



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CATALISADORES BIMETÁLICOS DE ÓXIDOS DE Mo – Cu (Ni ou Co)
SUPORTADO EM ALUMINA PARA CONVERSÃO DO GLICEROL A
INTERMEDIÁRIOS QUÍMICOS

REGINA CLAUDIA RODRIGUES DOS SANTOS

FORTALEZA

2016

REGINA CLAUDIA RODRIGUES DOS SANTOS

**CATALISADORES BIMETÁLICOS DE ÓXIDOS DE Mo – Cu (Ni ou Co)
SUPPORTADO EM ALUMINA PARA CONVERSÃO DO GLICEROL A
INTERMEDIÁRIOS QUÍMICOS**

**Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Química, da Universidade Federal do
Ceará, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de
Doutor em Química.**

**Orientadora: Prof^a. Dr^a Elisane
Longhinotti.**

**Co-orientador: Prof. Dr. Antoninho
Valentini**

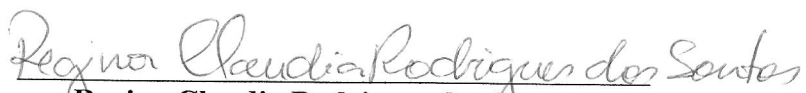
FORTALEZA

2016


Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia


-
- S238c Santos, Regina Cláudia Rodrigues dos.
Catalisadores bimetálicos de óxidos de Mo – Cu (Ni ou Co) suportado em alumina para conversão do glicerol a intermediários químicos / Regina Cláudia Rodrigues dos Santos. – 2016. 179 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Área de Concentração: Química.
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
Coorientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.
1. Biodiesel. 2. Química Analítica. 3. Glicerol. I. Título.

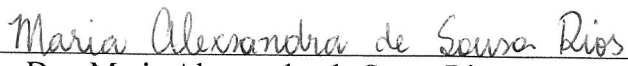
Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, área de concentração Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.



Regina Claudia Rodrigues dos Santos

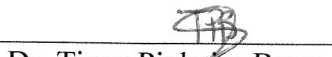
Tese aprovada em: 19/02/2016.


Dra. Elisane Longhinotti
(Orientadora-UFC)


Dr. Adonay Rodrigues Loiola
(UFC)


Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios
(UFC)


Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño
(UFPel)


Dr. Tiago Pinheiro Braga
(UFRN)

SANTOS, Regina Claudia Rodrigues dos – Catalisadores Bimetálicos de Óxidos de Mo–Cu (Ni ou Co) Suportado em Alumina para Conversão do Glicerol a Intermediários Químicos. Tese de Doutorado, Programa de Pós – graduação em Química, UFC.

RESUMO

A viabilidade econômica da produção do biodiesel depende do uso do glicerol, subproduto com estrutura multifuncional, considerado matéria-prima bio-renovável, de grande potencial para ser transformado a combustíveis ou produtos químicos de maior valor agregado. Com o intuito de contribuir para o desenvolvimento dessa linha de pesquisa, foi realizado estudo do potencial catalítico da γ - Al_2O_3 modificada com óxido de molibdênio e promotores (Cu, Ni ou Co), na reação de desidratação do glicerol a intermediários químicos com aplicação industrial. A estratégia foi sintetizar esferas de Al_2O_3 por método híbrido, as quais apresentam interessantes propriedades estruturais, texturais e químicas para em seguida impregnar com precursores dos metais via método não-convencional (Pechini). A composição dos materiais foi escolhida com o objetivo de avaliar o efeito bifuncional causado pela combinação das propriedades ácido/básicas e redox de catalisadores de molibdênio suportado em alumina. Para fins comparativos foi testado catalisador comercial Ni-Mo/ Al_2O_3 com elevada acidez e porosidade. Os catalisadores foram caracterizados por: ICP-OES, FRX, TGA/DTA, DRX, MEV, IV, TPR- H_2 , TPD- CO_2 , isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , e acidez através de adsorção de piridina. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na desidratação do glicerol, sob fluxo de N_2 ou H_2 , a 1atm e 250°C. As mudanças na atividade e seletividade devido à troca do gás de arraste estão associadas a alterações nas propriedades ácido/redox dos catalisadores, como sugerido pelas medidas de acidez e TPR- H_2 . Acroleína foi o principal produto observado para todos os catalisadores, porém a amostra contendo cobre (CuMoAl), mostrou maior atividade catalítica e superior seletividade a álcool alílico, bem como produção do 1-propanol; o que está associado a transferência de hidrogênio. Essa seletividade concorda com resultados de TPR- H_2 , que mostram maior influência do cobre sobre a redução do óxido de molibdênio, quando comparado aos promotores (Co ou Ni). Ao final são propostos passos reacionais envolvidos na conversão do glicerol a álcool alílico.

Palavras-Chaves: Glicerol; Alumina; Óxido de Molibdênio; Sítios ácidos; Sítio redox; Acroleína; Acetol; Álcool alílico.

ABSTRACT

The economic viability of biodiesel production depends of the use of glycerol, by-product with multifunctional structure, considered a bio-renewable feedstock of great potential to be transformed to fuel or higher value-added chemicals products. In order to contribute to the development of this research area, study was carried out in order to explore the catalytic potential γ -Al₂O₃ modified with molybdenum oxide and promoter (Cu, Ni or Co) in the glycerol dehydration reaction to chemical intermediates with industrial application was performed. The strategy was to synthesize Al₂O₃ spheres by hybrid method with interesting structural, textural and chemical properties for then impregnating with precursors of metals via unconventional method (Pechini). The material composition was chosen with the aim of evaluating the bifunctional effect caused by the combination of acid-base and redox properties of molybdenum catalysts supported on alumina. For comparison was evaluated commercial Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst with high acidity and porosidade. The catalysts were characterized for: ICP-OES, XRF, TGA/DTA, XRD, SEM, IR, H₂-TPR, TPD-CO₂, N₂ adsorption/desorption isotherms, and acidity measurements through pyridine adsorption. The catalytic performance was evaluated in the glycerol dehydration under N₂ or H₂ flow at atmospheric pressure and 250°C. The modification in the activity and selectivity due to the change of carrier gas are attributed to the changes of acid/redox properties of the catalyst, as suggested by acidity measurements and TPR-H₂. Acrolein was the main product observed for all catalysts, but the copper containing catalyst (CuMoAl) showed higher catalytic activity and, and superior selectivity to allyl alcohol, as well as the production of 1-propanol, which is due to the hydrogen transfer. This selectivity agrees with H₂-TPR results, which show stronger effect of the copper over the molybdenum oxide reduction, if compared to the others promoter (Co or Ni). At the end it is proposed the reaction steps mechanism for the glycerol conversion to allyl alcohol.

Keywords: Glycerol; Alumina; Molybdenum oxide; Acid sites; Redox site; Acrolein, Acetol; Allyl alcohol.

Dedicatória

Dedico esta Tese:

A Deus, por me iluminar a cada instante da minha vida.

*A minha Mãe, Conceição Rodrigues dos Santos por todo amor e
dedicação a minha formação.*

*Ao meu amado esposo e filhos Ana Júlia, Artur e Afonso a quem dedico
todo meu amor.*

AGRADECIMENTOS

A **Deus** pelo seu infinito amor, sempre iluminando todos os dias da minha vida.

A meu maior exemplo de vida, minha mãe, **Conceição Rodrigues dos Santos**, pela imensa dedicação e apoio a minha formação. Ao meu querido irmão, **Reginaldo**.

Ao meu marido, **Antoninho Valentini**, por seu amor, companheirismo, sempre ao meu lado me compreendendo e incentivando a continuar, partilhando comigo cada conquista no desenvolvimento deste trabalho.

A luz da minha vida, meus filhos, **Ana Júlia, Artur e Afonso** pela honra de possuir o título mais importante da vida, o de mãe.

À minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. **Elisane Longhinotti**, por sua amizade, incentivo e confiança na minha capacidade para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. **Valder Nogueira Freire**, pelo seu grande apoio, deixando a minha disposição todos equipamentos em seu laboratório. Obrigada por toda consideração e carinho.

A todos que fazem parte ou fizeram do Laboratório de Referência em Catálise (**Langmuir**) que contribuíram seja de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Aos meus queridos amigos, exemplos de vida, **Tiago Pinheiro Braga e Antônio Narcísio** por todos os trabalhos em conjunto e apoio no meu crescimento profissional.

A todos **integrantes** do Laboratório de Raios-X, em especial ao coordenador, Prof. Dr. **José Marcus Sasaki**, por sua amizade e apoio para o desenvolvimento da pesquisa em toda a universidade, principalmente a nós do grupo de Catálise.

Aos amigos conquistados durante período acadêmico pela amizade e momentos de descontração: **Narcísio, Tiago, Sandra Helena, André, Débora, Barbára, Moacir, Sara, Yguatyara, Rosana, Flávio, Elis, Erandir, Ambrósio, Ribamar, Assis, Vivia, Rafael, Pedro, Maslândia, Stefani, Adilson, Natália, Rômulo, Bruno, Lima, Adeílido** entre outros.

A **Universidade Federal do Ceará** e ao Programa de Pós-graduação em Química pela oportunidade.

A **CAPES** e **CNPq** pelo suporte financeiro dado para o desenvolvimento deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Figura 2.1 – Reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcool (metanol) produzindo biodiesel e glicerol como co-produto.....	8
Figura 2.2 – (a) Crescimento da produção de biodiesel no Brasil e (b) projeção de produção e preço do glicerol no mercado mundial.....	8
Figura 2.3 – Destaque de algumas reações que o glicerol pode ser submetido para produção de intermediários químicos.....	9
Figura 2.4 – Síntese de monoglicerídeos a partir da esterificação do glicerol com ácido carboxílico.....	10
Figura 2.5 – Produção do 1,2 e 1,3 propanodiol a partir do glicerol.....	11
Figura 2.6 – Reação de hidrogenólise completa do glicerol a hidrocarbonetos ou álcool.....	11
Figura 2.7 – Rota comercial para síntese do propileno glico (1, 2 propanodiol).	12
Figura 2.8 – Produtos de oxidação do glicerol.	12
Figura 2.9 – Estequiometria da reação de reforma a vapor do glicerol.....	13
Figura 2.10 – Proposta de desidratação do glicerol a acroleína e hidroxiacetona (acetol) sobre sítio ácido de Brønsted.....	14
Figura 2.11 – Proposta para desidratação do glicerol a hidroxiacetona (acetol). (a) na presença de sítio ácido de Lewis, (b) catalisadores básicos.....	15
Figura 2.12 – Proposta para formação do álcool alílico por consecutiva reação de desidratação-redução na presença de sítio redox de óxido de ferro.....	16
Figura 2.13 – Processo de produção industrial da acroleína. (a) condensação entre acetaldeído e formaldeído e (b) Oxidação parcial do propeno a acroleína.....	18
Figura 2.14 – Grupamento alílico (a) e (b) álcool alílico.	19
Figura 2.15 – Rotas convencionais de produção do álcool alílico, o qual em alguma etapa envolve o propileno como material de partida.....	20
Figura 2.16 – Seqüência de formação das aluminas de transição via tratamento térmico.....	23
Figura 2.17 – Desidratação térmica da superfície das aluminas formando sítios ácidos na superfície.....	24
Figura 2.18 – Sítios de Brønsted proposto pelo modelo de Knozinger e Ratnasamy. Os valores entre parênteses referem-se à carga parcial no oxigênio do grupo hidroxila.	25

Figura 2.19 – Proposta de reidratação dos sítios ácidos de Lewis na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	25
Figura 2.20 – Adsorção de espécies de molibdato na superfície da alumina.	27
Figura 2.21 – Estruturas de Molibdênio na superfície da alumina.	28

Capítulo 3: Materiais e Métodos

Figura 3.1 – Imagem das esferas híbridas em gel, obtidas logo após processo de preparação.	32
Figura 3.2 – Fluxograma de síntese para obtenção dos catalisadores esféricos de óxido de alumínio (Al_2O_3).	33
Figura 3.3 – Representação esquemática das reações envolvidas no método Pechini.	34
Figura 3.4 – Representação esquemática da esfera de Al_2O_3 modificada por impregnação dos óxidos de Mo, Cu, Ni e Co.	35
Figura 3.5 – Fluxograma de preparação da resina polimérica pelo método Pechini e sucessiva impregnação nas esferas de alumina.	36
Figura 3.6 – Esquema do sistema de unidade dinâmica para análises de RTP ou TPD- CO_2 .	41
Figura 3.7 – Esquema das condições do processo de redução a temperatura programada.	42
Figura 3.8 – Esquema das condições do processo de dessorção de CO_2 a temperatura programada.	43
Figura 3.9 – Adsorção da molécula de piridina nos sítios ácidos de Brønsted (M-OH) e Lewis (M^{+n}).	46
Figura 3.10 – Esquema do sistema de ativação e adsorção de piridina para medidas de acidez das amostras.	47
Figura 3.11 – Esquema da unidade dinâmica para realização de testes catalíticos na reação de desidratação do etanol.	49
Figura 3.12 – Esquema da unidade dinâmica para realização de testes catalíticos na reação de desidratação do glicerol.	50

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Figura 4.1 – Análises Térmicas das esferas híbridas não calcinadas: (a) curvas termogravimétrica-termodiferencial (TG-DTA) e (b) curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	55
Figura 4.2 – (a) curvas termogravimétricas das amostras calcinadas (TG) e (b) curva termodiferencial da amostra Al300.....	57
Figura 4.3 – Comparação entre os difratogramas de raios – X calculado e observado (a) Alumina calcinadas entre 300 a 700 °C e SiAl e (b) calcinadas de 900 a 1300 °C.....	60
Figura 4.4 – (a) Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras calcinadas e (b) ampliação na região de 400-1400 cm ⁻¹ para as amostras calcinadas de 900 a 1300 °C....	65
Figura 4.5 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das aluminas calcinadas a diferentes temperaturas e amostra de SiAl calcinada a 600°C.	66
Figura 4.6 – Distribuição de diâmetro de poros a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ . (a) calculado usando modelo de adsorção BJH e (b) método NLDFT, apresentado na forma de distribuição de volume de poro cumulativo.....	68
Figura 4.7 – Micrografias eletrônica de varredura das esferas de alumina (Al500) (a, b) e SiAl (c,d). Espectro de EDS das respectivas amostras (e, f).	71
Figura 4.8 – (a) Perfil de dessorção de CO ₂ à temperatura programada e (b) correlação entre a quantidade de CO ₂ dessorvido e área superficial específica para as amostras.	72
Figura 4.9 – (a, b) Espécies geradas por interação do CO ₂ com a superfície da alumina e (c, d) estruturas de sílica-alumina-amorfa contendo grupos silanóis ligados ao Al da superfície ou do bulk.	73
Figura 4.10 – Esquema de conversão do etanol no sítio ácido (ka) e básico (kb).....	75
Figura 4.11 – (a) Conversão do etanol das amostras em função do tempo reacional e (b) dependência da conversão do etanol com a área superficial e basicidade dos catalisadores. Condições de reação: 150mg de catalisador; Ativação= 350 °C; Reação=250 °C.....	75
Figura 4.12 – Seletividade catalítica dos catalisadores a produtos de desidratação (etileno e dietileter) e desidrogenação (acetaldeído) do etanol.....	77
Figura 4.13 – (a) Conversão do glicerol em função do tempo; (b) seletividade acroleína e acetol dos catalisadores de alumina e óxido misto SiAl. Solução aquosa de glicerol (10 %); 150mg de catalisador; fluxo de H ₂ ; T= 250 °C.....	78

Figura 4.14 – Difractogramas dos catalisadores. (a) amostras sintetizadas e (b) comercial de Ni-Mo/Al ₂ O ₃ . Os símbolos indicam as reflexões das fases cristalinas identificadas.	83
Figura 4.15 – Perfil de redução à temperatura programada das amostras com mistura de 8% H ₂ /N ₂	85
Figura 4.16 – Esquema estrutural de interações do Cu com espécies de Mo tetraédrica (a) e octaédrica (b) na superfície da Al ₂ O ₃	86
Figura 4.17 – Micrografia de varredura e espectro de EDS dos catalisadores sintetizados. ...	88
Figura 4.18 – Micrografia de varredura e espectro de EDS da amostra comercial (Ni-Mo/Al ₂ O ₃).	89
Figura 4.19 – Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K dos sólidos.	90
Figura 4.20 Distribuição de tamanho de poros das amostras de acordo com modelo BJH.	91
Figura 4.21 – (a) Perfil de TPD de CO ₂ para as amostras e (b) basicidade determinada a partir da quantidade de CO ₂ dessorvido.	93
Figura 4.22 – Duas possíveis estruturas propostas com sítios ácidos de Brønsted para as espécies de Mo na superfície da alumina. (a) pentacoordenado e (b) hexacoordenado.	94
Figura 4.23 – Comparação entre as isotermas de adsorção de piridina dos sólidos estudados ajustadas para dois sítios de adsorção. (a) ativação em N ₂ ; (b) ativação em H ₂	97
Figura 4.24 – Efeito da atmosfera de ativação (H ₂ ou N ₂) a 250°C sobre a quantidade de piridina adsorvida para os catalisadores suportados na alumina.	99
Figura 4.25 – (a) Conversão do etanol dos catalisadores em função do tempo reacional. Condições de reação: 150mg de catalisador; Ativação= 350°C/N ₂ ; Reação=250°C/N ₂	102
Figura 4.26 – Seletividade a produtos na reação de desidratação do etanol dos sólidos.	104
Figura 4.27 – Conversão do glicerol para todos catalisadores estudados. (a) ativação/ reação a 250°C sob fluxo de N ₂ e (b) ativação/reação a 250°C em H ₂ . Solução aquosa de glicerol 10%; fluxo molar da solução: 39,7mmol/h e 150mg de catalisador.	105
Figura 4.28 – Seletividade aos produtos para os catalisadores sintetizados na reação de desidratação conduzida a 250°C sob atmosfera de N ₂	108
Figura 4.29 – Seletividade aos produtos para o catalisador comercial Ni-Mo/Al ₂ O ₃ na reação de desidratação conduzida a 250°C sob atmosfera de N ₂	108
Figura 4.30 – Seletividade aos produtos para os catalisadores sintetizados e amostra comercial Ni-Mo/Al ₂ O ₃ na reação de desidratação conduzida a 250°C sob atmosfera de H ₂	110

