a impregnação das espécies ativas. Durante essa etapa é interessante utilizar sais precursores cujo os anions possam ser eliminados facilmente por lavagem (cloretos, sulfatos), ou se decomponham a temperaturas baixas (nitratos, carbonatos) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Entretanto, os nitratos, por exemplo, apesar de serem voláteis e facilmente removidos durante o tratamento térmico, podem interagir com o suporte e deixar resíduos de nitrito ou nitratos. Os carbonatos, por sua vez, podem deixar como resíduo o carbono coque, que só é eliminado em condições específicas (SCHAMAL, 2012).

Há duas possibilidades de impregnação, com e sem interação com o suporte. A impregnação sem interação (também chamada de seca), onde é feito a “molhagem” do suporte sem excesso de solução da espécie ativa, que adentrará por capilaridade nos poros do suporte. A impregnação com interação (também chamada de úmida), o modo mais frequente, há ligações covalentes e/ou ligações iônicas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987; SCHAMAL, 2012).

3.2 Catalisadores: ZrO_2 , CuO/ZrO_2 e $CeO_2/CuO/ZrO_2$

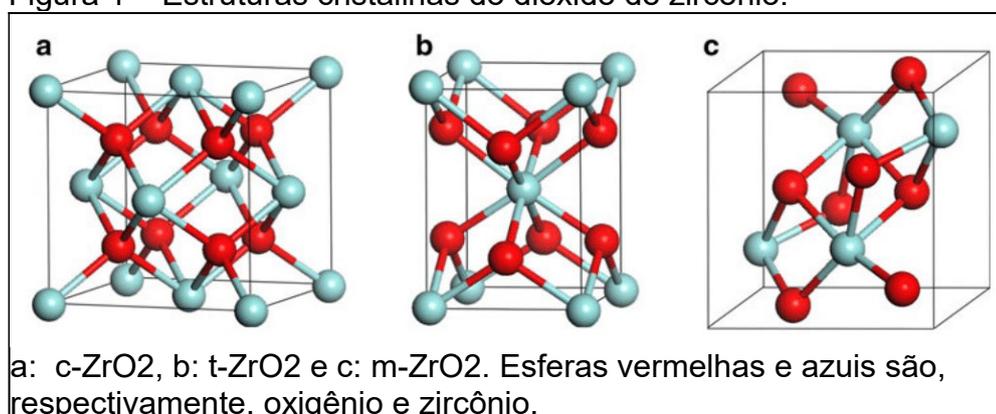
O dióxido de zircônio, ou zircônia (ZrO_2), tem sido utilizado em diversas aplicações, tais como: sensor de gases (HÄFELE; KALTENMAIER; SCHÖNAUER, 1991; RHEAUME; PISANO, 2011; YAN *et al.*, 2021), biomaterial cerâmico (MARTI, 2000; PICONI; MACCAURO, 1999), revestimento de passivação para metal anticorrosivo (LV *et al.*, 2019), e para catalise heterogênea, tanto como fase ativa ou suporte catalítico (PAULIDOU; NIX, 2005). Como fase ativa, o ZrO_2 tem sido usado

como catalisador na reação de isomerização de alceno (NAKANO, 1979), desidratação de álcoois (BENSITEL *et al.*, 1987; PODOBIŃSKI; ŚLIWA; DATKA, 2022), entre outros. Além disso, a zircônia possui um considerável interesse como suporte catalítico por apresentar alta estabilidade térmica e estabilidade sob condições de redução (DE FREITAS, 2010), além de uma boa seletividade devido suas propriedades ácidas e básicas (DOS SANTOS, Valdemir, 2007).

A zircônia possui três diferentes estruturas cristalinas quando pura: monoclinica (m-ZrO₂), estável até 1170 °C; tetragonal (t-ZrO₂), estável entre 1170 e 2370 °C, e; cúbica (c-ZrO₂), estável entre 2370 até 2680 °C (ponto de fusão do material) (Figura 1) (MUÑOZ *et al.*, 2006), além de poder ser encontrada na forma amorfa (am-ZrO₂), ortorrômbica e cúbica como monóxido de zircônio (ZrO) (STILES, 1987).

Na reação com glicerol é reportado uma conversão próxima de 100%, e uma seletividade de 24% para o acetol (CHAI *et al.*, 2007; TSUKUDA *et al.*, 2007).

Figura 1 – Estruturas cristalinas do dióxido de zircônio.



Fonte: (HAN; ZHU, 2013).

O óxido de cobre (CuO) possui aplicação nas mais diversas áreas, como por exemplo: sensor de gás (HOU *et al.*, 2018), células solares (DAHRUL; ALATAS; IRZAMAN, 2016), e em catalise heterogênea, devido suas propriedades redox e ácido fraco de Lewis.

É bastante interessante na reação com o glicerol, pois é conhecido por evitar ruptura das ligações C-C, além de ter um alto poder desidrogenante (HEIMANN; PINKOS; HENKELMANN, 2011; MONTASSIER; GIRAUD; BARBIER, 1988). O material *bulk* apresenta uma forma ativa na transformação do glicerol, mas é bem mais eficiente quando é suportado em outro óxido metálico (BRAGA, 2012).

O dióxido de cério (CeO_2), quando em contato com o óxido de cobre, é capaz de aprimorar a performance catalítica do CuO , assim como sua seletividade (WANG *et al.*, 2006; ZHANG, Xiaoyu *et al.*, 2019). Também é capaz de influenciar as propriedades ácido-básicas do dióxido de zircônio (STOŠIĆ *et al.*, 2014).

3.3 Glicerol

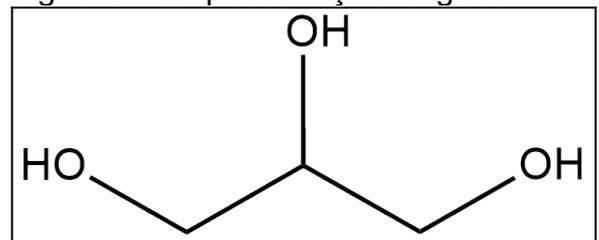
O glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), ou propano-1,2,3-triol (Figura 2), é um triálcool incolor. Alguns de seus dados físico-químicos são expostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados do glicerol.

Propriedades	Valores
Fórmula Química	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
Massa Molecular	$92,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Massa Específica	$1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ponto de Ebulição	$17,9 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de Fusão	$290 \text{ }^\circ\text{C}$

Fonte: (ZAKARIA; AMIN; LINNEKOSKI, 2013).

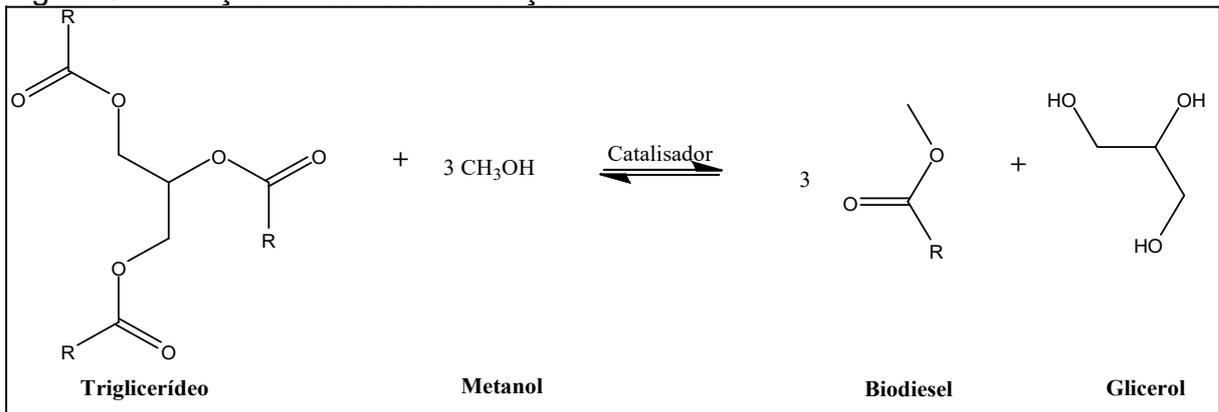
Figura 2 – Representação do glicerol.



Fonte: (Autor, 2022).

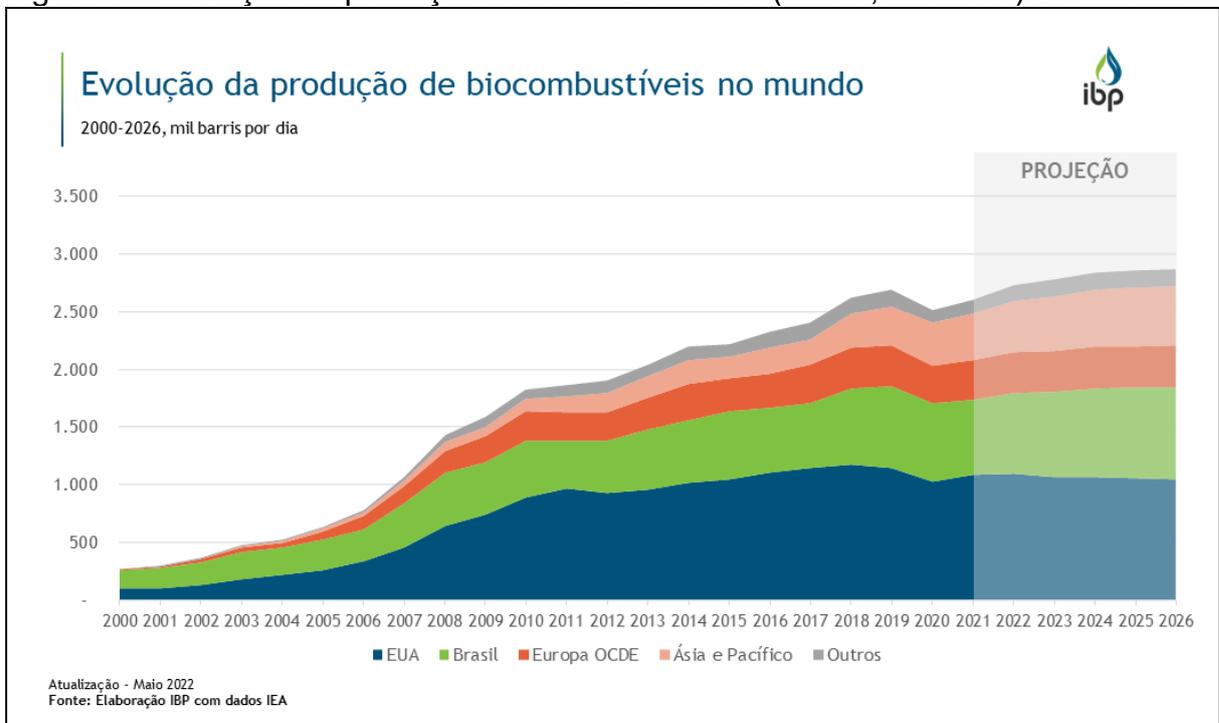
É um subproduto da produção de biodiesel, obtido através da reação de transesterificação (Figura 3). Com o crescimento na produção de biocombustíveis ao longo das últimas décadas (Figura 4), o valor comercial do glicerol tem se reduzido; pois, apesar das diversas utilizações do glicerol na indústria farmacêutica, de cosméticos, higiene, alimentos e fumo. O mercado atual tem encontrado dificuldade para absorver todo este excedente, gerado na produção do biodiesel, além de ser dispendiosa a purificação do mesmo. Uma alternativa de valorização do glicerol é através de processos de conversão catalítica, como a esterificação, transesterificação, eterificação, oxidação, acetalização, pirólise, desidratação etc (ZHOU *et al.*, 2008), o glicerol é convertido em diversos produtos de maior interesse econômico.

Figura 3 – Reação de transesterificação.



Fonte: (Autor, 2022).

Figura 4 – Evolução da produção de biocombustíveis (etanol, biodiesel) no mundo.



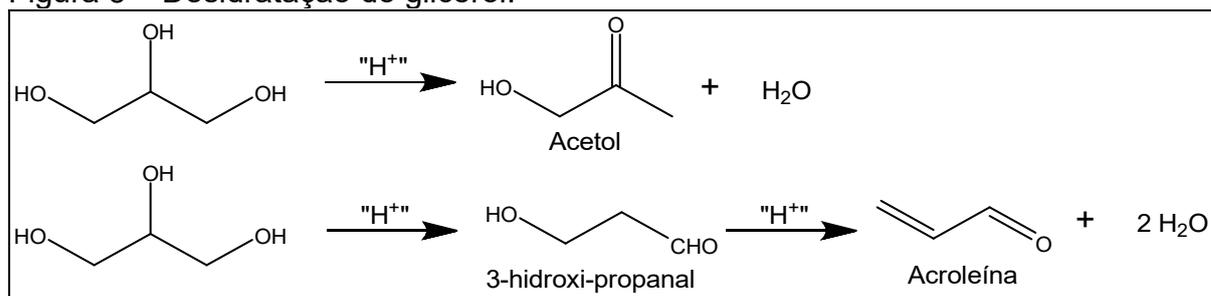
Fonte: (IBP, 2021).

Dentre os processos citados, a desidratação de glicerol a acetol é favorecida na presença de cobre (BRAGA, 2012).

3.3.1 Desidratação do glicerol

Segundo Mota e seus colaboradores (2009), a desidratação catalítica do glicerol pode ocorrer de dois modos. A desidratação da hidroxila central do glicerol leva ao 3-hidroxi-propanal, o qual também pode sofrer desidratação para formar a acroleína, enquanto a desidratação da hidroxila terminal leva à α -hidroxi-acetona, o acetol, (Figura 5).

Figura 5 – Desidratação do glicerol.

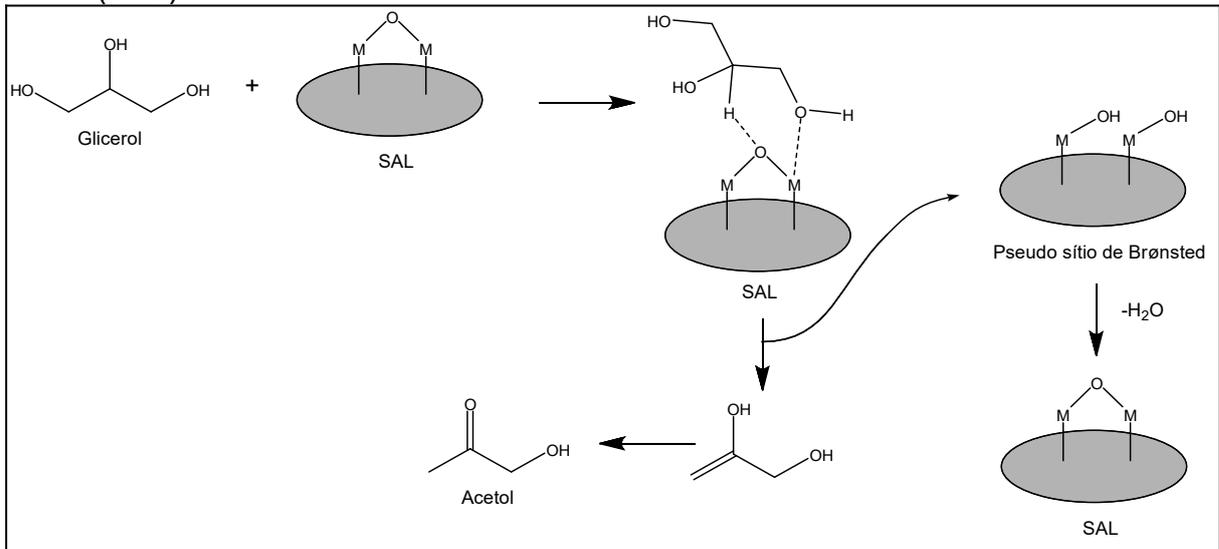


Fonte: Adaptado de (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A seletividade no processo, a acroleína e/ou acetol, depende das propriedades ácido-base dos catalisadores (DE OLIVEIRA *et al.*, 2011; DE SOUSA *et al.*, 2011; STOŠIĆ *et al.*, 2012). Para melhor entendimento dessa seletividade, trabalhos teóricos e experimentais (FOO *et al.*, 2014; NIMLOS *et al.*, 2006; SANCHEZ *et al.*, 2019) têm sido realizados visando entender a importância dos sítios ácidos de Lewis (SAL) e dos sítios ácidos de Brønsted (SAB). Ambos chegaram a conclusão de que a reação de desidratação catalisada por SAB dão seletividade a formação da acroleína via dupla desidratação e com o intermediário 3-hidroxi-propanal. Da mesma forma, os trabalhos concluem que a formação do acetol é via catalise através dos SAL e/ou sítios básicos de Brønsted.