Figura 4.31 – Análises térmicas dos catalisadores usados após 5h de reação a 250°C sob atmosfera de N ₂ . (a) TGA/DTA e (b) DTG.	112
Figura 4.32 – Análises térmicas dos catalisadores usados após 5h de reação a 250°C sob atmosfera de H ₂ . (a) TGA/DTA e (b) DTG.	113
Figura 4.33 – Perfil do TPR-H ₂ dos catalisadores usados, após 5h de reação a 250°C. (a) reação em H ₂ e (b) reação em N ₂	117
Figura 4.34 – Proposta mecanística geral de desidratação do glicerol e subsequente redução a álcool alílico e 1- propanol.....	119
Figura 4.35 – Proposta mecanística de formação do álcool alílico a partir do intermediário (enol B) sobre sítio redox. (a) Enol gerado no sítio de Lewis, (b) sítios ácido de Brønsted, (c) sítios de Lewis e Brønsted e (d) redução do enol e transferência de hidrogêni	120

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3: Materiais e Métodos

Tabela 3.1 - Relação dos principais reagentes empregados no processo de síntese, caracterização e atividade catalítica.	31
---	----

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Tabela 4.1 – Quantificação da perda de massa envolvida nos processos de decomposição das esferas híbridas Al-Qts e SiAl-Qt.	56
Tabela 4.2 – Quantificação por DSC do calor envolvido nos processos de decomposição das esferas híbridas Al-Qts e SiAl-Qt.	56
Tabela 4.3 – Composição química elementar das amostras, expresso na forma de porcentagem em massa. Razão molar nominal Si/Al=1.	58
Tabela 4.4 – Modelo Estrutural (Base de dados ICSD) de todas as fases de alumina usadas para refinamento de Rietveld.	61
Tabela 4.5 – Parâmetros Estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para as amostras de aluminas calcinadas a diferentes temperaturas e diâmetro médio do cristalito.	62
Tabela 4.6 – Efeito da temperatura de calcinação e adição de sílica sobre as características texturais dos sólidos obtidos a partir das isotermas de adsorção de N ₂	70
Tabela 4.7 – Composições químicas dos catalisadores sintetizados determinado por ICP-OES e amostra comercial (Fluorescência de raios -X).	81
Tabela 4.8 – Propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K.	92
Tabela 4.9 – Parâmetros da regressão não-linear das isotermas experimentais para os sólidos ativados em N ₂	100
Tabela 4.10 – Parâmetros da regressão não-linear das isotermas experimentais para os sólidos ativados em H ₂	100
Tabela 4.11 – Quantificação do teor de carbono por análise de TG dos catalisadores após teste catalítico a 250°C sob fluxo de N ₂ e H ₂ . Faixa de perda de massa de 200 a 550°C.	114
Tabela 4.12 – Propriedades texturais dos catalisadores, após 5h de reação a 250°C sob atmosfera de N ₂	115
Tabela 4.13 – Propriedades texturais dos catalisadores, após 5h de reação a 250°C sob atmosfera de H ₂	116

LISTA DE ABREVIATURAS

CG	Cromatografia gasosa
ICSD	(Inorganic Crystal Structure Database)
NLDFT	(Non Local Density Functional Theory)
BJH	(Barrett- Joyner - Halend)
BET	(Brunauer - Emmet - Teller)
FRX	Fluorescência de raios X
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
TGA	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise Termodiferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
TPD	Dessorção a temperatura programada
TPR	Redução a temperatura programada
(FTIR)	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Qts	Quitosana
γ -Alumina	Gama-Alumina
Al300	Alumina calcinada a 300°C
Al500	Alumina calcinada a 500°C
Al700	Alumina calcinada a 700°C
Al900	Alumina calcinada a 900°C
Al1200	Alumina calcinada a 1200°C
Al1300	Alumina calcinada a 1300°C
SiAl	Sílica-alumina
MoAl	Alumina modificada com molibdênio
CuMoAl	Alumina modificada com molibdênio e cobre
CoMoAl	Alumina modificada com molibdênio e cobalto
NiMoAl	Alumina modificada com molibdênio e níquel
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	Amostra comercial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
1.1 – Introdução.....	2
1.2 – Objetivos	5
1.2.1 - Objetivo Geral.....	5
1.2.2 - Objetivos Específicos.....	5
2. ASPECTOS TEÓRICOS	7
2.1 – Glicerol.....	7
2.2 – Conversão do Glicerol a Bioprodutos Químicos Valiosos.....	9
2.2.1 – Reação de Desidratação do Glicerol.....	13
2.2.2 – Reações Consecutivas.....	16
2.3 – Compostos Relevantes: Síntese e Aplicações	17
2.3.1 – Acroleína	17
2.3.2 – Acetol.....	18
2.3.3 – Álcool Alílico	19
2.4 – Catalisadores Ácidos para Desidratação do Glicerol	21
2.5. – Catalisadores de Aluminas: Propriedades Estruturais e Químicas de Superfície	23
2.6 – Catalisadores de Molibdênio	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 – Materiais e Reagentes:.....	30
3.1.1 – Materiais comerciais utilizados:	30
3.1.2 – Reagentes:.....	30
3.2 – Preparação dos Catalisadores:	31
3.2.1 – Síntese do Suporte (Esferas de Alumina)	32
3.2.2 – Deposição dos Metais sobre o Suporte Alumina.....	34
3.3. Caracterização dos Catalisadores:	37

3.3.1 – Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	37
3.3.2 – Difração de Raios-X (DRX)	38
3.3.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
3.3.4 – Métodos com Temperatura Programada:.....	40
3.3.4.1 – Análises Térmicas: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Termogravimetria e Termodiferencial (TG-DTA).	40
3.3.4.2 – Redução com H ₂ a Temperatura Programada (RTP-H ₂)	41
3.3.4.3 – Dessorção de CO ₂ a Temperatura Programada (TPD-CO ₂)	42
3.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.3.6 – Métodos de Caracterização por Adsorção	44
3.3.6.1 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	44
3.3.6.2 – Isotermas de Adsorção de Piridina.....	45
3.4. Testes Catalíticos:.....	48
3.4.1 – Reação de Desidratação do Etanol	48
3.4.2 – Reação de Desidratação do Glicerol.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 – Catalisadores de Alumina.....	54
4.1.1 – Caracterizações dos Catalisadores.....	54
4.1.1.1 – Análises Térmicas: Termogravimetria-Termodiferencial (TGA-DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	54
4.1.1.2 – Determinação da Composição Química.....	58
4.1.1.3 – Difração de raios – X	59
4.1.1.4 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	64
4.1.1.5 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	66
4.1.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura	70
4.1.1.7 – Dessorção de CO ₂ com Temperatura Programada (TPD-CO ₂)	72
4.1.2 – Atividade Catalítica	74

4.1.2.1 – Desidratação Catalítica do Etanol a 250°C	74
4.1.2.2 – Reação de Desidratação do Glicerol	78
4.1.3 – Conclusões	80
4.2 – Catalisadores Bimetálicos de Óxidos de Mo-Cu (Ni ou Co)/ γ -Al ₂ O ₃	81
4.2.1 – Caracterizações Físico-Químicas dos Catalisadores Bimetálicos.....	81
4.2.1.1 – Composição Química e Características Estruturais dos Sólidos.....	81
4.2.1.2 – Redução a Temperatura programada (TPR-H ₂).....	84
4.2.1.3 – Propriedades Morfológicas e Texturais	87
4.2.1.4 – Características Básicas por Dessorção de CO ₂ a Temperatura Programada...93	
4.2.1.1 – Características Ácidas por Isotermas de Adsorção de Piridina a 25°C	95
4.2.2 – Atividade Catalítica	102
4.2.2.1 – Desidratação Catalítica do Etanol a 250°C	102
4.1.2.2 – Desidratação do glicerol em fase gasosa: efeito da atmosfera de reação.....	104
4.3 – Aspectos Físico-Químicos da Desativação dos Catalisadores Bimetálicos	112
4.3.1 – Análises Termogravimétrica-Temodiferencial: Deposição de Carbono	112
4.3.2 – Modificações das Propriedades Texturais	115
4.3.3 – Modificações nas Propriedades Redox	116
4.3.4 – Rota Mecanística Proposta	118
5. CONCLUSÕES GERAIS.....	123
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
7. PUBLICAÇÕES.....	128
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
9. APÊNDICES	141

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 – Introdução

Apesar do desenvolvimento tecnológico a principal fonte energética ainda é de origem fóssil. Não se sabe exatamente qual é a dimensão de tais reservas, porém é sensato aceitar que se trata de reservas finitas de energia. Esta dependência, em adição as suas variações de preço no mercado e diversos impactos ambientais causados por seu intenso uso, motivam pesquisas no desenvolvimento e exploração de fontes alternativas e renováveis de energia para produção de combustíveis e produtos químicos [1]. Considerando o fato de que os atuais motores a combustão interna não precisam ser modificados, os ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) é uma alternativa viável em termos de combustível renovável, promissor substituto ao diesel derivado do petróleo [2].

A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e/ou gordura animal, com metanol, usando catálise básica. Neste processo, juntamente com o biodiesel é produzido aproximadamente 10% em massa de glicerol como co-produto [2,3]. A demanda por glicerol ocorre principalmente pela indústria farmacêutica, de cosméticos, higiene, alimentos e fumo. No entanto, a crescente expansão da produção de biodiesel tem resultado em uma superprodução do glicerol, contribuindo para queda no seu valor de mercado [4,5]. Assim, uma das principais problemáticas que a expansão da indústria de biodiesel enfrenta provém no aumento na produção de seu subproduto, por isso novas rotas de aplicações do glicerol são de grande interesse para o desenvolvimento sustentável da indústria de biodiesel.

Por outro lado, o glicerol tem sido visto como matéria-prima renovável em potencial, que pode ser efetivamente usada na produção de combustíveis e produtos químicos. Diversos são os produtos químicos de grande valor que podem ser obtidos a partir do glicerol, entre os quais, propileno glicol, acroleína, acetol, álcool alílico, como também combustíveis líquidos ou gasosos (hidrogênio, gás de síntese, etanol) [4,6]. A parcial ou total remoção de oxigênio do glicerol via reação de hidrogenólise, leva a formação de 1,2 e 1,3 propanodiol, bem como biopropanols, os quais encontram diversas aplicações na indústria de combustíveis, assim como na formulação de produtos da indústria de alimentos, cosméticos, farmacêuticos, poliésteres, solventes e aditivo anticongelante [4,7].

A reação de desidratação do glicerol produz dois importantes intermediários químicos, acroleína e acetol [8,9]. Acroleína é empregada na produção de ácido acrílico, que por sua vez é utilizado na produção de polímeros super absorventes usado na formulação de fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outros. A acroleína é também usada na produção da metionina, aminoácido empregado na indústria alimentícia [6,10].

O acetol ou hidroxiacetona também é um composto orgânico usado na síntese de vários produtos de alto valor agregado, tais como, os dióis, acetais e cetais, substâncias bastante usadas na indústria farmacêutica e de perfumes [11,12]. Outro produto químico obtido a partir do glicerol é o álcool alílico, usado na síntese de importantes intermediários alílicos (carbonato de alil diglicol, metacrilato de alil éter e poli(estireno-co-álcool alílico), os quais são usados como agentes de acoplamento e reticulação, lentes, plastificantes e aditivos [13,14]. O álcool alílico tem sido reportado ser produzido em paralelo aos produtos de desidratação na presença de catalisadores a base de óxido de ferro [14,15].

Catalisadores contendo sítios ácidos e/ou básicos são capazes de catalisar eficientemente reações de desidratação de alcoóis, enquanto a presença de sítios metálicos mostra melhor desempenho nas reações de hidrogenação [16,17]. Vários catalisadores ácidos e/ou básicos estão sendo estudados na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, onde mais alta seletividade a acroleína têm sido relacionada a fortes sítios ácidos de Brønsted [18–21]. No entanto, elevada acidez de Brønsted tem contribuído para rápida desativação do catalisador, devido maior deposição de espécies de carbono [9,22].

Aluminas ou óxidos de alumínio são materiais inorgânicos amplamente utilizados em diversos processos industriais, como catalisadores, adsorventes ou suporte catalítico para dispersão de espécies ativas [23,24]. As aluminas de transição, em especial a γ - Al_2O_3 , se destacam na catálise por suas versáteis propriedades estrutural, texturais e química ácido/básicas, os quais variam conforme método de síntese e condições de tratamento térmico [24,25]. A combinação de características ácido/básicas da alumina a sítios redox de metais de transição, em particular do molibdênio, são obtidos catalisadores bifuncional com elevado potencial catalítico para aplicação na indústria petroquímica [26–28].

A versatilidade dos catalisadores de molibdênio suportado em alumina está relacionada à habilidade dos íons Mo aparecerem na superfície do suporte como espécies estabilizadas em diferentes estados de oxidação, do Mo^{+6} a Mo^0 [29]. No caso da adição do óxido de Mo sobre o suporte de alumina é reportado ser favorecido à formação de monocamada, devido sua forte interação com o suporte [30].

A hidratação das espécies de Mo na superfície da alumina leva a formação de fortes sítios ácidos de Brønsted, ativos em processo catalítico ácido-redox [31,32]. Dessa forma, catalisadores de Mo/Al₂O₃ tem sido reportado como um promissor catalisador em processos da indústria química e petroquímica, seja na forma de óxido puro, suportado ou combinada a metais promotores, tais como Ni ou Co, os quais afetam as propriedades eletrônicas do Mo melhorando seu desempenho catalítico [26,33–35].

Na área de catálise o progresso nos processos catalíticos, seja visando despoluição ambiental, geração de energia, química fina ou conversão da biomassa, estar em parte relacionada ao desenvolvimento de catalisados com alto desempenho e estabilidade catalítica. Apesar dos catalisadores de Mo/Al₂O₃ contendo promotores (Ni, Co) já serem aplicados em importantes processos catalíticos, principalmente de hidrodesulfurização de destilados do petróleo [36], nenhuma investigação tem sido publicado na literatura sobre o potencial catalítico desses sólidos na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, sendo, portanto um tema de grande relevância para valorização do glicerol.

Diante do exposto, nesta tese foi estudado o potencial catalítico de combinada propriedades ácido e redox dos catalisadores de molibdênio suportado em alumina contendo promotores de Cu, Ni ou Co para conversão catalítica do glicerol a intermediários químico de interesse industrial. Diversas técnicas de caracterização dos materiais são utilizadas para uma melhor compreensão do efeito dos promotores sobre a reatividade e propriedades ácido-base e redox do catalisador de Mo/Al₂O₃, avaliando a contribuição de cada sítio ativo no desempenho catalítico de forma a propor passos reacionais para formação dos produtos.

1.2 – Objetivos

1.2.1 - Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo explorar as propriedades ácido e redox de catalisadores de Mo – Cu (Ni ou Co) suportado em alumina para conversão do glicerol a intermediários químicos de maior valor agregado via processo de desidratação em fase gasosa.

1.2.2 - Objetivos Específicos

1. Sintetizar alumina e sílica-alumina na forma de esferas a partir de um método híbrido, utilizando quitosana como agente direcionador da porosidade e da forma esférica.
2. Avaliar os efeitos da temperatura e adição da sílica nas propriedades estruturais, texturais, química ácido/básicas e catalíticas nas reações de desidratação de alcoóis.
3. Depositar sais precursores de Mo e Cu (Ni ou Co) sobre o suporte de Al_2O_3 via método não-convencional (Pechini), visando obter alta dispersão dos centros ativos.
4. Caracterizar os catalisadores através de espectroscopia de emissão óptica, difração de raios X, isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e piridina, termogravimetria e termodiferencial, redução de H_2 e dessorção de CO_2 termo-programada, etc.
5. Avaliar o comportamento catalítico dos catalisadores preparados na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa sob atmosfera de H_2 e N_2 .
6. Elucidar a contribuição dos sítios ácido e redox na formação dos produtos.
7. Caracterizar os catalisadores pós-reação, através de algumas técnicas físico-químicas, visando melhor compreensão do comportamento catalítico na reação.
8. Propor possíveis passos reacionais para a conversão do glicerol aos principais produtos observados.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, serão apresentadas informações essenciais relacionados à química e as principais transformações catalíticas do glicerol em produtos de maior valor agregado, bem como a relevância química dos bioprodutos e as propriedades dos catalisadores de interesse de modo a se alcançar êxito no desenvolvimento e discussão do trabalho.

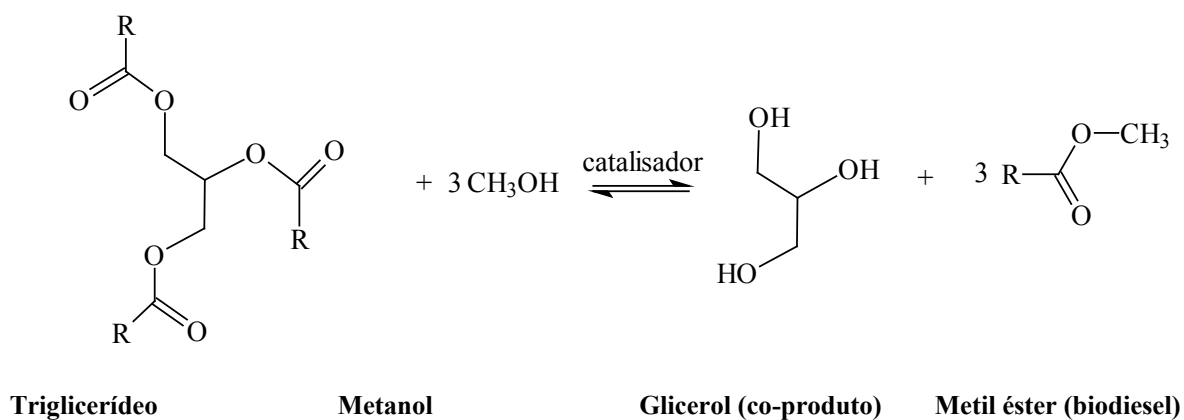
2.1 – Glicerol

Glicerol ou 1,2,3-propanotriol é um C-3 triol de fórmula molecular $C_3H_8O_3$, um importante intermediário no metabolismo dos organismos vivos, sendo encontrado naturalmente de forma combinada a ácidos graxos (triglicerídeos) em óleos e gorduras de origem vegetal ou animal [4]. O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro, enquanto glicerina corresponde aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. A presença dos grupos hidroxilas do glicerol leva a formação ligações intra e intermolecular de hidrogênio, o qual explica sua completa miscibilidade em água e álcool, alto ponto de ebulição (290°C a 1atm) e viscosidade [4,8].