Alhanash e seus colaboradores (2010), propuseram os mecanismos expostos nas Figuras 6 e 7 para explicar a desidratação do glicerol via SAL e SAB. A primeira proposta (Figura 6) mostra a adsorção das hidroxilas do glicerol pelos sítios ácidos de Lewis, ocorrendo, preferencialmente, através das hidroxilas terminais devido impedimento estérico (COPELAND *et al.*, 2013), enquanto o oxigênio interage com o hidrogênio central do glicerol. Em seguida, é formado o pseudo sítio de Brønsted, que é o sítio de Lewis hidratado, e o 2,3-dihidroxi-propeno que sofre tautomerismo, levando a formação do acetol. Logo após, ocorre o reestabelecimento do SAL via desidratação.

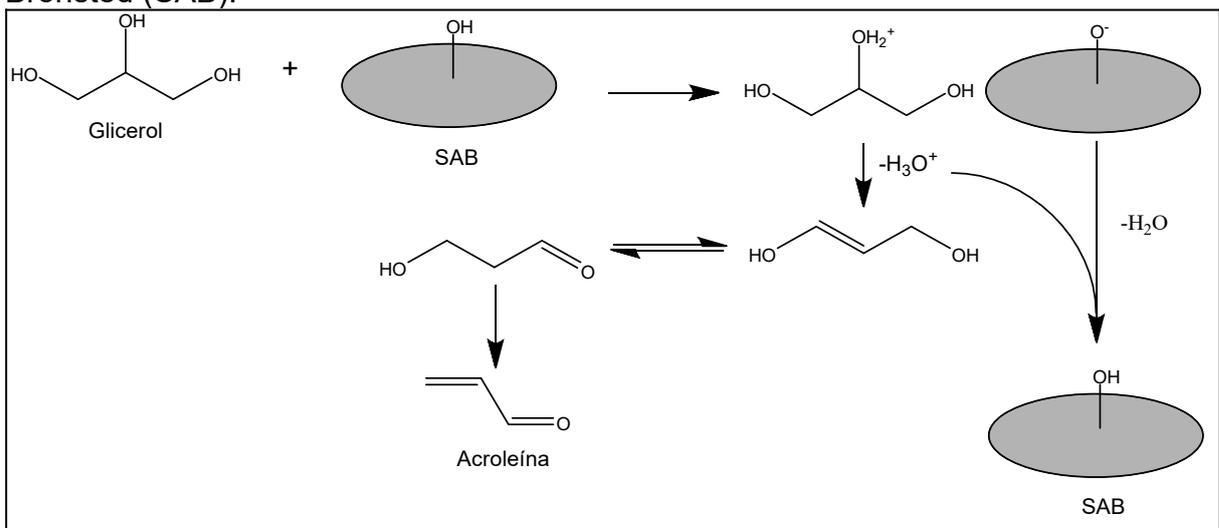
Figura 6 – Etapas reacionais para a desidratação do glicerol pelo sítio ácido de Lewis (SAL).



Fonte: Adaptado de (ALHANASH; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2010).

A segunda proposta, (Figura 7), ocorre via SAB, o sítio ácido de Brønsted protona a hidroxila secundária do glicerol levando a formação do hidrônio, que por ser um bom grupo abandonador é eliminado restabelecendo o sítio de Brønsted e formando o 1,3-dihidroxiopropano, o qual sofre tautomerismo formando 3-hidroxi-propanal. Em seguida é novamente protonado e desidratado na forma de acroleína.

Figura 7 – Etapas reacionais para a desidratação do glicerol pelo sítio ácido de Brønsted (SAB).



Fonte: Adaptado de (ALHANASH; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2010).

3.4 Redução em temperatura programada (RTP)

A redução em temperatura programada é usada para fornecer informações a respeito do estado de oxidação, interação entre o óxido metálico e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos. A técnica consiste na passagem de um gás redutor (normalmente H₂ diluído em gás inerte) pelo catalisador com um aumento de temperatura a uma taxa constante, onde a taxa de redução (consumo de H₂) é medida continuamente pela composição do gás de saída do reator (SCHAMAL, 2012).

A redução de um óxido metálico (MO_n) pelo H₂ é descrito pela reação a seguir:



Dependendo da facilidade de redução ou dos diferentes estados redox dos óxidos presentes no catalisador, um ou mais picos de consumo de hidrogênio podem ser obtidos. Podendo, ainda, haver redução parcial desses óxidos, ou seja reduzir um óxido metálico de um estado de oxidação superior para um inferior.

A interpretação dos perfis de redução limitam-se à temperatura dos picos de redução, número de picos e consumo de gás redutor (SCHAMAL, 2012).

3.5 Dessorção em temperatura programada (DTP)

A dessorção em temperatura programada é usada para levantar informações a respeito da densidade e da força de sítios ácidos (ou básicos) na superfície de um sólido. Para obter informações de sítios ácidos, por exemplo, é utilizada a piridina; a priori é realizado um pré-tratamento, aumentando a temperatura, para dessorver gases previamente adsorvidos no sólido e, em seguida, os vapores de piridina são adsorvidas no material em baixas temperaturas. O experimento é iniciado com o aquecimento e a detecção da quantidade de base dessorvida, com a possibilidade de diferentes detectores: gravimétricos,

volumétricos, cromatografia a gás, espectrômetro de massas, ou ainda por condutividade térmica. Em tese, a área sob a curva fornece a quantidade de sítios ácidos, enquanto a temperatura máxima, na qual ocorre a dessorção, indica a força dos sítios ácidos (WEITKAMP; HUNGER, 2007).

4 METODOLOGIA

O procedimento experimental, preparação e caracterização dos catalisadores, foi realizada no Langmuir – Laboratório de Adsorção e Catálise, localizado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ) na Universidade Federal do Ceará (UFC); com exceção da espectroscopia no UV-vis, que foi realizada na central analítica do Programa de Pós-Graduação em Química da UFC (PGQUIM/UFC).

4.1 Materiais

A Tabela 2, lista os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores e no teste catalítico.

Tabela 2 – Reagentes utilizados no preparo dos materiais e no teste catalítico.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza
Ácido Acético (Glacial)	CH ₃ COOH	Vetec	P.A. ACS – 99,7%
Glicerol	C ₃ H ₅ (OH) ₃	Vetec	P.A. ACS – 99,5%
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	Qhemis	P.A. – 28-30%
Nitrato de Cério III·6H ₂ O	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Vetec	P.A. – 99.5%
Nitrato de Cobre II·3H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Vetec	P.A. – 99%
Quitosana	(C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _n	Polymar	...
Zirconium Acetate	C ₈ H ₁₂ O ₈ Zr	Aldrich	15-17% (m/m)

Fonte: (Autor, 2022).

4.2 Preparo dos catalisadores

As amostras foram preparadas em duas etapas, inicialmente foi sintetizado o dióxido de zircônio e, posteriormente, realizada a impregnação úmida com os precursores dos metais.

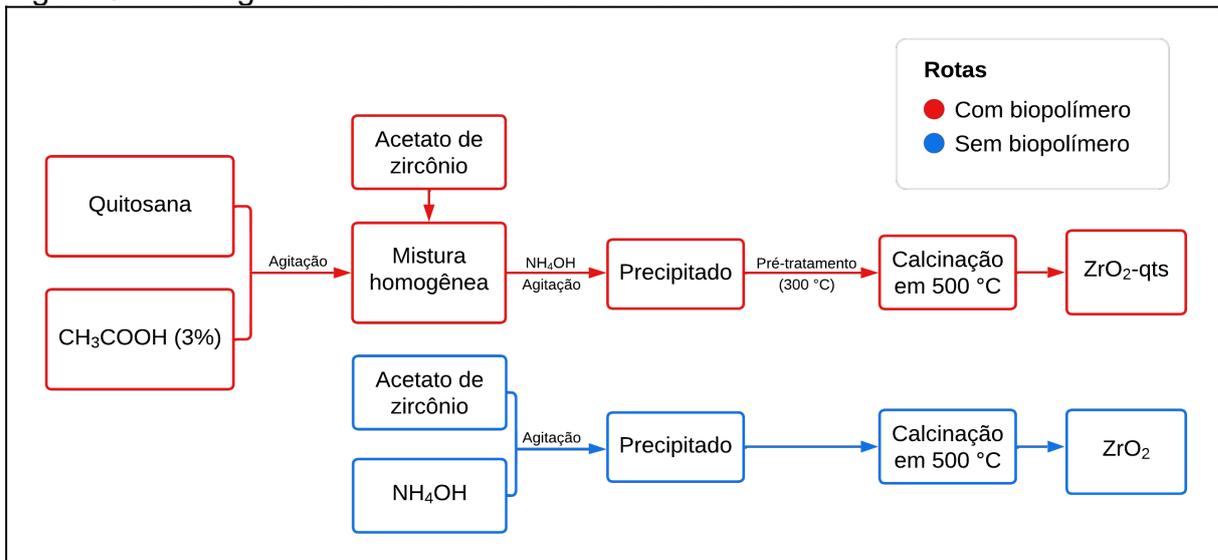
4.2.1 Síntese do dióxido de zircônio

A síntese do dióxido de zircônio foi realizada pelo método sol-gel, também conhecido como pectização, sendo aplicada duas rotas sintéticas: uma contendo o biopolímero quitosana como direcionador, e outra na ausência do biopolímero (Figura 8).

A rota com quitosana iniciou-se com a adição de uma pequena quantidade de água destilada para umedecer o material. Uma solução aquosa de ácido acético 3% foi adicionado sobre a quitosana e mantida sob agitação constante por 4 horas, para uma mistura o mais homogênea possível. Em seguida, o acetato de zircônio foi acrescido a mistura em uma proporção molar de 1:2 (metal:monômero do biopolímero) e permaneceu sob agitação por 1 hora. A formação do gel foi realizada com a adição de NH_4OH , até obter pH final entre 9 e 10, e o precipitado gelatinoso foi deixado em repouso por 24 horas. Após o repouso foi feita uma filtração com papel-filtro e o material obtido foi deixado sob fluxo de ar atmosférico durante 1 dia para eliminar vapores de NH_4OH . O material foi colocado em uma estufa (60 °C) e mantido por 1 dia. Em seguida, passou por pré-tratamento a 300 °C por 1 hora sob fluxo de ar atmosférico. Por fim, o pó resultante do pré-tratamento foi macerado e colocado em um forno mufla, onde sofreu calcinação a 500 °C por 2 horas sob fluxo de ar atmosférico. Sendo macerado novamente e armazenado.

A rota sem o biopolímero inicia-se com a adição de NH_4OH sobre o acetato de zircônio em uma proporção similar de volumes, para que todo o zircônio fosse precipitado na forma de gel. Adicionou-se ainda um volume similar de água destilada, após a formação do gel, para promover a homogeneização da mistura. A mistura foi deixada sob agitação por 1 hora, e decantando por outra 1 hora. O sobrenadante foi retirado e o precipitado lavado com água gelada por 2 vezes. O precipitado gelatinoso foi colocado para secar em uma estufa (60 °C), durante 24 horas. Por fim, o material foi calcinado, em forno mufla, a 500 °C por 2 horas sob fluxo de ar atmosférico. Sendo macerado e armazenado.

Figura 8 – Fluxograma da síntese do dióxido de zircônio.



Fonte: (Autor, 2022).

Os materiais com biopolímero e sem foram, respectivamente, identificados como: 'Z-qts' e 'Z'.

A amostra sintetizada na presença do biopolímero foi ainda calcinada à diferentes temperaturas (600, 700 e 800 °C) para uma melhor investigação do material com relação a temperatura de calcinação e para eliminar possíveis resíduos de carbono proveniente da quitosana. Entretanto, tais amostras, calcinadas em diferentes temperaturas, não foram utilizadas para impregnação ou para realização dos testes com glicerol. A identificação das amostras são: 'Z-qts6', 'Z-qts7', 'Z-qts8', para os materiais calcinados a 600, 700 e 800 °C, respectivamente.

4.2.2 Impregnação do ZrO_2 com nitrato de cobre

O óxido de cobre (CuO) foi inserido na superfície do suporte através do método da impregnação por via úmida. Em ambos os materiais de suporte (Z-qts e Z) foi adicionado 7% (m/m) de CuO em relação a massa total, ou seja, suporte e óxido (Figura 9).

A priori, foi preparado uma solução de concentração conhecida do sal precursor de íons cobre II, o nitrato de cobre II tri-hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), visando igualar o máximo possível as condições das impregnações realizadas. A

massa do suporte foi então pesada e o volume, da solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, correspondente a 7% (m/m) foi adicionado sobre o material; a mistura foi, então, mantida sob agitação constante e em temperaturas entre 80-90 °C até que a maior parte do solvente evaporasse. O pó úmido resultante foi deixado em uma estufa (60 °C), durante 2 horas. Por fim, o material foi macerado e calcinado, em forno tubular, a 500 °C por 1 hora sob fluxo de ar atmosférico. Sendo macerado novamente e armazenado.

Os materiais resultantes foram identificados da seguinte forma: 'Z-qts_CuO' e 'Z_CuO', cujo o primeiro é proveniente do suporte que foi sintetizado na presença do biopolímero e o segundo do suporte sintetizado na ausência do mesmo.

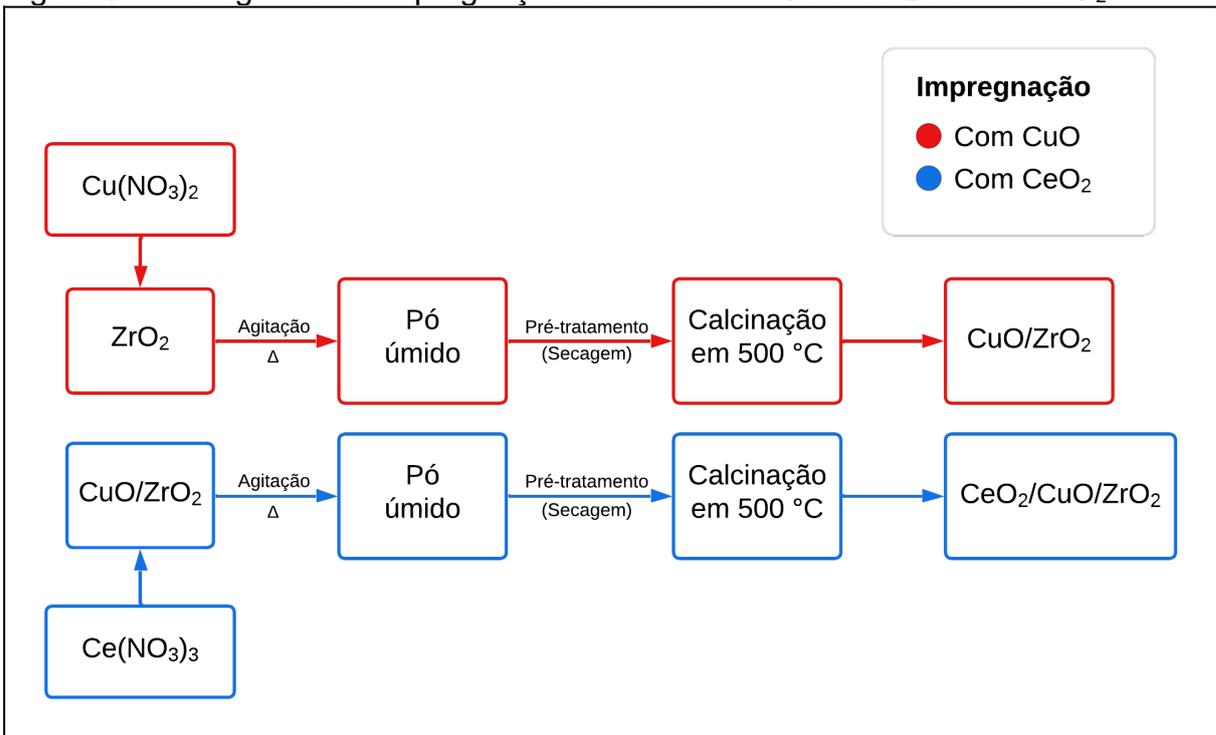
4.2.3 Impregnação do CuO/ZrO_2 com nitrato de cério

O dióxido de cério (CeO_2) foi inserido na superfície do suporte através do método da impregnação por via úmida. Em ambos os materiais (Z-qts_CuO e Z_CuO) foi adicionado 10% (m/m) de CeO_2 em relação a massa total, ou seja, material e óxido (Figura 9).

A priori, foi preparado uma solução de concentração conhecida do sal precursor de íons cério III, o nitrato de cério III hexaidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), visando igualar o máximo possível as condições das impregnações realizadas. A massa do suporte foi então pesada e o volume, da solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, correspondente a 10% (m/m) foi adicionado sobre o material; a mistura foi, então, mantida sob agitação constante e em temperaturas entre 80-90 °C até que a maior parte do solvente evaporasse. O pó úmido resultante foi deixado em uma estufa (60 °C), durante 2 horas. Por fim, o material foi macerado e calcinado, em forno tubular, a 500 °C por 1 hora sob fluxo de ar atmosférico. Sendo macerado novamente e armazenado.

Os materiais resultantes foram identificados da seguinte forma: 'Z-qts_CeO₂/CuO' e 'Z_CeO₂/CuO', cujo o primeiro é proveniente do suporte que foi sintetizado na presença do biopolímero e o segundo do suporte sintetizado na ausência do mesmo.

Figura 9 – Fluxograma da impregnação de nitratos de Cu e de Ce sobre ZrO_2 .



Fonte: (Autor, 2022).

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Dessorção de piridina em temperatura programada (DTP-py)

A dessorção de piridina em temperatura programada (DTP-py) foi realizada apenas com as amostras Z-qts e Z, a fim de verificar a acidez das mesmas. Utilizou-se cerca de 400 mg dos materiais para realizar a análise. A amostra é introduzida em um reator de quartzo e submetida a um pré-tratamento térmico em 500 °C, sob fluxo de gás hélio (He). Em seguida, o sistema é resfriado até 50 °C e realiza-se quatro injeções de 1 μ L de piridina (líquida) sob fluxo de gás (He) para a adsorção da mesma ao suporte. Por fim, a análise foi conduzida da temperatura ambiente até 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e um fluxo de He de 18 ml·min⁻¹, onde a dessorção de piridina foi monitorada com um detector de condutividade térmica (DCT).

4.3.2 Espectroscopia no UV-vis

A análise de espectroscopia de sólidos no ultravioleta/visível foi feita, de 220 até 800 nm, com as seguintes amostras: Z, Z-qts, Z-qts6, Z-qts7 e Z-qts8, na central analítica do PGQUIM/UFC, com o intuito de determinar o *band gap* dos materiais preparados.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada, de temperatura ambiente até 1000 °C, com as amostras de ZrO₂ pré tratada a 300 °C e com a amostra ZrO₂ calcinada a 500 °C (Z-qts) em atmosfera oxidante, na central analítica do PGQUIM/UFC, com o intuito de verificar se há presença de carbono após o processo de calcinação.

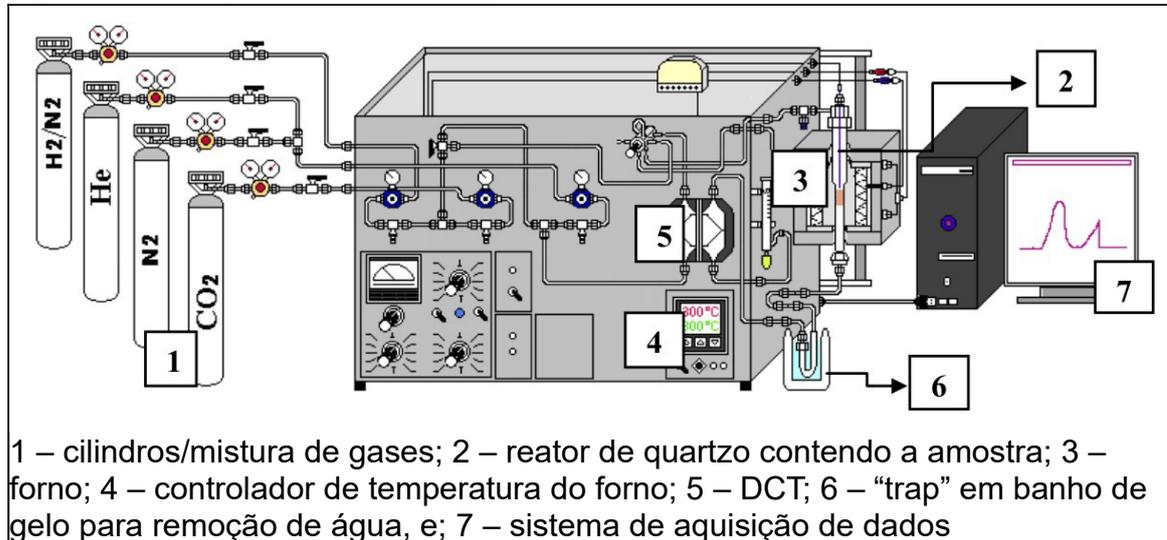
4.3.4 Redução com H₂ em temperatura programada (RTP-H₂)

A análise de redução em temperatura programada por fluxo de gás hidrogênio (H₂) (RTP-H₂) foi realizada em um sistema montado no laboratório Langmuir, cujo sistema esta esquematizado na Figura 10.

Utilizou-se cerca de 50 mg para as amostras de suporte, e aproximadamente 30 mg das amostras contendo CuO e CeO₂. Para realizar a análise, a amostra é introduzida em um reator de quartzo e submetida a um pré-tratamento térmico em 200 °C sob fluxo de gás nitrogênio (N₂). Em seguida, o sistema é resfriado até temperatura ambiente e a atmosfera de N₂ é substituída pela mistura gasosa redutora (8% (v/v) de H₂ diluído em N₂) com um fluxo de 20,5 mL·min⁻¹. Por fim, a análise foi conduzida da temperatura ambiente até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, onde o consumo de hidrogênio foi

monitorado com um detector de condutividade térmica (DCT); tendo sido acoplado um *trapping* antes do detector, imerso em banho de gelo, para a remoção de água produzida durante a reação.

Figura 10 – Esquema do sistema para análises de RTP.



Fonte: (DOS SANTOS, 2016).

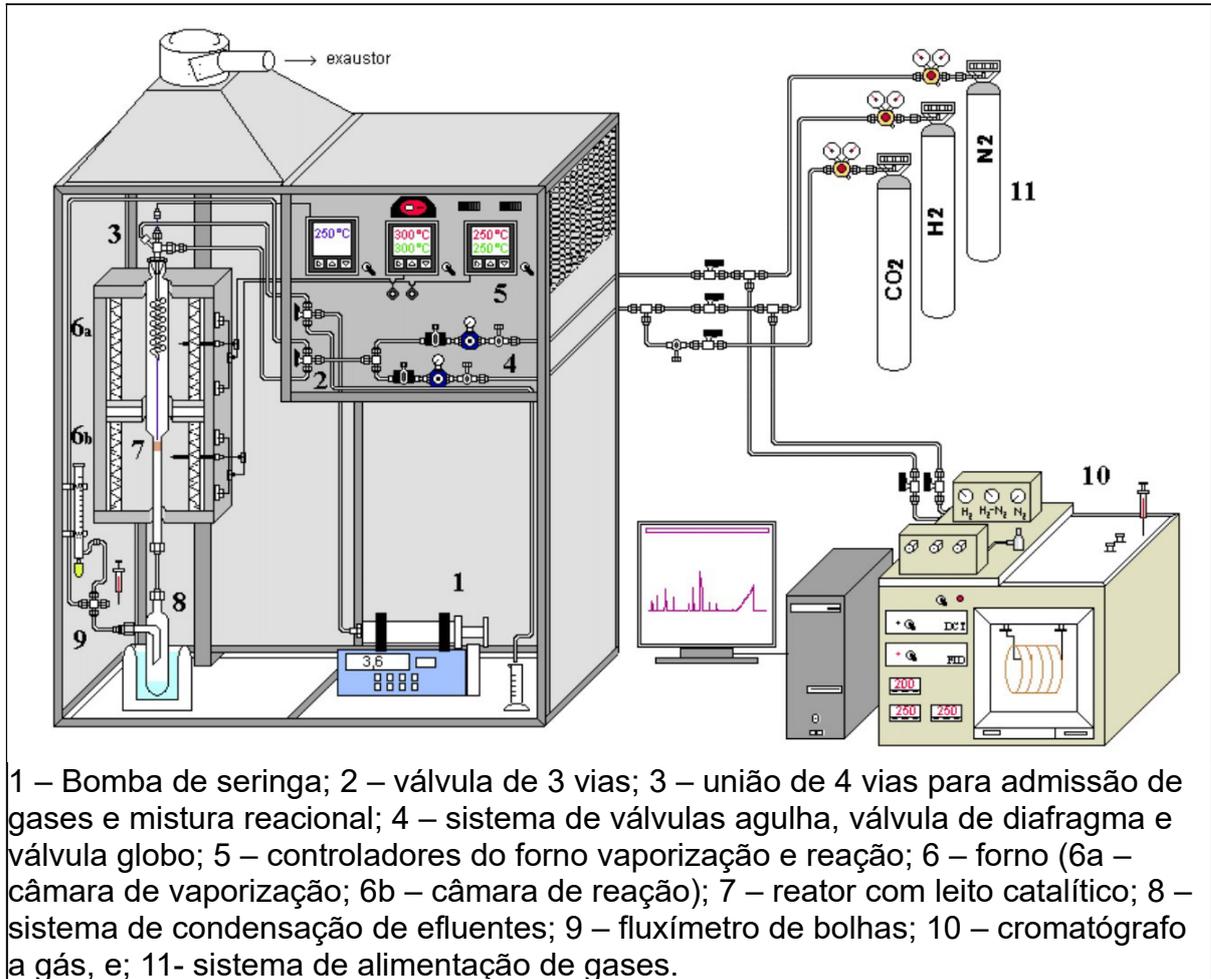
Também foram realizadas, nas mesmas condições, análises de RTP-H₂ com as amostras após os testes catalíticos.

4.4 Desidratação do glicerol

Os testes catalíticos na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa foram realizados em um sistema montado no laboratório Langmuir, cujo sistema está esquematizado na Figura 11.

Para a realização do teste, 300 mg do catalisador são colocados em um reator de vidro borossilicato e acoplado a um sistema de fornos, onde o primeiro está a 250 °C e realiza a evaporação da solução aquosa de glicerol e um segundo está a 300 °C e é onde ocorre a reação. Todos os testes foram conduzidos sob fluxo contínuo de 25 mL·min⁻¹ de N₂ a pressão atmosférica.

Figura 11 – Esquema do sistema para realização dos testes catalíticos na reação de desidratação do glicerol.



Fonte: (COSTA, 2019).

A solução aquosa de glicerol (9,88%) foi inserida no sistema, através de uma seringa de vidro e uma bomba de seringa (Samtronic - bomba de infusão modelo 670), em um fluxo de $3,6 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$. A mistura reacional (reagentes e produtos) obtida foi condensada em um tubo de vidro, resfriado em um banho de gelo e NaCl (aproximadamente $-15 \text{ }^\circ\text{C}$). O tempo total de reação foi de 5 horas, sendo recolhidas amostras com 30 minutos de reação, com 60 minutos e depois a cada hora de reação.

Após os testes, os catalisadores foram retirados do reator e armazenados. Eles foram identificados da seguinte forma: T1, T2, T3, T4, T5 e T6, que são, respectivamente, os materiais pós teste: Z-qts, Z-qts_CuO, Z-qts_CeO₂/CuO, Z, Z_CuO e Z_CeO₂/CuO.

A separação dos produtos reacionais obtidos e determinação da taxa de conversão do glicerol foi feito mediante uso um cromatógrafo a gás (Simple Chrom GC – Ciola) acoplado a um detector de ionização de chama (DIC) e uma coluna capilar DB-5 (20 m, 0,180 mm, 0,40 μm). Foram utilizadas duas condições de trabalho no cromatógrafo: a) 45 °C por 3 minutos, seguido de aquecimento a taxa de 10 °C·min⁻¹ até 200 °C, em um tempo de corrida de 15 minutos, para a separação dos produtos reacionais; b) uma isoterma a 160 °C para a determinação da taxa de conversão do glicerol. A temperatura do injetor e do detector foram mantidas a 250 °C.

Para a identificação dos componentes da mistura efluente do reator, foi realizada uma injeção da mistura com os seguintes padrões: acetaldeído, acetona, álcool alílico, etanol, metanol, isopropanol, 1-propanol, 1,3-propanodiol e hidroxiacetona (acetol), na presença do 1,4-butanodiol para verificação do tempo de retenção relativo. Tais padrões foram determinados em trabalhos anteriores onde se utilizou a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) para determinar os produtos da reação. O cromatograma da mistura padrão foi, então, comparado com os cromatogramas da mistura reacional.

Para obter o valor da conversão do glicerol foi considerado a área relativa de cada eluição. Da mesma forma foi obtido o valor da formação do produto majoritário.