O glicerol pode ser produzido como subproduto de diferentes processos, entre os quais estão: produção de sabão, ácidos graxos, fermentação de açúcares e biodiesel. Tradicionalmente o principal mercado de aplicação do glicerol tem sido a indústria farmacêutica, de cosméticos, higiene, alimentos e fumo [4,37]. No entanto, a possibilidade de esgotamento das fontes fósseis de energia, atrelado aos impactos ambientais causado pelo intenso uso dos mesmos, tem estimulado à produção de biodiesel como um potencial combustível renovável substituto ao diesel derivado do petróleo.

Biodiesel é formado por ésteres de ácido graxos obtido via reação de transesterificação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com alcoóis de cadeia curta, como o metanol ou etanol, sob condições básicas ou ácidas, sendo formada glicerina como subproduto [4]. A reação de transesterificação é mostrada na Figura 2.1.

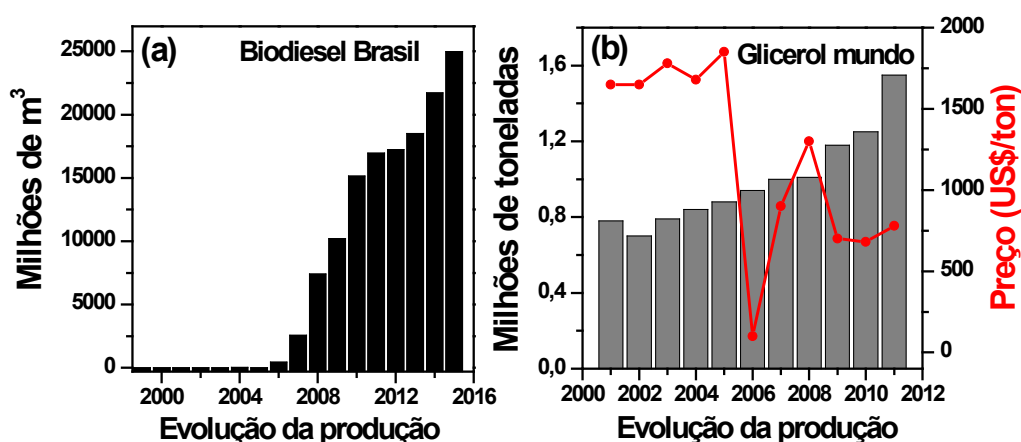
Figura 2.1 – Reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcool (metanol) produzindo biodiesel e glicerol como co-produto.



Fonte: Adaptado [4]

Atualmente, a maior parte da glicerina produzida é proveniente do processo de produção do biodiesel. Assim, a crescente expansão da indústria de biodiesel é acompanhada pelo aumento na quantidade de glicerina cada vez maior a cada ano (Figura 2.2), pois no processo de transesterificação de óleos vegetais são produzidas aproximadamente 10% em massa de glicerina [3,5].

Figura 2.2 – (a) Crescimento da produção de biodiesel no Brasil e (b) projeção de produção e preço do glicerol no mercado mundial.



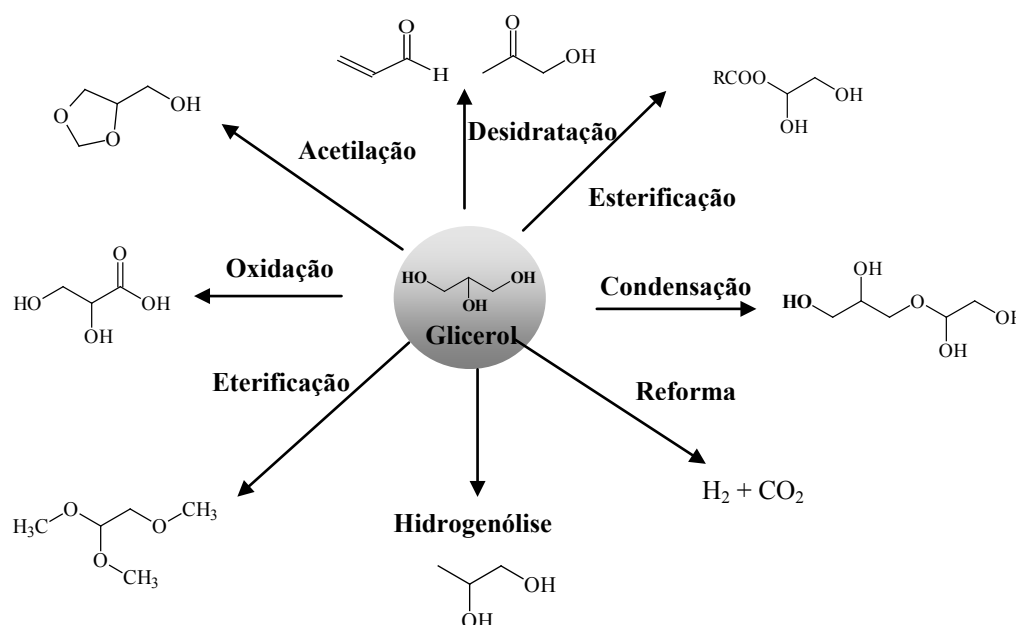
Fonte: ANP e adaptado [5]

Apesar das diversas aplicações do glicerol pela indústria farmacêutica, de cosméticos, higiene, alimentos e fumo, o mercado atual já não tem capacidade para absorver todo este excedente, contribuindo conseqüentemente para queda nos preços do glicerol [5,8]. Assim, além das aplicações já existentes do glicerol, novos mercados de aplicações visando sua valorização, de forma a tornar a produção de biodiesel rentável e sustentável estão sendo desenvolvidos.

2.2 – Conversão do Glicerol a Bioprodutos Químicos Valiosos

O glicerol é um composto químico não tóxico e biodegradável com estrutura multifuncional e propriedades físico-químicas que podem ser exploradas de diferentes maneiras em uma biorefinaria. O baixo custo do glicerol atrelado às suas características únicas é um atrativo como matéria-prima renovável para produção de polímeros, resinas, plásticos, éteres e produtos da química fina. Processos catalíticos se mostram promissores para converter o glicerol a produtos químicos de alto valor agregado e/ou combustível usando diferentes catalisadores sob condições oxidantes ou redutores [38,39] (Figura 2.3).

Figura 2.3– Destaque de algumas reações que o glicerol pode ser submetido para produção intermediários químicos.

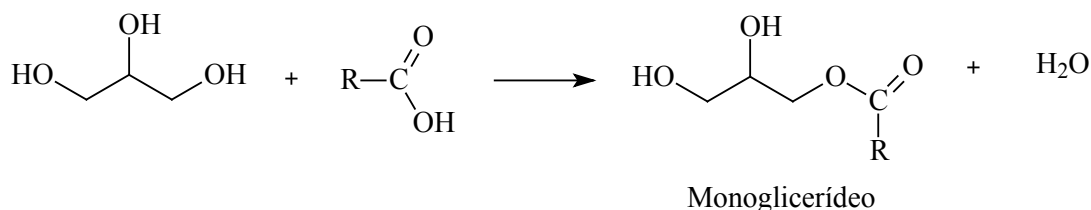


Fonte: Autor

Entre alguns se destacam as reações de oxidação [40], hidrogenólise [41], desidratação [42], acetilação [43], reforma a vapor [44], eterificação [45] e esterificação [46], os quais são empregados no desenvolvimento de novos processos e linhas de produtos.

A produção de mono e diésteres do glicerol, também conhecidos como mono e diglicerídeos, é conduzida a partir da esterificação direta do glicerol com ácidos carboxílicos na presença de catalisadores ácidos, como mostrado na Figura 2.4. Mono e diglicerídeos são bastante utilizados como surfactantes e emulsificantes na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica [39,47].

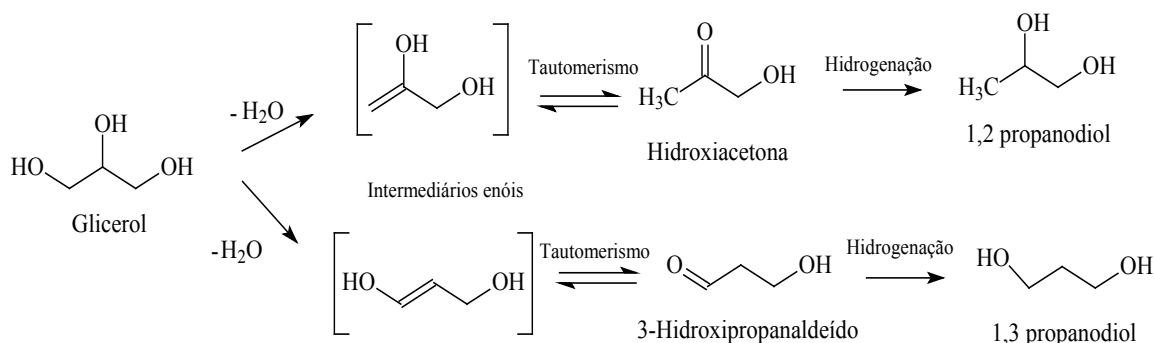
Figura 2.4– Síntese de monoglicerídeos a partir da esterificação do glicerol com ácido carboxílico.



Fonte: Autor

Através de hidrogenólise seletiva do glicerol na presença de catalisadores heterogêneos, óxidos metálicos a base de Cu, Ni ou Pd, em condições de alta temperatura e pressão de hidrogênio [48,49], é possível produzir propileno glicol e 1,3 propanodiol (Figura 2.5). Visto que os propanodíols podem sofrer reações em um ou ambos os grupos hidroxilas, estes são importantes intermediários químicos na síntese de resinas de poliéster insaturadas e adesivos. Estes são também matéria prima para fabricação de películas, moldes e peças usados na indústria automotiva e de transportes. Merece ainda destaque a aplicação no preparo de solventes, produtos farmacêuticos, alimentos, cosméticos e fluidos funcionais anti-congelante para sistemas de cervejarias, combustíveis e indústrias de laticínios [4,48].

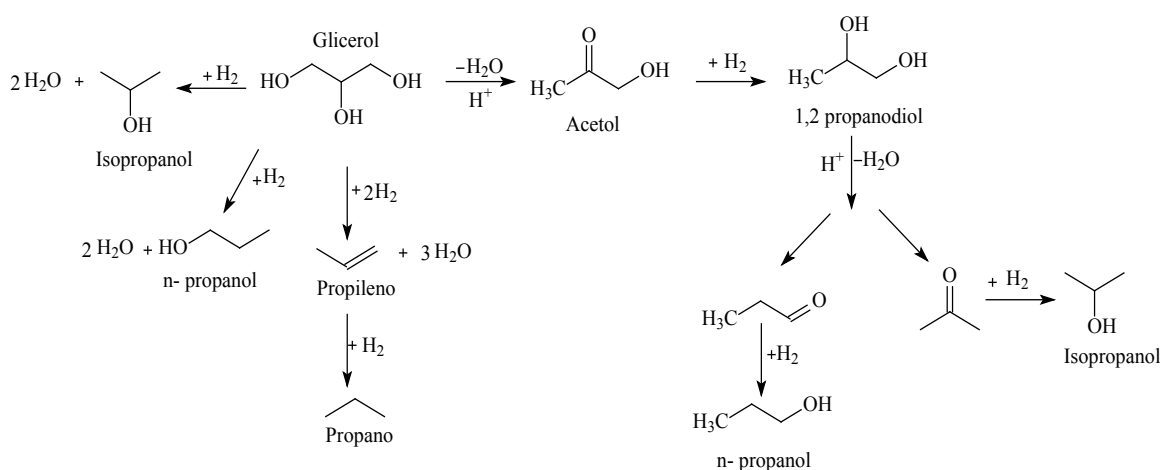
Figura 2.5 – Produção do 1,2 e 1,3 propanodiol a partir do glicerol.



Fonte: Adaptado [49]

No caso da reação de hidrogenólise completa do glicerol pode ser produzido, além de propanodiol, hidrocarbonetos (propeno e propano) e biopropanois (n-propanol e isopropanol) (Figura 2.6).

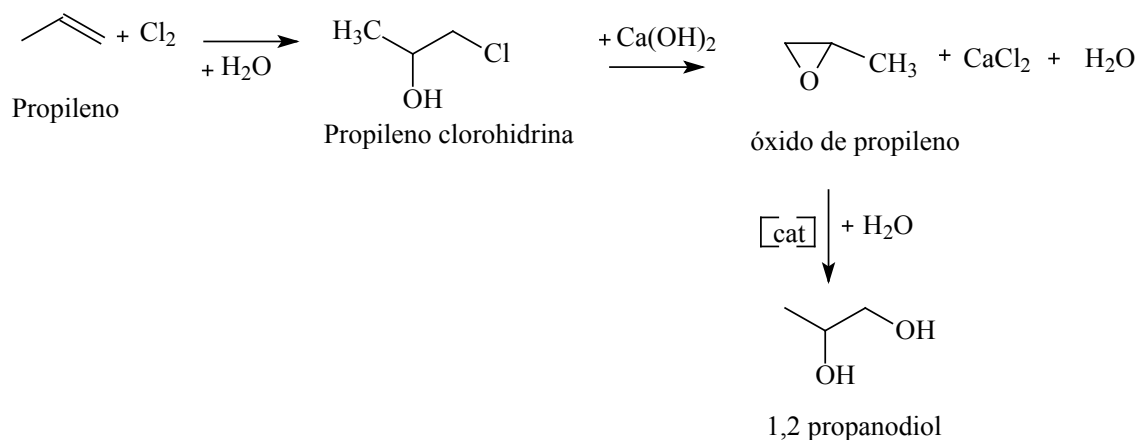
Figura 2.6 – Reação de hidrogenólise completa do glicerol a hidrocarbonetos ou álcool.



Fonte: Adaptado [7]

Convencionalmente, o propileno glicol ou 1,2 propanodiol tem sido largamente produzido por hidratação de óxido de propileno. Essa rota usa o propileno como matéria-prima de partida para formar o intermediário propileno clorohidrina, o qual é convertido a óxido de propileno (Figura 2.7).

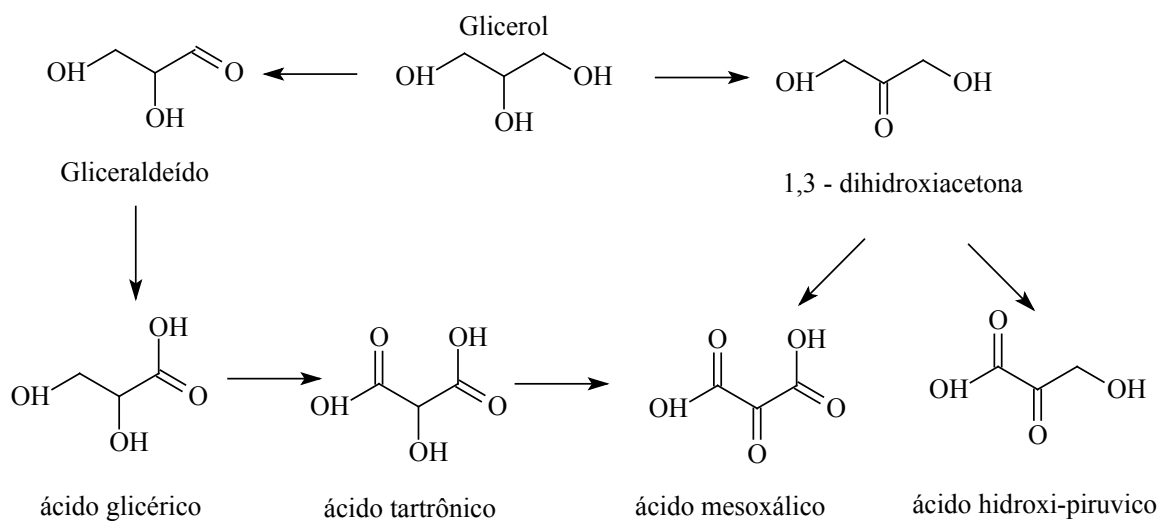
Figura 2.7 – Rota comercial para síntese do propileno glico (1, 2 propanodiol).



Fonte: Adaptado [39]

A oxidação parcial do glicerol usando ácido mineral ou processo fermentativo produz ácidos carboxílicos, aldeídos ou cetonas, os quais podem ser utilizados como intermediários químicos para síntese de poliésteres e diversos outros produtos. Muitos são os possíveis derivados oxigenados da oxidação parcial do glicerol, porém entre os principais compostos oxigenados estão o ácido glicérico, dihidroxiacetona e o ácido hidroxipirúvico [6,39] (Figura 2.8).

Figura 2.8 – Produtos de oxidação do glicerol.

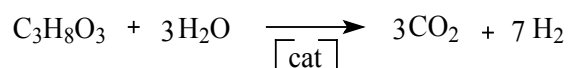


Fonte: Adaptado [6]

Ácido glicérico é largamente usado na medicina e também na síntese de aminoácidos, como a serina. A 1,3-di-hidróxi-acetona (DHA) é utilizada em bronzeadores e na produção de polímeros, enquanto o ácido hidróxi-pirúvico encontra aplicações como precursor do aminoácido, serina. A oxidação catalítica da hidroxila terminal do glicerol forma ácido glicérico e ácido tartrônico, no caso da hidroxila central é produzido 1,3-dihidroxiacetona e a oxidação de ambas as hidroxilas produz ácido hidróxi-pirúvico e ácido mesoxálico [6,50,51].

Outra potencial aplicação para o glicerol é a produção de hidrogênio e gás de síntese (mistura de CO e H₂) via processo de reforma a vapor do glicerol (Figura 2.9) na presença de catalisadores de óxidos de metais de transição (Cu, Ni, Co, Pt) [44,52]. O gás de síntese apresenta diversas aplicações industriais, como a síntese do metanol, o qual é o principal reagente usado na reação de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel.

Figura 2.9 – Estequiometria da reação de reforma a vapor do glicerol.