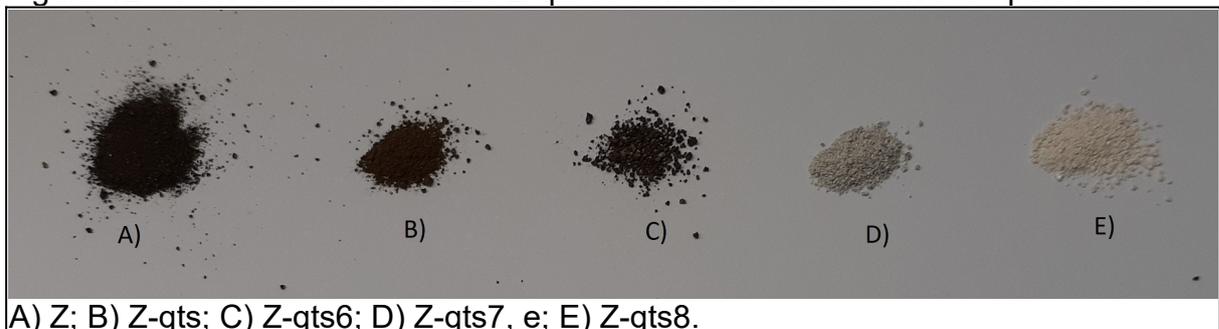
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparo dos catalisadores

5.1.1 Síntese do dióxido de zircônio

Na literatura o ZrO_2 , sintetizado das mais diversas formas e comercialmente, é descrito como um pó branco (DOUFAR *et al.*, 2020; SONI *et al.*, 2022; THAKARE, 2012). Entretanto, o material obtido de ambas as rotas sintéticas utilizadas se apresentou como um pó preto, como mostra a foto presente na Figura 12. Inicialmente, uma possibilidade é: resquícios de carbono provenientes da quitosana ou do próprio precursor do zircônio, o acetato de zircônio. Outra possibilidade, no entanto, é a presença de vacâncias de oxigênio ou defeitos estruturais (levando a subestequiometrias); que segundo Chen *et al.* (2004), garante uma estabilidade adicional. Tais vacâncias causariam o chamado centro de cor (centro F, ou ainda, farbenzentrum); a ausência de oxigênio levaria o material a um estado de oxidação inferior, e modificariam as propriedades do óxido metálico, incluindo seu *band gap* e sua acidez. A redistribuição eletrônica geradas por essas vacâncias levariam o *band gap* do ZrO_2 de 5,1 eV, óxido branco, para 1,5 eV, óxido preto (DUROV; NAIDICH; KOSTYUK, 2005; MOSBACHER *et al.*, 2021; SINHAMAHAPATRA *et al.*, 2016).

Figura 12 – Foto das amostras Z e Z-qts calcinadas em diferentes temperaturas.



A) Z; B) Z-qts; C) Z-qts6; D) Z-qts7, e; E) Z-qts8.

Fonte: (Autor, 2022).

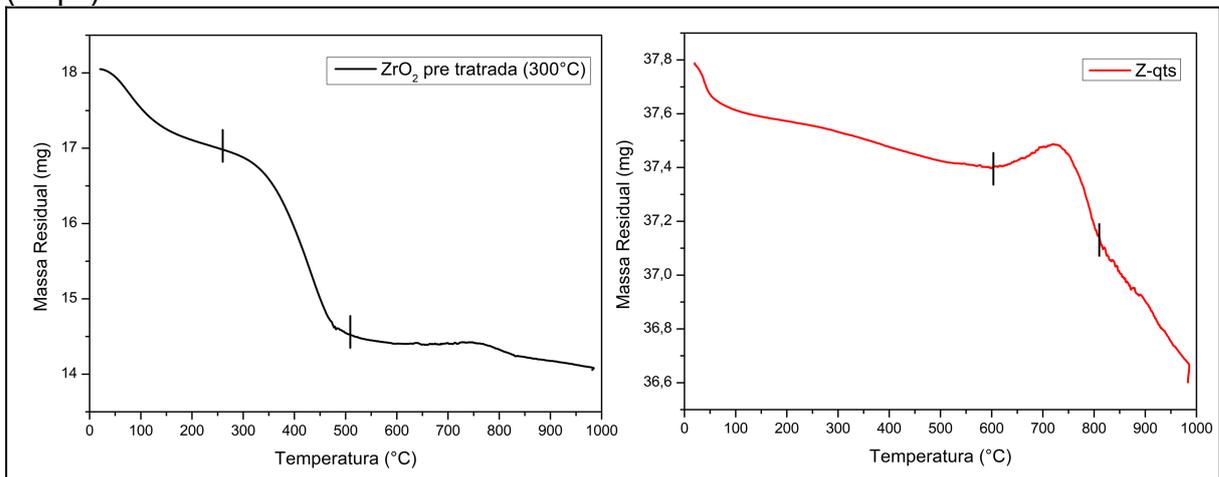
A amostra sintetizada na presença do biopolímero foi submetida a calcinações a diferentes temperaturas (500, 600, 700 e 800 °C). Como é possível ver na Figura 12, o material parte de um pó escuro (500 °C) para um pó claro (800 °C). Presumivelmente, ao aumentar-se a temperatura de calcinação, estruturas com inferior número de vacâncias de oxigênio tornam-se predominantes; de tal modo que o *band gap* torna-se similar ao do material estequiométrico, ou seja, tornando o material um pó mais claro.

5.2 Caracterização dos catalisadores

5.2.1 Análise termogravimétrica

A Figura 13 apresenta os perfis obtidos pela análise termogravimétrica.

Figura 13 – Perfis de TG para a amostra pré tratada a 300 °C e calcinada a 500 °C (Z-qts).



Fonte: (Autor, 2022).

A perda de massa, entre 250 e 500 °C, na amostra pré tratada a 300 °C indica a presença de carbono no material e que já próximo aos 500 °C todo o carbono residual, proveniente da quitosana, é eliminado. A pequena perda de massa inicial em ambas amostras é indicativo de gases (H₂O, CO₂) adsorvidos. No entanto, em ambas amostras é observado um evento a partir de 600 °C, o qual é mais

perceptível na amostra Z-qts. O ganho de massa é indicativo do ganho de oxigênio pelo material, sendo um forte indicativo de que as amostras preparadas a 500 °C possuem subestequiometrias. Entretanto, observa-se uma constante eliminação de matéria para temperaturas elevadas, o que pode sugerir a eliminação de carbono residual, proveniente do processo de síntese, que segundo Al-Hazmi (2005) pode formar um quelato estável. Deste modo, a análise térmica aponta que a coloração escura é resultado de diferentes causas.

5.2.2 Dessorção de piridina em temperatura programada (DTP-py)

A Tabela 3, abaixo, lista as condições experimentais das análises de dessorção de piridina em temperatura programada (DTP-py).

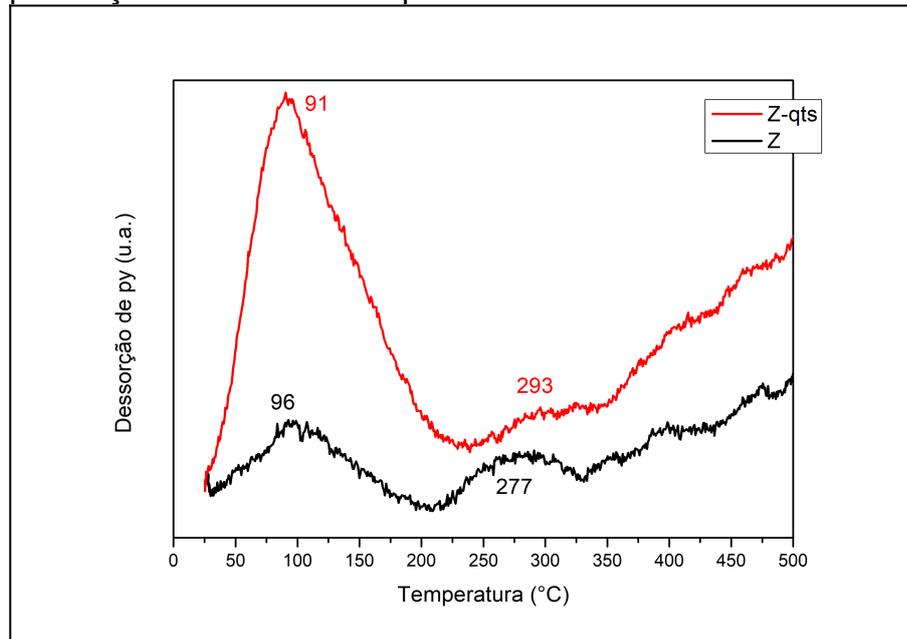
Tabela 3 – Condições experimentais da DTP-py.

Amostra	Massa (mg)	Vazão (mL·min⁻¹)
Z-qts	405,8	18
Z	403,8	18

Fonte: (Autor, 2022).

O DTP-py realizado com os suportes mostra que ambos possuem fraca acidez, visto que os máximos de dessorção são a baixas temperaturas. No entanto, o suporte preparado na presença da quitosana adsorve uma maior quantidade de piridina, como pode ser visto na Figura 14, supostamente devido sua maior porosidade adquirida durante a eliminação do biopolímero. O que indica que o mesmo possui maior número de sítios ácidos expostos, por massa de material.

Figura 14 – Perfis de DTP-py para os suportes preparados na presença e ausência do biopolímero.



Fonte: (Autor, 2022).

5.2.3 Espectroscopia no UV-vis

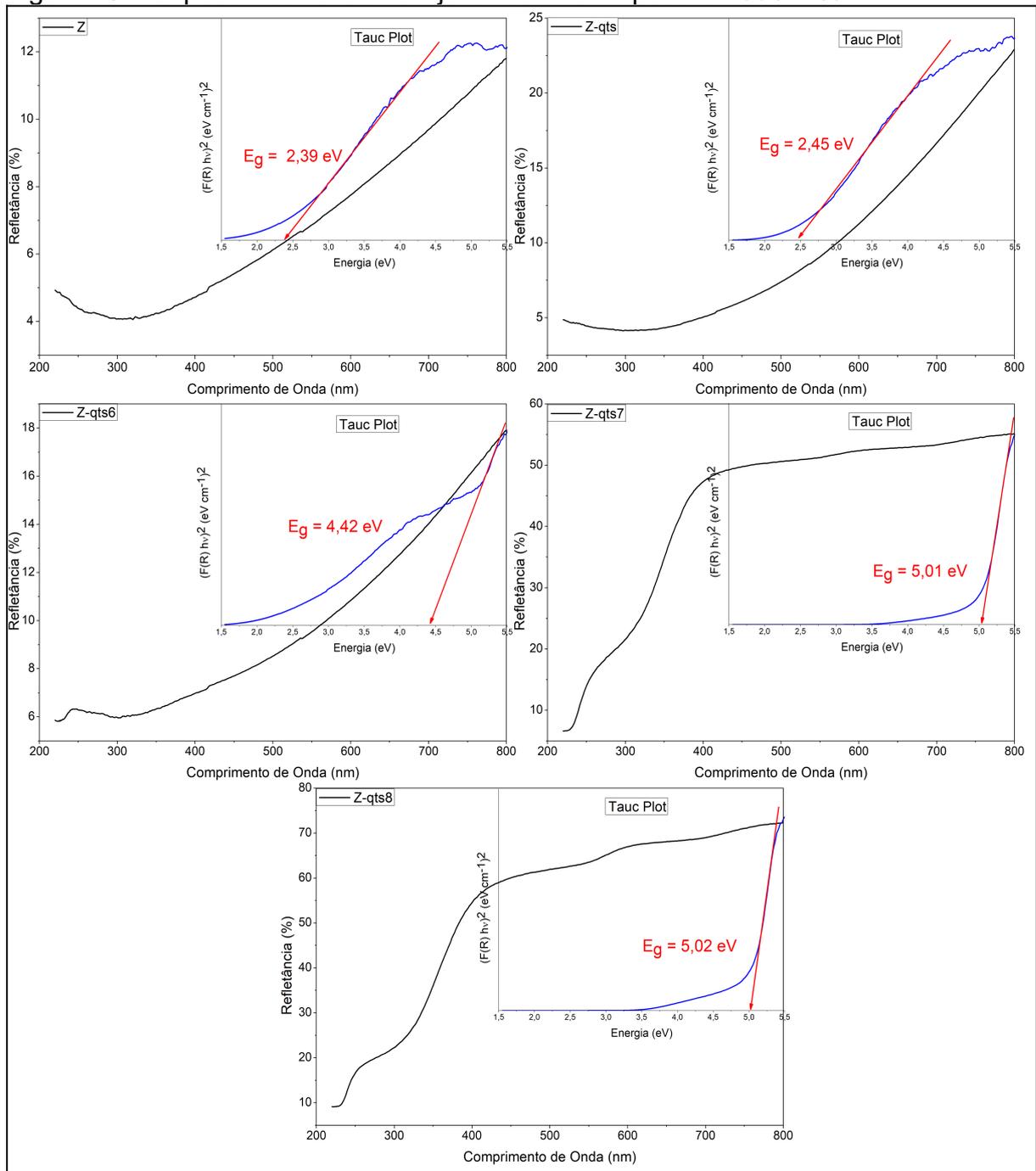
A espectroscopia na região do ultravioleta/visível foi utilizada para determinar o *band gap* dos seguintes materiais: Z, Z-qts, Z-qts6, Z-qts7 e Z-qts8. O cálculo foi feito utilizando a relação de Tauc e Davis-Mott para examinar o *band gap* de nanopartículas a partir da espectroscopia no UV-vis, que é apresentada a seguir:

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n = K(h \cdot \nu - E_g) \quad (2)$$

α é o coeficiente de absorção e pode ser obtido através da seguinte expressão: $(1 - R)^2/2 \cdot R$, onde R é a refletância do material; $h \cdot \nu$ é a energia do fóton incidente; n depende da natureza de transição (geralmente: 0,5 – transição indireta – ou 2 – transição direta); K é uma constante independente da energia, e; E_g é o *band gap* do material.

A Figura 15 apresenta o espectro de refletância, junto de seu *Tauc Plot*, que foi utilizado para determinar o *band gap* do material. Assim como Sinhamahapatra *et al.* (2016) e Teeparthi *et al.* (2018) foi utilizado $n = 2$, ou seja determinou-se o *band gap* considerando *gap* direto.

Figura 15 – Espectro de refletância junto de seu respectivo *Tauc Plot*.



Fonte: (Autor, 2022).

Como já era esperado, há de fato uma diferença entre os materiais calcinados a 500 e 800 °C. Como determinado pela relação de Tauc, o E_g dos materiais a 500 e 800 °C são próximos aos que foram determinados por Sinhamahapatra *et al.* (2016), o que gera a insinuação de que os materiais calcinados a baixas temperaturas possuem vacâncias de oxigênio, visto que possuem um *band gap* menor.

Os dados obtidos por espectroscopia UV-vis, indicam que as amostras preparadas a 500 °C possuem teor de vacâncias de oxigênio próximos. Corrobora, portanto, com a ideia de que a porosidade na amostra Z-qts é superior a Z, como apresentada na Figura 14.

No Anexo A, pode ser encontrado o espectro de absorvância junto de seus respectivos *Tauc Plots*, sendo que α é determinado pela seguinte expressão: $2,303 \cdot A$, onde A é a absorvância.

5.2.4 Redução com H₂ em temperatura programada (RTP-H₂)

Previamente aos testes catalíticos as amostras foram submetidas a análises de RTP-H₂. A Tabela 4, abaixo, lista as condições experimentais das análises.

Tabela 4 – Condições experimentais da RTP-H₂ pré reação de desidratação do glicerol.