Fonte: Adaptado [52]

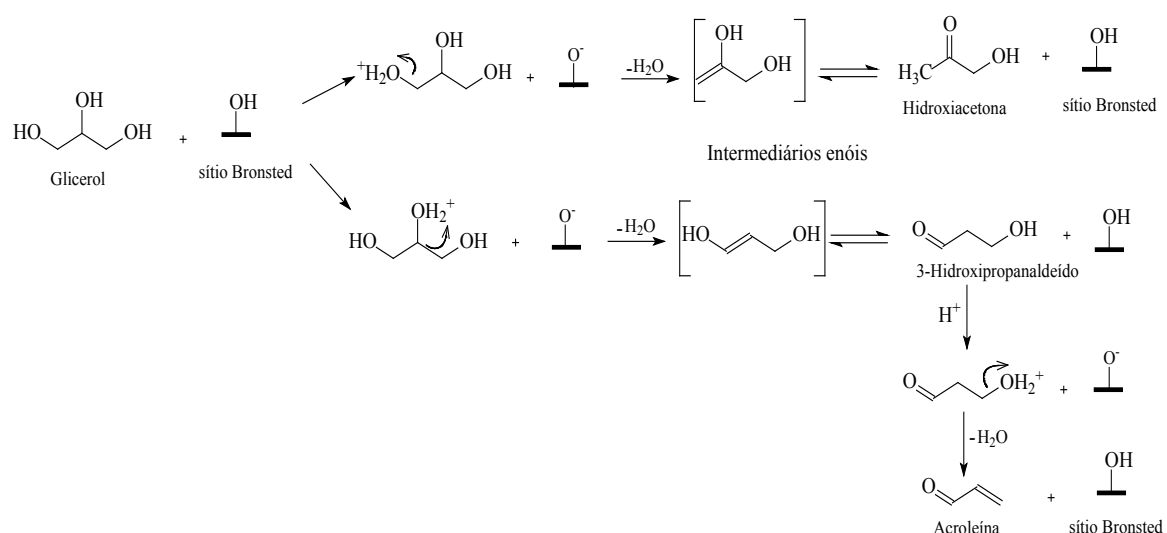
Os processos de transformação química da glicerina em produtos de maior valor agregado representam uma forma de utilização deste insumo e, também, rotas sustentáveis para a produção da maioria dos produtos citados, que possuem processos de obtenção caros e dependentes de matéria-prima de origem fóssil. Além das transformações químicas já citadas, outra importante conversão catalítica do glicerol é a reação de desidratação, onde importantes intermediários químicos, tais como acroleína e acetol são produzidos.

2.2.1 – Reação de Desidratação do Glicerol

A desidratação de álcoois é uma reação de eliminação de uma ou mais moléculas de água, para qual exige a presença de sítios ácidos e temperatura. A desidratação catalítica do glicerol, normalmente é conduzida sob ação de catalisadores ácidos e temperatura entre de 250-350°C, produzindo dois produtos de desidratação, acroleína e/ou acetol [38].

A desidratação do glicerol pode acontecer tanto na hidroxila primária e/ou secundária, formando dois diferentes intermediários enóis, os quais estão em equilíbrio tautomérico com os correspondentes acetona (hidroxiacetona) e aldeído (3-hidroxiopropanaldeído). O 3-hidroxiopropanaldeído, sendo um composto bastante reativo sofre desidratação, levando a obtenção da acroleína (Figura 2.10). Portanto, na presença de sítios ácidos de Brönsted ambos, acroleína e acetol podem ser formados via dupla e mono desidratação intermolecular do glicerol, respectivamente [10]. Contudo, de acordo com alguns estudos, sítios ácidos de Brönsted (doadores de prótons) tendem a favorecer a produção majoritária de acroleína, enquanto sítios de Lewis levam a formação do acetol [53,54].

Figura 2.10 – Proposta de desidratação do glicerol a acroleína e hidroxiacetona (acetol) sobre sítio ácido de Brönsted.

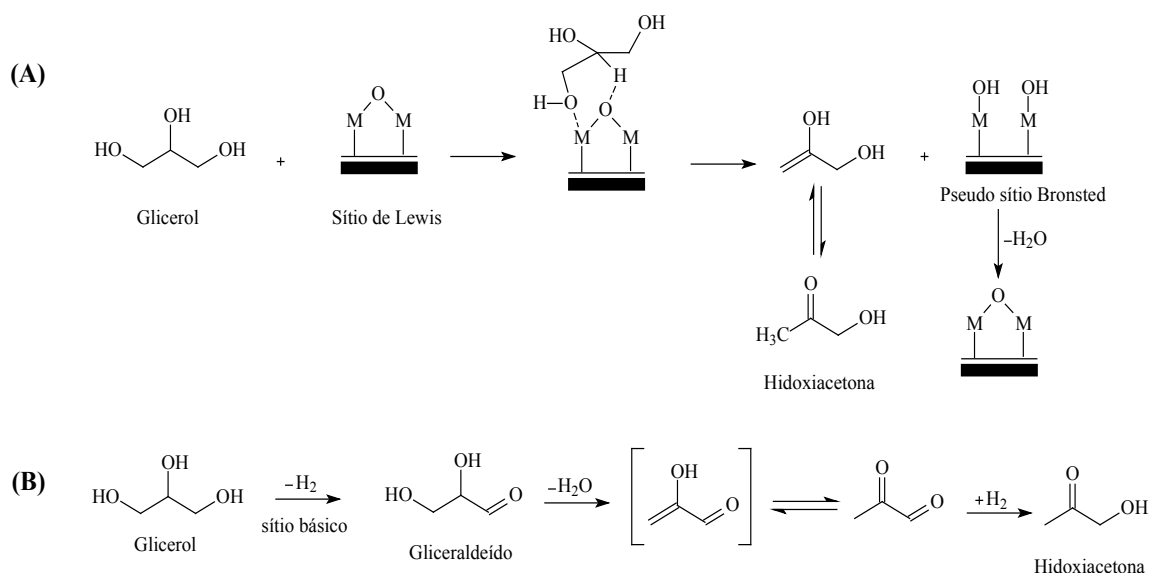


Fonte: Adaptado [3,10]

Apesar de sítios ácidos de Brönsted mostrarem alta seletividade a acroleína tem-se observado elevada taxa de desativação do catalisador, quando comparado a reação conduzida por sítio ácido de Lewis [10,55]. A desidratação do glicerol conduzida por sítios ácidos de Lewis pode ocorrer através da coordenação da hidroxila terminal e hidrogênio secundário do glicerol ao sítio de Lewis [3,8,10]. Segundo essa proposta, ocorre à ruptura das ligações C-OH e C-H, formando o intermediário enol e sítios de Lewis hidratado ou pseudo-sítios de Brönsted na superfície do catalisador. O enol sofre tautomeização a acetol e os pseudo-sítios de Brönsted podem catalisar a desidratação do glicerol a acroleína ou restituir os sítios de Lewis por desidratação térmica (Figura 2.11a). Uma segunda rota proposta para conversão do glicerol a

acetol ocorre na presença de sítios básicos via reações consecutivas de desidrogenação – desidratação – hidrogenação (Figura 2.11b).

Figura 2.11 – Proposta para desidratação do glicerol a hidroxiaçetona (acetol). (a) na presença de sítio ácido de Lewis, (b) catalisadores básicos.



Fonte: Adaptado [3,10]

De forma geral, conforme tem sido exposto à desidratação do glicerol ocorre através de mecanismos que envolvem transferência de próton, podendo ser realizada em fase líquida ou gasosa. Entretanto, na reação em fase líquida tem sido observada relativamente baixa seletividade a acroleína e conversão do glicerol [56]. Melhor resultado de desidratação em fase líquida tem sido reportado para a reação conduzida em condições um tanto drásticas de temperatura (623K) e pressão (34 MPa), o qual pode vir a causar problemas de corrosão [57]. Assim, desidratação do glicerol em fase gás tem mostrado melhores resultados de conversão do glicerol e seletividade para acroleína sob ação de sólidos ácidos, quando comparado à reação em fase líquida [58,59]. No entanto, um dos problemas da reação conduzida em fase gás é a formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador, o qual é consequência de reações consecutivas e/ou paralela do glicerol ou entre os produtos formados durante reação contribuindo para desativação do catalisador [18,22].

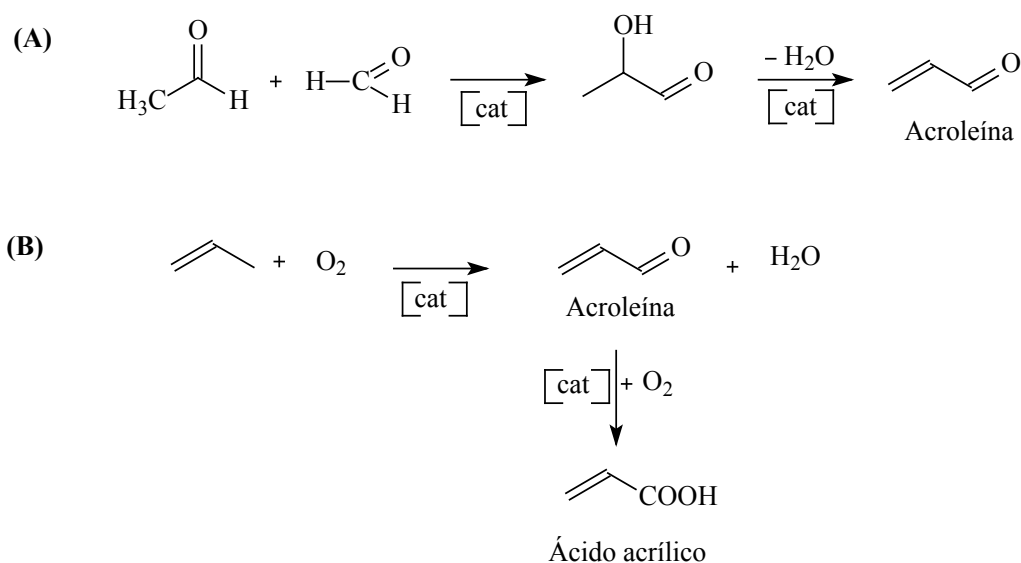
2.3 – Compostos Relevantes: Síntese e Aplicações

2.2.1 – Acroleína

Acroleína ou 2-propenal é o mais simples aldeído α, β -insaturado, apresentando-se sob a forma de um líquido de cor transparente ou amarelo pálido, com odor forte e irritante. É parcialmente solúvel em água e bastante reativo, devido à presença do grupo carbonila do aldeído, apresentando também grande facilidade de polimerização. Isso faz desse aldeído um importante material de partida para a síntese de produtos químicos finos e intermediários, como a metionina, um aminoácido empregado na indústria alimentícia, ácido acrílico, fragrâncias e corantes [10]. No entanto, a síntese do ácido acrílico é a principal aplicação da acroleína. O ácido acrílico e os acrilatos são monômeros com capacidade de gerar polímeros e copolímeros com um amplo leque de propriedades. As propriedades levam à utilização desses produtos em diversas aplicações, destacando-se: revestimentos, tintas, têxteis, adesivos, plásticos e polímeros super absorventes para uso em fraldas descartáveis e absorventes [6].

O primeiro processo em grande escala usado para produção de acroleína é descrito em uma patente [65], aplicando a reação de condensação entre acetaldeído e formaldeído (Figura 2.13a). Contudo, a reação de oxidação parcial do propeno utilizando catalisadores à base de bismuto e molibdênio (BiMoO_x) dopados com outros metais, tem sido a rota mais utilizada para produção industrial da acroleína (Figura 2.13b). Na indústria, acroleína é em seguida oxidada, produzindo mais de 85% de ácido acrílico, como mostrado na Figura 2.13b [10,66]. Portanto, visto a importância da acroleína como intermediário químico, seu processo de produção a partir de fonte renovável e sustentável, como a desidratação ácida do glicerol, em substituição a oxidação do propeno é de grande interesse industrial.

Figura 2.13 – Processo de produção industrial da acroleína. (a) condensação entre acetaldeído e formaldeído e (b) Oxidação parcial do propeno a acroleína.



Fonte: Adaptado [10,66]

2.2.2 – Acetol

Hidroxiacetona ou 1-hidroxi-2-propanona, também conhecido como acetol é uma cetona higroscópica e miscível em etanol e éter etílico. É um composto orgânico extremamente reativo, pois contém tanto grupos funcionais hidroxila como carbonila, podendo sofrer uma variedade de reações incluindo desidratação, desidrogenação, hidrogenação e oxidação, formando produtos químicos, tais como propanodiol, acroleína, propanaldeído, acetona e derivados do furano [67,68]. A primeira síntese do acetol foi realizada reagindo bromo-acetona e o formiato ou acetato de sódio, seguido da hidrólise do éster pelo álcool metílico. O tratamento do glicerol ou propileno glicol de 200 °C a 300 °C com um catalisador desidrogenante leva a formação do acetol, enquanto que a direta oxidação da acetona com os reagentes de Bayer e Villager (acetona-peróxido) produz o acetol e o ácido pirúvico [11].

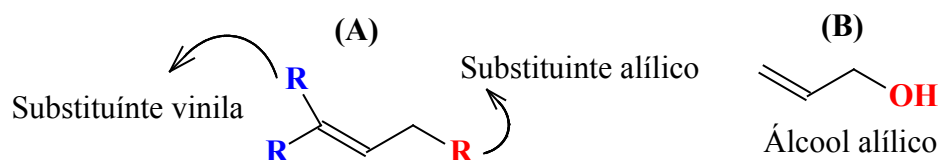
Acetol é usado extensivamente na indústria de alimentos como aromatizante, devido ao seu odor característico de cheiro forte, o qual é quase idêntico ao da valina, isoleucina, prolina, constituintes que são freqüentemente empregados para dar sabor diferenciado. Na indústria têxtil, o acetol pode ser usado como agente redutor de corantes gerando compostos solúveis em água em substituição ao ditionito de sódio (derivado do petróleo) [11].

Além disso, o tratamento de efluentes provenientes da indústria de corantes, com ditionito de sódio leva à efluentes contaminados com sais de enxofre, altamente tóxico, o qual podem atingir reservatórios e estações de tratamento sendo uma preocupação ecológica emergente. Portanto, o uso do acetol como um substituto ao ditionito de sódio é uma interessante alternativa, embora haja certa limitação, visto esse poder reduzir somente alguns tipos corantes. Adicionalmente, o acetol é também utilizado na indústria de cosmético, como principal constituinte dos agentes de bronzamento da pele [11,51].

2.2.3 – Álcool Alílico

O grupo $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ é conhecido como “alila”, considerado tanto um nome usual como um nome permitido pela IUPAC. O termo “alílico” se refere à unidade básica $\text{C}=\text{C}-\text{C}-$. Os carbonos hibridizados em sp^3 são chamados de carbonos alílicos, por sua vez, o substituinte que estiver ligado a este carbono se chamará de substituinte alílico. “Alílico” é freqüentemente usado como um termo geral para as moléculas que tem um grupo funcional em uma posição alílica, no caso do grupo hidroxila, tem-se o álcool alílico (Figura 2.14) [69].

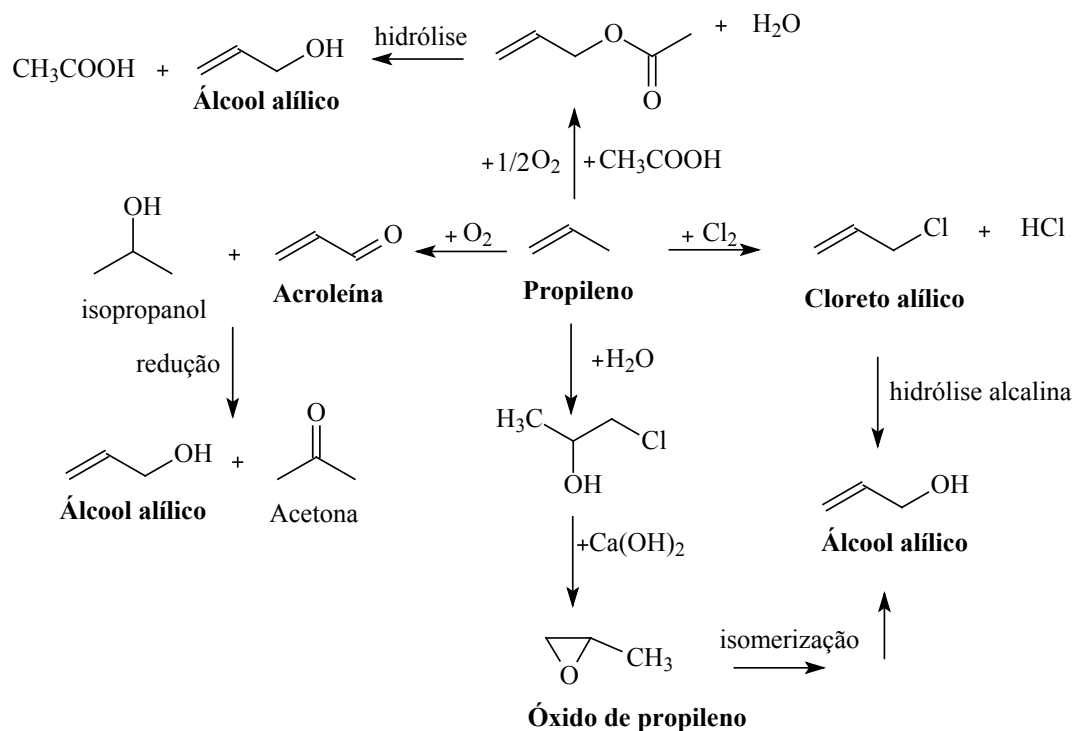
Figura 2.14 – Grupamento alílico (a) e (b) álcool alílico.



Fonte: Adaptado [69]

Álcool alílico ou 2 – propen-1-ol é o mais simples álcool insaturado, com odor forte e alta toxicidade. É um líquido incolor, miscível em água e com ponto de ebulição de 97°C . A presença da ligação dupla ($\text{C}=\text{C}$) e grupo hidroxila ($\text{C}-\text{OH}$) no álcool alílico, favorece a ocorrência de reações de adição, substituição, decomposição, oxidação e polimerização [13]. Na indústria química o álcool alílico é um importante intermediário químico usado na produção de resinas, tintas, revestimentos, polímeros, pesticidas, formulações farmacêuticas e outros compostos derivados do álcool alílico [13,14]. O álcool alílico pode ser produzido a partir do cloreto alílico, acroleína, acetato alílico ou óxido de propileno (Figura 2.15).

Figura 2.15 – Rotas convencionais de produção do álcool alílico, o qual em alguma etapa envolve o propileno como material de partida.



Fonte: Adaptado [70]

A hidrólise alcalina do cloreto alílico produz álcool alílico com um rendimento de 92-93%. No entanto, devido às condições químicas corrosivas da reação, essa rota não tem sido muito utilizada na indústria. Outra possibilidade é a reação de redução entre acroleína e o isopropanol, produzindo álcool alílico e acetona como co-produto. Reação de acetoxilação entre propileno e ácido acético leva a formação do acetato alílico, o qual ao sofrer hidrólise produz álcool alílico e ácido acético. Entretanto, a isomerização do óxido de propileno na presença de catalisador fosfato de lítio tem sido a rota mais utilizada para produção de álcool alílico com rendimento de 60% [13,70]. Considerando que todas as rotas convencionais para produção do álcool alílico faz uso do propeno, um composto químico derivado do petróleo, novos processos usando matéria-prima renovável, como o glicerol é de significativo interesse industrial.

2.4 – Catalisadores Ácidos para Desidratação do Glicerol

A acidez e basicidade são fatores que influenciam a atividade e seletividade de catalisadores sólidos, não somente em típicas reações ácido-base, mas também em outras envolvendo transformação redox. Por isso, reações catalíticas na presença de catalisadores ácidos e/ou básicos líquidos ou sólidos, estão presentes em inumeráveis processos da indústria química, tais como, craqueamento, desidratação, isomerização, alquilação e desproporcionamento [71].

No caso da reação de desidratação do glicerol, a acidez do catalisador tem um papel fundamental sobre a seletividade a acroleína e deposição de carbono durante a reação [22,72]. Dessa forma, diversos catalisadores ácidos tais como, fosfatos de metais [73], heteropoliácidos suportados [19], sílica-alumina [53], óxidos de metais [74] e zeólitas [75] vêm sendo estudados na reação de desidratação do glicerol.

Um dos trabalhos pioneiros na avaliação da influência da acidez no desempenho catalítico para desidratação do glicerol é descrito em trabalho de Chai et al. [76], o qual usaram diferentes indicadores de Hammett (H_0) para classificação da força ácida dos catalisadores. Vários testes catalíticos foram realizados com zeólitas, heteropoliácidos e óxidos de metais e todos os catalisadores mostraram acidez de Hammett entre -9 a -18, sendo a seletividade à acroleína dependente da força ácida do catalisador.

Para catalisadores de óxido WO_3/ZrO_2 ($H_0 = -14,5$), 100% de conversão do glicerol e 70% de seletividade à acroleína foi alcançada, enquanto que para zeólita com acidez de Hammett ($H_0 < +2$), mostraram apenas 60% de seletividade a acroleína. Os autores concluíram que catalisadores com fortes sítios ácidos (acidez de Hammett entre -10 e -16), eram os melhores candidatos para seletiva desidratação do glicerol à acroleína. Portanto, a força ácida é um parâmetro fundamental para se alcançar alta seletividade, enquanto a atividade catalítica é dependente da quantidade de sítios ácidos total na superfície do catalisador. Tais fatos concordam com o que se espera de reações catalisadas na superfície de sólidos, onde um maior número de sítios ácidos é correspondente ao maior número de sítios ativos, aumentando conseqüentemente à velocidade de reação (ou conversão) [77].

Estudos subseqüentes realizados por Stošić et al. [78], no qual caracterizaram ambas as acidez e basicidade dos sólidos mostram uma melhor compreensão do efeito da densidade de sítios ácidos na seletividade à acroleína. Os autores não fizeram uso de diferentes indicadores de Hammett para classificar o número de sítios ácidos fortes nos sólidos, mas de outra interessante técnica, conhecida como microcalorimetria, o qual usa adsorção de moléculas sonda, com propriedades ácidas e básicas tais como, SO_2 e NH_3 para determinar a força e a quantidade de

sítios básicos e ácidos na superfície dos sólidos. Assim, catalisadores de ZrO_2 , WO_3/ZrO_2 , CeO_2/ZrO_2 , LaO/ZrO_2 , TiO_2 , heteropoliácido de tungstênio fosfatado suportado em titânio ($H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$) e tungstênio-zircônio ($H_3PW_{12}O_{40}/WO_3-ZrO_2$) foram caracterizados e sua performance catalítica avaliada na desidratação do glicerol. Como esperado, catalisadores ácidos fortes como WO_3/ZrO_2 e heteropoliácidos de tungstênio fosfatado suportados apresentaram maior seletividade a acroleína (70-74%), ao contrário dos óxidos anfóteros e básicos fracos, para os quais, muito baixa (4%) ou nenhuma seletividade à acroleína foi observada. Os autores mostraram que para razões de densidade de sítios ácidos e básicos maiores que 6, alta seletividade à acroleína foi alcançada. Além disso, como geralmente os catalisadores contêm ambos os sítios ácidos e básicos, a basicidade é também um fator a ser considerado. Deste modo, a simultânea presença de sítios básicos na superfície, pode contribuir para um decréscimo na seletividade a acroleína, devido favorecer a formação do acetol.

Além da força ácida do catalisador, o tipo de sítios ácido (ácido de Brønsted ou Lewis) tem um efeito significativo na atividade e seletividade catalítica. Uma avaliação detalhada do comportamento catalítico na presença de catalisadores contendo sítios ácidos de Brønsted (sais de heteropoliácidos de tungstênio fosfatado, $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$) e Lewis (óxido misto zinco-cromo, Zn-Cr) puro é reportado por Alhanash et al. [58]. Os autores mostram que é necessária alta temperatura reacional para ativar catalisadores ácidos de Lewis, visto sua elevada energia de ativação (E_a) quando comparado aos catalisadores ácidos de Brønsted. Dessa forma, a rota de formação da hidroxiacetona foi favorecida na presença de catalisadores ácidos de Lewis.

Por outro lado, a desidratação do glicerol quando conduzida sobre catalisadores bifuncionais permite ao substrato reagir com ambos os sítios ácido/básicos e redox na superfície passando a ocorrer reações competitivas [79]. Isso é resultado do fato de os sítios ácido/básicos e redox presentes nos sólidos contribuírem para o glicerol reagir por diferentes e complexos caminhos reacionais, através de reações consecutivas e/ou paralelas [80,81].

Apesar dos catalisadores ácidos apresentarem alta atividade catalítica na desidratação do glicerol a acroleína, uma das principais preocupações é quanto à sua rápida desativação, devido à formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador. Segundo Suprun et al. [22], os sítios ácidos de Brønsted combinado a altas temperaturas reacionais e poros de tamanho pequenos contribuem para o aumento na quantidade de depósitos de carbono. Entretanto, catalisadores ácidos quando suportados em alumina ou zircônia apresentam pouca desativação ao longo do tempo de reação [76,80]. Portanto, características do suporte tais como, acidez, efeito

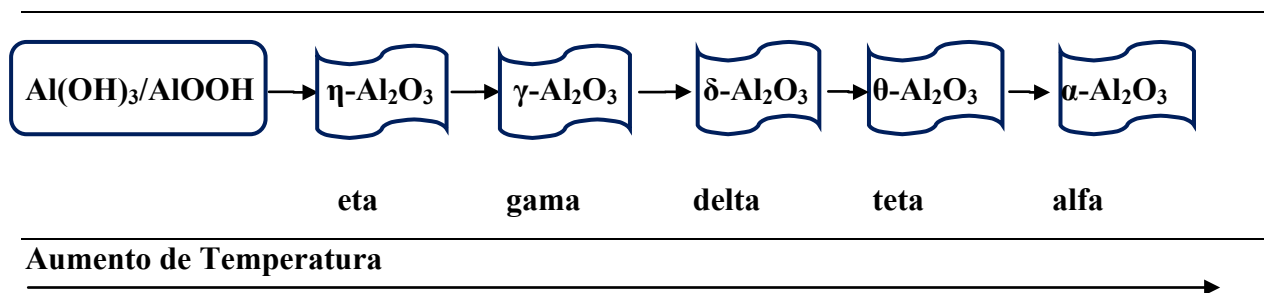
sobre a dispersão da fase ativa e distribuição do tamanho de poros parecem exercer significativa influência na atividade e estabilidade catalítica [82,83].

2.5. – Catalisadores de Aluminas: Propriedades Estruturais e Químicas de Superfície

Alumina é um dos materiais cerâmicos mais estudados, por suas diversas propriedades físico-químicas e aplicações como adsorventes, catalisadores e suporte catalítico [84]. Apesar de ser altamente utilizada como suporte catalítico, é um material ativo na desidratação de álcool a olefinas e éteres [85,86], processo Claus [87] e degradação de compostos orgânicos [88].

Em geral, o comportamento catalítico dos óxidos de alumínio, seja como catalisador ou suporte catalítico depende de suas propriedades estruturais, texturais e química ácido/básicas. Esses materiais com aplicações catalíticas são obtidos a partir da desidratação de precursores hidróxidos ou óxi-hidróxidos de alumínio em uma larga faixa de temperatura entre 200 a 1200°C, produzindo as chamadas aluminas de transição (Figura 2.16). A temperatura superior a 1200°C é formado α -alumina, que é a fase termodinamicamente mais estável [89,90]. Essas transformações de fase cristalina, texturais e químicas das aluminas dependem do método de preparação e condições de tratamento térmico utilizados [25].

Figura 2.16 – Sequência de formação das aluminas de transição via tratamento térmico.



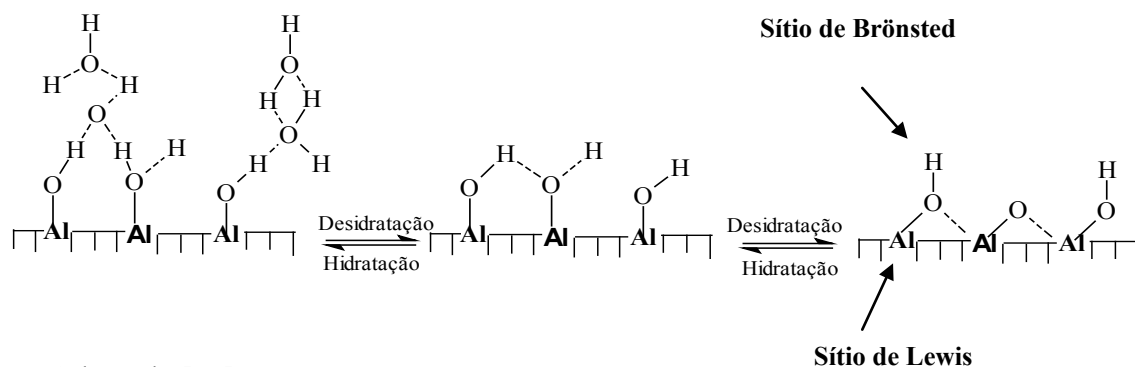
Fonte: Autor

Dentre as diferentes aluminas de transição, as fases eta (η) e gama (γ) –alumina se destacam por sua estruturas porosa de elevada área superficial e versáteis propriedades ácido/básicas com aplicações na catálise, seja como catalisadores ou suporte catalítico para dispersão de espécies ativas [86]. As aluminas de transição possuem difratogramas semelhantes à estrutura do espinélio normal $A^{+2}B^{+3}$ ($MgAl_2O_4$), onde os íons Mg (+2) ocupam as posições

tetraédricas e os íons Al (+3) as posições octaédricas. No entanto, a estrutura cúbica de face centrada da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é descrito na literatura como um espinélio defeituoso, no qual os cátions Al (+3) ocupam ambas as posições octaédricas e tetraédricas [91].

As aluminas de transição possuem hidroxilas na superfície, mesmo após tratamento térmico a temperaturas elevadas. A desidroxilação aleatória provoca o desenvolvimento da acidez de Lewis, formando sítios $\text{-O-Al}^{+3}\text{-O-}$ na superfície, que em conjunto com os sítios de Brønsted, Al-OH, representam os sítios ácidos reativos das aluminas (Figura 2.17) [92]. Na γ -alumina é reportada a ocorrência de defeitos ou vacâncias catiônica distribuídos aleatoriamente em sítios tetraédricos (AlO_4) ou octaédricos (AlO_6), introduzindo desordem e influenciando nas propriedades dos grupos OH na superfície [85,91]. Os íons Al (AlO_4), localizados principalmente em configurações defeituosas, têm sido considerados responsáveis pela atividade catalítica das aluminas desidratadas. Contudo, em alta temperatura de desidratação os sítios defeituosos, considerados mais reativos, vão sendo eliminados [93].

Figura 2.17 – Desidratação térmica da superfície das aluminas formando sítios ácidos na superfície.

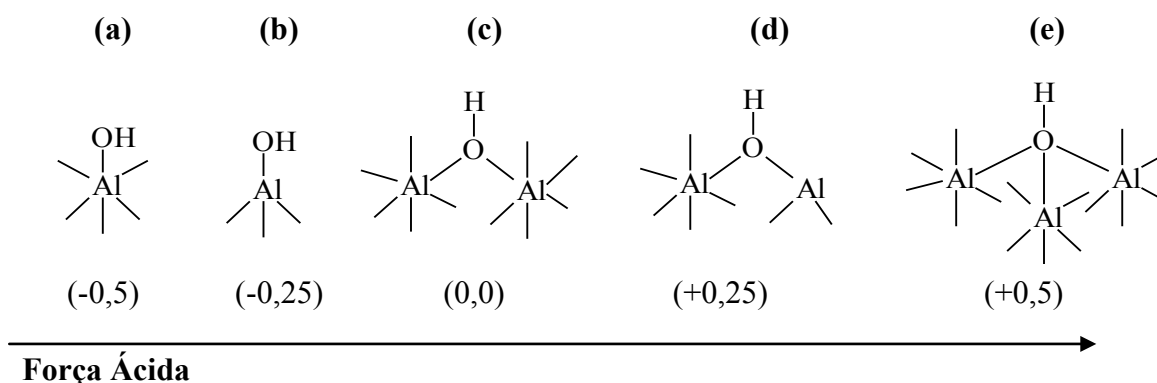


Fonte: Adaptado [92]

Alguns estudos espectroscópicos sobre as características da superfície das aluminas de transição têm focado na estrutura dos grupos hidroxilas da superfície [94,95]. Contudo, o modelo empírico proposto por Knozinger e Ratnasamy é o mais amplamente difundido para racionalização da acidez dos diversos sítios de Brønsted na superfície da alumina [91]. O modelo considera que a γ -alumina possui uma estrutura de espinélio, em que as hidroxilas recobrem uma superfície nos planos (111), (110) e (100), de modo a garantir a neutralidade da estrutura. Cinco são as configurações possíveis para as hidroxilas sobre esses planos, Figura 2.18.

De acordo com a carga parcial sobre o oxigênio da hidroxila é possível ordenar os sítios Al-OH pela acidez desde muito fracos (a e b) até muito fortes (e).

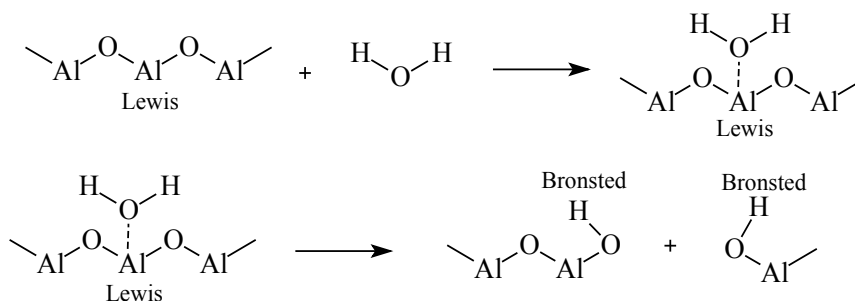
Figura 2.18 – Sítios de Brønsted proposto pelo modelo de Knozinger e Ratnasamy. Os valores entre parênteses referem-se à carga parcial no oxigênio do grupo hidroxila.



Fonte: Adaptado [93]

A existência dos sítios ácidos de Lewis na superfície da γ -alumina permite que sua superfície possa ser reidratada por interação com a água, gerando grupos hidroxilas [92,95]. Esse processo tem sido representado em duas etapas: a primeira envolve a adsorção não-dissociativa de água nos sítios de Lewis, e na etapa seguinte há uma quimissorção dissociativa e modificação da coordenação do átomo de Al na superfície com grupos hidroxilas [93] (Figura 2.19).

Figura 2.19 – Proposta de reidratação dos sítios ácidos de Lewis na superfície da γ -Al₂O₃.



Fonte: Adaptado [93]

Dessa forma, na presença de água os sítios ácidos de Lewis, $-O-Al^{+3}-O-$, são reidratados, gerando sítios de Brønsted $Al-OH$, o qual pode corresponder a decréscimo de espécies de Al coordenadas tetraedricamente e aumento das espécies octaedricamente coordenada. Estas características, aliadas a efeitos de acidez, fazem das aluminas de transição ($-Al_2O_3$) materiais com potencial aplicação como catalisadores ou suporte catalítico, conferindo aumento na dispersão das fases ativas e interação mais adequada ao suporte.

2.6 – Catalisadores de Molibdênio

Os compostos do grupo V, VI e VII, dos metais de transição, em particular de molibdênio (VI), são amplamente utilizados como catalisadores em diversos processos da indústria petroquímica [96–98]. Normalmente, é utilizado suportado em sólidos de elevada área superficial, tais como alumina, sílica, sílica-alumina e zircônia, melhorando sua atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica nas reações catalíticas. Catalisadores de molibdênio suportado em alumina têm se mostrado altamente ativos em diversos processos catalíticos, tais como reações de desidrogenação oxidativa de alcanos [26], oxidação de olefinas [99], esterificação [100] e hidrodesulfurização [98].

Uma das características mais marcantes dos compostos de molibdênio é a versatilidade de suas propriedades redox, sendo catalisadores ativos e seletivos em diversas reações envolvendo a participação de hidrogênio ou oxigênio. Como exemplo de reações catalisadas por compostos de molibdênio, as quais podem ser consideradas como processos redox temos: desidrogenação, isomerização, oxidação, polimerização, adição ou decomposição [33,101–103].