Amostra	Massa (mg)	Vazão (mL·min⁻¹)
Z-qts	47,8	20,3
Z-qts_CuO	30	20,6
Z-qts_CeO ₂ /CuO	30,2	20,4
Z	49,5	20,5
Z_CuO	35,8	20,6
Z_CeO ₂ /CuO	31,6	20,5

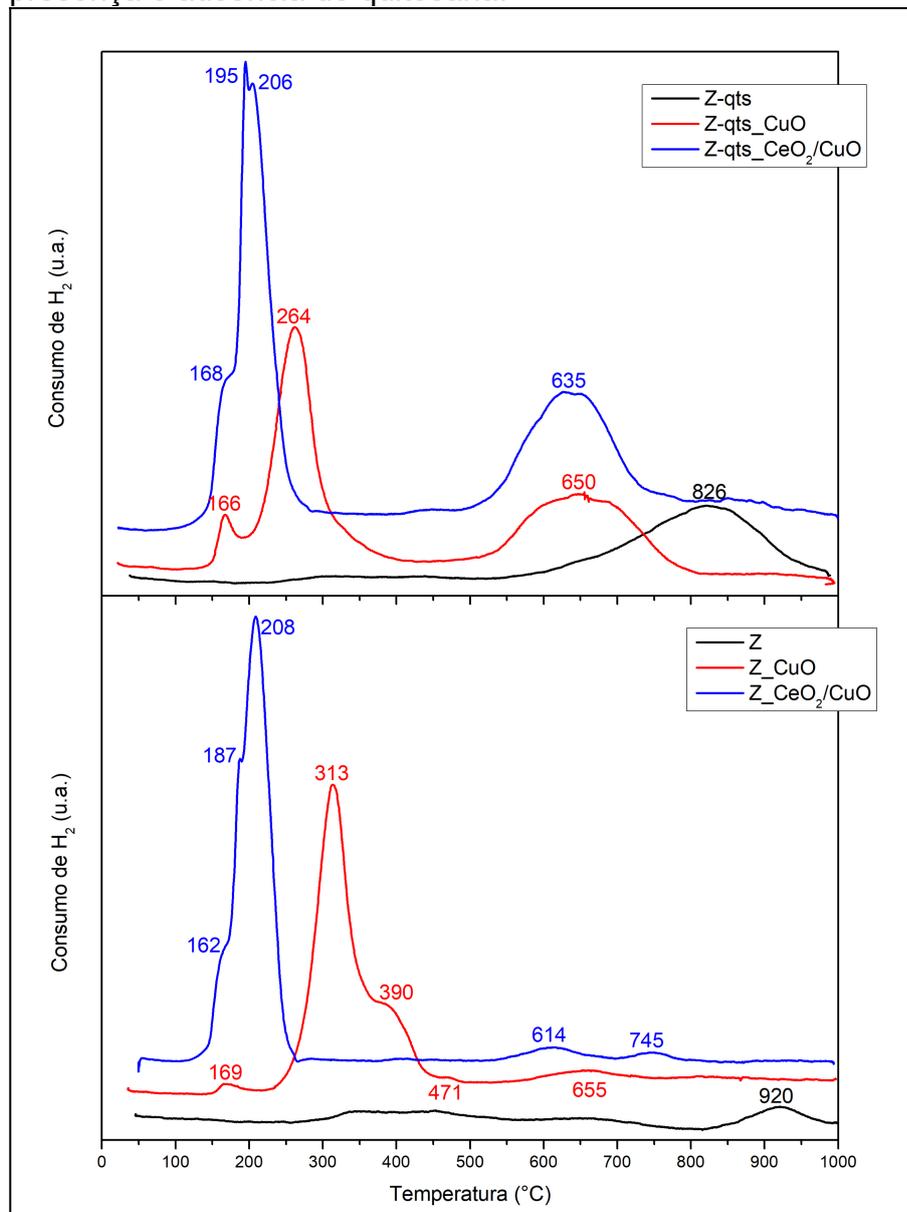
Fonte: (Autor, 2022).

A literatura expõe dois tipos de perfis para o RTP-H₂ do dióxido de zircônio, um onde não há presença de picos referentes a fase ZrO₂ (DE SOUZA, 2007; RANGA *et al.*, 2019; SILVA, 2009) e outro onde há bandas acima dos 650 °C (BELLIDO *et al.*, 2009; HOANG; LIESKE, 1994; MAIA, 2012). Como mostra a Figura 16, os perfis de RTP-H₂ para o ZrO₂ sintetizadas neste trabalho apresentam uma banda larga com máximo em 826 °C para a amostra Z-qts e um pico de baixa intensidade em 920 °C para a amostra Z. A presença dessas bandas a elevadas temperaturas é, possivelmente, devido a uma certa “instabilidade” gerada pelas vacâncias de oxigênio; de modo que a amostra Z-qts possui uma banda mais larga, supostamente, devido sua maior porosidade, causada pela eliminação da quitosana

durante o processo de calcinação. Segundo Bellido *et al.* (2009), o que ocorre é uma transição de Zr^{4+} à Zr^{3+} na superfície do material ou em uma camada subsuperficial, ou seja uma redução parcial.

A menor temperatura da redução parcial da amostra Z-qts em relação a amostra Z é mais uma característica de material com superior teor de defeitos estruturais ou inferior domínio cristalino.

Figura 16 – Perfis de RTP-H₂ para as amostras preparadas na presença e ausência de quitosana.



Fonte: (Autor, 2022).

A presença do óxido de cobre promove o deslocamento da redução do ZrO_2 em ambos os suportes, Z-qts e Z. Possivelmente, o cobre atua como “catalisador” no processo de redução do suporte, facilitando a redução de Zr^{4+} a Zr^{3+} .

A amostra Z-qts_CuO apresenta dois máximos de consumo de H_2 em baixas temperaturas, 166 e 264 °C, ambos referentes a redução do óxido de cobre. O primeiro pico, em 166 °C, pode ser associado com a redução parcial ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$) na superfície da partícula ou de áreas de baixa estabilidade, enquanto o segundo, em 264 °C, é devido a redução do *bulk* ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$) do material. Vale destacar que apesar de a amostra Z_CuO apresentar perfil similar, seu primeiro pico, em 169, é pouco significativo; assim como o segundo pico apresenta temperatura máxima em 313 °C, 50 °C acima da amostra Z-qts_CuO, adicionalmente ao ombro em 390 °C. Essa diferença pode ser associada ao tamanho da partícula de CuO, quanto maior a partícula, menor sua área superficial relativa, e maior será a energia necessária para sua redução.

A adição posterior de dióxido de cério resultou em perfis similares entre ambas as amostras, Z-qts_CeO₂/CuO e Z_CeO₂/CuO, na região de baixa temperatura. Ambas amostras apresentam o máximo de consumo de H_2 próximo aos 200 °C, com ombros em temperaturas inferiores, o mesmo perfil também foi observado por wang *et al.* (2006), de modo que tal mudança pode estar associada com a redispersão das partículas de cobre durante a impregnação com nitrato de cério, afetando a interação do CuO com o dióxido de zircônio. A forte interação entre Cu-Ce ou CuO-CeO₂ facilita a redução do cobre e dispersão das partículas de CuO em ambas as rotas de síntese, melhorando as propriedades redox do material.

Os picos na região de 614-655 °C, nas amostras contendo cério e cobre são referentes a reduções na superfície do ZrO_2 , enquanto o pico em 745 °C na amostra Z_CeO₂/CuO pode ser associada a uma redução no *bulk* do CeO₂.

5.3 Desidratação do glicerol

5.3.1 Conversão

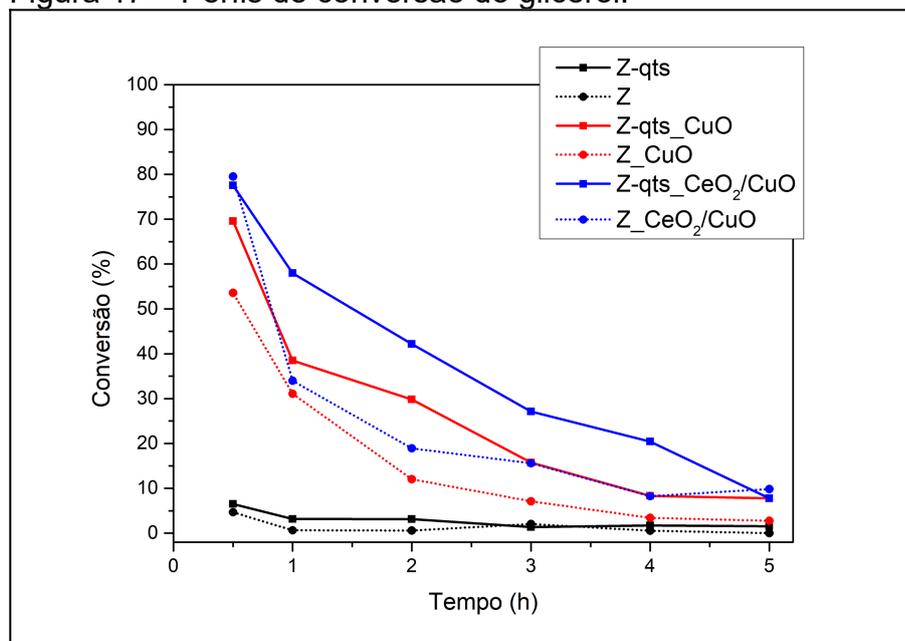
A Tabela 5, lista as condições experimentais dos testes catalíticos, enquanto a Figura 17, apresenta os perfis de conversão do glicerol para as amostras.

Tabela 5 – Condições experimentais dos testes catalíticos.

Amostra	Massa (mg)	Vazão (mL·min ⁻¹)
Z-qts	301,7	25
Z-qts_CuO	300,2	25
Z-qts_CeO ₂ /CuO	299,6	25
Z	299,6	25
Z_CuO	299,7	25
Z_CeO ₂ /CuO	300,6	25

Fonte: (Autor, 2022).

Figura 17 – Perfis de conversão do glicerol.



Fonte: (Autor, 2022).

Todas as amostras apresentam taxas de desativação catalítica, ou queda de conversão, bastante acentuada. No entanto, comparando os pares (síntese na presença e ausência do biopolímero) observa-se que as amostras provenientes da rota que utilizou a quitosana como direcionador na mistura precursora, apresentam conversão percentual de glicerol superior.

A baixa conversão apresentada pela amostra dióxido de zircônio difere com o que é encontrado na literatura (CHAI *et al.*, 2007; TSUKUDA *et al.*, 2007), que

se aproxima dos 100% de conversão, possivelmente a deficiência de oxigênio diminui a acidez do material e afeta sua conversão.

Destaca-se ainda que o óxido de cobre apresenta elevada atividade catalítica na conversão do glicerol, visto que, para a primeira meia hora de reação, a conversão é acrescida de pelo menos 45% devido a adição de cobre. A adição posterior de dióxido de cério promoveu novo acréscimo da conversão de glicerol. Esse resultado é consistente com a ocorrência da redispersão de CuO durante a impregnação de nitrato de cério, proposto na análise do resultado do RTP.

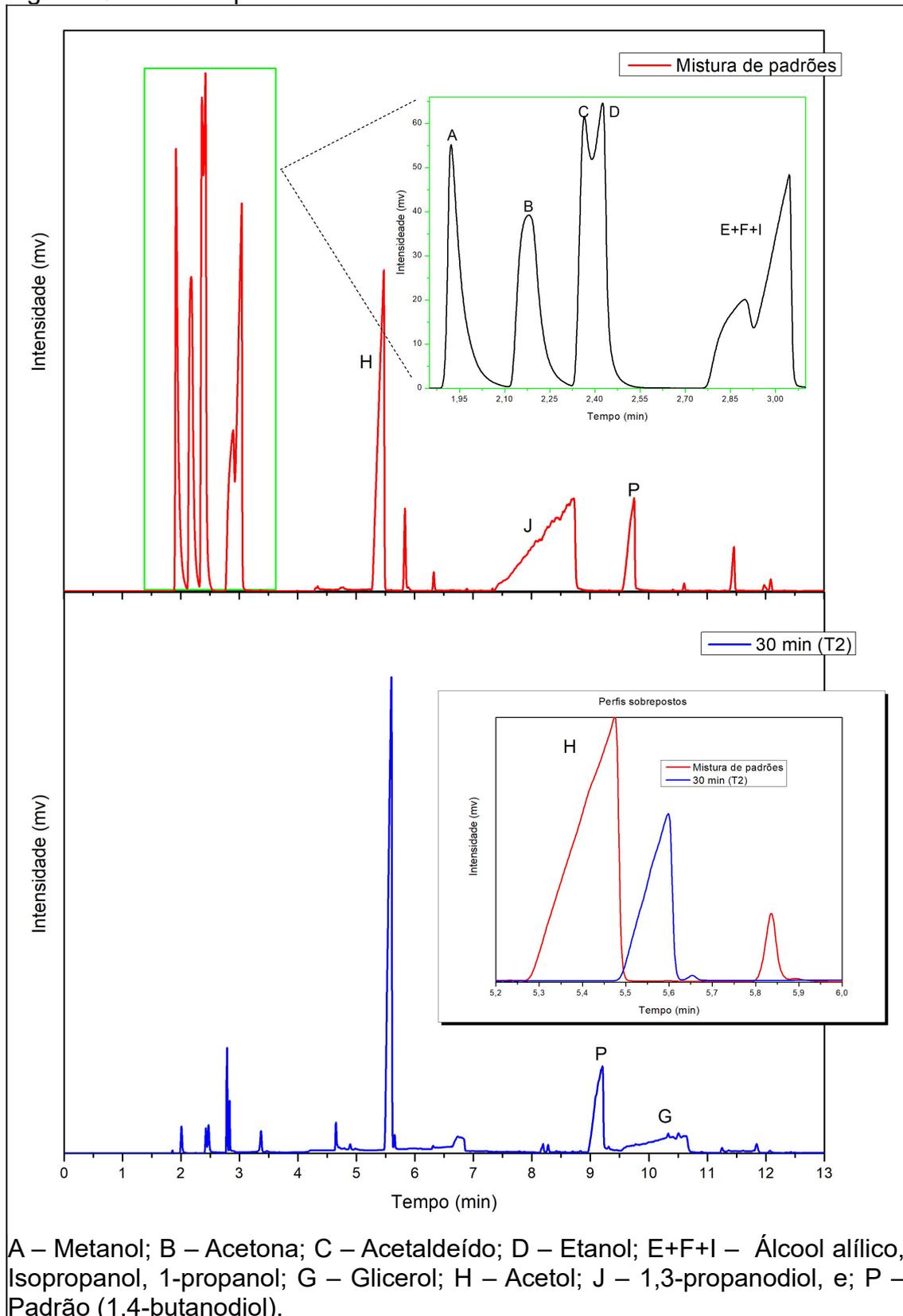
A desativação dos catalisadores durante o processo pode ser associada a alterações dos sítios ativos, ou seja a redução do óxido de cobre, como mostrada na análise de RTP pós testes catalíticos; ou ainda a neutralização do sítio ativo por algum produto que tenha ficado fortemente associado ao material, ou ainda a deposição de carbono recobrando os sítios ácidos.

5.3.2 Seletividade

O cromatograma da mistura de padrões é apresentado na Figura 18, acompanhado do cromatograma do teste catalítico dos primeiros 30 minutos com a amostra Z-qts_CuO, como um exemplo dos produtos obtidos na reação. Como pode ser observado através da sobreposição dos perfis, o pico em 5,473 minutos (H – Acetol) é bastante semelhante ao pico em 5,598 minutos na mistura reacional; onde a diferença de tempo é devido ao fluxo do gás de arraste. Também é possível notar a formação de outros produtos, principalmente entre 2-3 minutos porém em quantidade muito inferiores à do acetol.

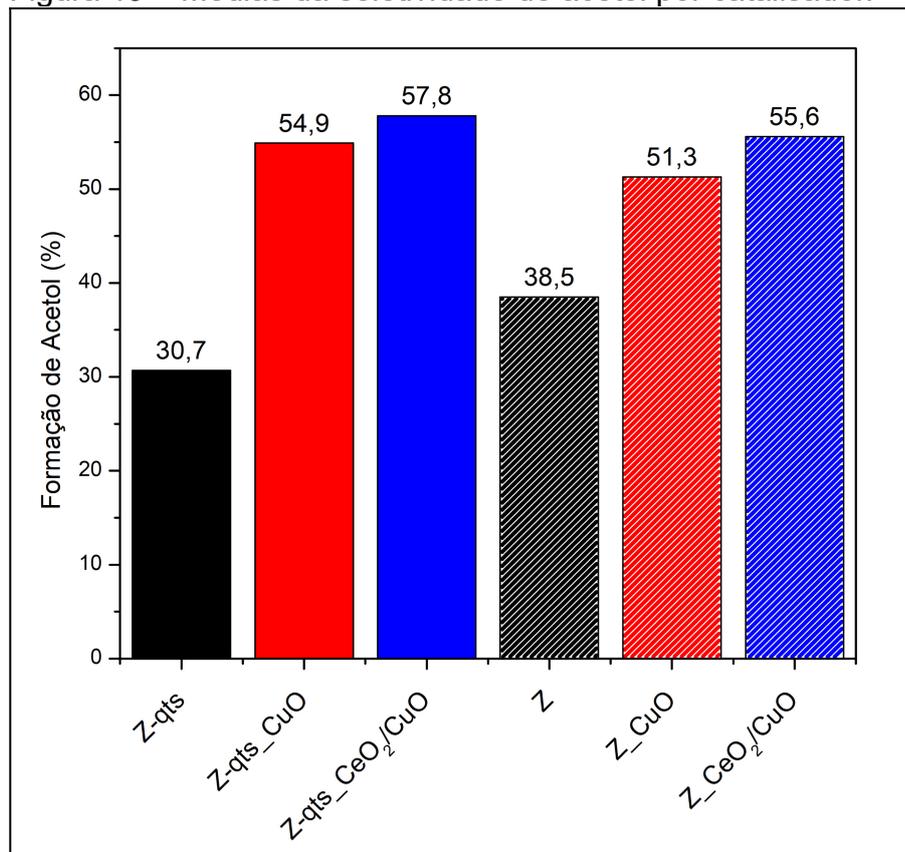
Os cromatogramas das coletas correspondentes aos tempos reacionais de 30 minutos e 5 horas de todas as amostras podem ser encontrados no Anexo B.

Figura 18 – Mistura padrão e mistura reacional.



A Figura 19, abaixo, apresenta as médias da seletividade de acetol por catalisador. Dessa forma é possível notar certa seletividade dos catalisadores pela formação do acetol, onde os materiais, com CuO e CeO₂/CuO, preparado na presença do biopolímero apresentaram uma seletividade ligeiramente maior; a exceção foi no suporte, que apresentou uma seletividade quase 8% menor.

Figura 19 – Médias da seletividade de acetol por catalisador.



Fonte: (Autor, 2022).

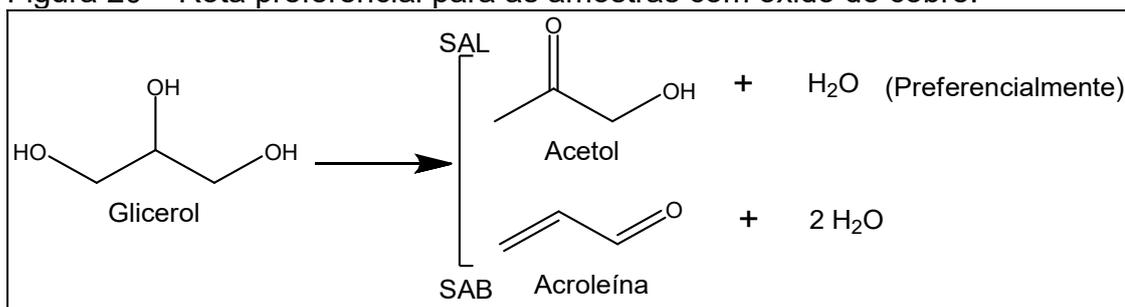
O processo de desidratação do glicerol é promovido por sítios ácidos, cuja seletividade é afetada pela acidez do sítio, assim como se o mesmo é do tipo Lewis ou Brönsted.

De tal forma o resultado de DTP-py (Figura 14) sugere apenas maior teor de sítios ácidos por massa de material na amostra Z-qts, não destaca a presença de sítios de maior acidez. Deste modo, a menor seletividade para acetol, observada para Z-qts em relação a Z, pode ser atribuída ao seu maior teor de sítios ácidos.

O cobre ou o óxido de cobre favorece a desidratação, que leva a formação do acetol (preferencialmente), e, como mostrado pela literatura (FOO *et al.*, 2014; NIMLOS *et al.*, 2006; SANCHEZ *et al.*, 2019), a seletividade a acetol indica

a presença de sítios ácidos de Lewis (Figura 20). No caso das amostras contendo apenas o ZrO_2 , é relatado na literatura (CHAI *et al.*, 2007; TSUKUDA *et al.*, 2007) a baixa seletividade do material, com formação de cerca de 24% de acetol. Essa baixa seletividade é tomada, por Chai *et al.* (2007) e Tsukuda *et al.* (2007), como sendo causada pela baixa/média acidez do material.

Figura 20 – Rota preferencial para as amostras com óxido de cobre.



Fonte: (Autor, 2022).

5.3.3 Redução com H_2 em temperatura programada (RTP- H_2) pós reação de desidratação do glicerol

A Tabela 6, abaixo, lista as condições experimentais das análises de redução com H_2 em temperatura programada (RTP- H_2) após os testes realizados na reação de desidratação do glicerol. Onde T1, T2, T3, T4, T5 e T6, são, respectivamente, os materiais pós teste: Z-qts, Z-qts_CuO, Z-qts_CeO₂/CuO, Z, Z_CuO e Z_CeO₂/CuO.

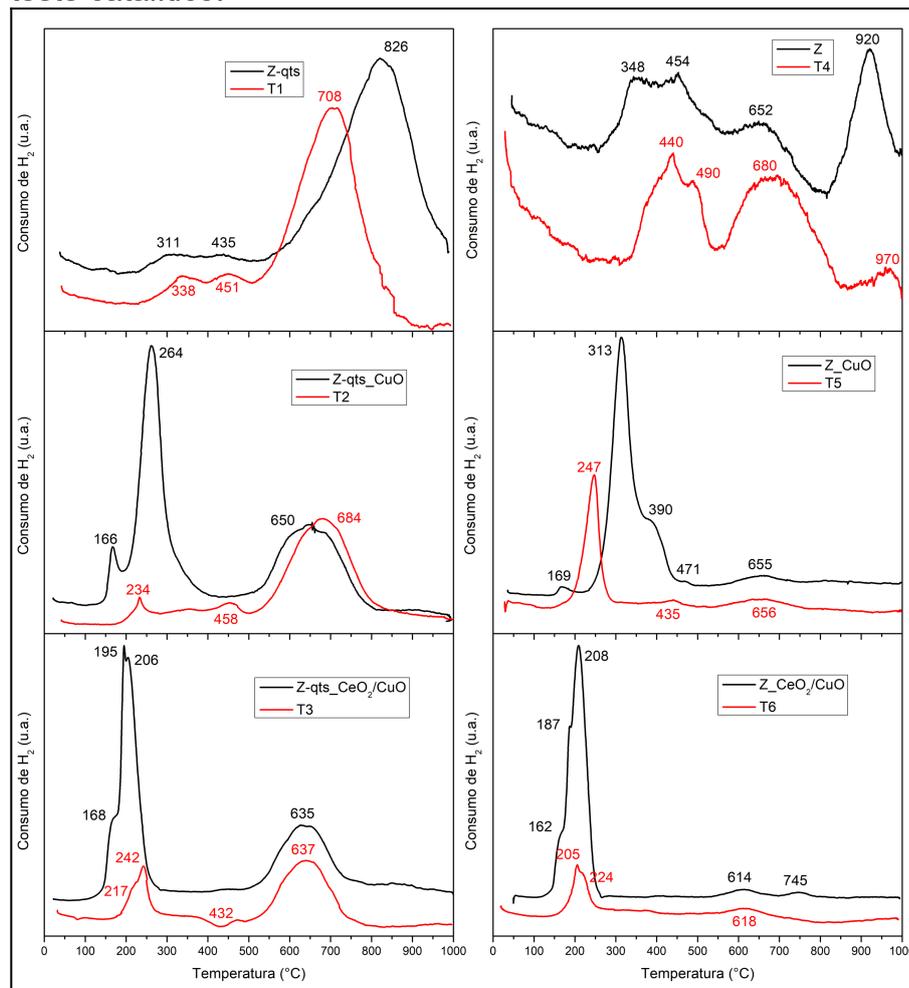
Tabela 6 – Condições experimentais da RTP- H_2 pós reação de desidratação do glicerol.

Amostra	Massa (mg)	Vazão (mL·min ⁻¹)
T1	56,9	20,6
T2	31,0	20,2
T3	37,0	20,4
T4	52,4	20,5
T5	32,9	20,6
T6	31,3	20,3

Fonte: (Autor, 2022).

As análises de RTP pós teste catalítico, apresentados na Figura 21, mostram que houve redução do CuO durante os testes de desidratação do glicerol. Os picos de baixa intensidade, abaixo de 300 °C, podem estar associados ao fato de que a redução ocorreu de forma parcial durante o teste catalítico. No entanto, não se pode descartar a possibilidade de ocorrência de reoxidação do óxido de cobre ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) após a retirada do reator e contato com o ar. O pico em 247 °C em T5 é, possivelmente, CuO que não foi reduzido durante o teste catalítico devido não ter atingido sua temperatura de redução; visto que o pico da amostra Z_CuO se encontra acima de 300 °C. Outra possibilidade para T5 é a interação com espécies de carbono, afetando a temperatura de redução do CuO.

Figura 21 – Comparação entre os perfis de RTP antes e após o teste catalítico.



Fonte: (Autor, 2022).

O pico negativo na amostra T3, em 432 °C, indica que alguns produtos formados ficaram fortemente adsorvidos na superfície do catalisador; possivelmente

devido a baixa temperatura (400 °C) se trata de alcóxido, que depositado durante a reação com glicerol reage com H₂, cataliticamente, para formar álcool ou aldeídos de cadeia curta. O deslocamento da temperatura de redução nas amostras T1 e T4 se dão, supostamente, devido esses materiais adsorvidos na superfície do suporte que garantem uma melhor interação do H₂ com o ZrO₂.

Por outro lado, deve-se considerar que a carga reacional possui elevado teor de vapor, o qual entra em contato com o material na temperatura de 300 °C. Tais condições pode causar mudanças nas características superficiais do sólido.

6 CONCLUSÃO

Verificou-se, através das caracterizações, que a amostra de dióxido de zircônio sintetizada, por ambas as rotas, apresentaram defeitos estruturais, e que esses são mais significativos para a amostra obtida pela rota que se empregou o biopolímero na mistura reacional; levando a ocorrência do efeito chamado de centro de cor, que causou a alteração na coloração do material. A espectroscopia na região do ultravioleta/visível mostrou que a fase sintetizada neste trabalho possui *band gap* bastante distinto do material estequiométrico, chegando a uma diferença de até 2,7 eV; diferença essa que causa a mudança de cor do material. Aliado a possível presença de carbono, proveniente da síntese, como se concluiu no TG.

A presença do biopolímero quitosana se mostrou eficiente como um direcionar de porosidade na síntese do dióxido de zircônio; como mostrado nas análises de RTP-H₂ e DTP-py, mas não modificou outras propriedades como, por exemplo, a acidez. Sendo essa melhora na porosidade observada na avaliação catalítica, visto que houve uma conversão de glicerol superior nas amostras preparadas sob efeito da quitosana. Essa conversão superior pode ser devido a maior área superficial do catalisador e dispersão do CuO, que se acomodaram melhor nos poros do suporte preparado com quitosana. Porém, também ficou claro a desativação catalítica dos materiais com o prosseguir da reação de desidratação do glicerol. Tal ocorrência pode ser devido a deposição de carbono sobre os sítios ácidos dos catalisadores, ou ainda pela redução do óxido de cobre durante a reação, como foi verificado pelas análises de RTP-H₂ após os testes catalíticos.

A baixa conversão de glicerol nas amostras de ZrO₂ é mais um indicativo da má formação do material. A deficiência de oxigênio no material diminui o NOX dele, resultando na fraca acidez do material preparado e, conseqüentemente, a baixa conversão.

Durante a reação houve a formação de diversos produtos, o acetol (hidroxiacetona) foi o produto majoritário em todos os testes, exceto nos testes com o suporte puro, sendo relativamente mais seletivo para as amostras sob o efeito da quitosana. Além disso a preferência dos catalisadores pelo acetol, indica a presença de sítios ácidos de Lewis.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Durante os testes catalíticos foi percebido que parte da mistura reacional não estava condensando completamente no sistema de condensação, possivelmente, devido a não tão baixa temperatura (-15 °C) ou ao alto fluxo (25 mL·min⁻¹). Diminuir a temperatura do sistema com nitrogênio líquido, por exemplo, ou diminuir o fluxo do gás de arraste, são possíveis soluções para mitigar esse inconveniente. Assim como a modificação do gás de arraste (por exemplo, H₂), poderia trazer *insights* a respeito da desativação catalítica sofrida no processo.

A utilização do CG-EM é de bastante interesse para a identificação precisa de todos os produtos que foram formados durante a reação.

A síntese, caracterização e avaliação do material CeO₂ suportado no dióxido de zircônio preparado pelas duas rotas também acrescentaria discussões interessantes a respeito do dióxido de cério na reação de desidratação do glicerol e em sua sinergia com o CuO.

Também propõe-se verificar diferentes relações molares metal: monômero do biopolímero, de modo a identificar a condição ideal para a síntese do ZrO₂.

No presente trabalho, não foi possível caracterizar e identificar qual fase do dióxido de zircônio foi formada (cúbica, tetragonal ou monoclinica). Seria interessante, por exemplo, usar a técnica de difração de raios-X para realizar tal caracterização, assim como outras técnicas para melhor caracterização dos materiais, como isotermas de adsorção e dessorção de N₂, MEV, entre outras. Assim como, mais caracterizações dos catalisadores após os testes catalíticos, para melhor entender a desativação catalítica.

REFERÊNCIAS

- ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 1, p. 11–18, 15 abr. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.043>.
- AL-HAZMI, M. H. **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF ZIRCONIA AND SULFATED ZIRCONIA DERIVED FROM SINGLE SOURCE PRECURSORS**. 2005. 234 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Science) – Oklahoma State University, 2005.
- BELLIDO, J. D. A.; DE SOUZA, J. E.; M'PEKO, J.-C.; ASSAF, E. M. Effect of adding CaO to ZrO₂ support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 358, n. 2, p. 215–223, 1 maio 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.014>.
- BENSITEL, M.; MORAVER, V.; LAMOTTE, J.; SAUR, O.; LAVALLEY, J.-C. Infrared study of alcohols adsorption on zirconium oxide: reactivity of alkoxy species towards CO₂. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 43, n. 12, p. 1487–1491, jan. 1987. [https://doi.org/10.1016/S0584-8539\(87\)80035-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8539(87)80035-1).
- BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, maio 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.058>.
- BRAGA, T. P. **Efeito das Propriedades Físico-Químicas de Catalisadores Contendo Cobre na Conversão Seletiva do Glicerol em Acetol**. 2012. 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- CHAI, S.-H.; WANG, H.-P.; LIANG, Y.; XU, B.-Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130, 2007. <https://doi.org/10.1039/b702200j>.
- CHEN, M.; HALLSTEDT, B.; GAUCKLER, L. Thermodynamic modeling of the ZrO₂–YO_{1.5} system. **Solid State Ionics**, v. 170, n. 3–4, p. 255–274, 31 maio 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.017>.
- CHILAKAMARRY, C. R.; SAKINAH, A. M. M.; ZULARISAM, A. W.; PANDEY, A. Glycerol waste to value added products and its potential applications. **Systems Microbiology and Biomanufacturing**, v. 1, n. 4, p. 378–396, out. 2021. <https://doi.org/10.1007/s43393-021-00036-w>.
- COPELAND, J. R.; SANTILLAN, I. A.; SCHIMMING, S. M.; EWBANK, J. L.; SIEVERS, C. Surface Interactions of Glycerol with Acidic and Basic Metal Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21413–21425, 17 out. 2013. <https://doi.org/10.1021/jp4078695>.