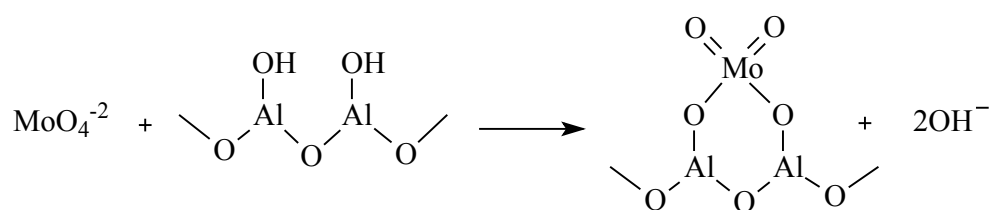
O potencial catalítico dos catalisadores de molibdênio esta principalmente relacionada aos seus diversos estados de oxidação. Estudos revelam que, de acordo com o grau de redução de óxidos de molibdênio, Mo^{+6} , Mo^{+5} , Mo^{+4} , Mo^{+3} , Mo^{+2} e Mo^0 , presentes na superfície do sólido, estes podem contribuir de forma diferenciada nos processos catalíticos [26,29]. Assim, a inserção de oxigênio em hidrocarbonetos é catalisada por Mo^{+6} , dismutação de olefina envolve Mo^{+4} como centros ativos. Mo^{+3} é um importante centro ativo para reações de hidrogenação, enquanto que para reações de hidrogenólise é requerido molibdênio em estado de oxidação zero (Mo^0) [29,99,104,105]. No entanto, dependendo do tipo de suporte e do método de impregnação o seu estado de oxidação varia, influenciando na reatividade e seletividade óxido de Mo [27,106].

Normalmente, catalisadores de molibdênio suportados em sílica, alumina ou sílica-alumina são preparados via impregnação úmida de soluções de heptamolibdato de amônio [27,106], seguido de tratamento térmico para decomposição do precursor. A Alumina é um dos suportes mais utilizados para preparação de catalisadores de molibdênio, por favorecer a formação de monocamada de oxi-espécies de Mo sobre o suporte dependendo da quantidade de molibdênio a ser depositada e das condições de impregnação [30]. Debecker et al. [106], e Imamura et al. [107], reportam a existência de um equilíbrio entre oxi-espécies de molibdênios (MoO_4^{-2} e $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$) em soluções aquosas de heptamolibdato de amônio (Equação 2.1).



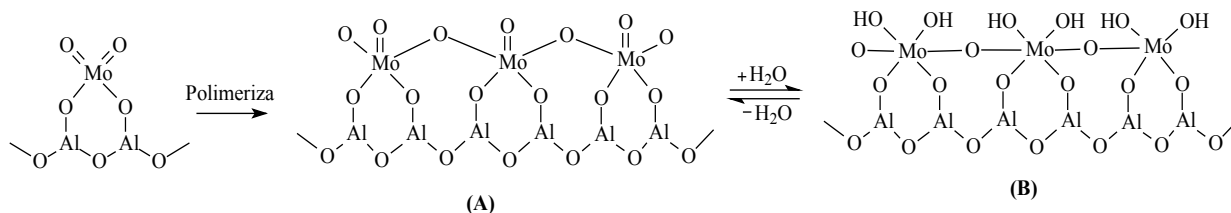
Dependendo do pH, temperatura e concentração da solução, espécies monoméricas ou poliméricas podem ser favorecidas [106]. Assim, de acordo com a equação de equilíbrio (2.1) uma solução de impregnação com pH 8, deve favorecer a formação de espécies monoméricas de molibdênio [35]. Além disso, para baixos teores de molibdênio depositados, principalmente espécies MoO_4^{-2} , coordenados tetraedricamente são adsorvidos na superfície da alumina, conforme esquema mostrado na Figura 2.20.

Figura 2.20 – Adsorção de espécies de molibdato na superfície da alumina.



Fonte: Adaptado [30]

Entretanto, aumentando a quantidade de molibdênio, espécies de MoO_4^{-2} tendem a ser polimerizadas, formando espécies poliméricas de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$, coordenadas octaedricamente ao suporte (Figura 2.21a) [30,108]. Além disso, sob condições de desidratação (secagem a vácuo), o equilíbrio pode ser deslocado para a esquerda, predominando a adsorção das espécies de heptamolibdatos na alumina (Equação 2.1). Assim, na impregnação de soluções de heptamolibdato de amônio sobre suporte de alumina, uma mistura de estruturas de Mo coordenadas tetraedricamente e octaedricamente coexistem na superfície [108].

Figura 2.21 – Estruturas de Molibdênio na superfície da alumina.

Fonte: Adaptado [32]

Por outro lado, embora na maioria dos casos, os catalisadores de Mo estejam associados a processos de oxidação e redução, estudos na literatura mostram que o alto estado de oxidação desse metal possibilita sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítio ácido de Brønsted. O aumento na quantidade de molibdênio depositado sobre o suporte contribui para uma maior acidez de Brønsted [31,32].

Segundo Yu et al. [32], moléculas de água ao serem adsorvidas em estruturas de Mo na superfície do suporte, são formados fortes sítios ácidos de Brønsted (grupos OH) sendo essas espécies estável e predominante em menor temperatura (Figura 2.21b). No entanto, é considerada a existência de um equilíbrio, pois aumentando a temperatura, os grupos hidroxilas são condensados, retornando a configuração da estrutura de Mo desidratada (Figura 2.21a).

De fato, a combinação de propriedades ácida e redox nos catalisadores de Mo/Al₂O₃ representa grande nos processos catalíticos químicos e petroquímicos. Especialmente, na hidrodesulfurização de destilados do petróleo [109], tem sido prática, a adição de promotores de Ni ou Co, ao catalisador de molibdênio/alumina (catalisadores bimetalicos), onde alto desempenho catalítico é observado. Esses centros bimetalicos ativos podem oferecer vantagens da ocorrência de possíveis efeitos sinérgicos entre os dois metais e, portanto, produzir catalisadores altamente ativos, seletivos e estáveis quando comparado aos monometalicos.

Dessa forma, diante do potencial catalítico dos catalisadores de molibdênio combinado a sítios metálicos promotores (Ni, Co) em processos petroquímicos e considerando a escassa literatura sobre a aplicação desses materiais na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa; o estudo desses catalisadores sob diferentes condições experimentais, bem como a investigação da rota reacional, produtos paralelos e a relação entre as propriedades dos catalisadores e seu desempenho catalítico para conversão do glicerol a intermediários químicos de interesse industrial representa o escopo desta tese.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta parte da Tese serão descritos os materiais, reagentes, métodos de síntese dos catalisadores e as principais técnicas de caracterização utilizados neste estudo, bem como as condições empregadas nos testes catalíticos.

O capítulo foi dividido em quatro partes principais: materiais e reagentes, síntese dos catalisadores, caracterização físico-química e a avaliação de suas propriedades catalíticas.

3.1 – Materiais e Reagentes:

3.1.1 – Materiais comerciais utilizados:

- Quitosana, marca Polymar, Lote: 20071023 (grau de desacetilação: 91%; MM: 249459g/mol)
- Sílica pirogênica AEROSIL® R 9200
- Catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ de hidrodesulfurização: KF-843 1.3Q – Akzo Nobel

3.1.2 – Reagentes:

A Tabela 3.1 apresenta os reagentes químicos utilizados na síntese, caracterização e testes catalíticos dos materiais avaliados neste estudo. Todos os gases de alta pureza (> 99,996) utilizados foram fornecidos pelos fabricantes, White Martins e Linde.

Tabela 3.1 - Relação dos principais reagentes empregados no processo de síntese, caracterização e atividade catalítica.

Reagente	Marca	Pureza (%)
Nitrato de Alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	VETEC	$\geq 98,0$
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Aldrich	99,9
Heptamolibdato de Amônio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	VETEC	$\geq 99,0$
Nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	VETEC	$\geq 99,0$
Nitrato de Níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	$\geq 97,0$
Nitrato de Cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	$\geq 98,0$
Ácido Cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	VETEC	99,5
Etileno Glicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	VETEC	99,5
Hidróxido de Amônio, NH_4OH	VETEC	24-26
Ciclohexano	VETEC	99,0
Heptano	VETEC	99,5
Piridina	VETEC	99,0
Álcool Etilico	Aldrich	$\geq 99,5$
Glicerol	VETEC	99,5
Álcool Metílico	VETEC	99,8
2-Propenal (Acroleína), contendo hidroquinona	Aldrich	≥ 90
Hidroxiacetona (Acetol)	Aldrich	≥ 95
2-Propen-1-ol (Álcool Alílico)	Aldrich	≥ 99
1- Propanol	Aldrich	99,7
1,2- Propanodiol	Aldrich	$\geq 99,5$

Fonte: Autor

3.2 – Preparação dos Catalisadores:

Os catalisadores em estudo são formados de duas partes principais: o suporte e a fase metálica, desse modo, a síntese dos catalisadores foi dividida na obtenção do suporte e na impregnação da fase metálica.

3.2.1 – Síntese do Suporte (Esferas de Alumina)

Esferas híbridas de hidróxido de alumínio e o biopolímero natural (quitosana), sendo este último tido como agente direcionador de poros e da forma esférica, foram preparadas conforme método descrito na literatura [90,110]. Brevemente, a síntese consiste na dispersão do biopolímero (3g) em uma solução aquosa de ácido acético 3 % (v/v), mantido sob constante agitação a temperatura ambiente de 25°C por 4 h. Após, uma solução de nitrato de alumínio, correspondente a razão molar 1:2 (quitosana/ Al^{+3}), foi adicionado à solução de quitosana sob agitação. A mistura Al-quitosana foi gotejada em uma solução aquosa de NH_4OH 15 % (v/v) (500 mL de solução monitorando pH entre 9-11). Esse procedimento resultou na formação de esferas em forma de gel (Figura 3.1) por precipitação do hidróxido de alumínio simultaneamente a coagulação da quitosana.

Figura 3.1 – Imagem das esferas híbridas em gel, obtidas logo após processo de preparação.

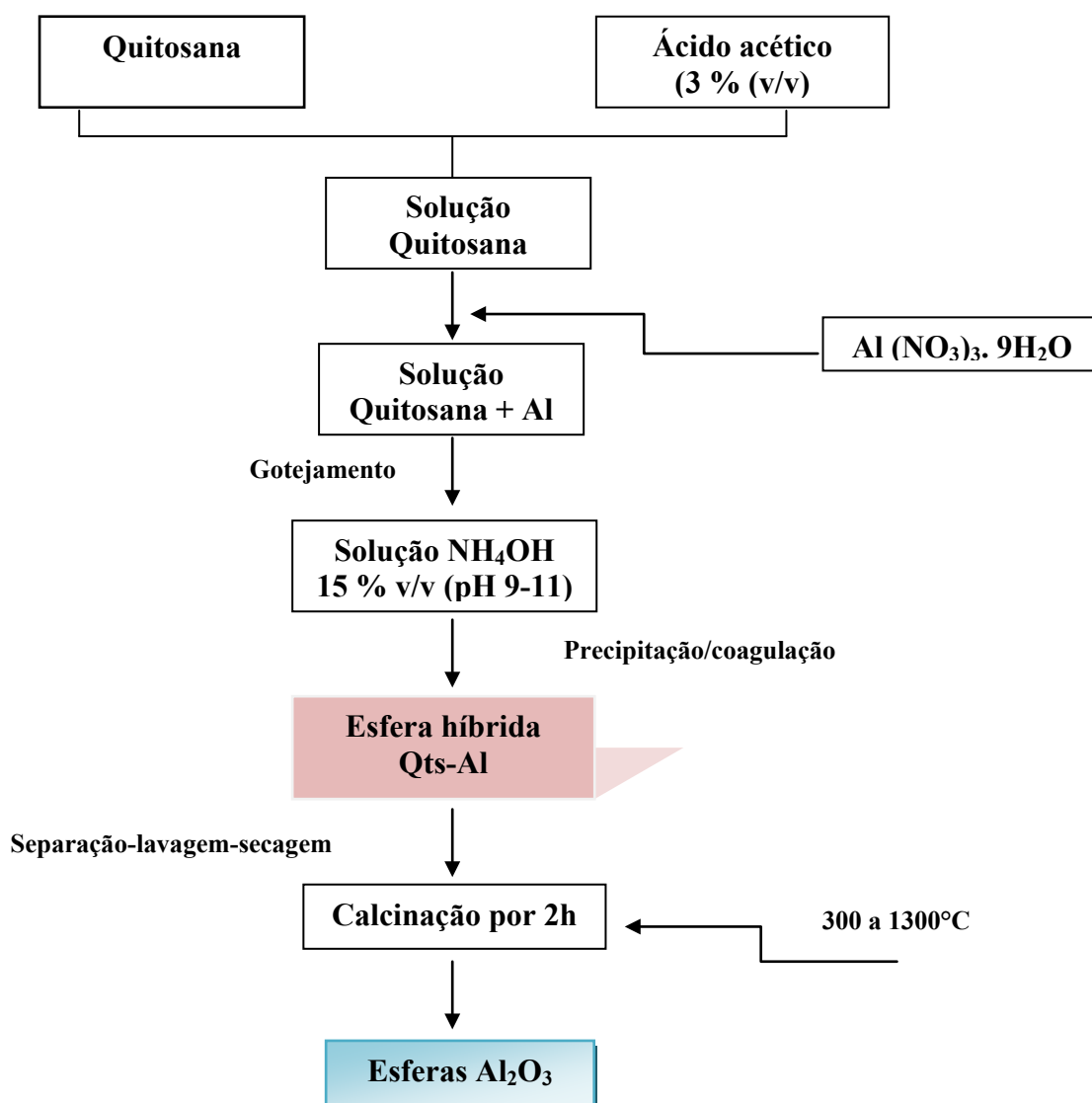


Fonte: Autor

As esferas em gel foram separadas, lavadas com água destilada e secas a temperatura ambiente. Como etapa final, as esferas foram calcinadas a diferentes temperaturas (a 300, 500, 700, 900, 1200 e 1300 °C) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min sob atmosfera de ar e mantida nas respectivas temperaturas por 2 h, obtendo os materiais denominados Al300, Al500, Al700, Al900, Al1200 e Al1300, respectivamente. Com objetivo de averiguar o efeito da sílica nas propriedades da alumina, esferas híbridas contendo sílica-alumina (Si/Al) numa razão molar 1:1 foram preparadas

seguindo a mesma rota de síntese e calcinada a 600 °C sob fluxo de ar por 2 h, denominada SiAl. Tetraetilortossilicato (TEOS) e sílica aerosil-200 foram usados como fonte de silício. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma da rota de síntese utilizada neste trabalho para a obtenção das esferas de alumina.

Figura 3.2 – Fluxograma de síntese para obtenção dos catalisadores esféricos de óxido de alumínio (Al_2O_3).

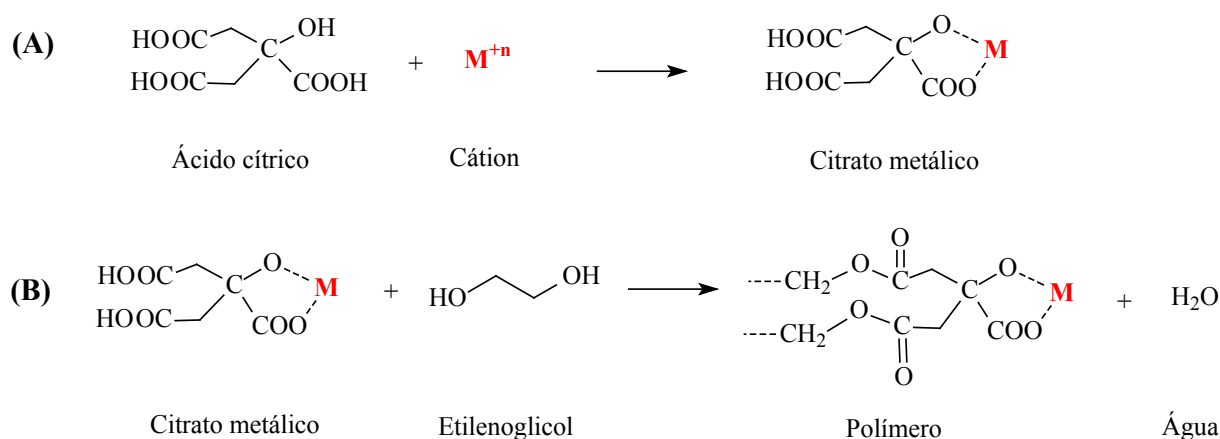


Fonte: Autor

3.2.2 – Deposição dos Metais sobre o Suporte Alumina

A deposição dos metais sobre o suporte de Al_2O_3 calcinado a 500°C (Al500) foi realizada por impregnação com uma resina polimérica, contendo sais precursores dos metais homogeneamente distribuídos, obtida mediante o método dos precursores poliméricos (Pechini) [101,111]. O método é baseado na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico (Figura 3.3a). Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol (Figura 3.3b). O aquecimento a temperatura moderada ocorre a poliesterificação com remoção da maior parte de água e formação de uma resina polimérica sólida.

Figura 3.3 – Representação esquemática das reações envolvidas no método Pechini.



Fonte: Adaptado [112]

Esse método de impregnação foi usado como uma rota alternativa para se alcançar uma melhor distribuição das espécies ativas sobre o suporte (alumina), minimizando problemas de aglomeração e crescimento de partículas durante tratamento térmico.

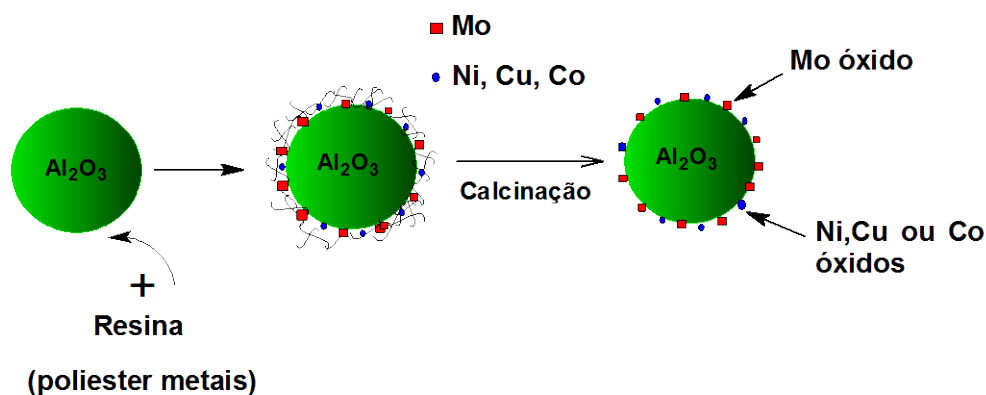
Na preparação da resina foram utilizados sais de nitrato hexahidratado de cobre, níquel e cobalto, sal de heptamolibdato de amônio tetra hidratado, ácido cítrico monohidratado (AC) e etilenoglicol como material de partida. Para todas as resinas preparadas uma razão molar entre etilenoglicol: ácido cítrico: metal de (2:3:1) foi utilizada. Brevemente, ambos os sais precursores dos metais e ácido cítrico foram dissolvidos em água separadamente e em seguida misturados.