COSTA, J. D. R. M. **Conversão de Glicerol Sobre CaO/SiO₂ Dopado com Prata e Platina**. 2019. 130 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/59937>. Acesso em: 26 out. 2022.

DAHRUL, M.; ALATAS, H.; IRZAMAN. Preparation and Optical Properties Study of CuO thin Film as Applied Solar Cell on LAPAN-IPB Satellite. **Procedia Environmental Sciences**, v. 33, p. 661–667, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.03.121>.

DE FREITAS, I. C. **Formação de Acetato de Etila a Partir do Etanol Sobre Catalisadores de Cu/ZrO₂: Efeito da Carga de Cobre nas Propriedades Físicas e Catalíticas**. 2010. 87 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

DE OLIVEIRA, A. S.; VASCONCELOS, S. J. S.; DE SOUSA, J. R.; DE SOUSA, F. F.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 765–774, abr. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.029>.

DE SOUSA, H. S. A.; BARROS, F. de A. A.; VASCONCELOS, S. J. S.; FILHO, J. M.; LIMA, C. L.; OLIVEIRA, A. C.; AYALA, A. P.; JUNIOR, M. C.; OLIVEIRA, A. C. Ternary composites for glycerol conversion: The influence of structural and textural properties on catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 406, n. 1–2, p. 63–72, out. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.009>.

DE SOUZA, A. M. G. P. **Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas**. 2007. 247 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17802>. Acesso em: 31 out. 2022.

DOS SANTOS, R. C. R. **Catalisadores Bimetálicos de Óxidos de Mo - Cu (Ni ou Co) Suportado em Alumina para Conversão do Glicerol a Intermediários Químicos**. 2016. 181 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/18539>. Acesso em: 25 out. 2022.

DOS SANTOS, V. **Desenvolvimento de Nanocamadas e Nanocristais de Óxido de Zircônio Aplicados a Catálise**. 2007. 96 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

DOUFAR, N.; BENAMIRA, M.; LAHMAR, H.; TRARI, M.; AVRAMOVA, I.; CALDES, M. T. Structural and photochemical properties of Fe-doped ZrO₂ and their application as photocatalysts with TiO₂ for chromate reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 386, p. 112105, jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112105>.

DUROV, A. V.; NAIDICH, Y. V.; KOSTYUK, B. D. Investigation of interaction of metal melts and zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 9–10, p. 2173–2178, maio 2005. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1928-5>.

EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO MUNDO. 28 abr. 2021. **IBP**. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/evolucao-da-producao-de-biocombustiveis-no-mundo/>. Acesso em: 22 nov. 2022.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulberkian, 1987.

FOO, G. S.; WEI, D.; SHOLL, D. S.; SIEVERS, C. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180–3192, 5 set. 2014. <https://doi.org/10.1021/cs5006376>.

FORBES. Produção de biodiesel do Brasil chegará a 10,2 bi de litros em 2025, diz StoneX. 21 jun. 2022. **Forbes Brasil**. Disponível em: <https://forbes.com.br/forbesagro/2022/06/producao-de-biodiesel-do-brasil-deve-chegar-a-102-bi-de-litros-em-2025-diz-stonex/>. Acesso em: 23 nov. 2022.

HÄFELE, E.; KALTENMAIER, K.; SCHÖNAUER, U. Application of the ZrO₂ sensor in determination of pollutant gases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 4, n. 3–4, p. 525–527, jun. 1991. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80163-E](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80163-E).

HAN, Y.; ZHU, J. Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 15–17, p. 1525–1541, nov. 2013. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0156-5>.

HEIMANN, J.; PINKOS, R.; HENKELMANN, J. **Process for the preparation of 1,2-propanediol from glycerol**. [S. l.: s. n.], 27 jan. 2011. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/WO2011009936A2/en>. Acesso em: 20 nov. 2022.

HOANG, D. L.; LIESKE, H. Effect of hydrogen treatments on ZrO₂ and Pt/ZrO₂ catalysts. **Catalysis Letters**, v. 27, n. 1–2, p. 33–42, 1994. <https://doi.org/10.1007/BF00806975>.

HOU, L.; ZHANG, C.; LI, L.; DU, C.; LI, X.; KANG, X.-F.; CHEN, W. CO gas sensors based on p-type CuO nanotubes and CuO nanocubes: Morphology and surface structure effects on the sensing performance. **Talanta**, v. 188, p. 41–49, out. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.059>.

LV, X.; LI, X.; LI, N.; ZHANG, H.; ZHENG, Y.; WU, J.; TAO, X. ZrO₂ nanoparticle encapsulation of graphene microsheets for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 358, p. 443–451, jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.045>.

MAIA, T. A. **Desenvolvimento de catalisadores de Ni/CeO₂-ZrO₂ com adição de promotores para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese a partir da reação de reforma a vapor de álcoois**. 2012. 237 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. DOI 10.11606/T.75.2012.tde-30102012-104315. Disponível em:

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-30102012-104315/>. Acesso em: 31 out. 2022.

MARTI, A. Inert bioceramics (Al₂O₃, ZrO₂) for medical application. **Injury**, v. 31, p. D33–D36, dez. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0020-1383\(00\)80021-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1383(00)80021-2).

MOHAMAD. A Review of Acetol: Application and Production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 11, p. 1135–1139, 1 nov. 2011. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2011.1135.1139>.

MONTASSIER, C.; GIRAUD, D.; BARBIER, J. Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals. *In*: GUISET, M.; BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; DUPREZ, D.; MONTASSIER, C.; PÉROT, G. (orgs.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals. [S. l.]: Elsevier, 1988. v. 41, p. 165–170. DOI 10.1016/S0167-2991(09)60811-9. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299109608119>. Acesso em: 20 nov. 2022.

MOSBACHER, M.; HOLZINGER, M.; GALETZ, M.; GLATZEL, U. The Influence of Oxide Color on the Surface Characteristics of Zirconium Alloy ZrNb7 (wt%) After Different Heat Treatments. **Oxidation of Metals**, v. 95, n. 5, p. 377–388, 1 jun. 2021. <https://doi.org/10.1007/s11085-021-10030-1>.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300008>.

MUÑOZ, M. C.; GALLEGO, S.; BELTRÁN, J. I.; CERDÁ, J. Adhesion at metal–ZrO₂ interfaces. **Surface Science Reports**, v. 61, n. 7, p. 303–344, set. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2006.03.002>.

NAKANO, Y. Surface properties of zirconium oxide and its catalytic activity for isomerization of 1-butene. **Journal of Catalysis**, v. 57, n. 1, p. 1–10, mar. 1979. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90038-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90038-1).

NIMLOS, M. R.; BLANKSBY, S. J.; QIAN, X.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K. Mechanisms of Glycerol Dehydration. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 18, p. 6145–6156, 1 maio 2006. <https://doi.org/10.1021/jp060597q>.

PAULIDOU, A.; NIX, R. M. Growth and characterisation of zirconia surfaces on Cu(111). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 7, p. 1482, 2005. <https://doi.org/10.1039/b418693a>.

PERES PINTO, B.; A. MOTA, C. J. Catalytic Transformations of Glycerol for Innovation in the Chemical industry. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 135–149, 2017. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170011>.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1–25, jan. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6).

PODOBIŃSKI, J.; ŚLIWA, M.; DATKA, J. Ethoxy Groups on ZrO₂, CuO, and CuO/ZrO₂ Studied by IR Spectroscopy. **Molecules**, v. 27, n. 15, p. 4790, 26 jul. 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27154790>.

RAJAEIYAN, A.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M. Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α -Al₂O₃ nanoparticles. **Advances in Manufacturing**, v. 1, n. 2, p. 176–182, jun. 2013. <https://doi.org/10.1007/s40436-013-0018-1>.

RANGA, C.; ALEXIADIS, V. I.; LAUWAERT, J.; LØDENG, R.; THYBAUT, J. W. Effect of Co incorporation and support selection on deoxygenation selectivity and stability of (Co)Mo catalysts in anisole HDO. **Applied Catalysis A: General**, v. 571, p. 61–70, fev. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.004>.

REN, J.; CAI, X.; YANG, H.; GUO, X. Preparation and characterization of high surface area ZrO₂ aerogel modified by SiO₂. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 4, p. 973–978, ago. 2015. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9971-3>.

RHEAUME, J. M.; PISANO, A. P. A review of recent progress in sensing of gas concentration by impedance change. **Ionics**, v. 17, n. 2, p. 99–108, mar. 2011. <https://doi.org/10.1007/s11581-010-0515-1>.

SANCHEZ, A.; VELASQUEZ, M.; BATIOU-DUPEYRAT, C.; ESPINAL, J. F.; SANTAMARÍA, A. Mechanism of glycerol dehydration and dehydrogenation: an experimental and computational correlation. **DYNA**, v. 86, n. 208, p. 126–135, 1 jan. 2019. <https://doi.org/10.15446/dyna.v86n208.69941>.

SCHAMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2012.

SILVA, T. de F. **Desenvolvimento de catalisadores para reforma e oxidação combinadas do metano**. 2009. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4025>. Acesso em: 31 out. 2022.

SINHAMAHPATRA, A.; JEON, J.-P.; KANG, J.; HAN, B.; YU, J.-S. Oxygen-Deficient Zirconia (ZrO_{2-x}): A New Material for Solar Light Absorption. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 27218, 6 jun. 2016. <https://doi.org/10.1038/srep27218>.

SONI, D.; SINGH, J.; KAURAV, N.; TRIPATHI, J.; SHARMA, A. Synthesis and characterization of zirconia nanocrystalline powder by thermal treatment method. **Materials Today: Proceedings**, v. 54, n. 3, p. 908–911, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.219>.

STILES, A. B. **Catalyst supports and supported catalysts: Theoretical and applied concepts**. [S. l.]: Butterworth, 1987.

STOŠIĆ, D.; BENNICI, S.; SIROTIN, S.; CALAIS, C.; COUTURIER, J.-L.; DUBOIS, J.-L.; TRAVERT, A.; AUROUX, A. Glycerol dehydration over calcium phosphate catalysts: Effect of acidic–basic features on catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 447–448, p. 124–134, dez. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.029>.

STOŠIĆ, D.; BENNICI, S.; SIROTIN, S.; STELMACHOWSKI, P.; COUTURIER, J.-L.; DUBOIS, J.-L.; TRAVERT, A.; AUROUX, A. 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, maio 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.047>.

TEEPARTHI, S. R.; AWIN, E. W.; KUMAR, R. Dominating role of crystal structure over defect chemistry in black and white zirconia on visible light photocatalytic activity. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 5541, 3 abr. 2018. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23648-0>.

THAKARE, V. Progress in Synthesis and Applications of Zirconia. **International Journal of Engineering Research and Development**, v. 5, n. 1, p. 5, nov. 2012. .

TORROBA, M. A. **Atlas dos biocombustíveis líquidos 2020 - 2021**. 1. ed. São Jose, Costa Rica: IICA, 2021.

TSUKUDA, E.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 9, p. 1349–1353, set. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.12.006>.

WANG, C.-H.; LIN, S.-S.; CHEN, C.-L.; WENG, H.-S. Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 64, n. 3, p. 503–509, jun. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.023>.

WEITKAMP, J.; HUNGER, M. Acid and Base Catalysis on Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**. [S. l.]: Elsevier, 2007. v. 168, p. 787–835. DOI 10.1016/S0167-2991(07)80810-X. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016729910780810X>. Acesso em: 22 nov. 2022.

YAN, Y.; MA, Z.; SUN, J.; BU, M.; HUO, Y.; WANG, Z.; LI, Y.; HU, N. Surface microstructure-controlled ZrO₂ for highly sensitive room-temperature NO₂ sensors. **Nano Materials Science**, v. 3, n. 3, p. 268–275, set. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.02.001>.

ZAKARIA, Z. Y.; AMIN, N. A. S.; LINNEKOSKI, J. A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 370–385, ago. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.014>.

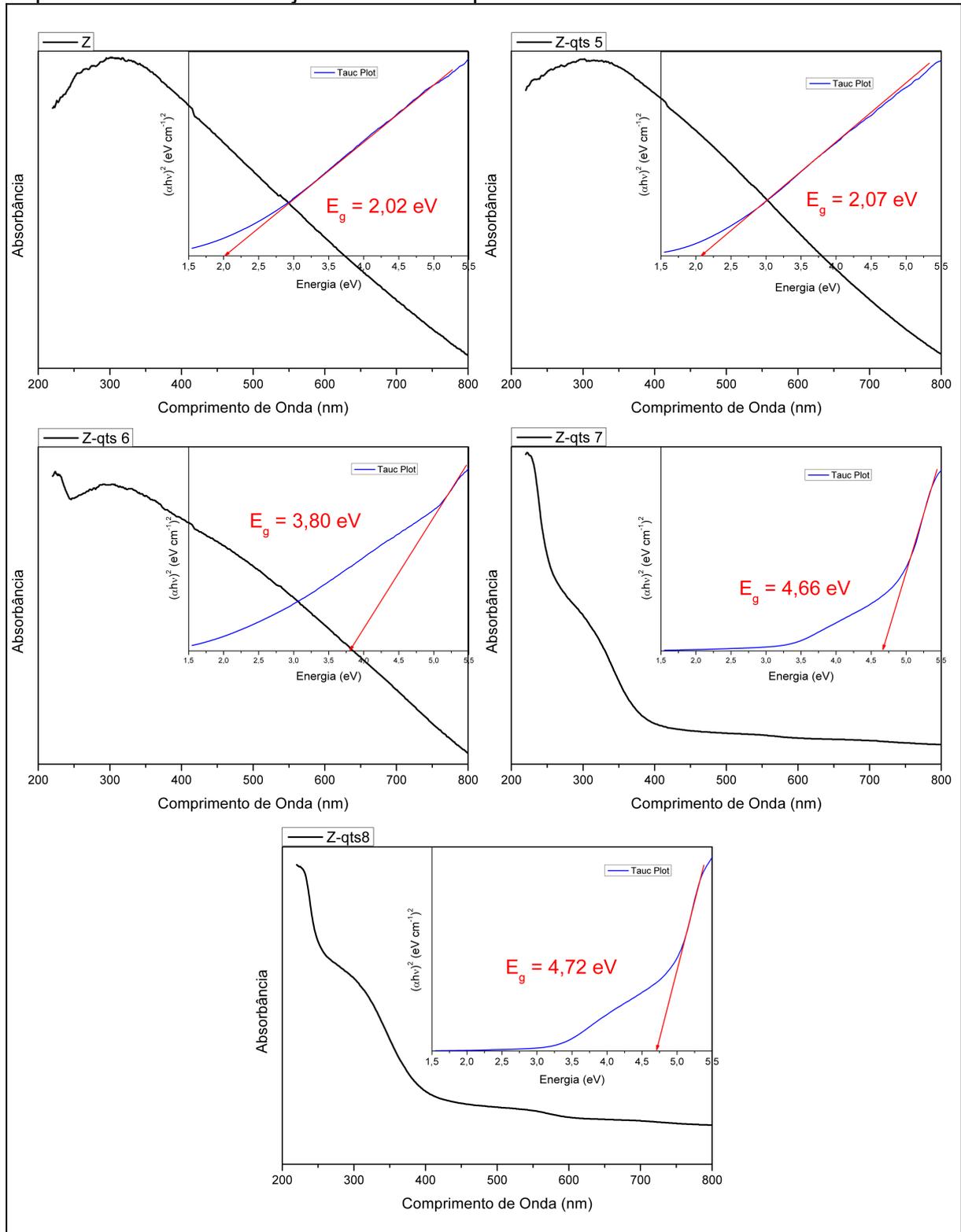
ZHANG, Xiaohong; HU, R.; LIU, Y.; ZHAO, J.; HOU, L.; YANG, D.; HAO, Z.; SU, H. The performance of Co/ZrO₂–Al₂O₃ composite oxide catalyst for CH₄/CO₂ reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 10026–10032, ago. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.076>.