A solução resultante foi mantida a temperatura ambiente, sob constante agitação por 1h para complexação. Posteriormente, etilenoglicol foi adicionado e a mistura aquecida a 100 °C até obtenção de uma resina polimérica viscosa. A Resina do sal precursor de cada metal foi preparada separadamente, e após adicionado 10 mL de água para solubilização. Essa solução da resina foi usada para a impregnação de 3 g do suporte (Al_2O_3). A concentração mássica percentual dos metais, na forma de óxidos, depositados em relação ao suporte foi fixada em 8 % de Mo e 3% para Cu, Ni ou Co.

Com o objetivo de se estudar a influência da composição dos metais depositados sobre as propriedades catalíticas foram preparadas composição de catalisadores suportados nas esferas de alumina, contendo apenas molibdênio (Mo) e outros contendo ambos precursores de molibdênio e um segundo metal (Cu, Ni ou Co) depositados simultaneamente.

A impregnação das esferas com a solução da resina foi conduzida em um evaporador rotativo à temperatura ambiente e agitação por 1h. Decorrido esse tempo, a temperatura foi elevada até 70 °C sob vácuo para completa eliminação da água. As esferas impregnadas foram secas a 100 °C e em seguida submetidas à calcinação, cujo objetivo é decompor os íons nitrato convertendo os sais dos metais em óxidos e promover a completa combustão da matéria orgânica. O processo de calcinação foi conduzido em um forno tubular, aquecendo-se o sólido a uma taxa de 10 °C/min. da temperatura ambiente até 550 °C em atmosfera de ar sintético, por 2 h (Figura 3.4). Os catalisadores obtidos foram nomeados como MoAl, CuMoAl, NiMoAl e CoMoAl.

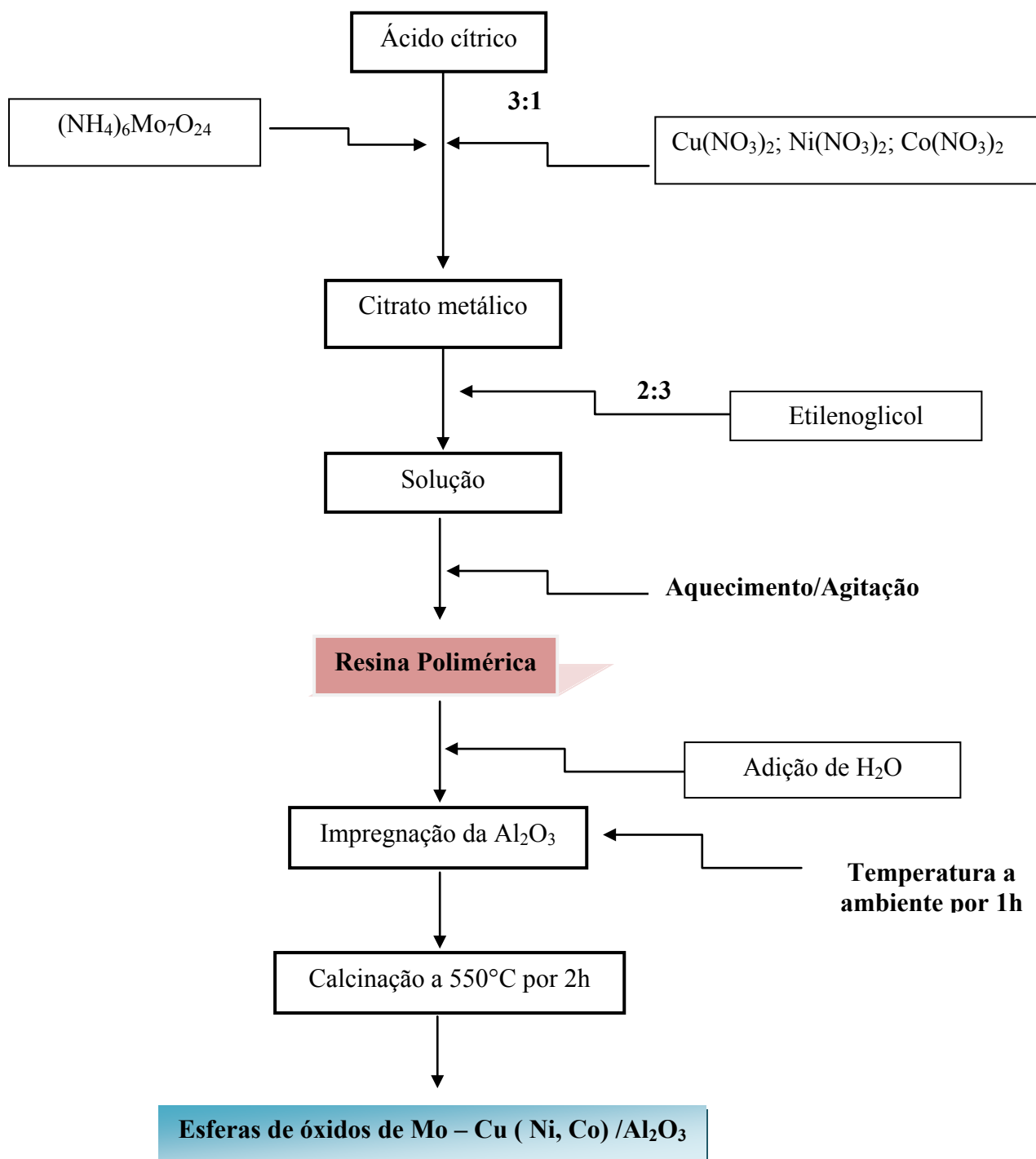
Figura 3.4 – Representação esquemática da esfera de Al_2O_3 modificada por impregnação dos óxidos de Mo, Cu, Ni e Co.



Fonte: Autor

Um fluxograma representando as etapas de preparação da resina pelo método Pechini até sua impregnação nas esferas do suporte (alumina) é mostrado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Fluxograma de preparação da resina polimérica pelo método Pechini e sucessiva impregnação nas esferas de alumina.



Fonte: Autor

3.3. Caracterização dos Catalisadores:

Na área de catálise os métodos de caracterização químicos e físico-químicos dos materiais são fundamentais para entender os fenômenos superficiais e interfaciais que envolvem uma reação química catalisada. Nesta parte do trabalho será apresentado um breve princípio das técnicas físico-químicas utilizadas com maior ênfase nas condições de análises empregadas para as caracterizações dos catalisadores estudados.

Todo procedimento de caracterização dos catalisadores e ensaios de atividade catalítica foram realizado nos Laboratórios do Departamento de Química Inorgânica, Físico-Química e Física da Universidade Federal do Ceará em colaboração com Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.1 – *Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)*

A espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é uma técnica baseada no estudo da emissão de radiação eletromagnética de átomos ou íons gasosos, excitados a partir de um plasma de argônio [113]. O plasma normalmente é formado pela ionização parcial de um gás, geralmente o argônio, produzido e mantido por uma fonte de radiofrequência, proporcionando elevadas temperaturas. A grande vantagem da ICP-OES é a possibilidade de análises multielementares para a maioria dos elementos químicos da tabela periódica. Além disso, a alta temperatura produzida no plasma minimiza as interferências entre os elementos não espectrais, melhorando a sensibilidade e precisão da técnica [113,114].

Os catalisadores contendo molibdênio, cobre, níquel e cobalto na forma de óxidos suportados na alumina foram submetidos à análise química em um espectrofotômetro ICP-OES da Perkin-Elmer, modelo Optima 4300 DV onde foram quantificadas as concentrações de Mo, Cu, Ni, Co e traços de Ca. Previamente a análise, as amostra (20 mg) foram submetidas a processo de digestão ácida com HNO₃ (65 % p/p) sob agitação e aquecimento a 150 °C. Após digestão, as soluções concentradas contendo os analitos foram diluídas com água Milli-Q para balões volumétricos de 50 mL. Curvas de calibração de cada elemento foram preparadas a partir de soluções padrão de referência mono-elementares.

Os seguintes parâmetros operacionais foram utilizados para as análises no ICP-OES: gerador de frequência (40MHz); potência da fonte de radiofrequência (1100 W), vazão de argônio no plasma (15 L/min.), vazão de argônio auxiliar (0,5 L/min.), vazão de argônio no nebulizador (0,80 L/min.) e fluxo de amostra (1,4 mL/min.). As intensidades de emissão foram medidas nas

linhas de emissão ou comprimentos de onda mais sensíveis, sendo em 202,03; 327,39; 231,60; 228,61 e 317,93 nm para Mo, Cu, Ni, Co e Ca, respectivamente.

Os resultados de composição química para o Mo, Cu, Ni e Co, obtidos a partir das análises de ICP foram utilizados para verificar a eficiência do processo de impregnação adotado neste trabalho.

3.3.2 – Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi aplicada para determinar as fases cristalinas dos sólidos e verificar possíveis modificações na estrutura cristalina dos mesmos. Esta se baseia no fenômeno de interferência construtiva de ondas espalhadas pela radiação X incidente e os arranjos periódicos de átomos no cristal. Sendo assim, o fenômeno da difração acontecerá quando o comprimento de onda da radiação X incidente, λ , e a distância entre os planos cristalinos do cristal, separados por uma distância, d , produzir máximos de interferências construtivas de ordem n para ângulos da radiação incidente, θ , com a superfície que satisfaça a lei de Bragg (Equação 3.1) [115,116].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Os difratogramas das amostras calcinadas de alumina, sílica-alumina e alumina após impregnação com metais foram obtidas em um difratômetro modelo DMAXB – Rigaku utilizando-se de uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060\text{\AA}$) com voltagem de 40 kV e corrente de 25 mA. As medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente com amostras na forma de pó na faixa de 2θ de 10 a 90 graus em intervalo de passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição para cada ponto de 2 s. A identificação das fases cristalinas nas amostras foi conduzida usando software X-Pert HighScore (Panalytical), por comparação das posições das linhas de difração e de suas respectivas intensidades com padrões de difração existentes em banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Refinamento de estrutura cristalina via método de Rietveld [117] foi aplicado às aluminas calcinadas de 300 a 1300 °C, empregando software DBWS-9807a e interface gráfica DBWSTools [118,119]. O refinamento de Rietveld determina a composição de fases e possibilita obter informações de possíveis defeitos na rede cristalina, através do refinamento dos parâmetros estruturais das fases na amostra a partir de um modelo policristalino [119].

Os parâmetros estruturais são calculados através do método dos mínimos quadrados, no qual minimiza a diferença entre o perfil de difração observado (experimental) e o modelo calculado. A qualidade do refinamento foi conduzida acompanhando a evolução dos parâmetros R_{WP} (erro residual) e o valor do fator de ajuste do fit, S_{Gof} (Goodness of fit), próximo a 1. O diâmetro médio dos cristalitos das aluminas foi calculado de acordo com a equação de Scherrer (Equação 3.2) que relaciona a espessura de uma partícula com a largura do pico de difração.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (3.2)$$

Onde:

$\beta_{1/2}$ é a largura a meia altura corrigida da linha de difração, expressa em radianos; θ representa metade do ângulo do pico de difração (ângulo de Bragg); K constante que depende da forma do cristal (para partículas esféricas é 0,9), λ o comprimento de onda da radiação X empregada, sendo igual a 0,15406 nm para a radiação de $CuK\alpha$.

3.3.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica baseada no estudo da interação da radiação infravermelha com a matéria, com energia suficiente capaz de induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais, relacionado ao estado eletrônico fundamental da molécula [113]. A radiação infravermelha quando absorvida em frequências de 10000-100 cm^{-1} , converte-se em energia de vibração molecular, associados às ligações que mantêm átomos ou moléculas unidos [113,120]. Tais frequências dependem das massas dos átomos, da constante de força das ligações e da geometria dos átomos.

A regra de seleção geral para que se verifique absorção de radiação IV pela matéria é que o momento de dipolo elétrico da molécula deve se alterar durante a vibração. A molécula não precisa ter um dipolo permanente, a regra exige apenas uma alteração do momento dipolo, em alguns casos a partir de zero [115]. O infravermelho cobre uma ampla faixa de 10000-50 cm^{-1} , no entanto a região no intervalo entre 4000 – 400 cm^{-1} (infravermelho médio) é a mais normalmente utilizada na caracterização de materiais [116,120].

Sendo assim, neste trabalho a região do infravermelho médio foi explorada visando obter valiosas informações em termos da composição de catalisadores, identificação de fases e espécies quimissorvidas nas superfícies dos sólidos. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos

em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo FTLA 2000-102, coletando 20 varreduras na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr contendo 1 % (m/m) de amostra.

3.3.4 – Métodos com Temperatura Programada:

A aplicação desses métodos é de grande importância nos processos químicos, servindo de base para definir as condições que devem ser utilizadas em um processo industrial e também no estudo dos fenômenos que ocorrem sobre as superfícies dos catalisadores.

3.3.4.1 – Análises Térmicas: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Termogravimetria e Termodiferencial (TG-DTA).

Métodos de análises térmicas têm sido largamente utilizados por possibilitar uma avaliação rápida das propriedades físicas ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, quando submetidos a variações de temperatura [121]. Os métodos termoanalíticos mais empregados na caracterização de catalisadores são a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), os quais permitem estudos de estabilidade e decomposição térmica de substância orgânica e inorgânica, reações em estado sólido, determinação de umidade entre outros. A DTA e DSC são técnicas muito semelhantes sendo capazes de identificar as transições de fase sem variação de massa, caracterizando os processos térmicos como endotérmicos ou exotérmicos. Além disso, a técnica de DSC oferece maior sensibilidade na quantificação do calor (entalpia) envolvido nas reações químicas e/ou transições de fases (ΔH_r ou ΔH_{tr}) [122].

Amostras das esferas híbridas não calcinadas (Al-Qts e SiAl-Qts) e catalisadores pós-testes catalíticos foram realizados em um termoanálise Shimadzu DSC-60 e DTG-60H com DTA acoplado. As análises de TG-DTA foram conduzidas com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. da temperatura ambiente até 800 $^{\circ}\text{C}$, utilizando-se atmosfera dinâmica de ar sintético, na vazão de 45 mL/min. Em todas as corridas utilizaram-se cadinhos de alumina com aproximadamente 10 mg de amostra. Para as análises no DSC, foram utilizados aproximadamente 3 mg de amostra em cadinho de alumínio hermeticamente fechado, taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. desde a temperatura ambiente até 600 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar (40 mL/min.).

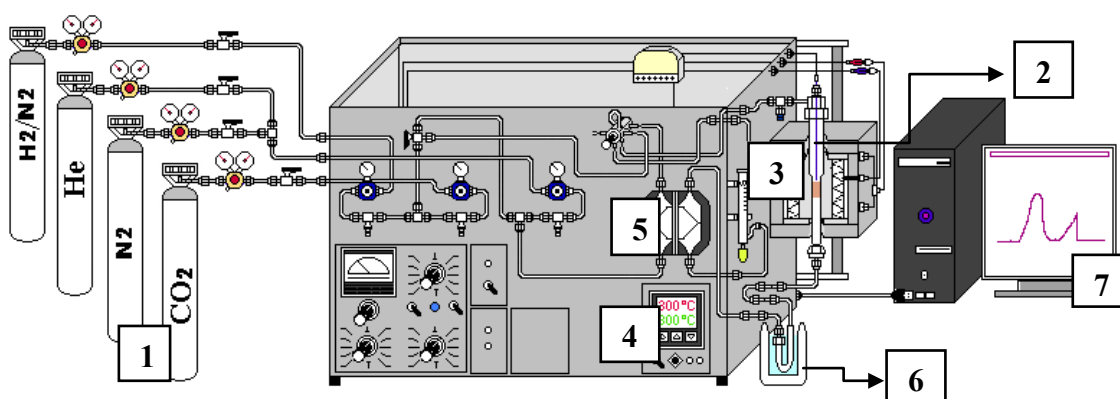
3.3.4.2 – Redução com H₂ a Temperatura Programada (RTP-H₂)

A técnica de redução à temperatura programada consiste na ocorrência de uma reação química entre espécies oxidadas presentes na amostra e um gás redutor (normalmente H₂ diluído com gás inerte, N₂), onde a medida de consumo de hidrogênio é monitorada continuamente por um detector de condutividade térmica. A redução de um óxido metálico MO_n pelo H₂ é descrito pela seguinte reação (Equação 3.3).



Dependendo da facilidade de redução ou dos diferentes estados redox dos óxidos metálicos presentes no catalisador, um ou mais picos de consumo de hidrogênio podem ser obtidos. A técnica pode fornecer informações sobre o estado de oxidação, interação entre o óxido metálico e o suporte, indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos e parâmetros cinéticos de redução em regime não isotérmico. Óxidos de Mo – Cu (Ni ou Co) depositados sobre o suporte de alumina foram submetidos à análise de redução a temperatura programada (RTP), conforme sistema mostrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Esquema do sistema de unidade dinâmica para análises de RTP ou TPD-CO₂.

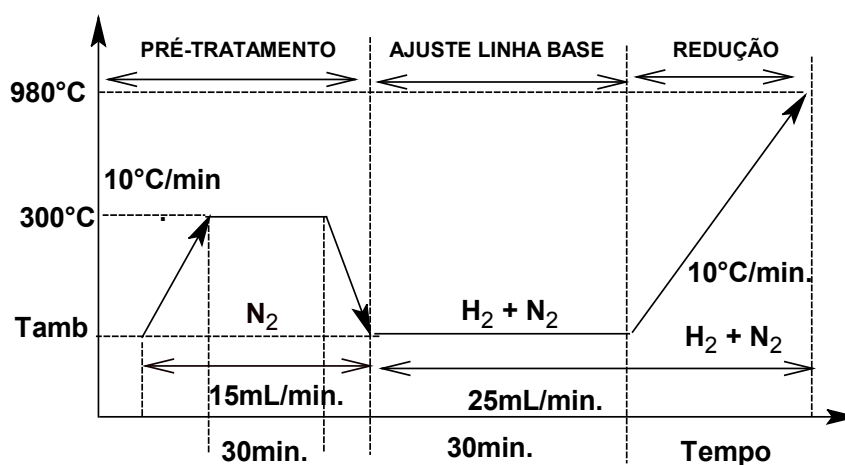


1 – cilindros/mistura de gases, 2 – reator de quartzo contendo a amostra, 3 – forno, 4 – controladores de temperatura do forno, 5 – DCT, 6 – “trap” em banho de gelo para remoção de água, 7 – sistema de aquisição de dados.