ZHANG, Xiaoyu; WANG, H.; JIANG, X.; SUN, H.; QU, Z. Study of synergistic effect between CuO and CeO₂ over CuO@CeO₂ core–shell nanocomposites for NH₃-SCO. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 11, p. 2968–2981, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9CY00480G>.

ZHOU, C.-H. (Clayton); BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.-X.; LU, G. Q. (Max).
Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable
commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.
<https://doi.org/10.1039/B707343G>.

ANEXO A – ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA

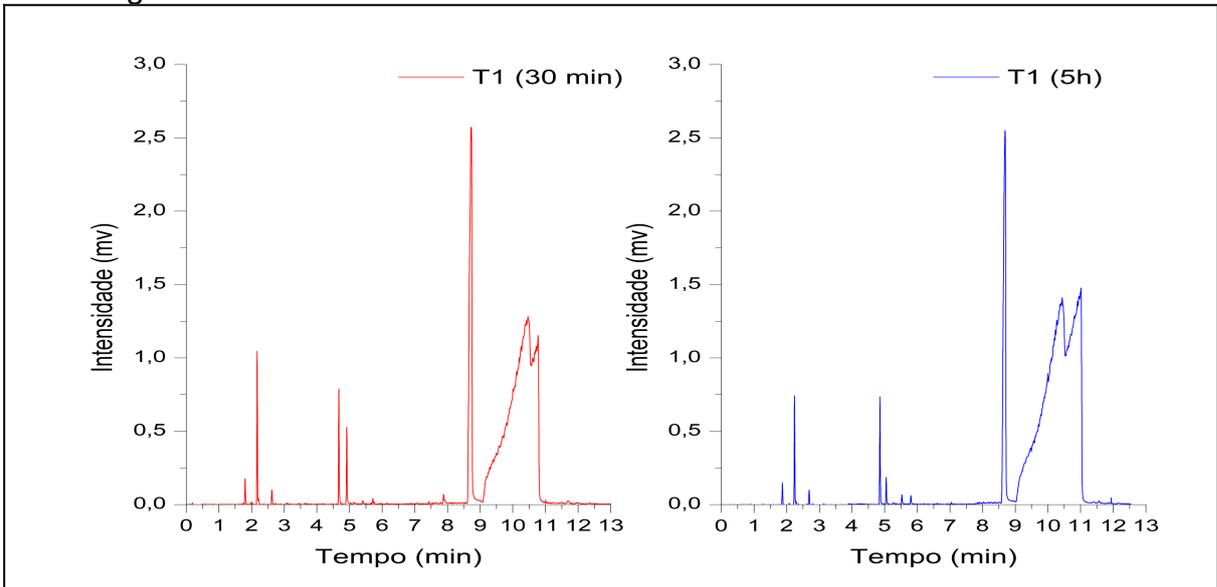
Espectro de absorvância junto de seu respectivo Tauc Plot.



Fonte: (Autor, 2022).

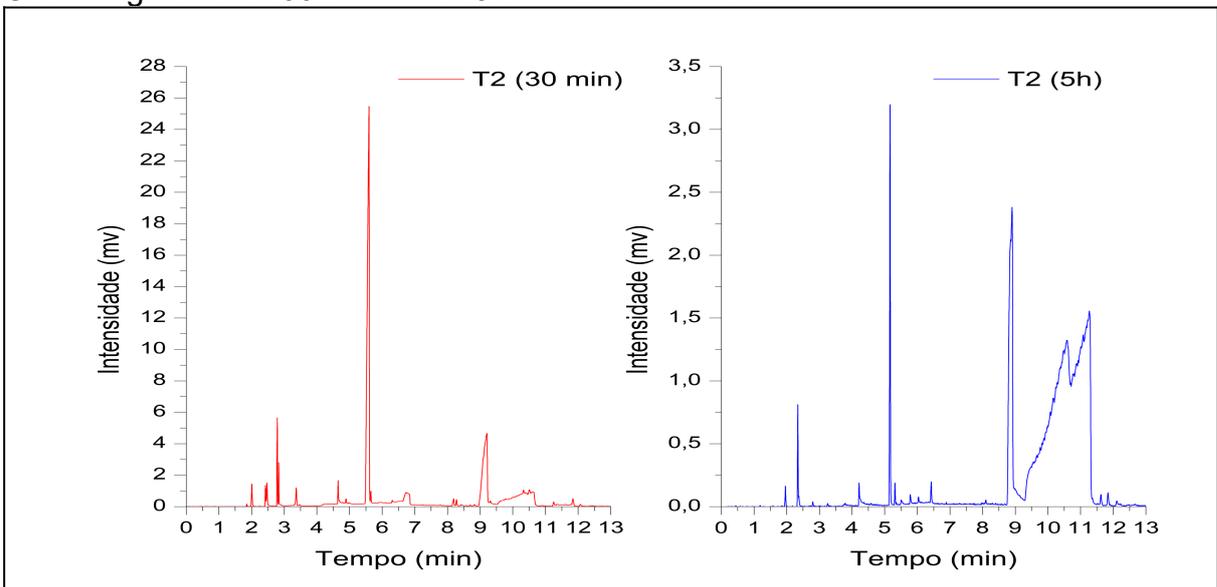
ANEXO B – CROMATOGRAMAS INICIAIS E FINAIS DOS TESTES CATALÍTICOS

Cromatograma em 30 minutos e 5 horas da amostra T1.



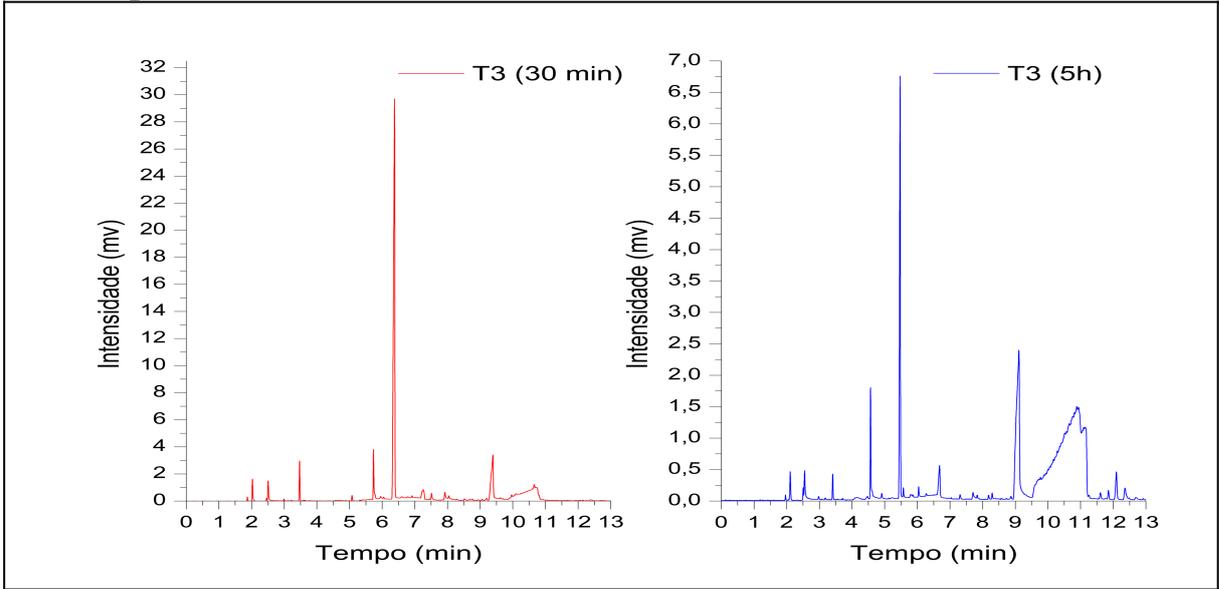
Fonte: (Autor, 2022).

Cromatograma em 30 minutos e 5 horas da amostra T2.



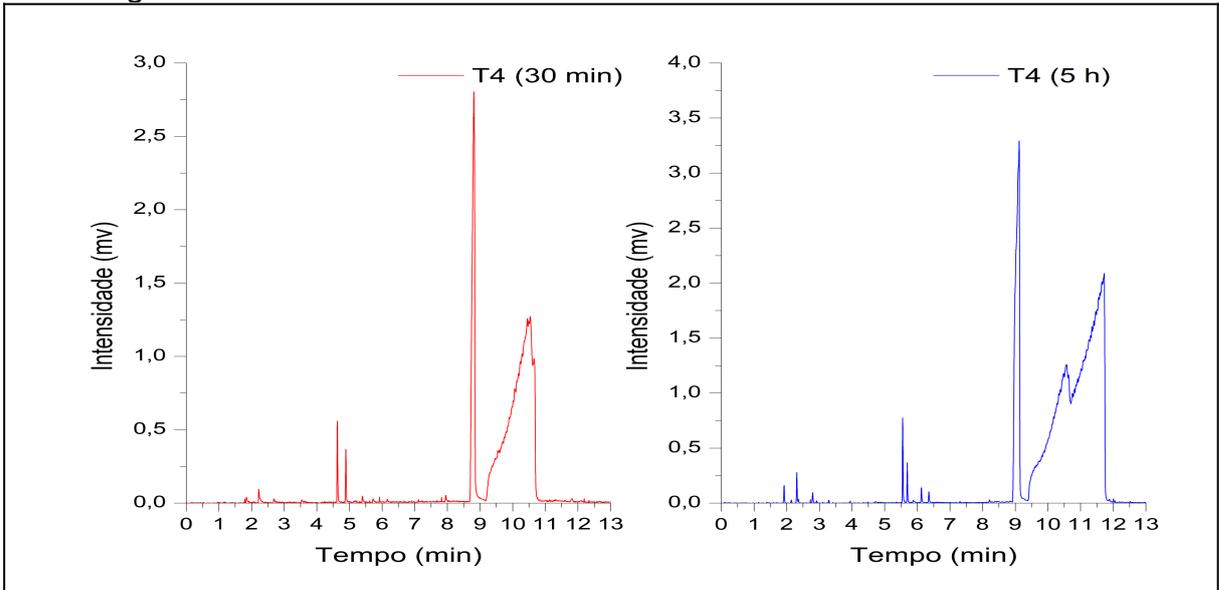
Fonte: (Autor, 2022).

Cromatograma em 30 minutos e 5 horas da amostra T3.



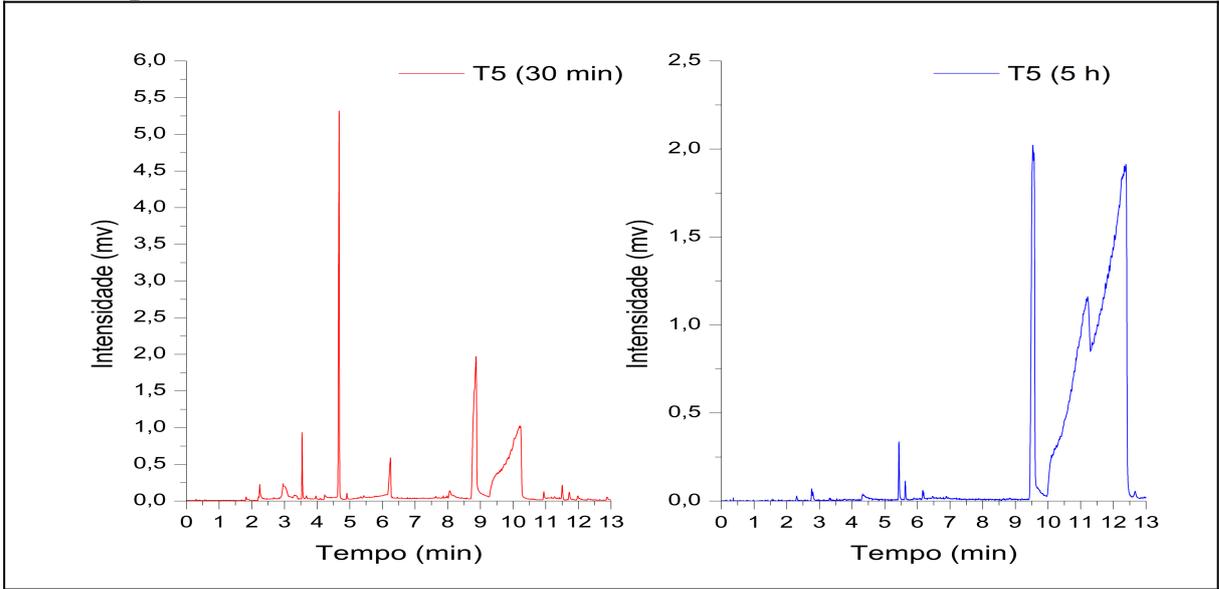
Fonte: (Autor, 2022).

Cromatograma em 30 minutos e 5 horas da amostra T4.



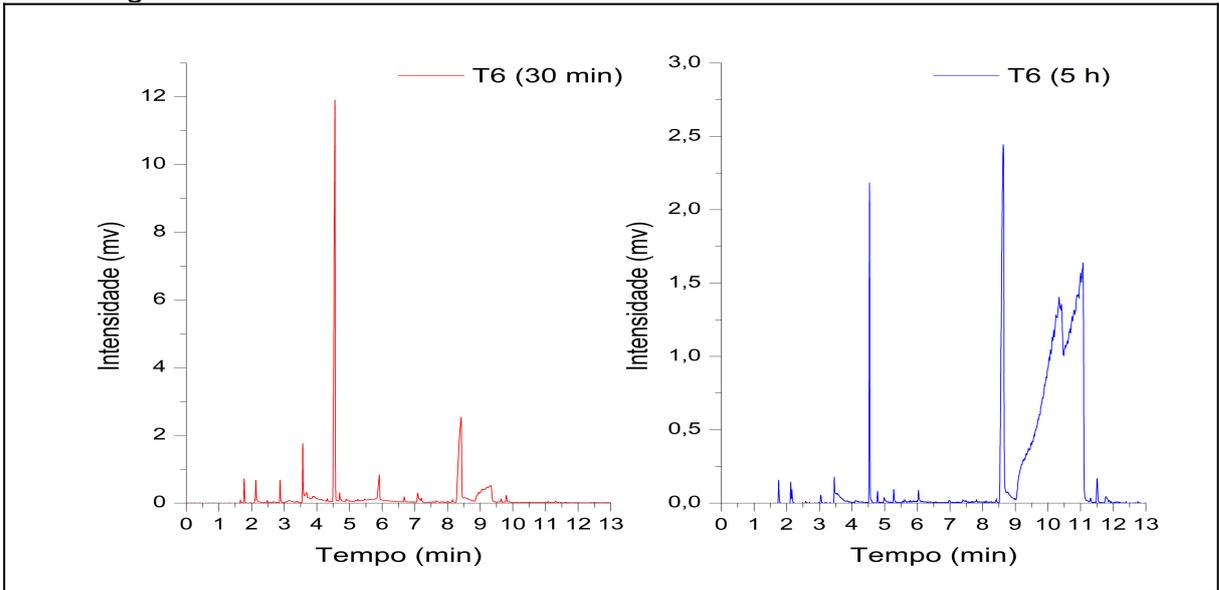
Fonte: (Autor, 2022).

Cromatograma em 30 minutos e 5 horas da amostra T5.



Fonte: (Autor, 2022).

Cromatograma em 30 minutos e 5 horas da amostra T6.



Fonte: (Autor, 2022).