Fonte: Autor

Para as medidas foram utilizados aproximadamente 60 mg de amostra introduzido em um reator de quartzo. Previamente, a amostra foi submetida ao pré-tratamento térmico até 300 °C sob atmosfera de N₂ e mantido nestas condições por 30 min. para remover umidade. Após, essa foi resfriada até a temperatura ambiente e a atmosfera de N₂ foi substituída pela mistura redutora (8% H₂/N₂) com uma vazão de 25 mL/min. Por fim, a análise foi conduzida da temperatura ambiente até 950 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min., onde o consumo de hidrogênio foi monitorado com um detector de condutividade térmica (DCT). Filtro ou “trap” contendo peneira molecular 3A, imerso em banho de gelo foi utilizado para a remoção da água produzida durante a redução. Este procedimento é resumido na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Esquema das condições do processo de redução a temperatura programada.



Fonte: Autor

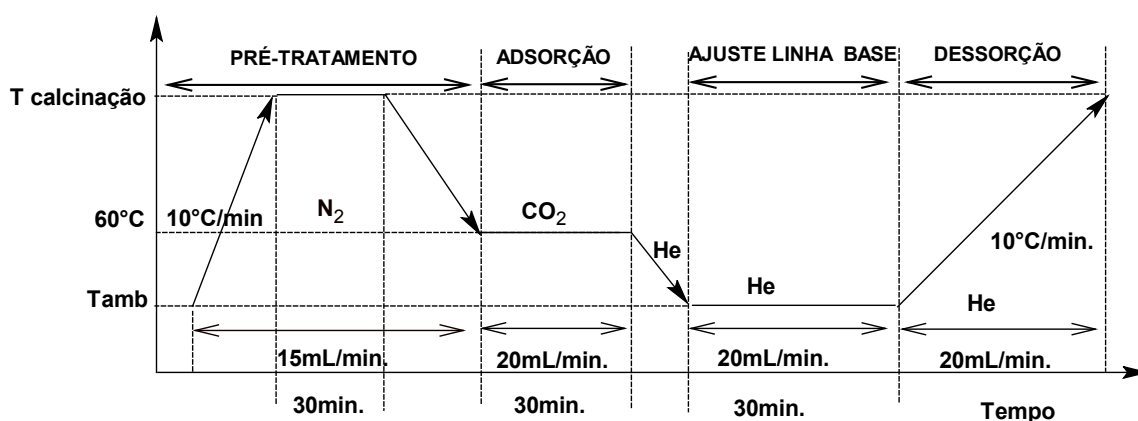
3.3.4.3 – Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada (TPD-CO₂)

Método de dessorção térmica de CO₂ é uma técnica largamente usada para se estudar as propriedades básicas da superfície dos sólidos por interação com o CO₂. A força da ligação entre o gás e o sítio básico na superfície do sólido é proporcional a sua força básica [77]. Portanto, quanto mais forte a ligação, maiores são as temperaturas requeridas para a dessorção do CO₂. Assim a temperatura de dessorção reflete a força do sítio e a área do pico do CO₂ dessorvido é proporcional à quantidade de sítios básicos no catalisador. Para isso é admitido que uma molécula se adsorva sobre um sítio na superfície, e que a força de adsorção seja proporcional a temperatura [121].

As análises de dessorção de CO₂ a temperatura programada, foram realizadas no mesmo equipamento utilizado para os estudos de RTP (Figura 3.6), contudo operando em condições de

análise diferente. A análise foi iniciada com um pré-tratamento *in situ* de 200 mg de cada amostra até sua temperatura de calcinação, permanecendo nesta por 30 min. sob fluxo de nitrogênio (15 mL/min.). Decorrido tempo, a amostra foi resfriada sob o mesmo fluxo de N₂ até 60 °C. Estabilizado a temperatura de 60 °C deu-se início a etapa de adsorção de CO₂ fazendo-se passar um fluxo de 20 mL/min. deste gás durante 0,5h. Antes da medida as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente sob fluxo de hélio até ajuste da linha de base do detector de condutividade térmica (DCT). A partir desse momento, a etapa de dessorção de CO₂ foi conduzida aquecendo-se a amostra da temperatura ambiente a do tratamento térmico com uma taxa de 10 °C/min., sob fluxo de hélio (20 mL/min.) Este procedimento é resumido na Figura 3.8.

Figura 3.8 – Esquema das condições do processo de dessorção de CO₂ a temperatura programada.



Fonte: Autor

O CO₂ dessorvido foi monitorado usando detector de condutividade térmica, *on line*, após passar por um “trap”, imerso em banho de gelo, para eliminação de traços de água. Para quantificação do CO₂ dessorvido pelas amostras foi preparada curva de calibração usando volume conhecido de CO₂.

3.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura adquiriu um papel fundamental na caracterização da morfologia de catalisadores heterogêneos. A geração de imagens no MEV é o resultado das interações entre um fino feixe de elétrons primários e os átomos do material, resultando em uma

série de radiações emitidas como: elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e raios X característicos [121,123]. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os sinais SE fornecem imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os sinais BSE, fornecem a imagem característica da variação da composição do material. Os raios X característicos são de interesse para microanálise química de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) [121].

A morfologia dos catalisadores estudados foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura FEG-SEM da FEI Company, modelo Inspect F50, com um sistema de EDS acoplado ao microscópio e operando a 20 kV. As amostras foram colocadas sobre porta amostra de alumínio contendo uma fita adesiva de carbono para a deposição de uma porção do sólido. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para melhorar a condução da amostra. Foi utilizada a técnica de espectrometria por dispersão em energia de raios X (EDS) para a obtenção de informações sobre a composição elementar e dispersão dos metais nas amostras analisadas.

3.3.6 – Métodos de Caracterização por Adsorção

No estudo de materiais, métodos de adsorção de um fluido (gás, vapor ou líquido) para caracterização físico-química da superfície dos sólidos são de grande interesse, tanto do ponto de vista da ciência fundamental quanto das aplicações tecnológicas. Portanto, neste trabalho isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e adsorção de piridina foram obtidas para avaliação das propriedades texturais e ácidas, respectivamente dos catalisadores.

3.3.6.1 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A caracterização textural em relação à área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros dos sólidos são importantes propriedades para aplicação em catálise heterogênea [124]. A área superficial determina a acessibilidade de interação com sítios ativos dos sólidos, sendo frequentemente relacionada à atividade catalítica.

Volume de poros e distribuição de diâmetro de poros tende a controlar os fenômenos de transporte (características difusionais) na superfície dos catalisadores e conseqüentemente governar a seletividade nas reações catalisadas [124,125]. Estas características texturais dos sólidos são normalmente determinadas a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um gás ou vapor. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona em temperatura constante, a quantidade da substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou

concentração na fase gasosa. Diferentes gases adsortivos como N₂, Ar e CO₂ podem ser usados para obtenção das isotermas, dependendo da natureza do material (adsorvente) e das informações requeridas. No entanto, isotermas de adsorção de N₂ a 77 K tem sido freqüentemente usadas para investigação dos parâmetros texturais dos materiais.

Dessa forma, a área superficial e porosidade dos catalisadores foram determinadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K (-196 °C) em um porosímetro Autosorb-1B da Quantachrome Instruments. Previamente, a análise de adsorção de nitrogênio as amostras foram submetidas a um processo de degaseificação a 250 °C sob vácuo por 12 horas visando remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os catalisadores foram obtidas em uma ampla faixa de pressão relativa (P/P₀) variando de 10⁻⁶ a 0,99 permitindo obter informações de área superficial e distribuição de tamanho de poros no alcance de micro a mesoporos.

Para o cálculo da área superficial específica fez-se uso da equação BET (Brunauer - Emmet - Teller), a qual permite obter o número de moléculas requeridas para a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente, a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente [124,126]. A distribuição de tamanho de poros foi calculada de acordo com o modelo desenvolvido por Barret, Joyner and Halenda (BJH), o qual é baseado na equação de Kelvin [127,128]. O método t-plot foi utilizado para determinação da área e o volume de microporos [126,129].

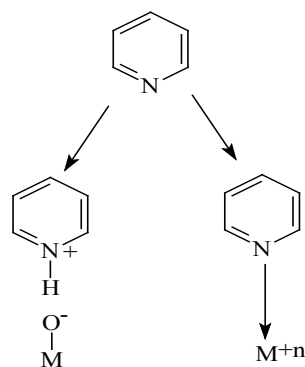
3.3.6.2 – Isotermas de Adsorção de Piridina

O conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores que promovem reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade catalítica, correlacionando as suas propriedades ácidas [124]. A acidez de um óxido pode ser avaliada a partir dos conceitos clássicos de ácidos de Brønsted e Lewis, ou seja, segundo sua capacidade de doar um próton e aceitar um par de elétrons, respectivamente. Diferentes métodos químicos e físicos utilizando diversas moléculas sonda (amônia, piridina, n-butilamina, etc.), bem como reações químicas modelo têm sido usado para determinar a natureza, força, distribuição e número de sítios ácidos ativos em catalisadores heterogêneos [121,124].

Neste trabalho foi utilizada a adsorção em fase líquida de piridina a 25°C e reação química modelo (desidratação do etanol) para caracterizar a acidez dos catalisadores.

A piridina é uma base relativamente fraca ($pK_b \sim 9$), sendo capaz de se adsorver seletivamente nos sítios ácidos de Lewis por seu par de elétrons isolados e nos sítios de Brønsted formando o íon piridinium [121], fornecendo, portanto, dados de concentração de sítios ácidos nos materiais (Figura 3.9).

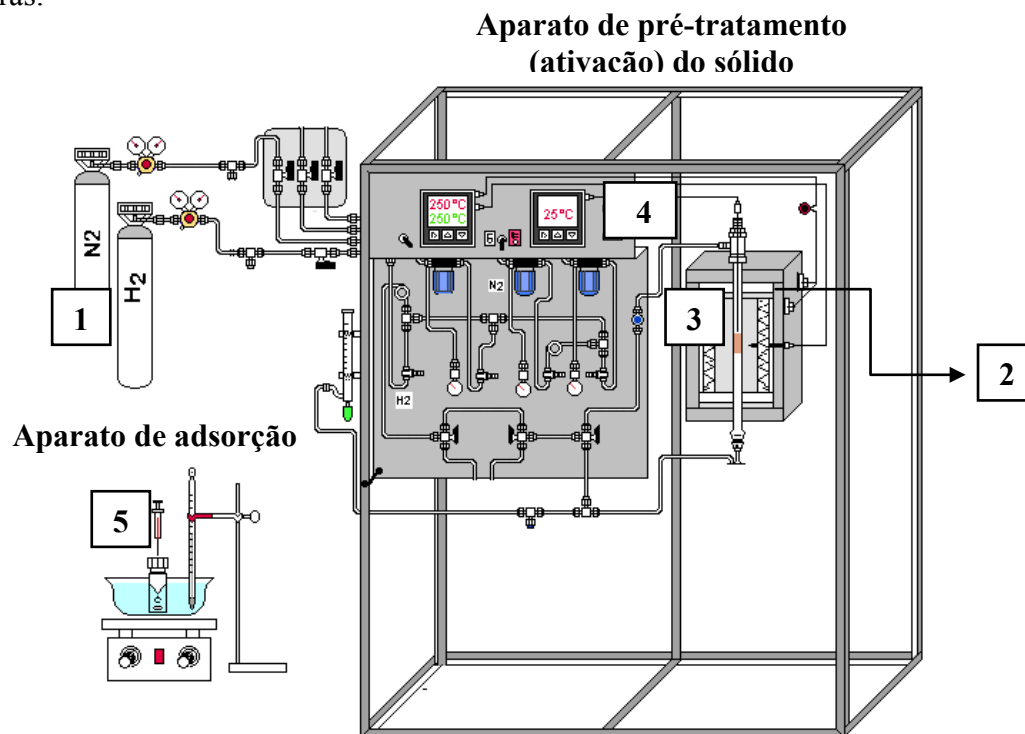
Figura 3.9 – Adsorção da molécula de piridina nos sítios ácidos de Brønsted (M-OH) e Lewis (M^{+n}).



Fonte: Adaptado [121]

As isotermas de adsorção de piridina, utilizando ciclohexano como solvente apolar foram realizadas por método em batelada, os dados de equilíbrio de adsorção foram obtidos conforme aparato experimental mostrado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Esquema do sistema de ativação e adsorção de piridina para medidas de acidez das amostras.



1 – gases utilizados no pré-tratamento das amostras, 2 – reator de vidro contendo a amostra, 3 – forno, 4 – controladores de temperatura do forno, 5 – sistema para experimentos de adsorção em batelada, composto de: frasco ou célula com adsorvente, banho de água, termômetro e agitador magnético.

Fonte: Autor

Antes dos experimentos de adsorção em fase líquida as amostras (calcinadas) foram pré-tratadas ou ativadas a 250°C em reator de vidro sob atmosfera de H₂ ou N₂ por 1 h. Passado o tempo de ativação, o reator foi resfriado ainda sob atmosfera de um dos gases (H₂ ou N₂) até a temperatura ambiente e a amostra transferida para frasco adequado (vial), onde foi adicionado 4mL de ciclohexano.

O frasco foi colocado em um banho de água a temperatura ambiente (25 °C) sob constante agitação magnética. Volumes de uma solução padrão de piridina (0,1mol/L) e heptano (0,05mol/L) como padrão interno, em ciclohexano foram adicionados ao frasco contendo adsorvente. Um tempo de equilíbrio de adsorção de 10min foi estabelecido. Decorrido tempo de equilíbrio, a concentração de piridina em solução foi monitorada usando cromatógrafo gasoso contendo detector de ionização de chama (DIC) e coluna capilar DB-5 (20m x 0.18mm x 0.4µm). Com posse dos dados de área da piridina e do padrão interno (heptano), pode-se calcular a concentração de base na solução de

equilíbrio e, conseqüentemente, a quantidade de piridina adsorvida pelas amostras. A quantidade de piridina adsorvida na superfície do sólido foi calculada de acordo com a Equação 3.4.

$$q_e = \frac{Q_0 - Q_e}{m \times A} \quad (3.4)$$

Onde:

Q_0 e Q_e são as quantidades iniciais e no equilíbrio de piridina (μmol), respectivamente; A e m são a área superficial (m^2/g) e a massa (g) do sólido usado; q_e é a quantidade de piridina adsorvida por área da superfície do adsorvente ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$).

As isotermas de adsorção de piridina foram determinadas construindo-se gráfico da quantidade de piridina adsorvida pelo sólido ($\mu\text{mol}/\text{g}$) vs. concentração de piridina na solução de equilíbrio (mmol/L). Regressão não-linear dos dados experimentais foi realizada utilizando o Software Origin 8.0, o qual possibilitou à obtenção de valores estimados da quantidade máxima adsorvida, associado ao número total de sítios ácidos e da constante de equilíbrio de adsorção (K_A).

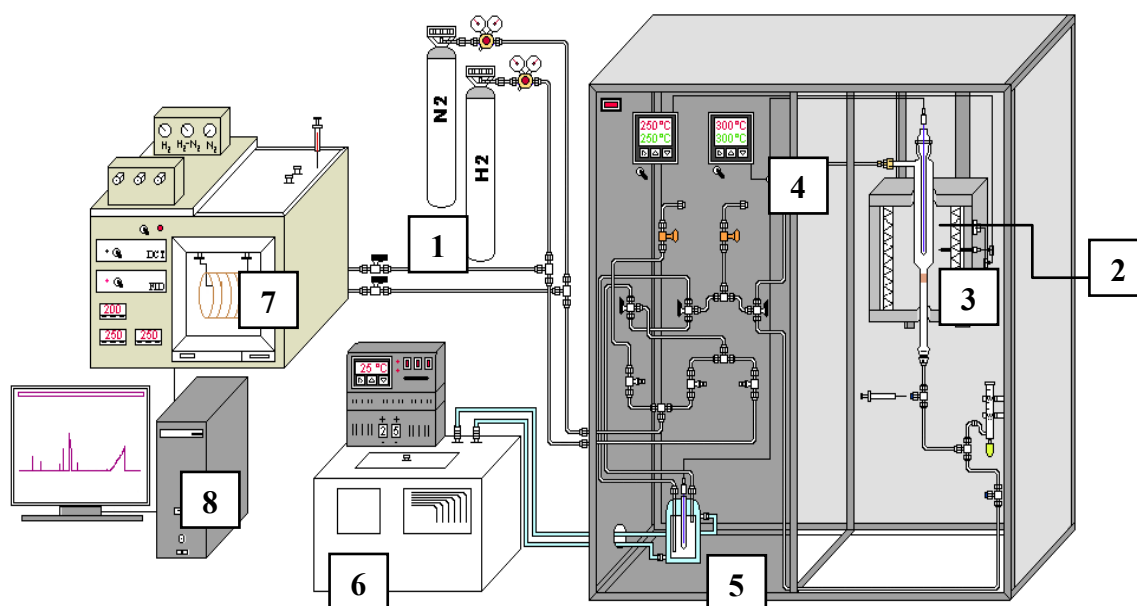
3.4. Testes Catalíticos:

Os estudos catalíticos dos materiais foram realizados em dois sistemas catalíticos em fase gás: 1) reação de desidratação do etanol e 2) reação de desidratação do glicerol.

3.4.1 – Reação de Desidratação do Etanol

A desidratação catalítica do etanol em fase gás foi utilizada como uma reação química modelo para caracterizar a força e a densidade dos centros ácidos nos catalisadores. O método permite caracterizar os centros ácidos dos catalisadores em condições reacionais (pressão, temperatura, atmosfera, concentração de reagentes) iguais ou próximas as condições reais de uso, o que nem sempre é possível com as técnicas físico-químicas de caracterização [124]. Neste estudo, as reações de desidratação do etanol foram realizadas a temperatura de 250 °C e pressão atmosférica, usando o sistema reacional mostrado esquematicamente na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Esquema da unidade dinâmica para realização de testes catalíticos na reação de desidratação do etanol.



1 – cilindros de gases, 2 – reator de vidro contendo a amostra, 3 – forno, 4 – controladores de temperatura do forno, 5 – saturador com etanol, 6 – banho termostatizado, 7 – cromatógrafo a gás, 8 – sistema de aquisição de dados.

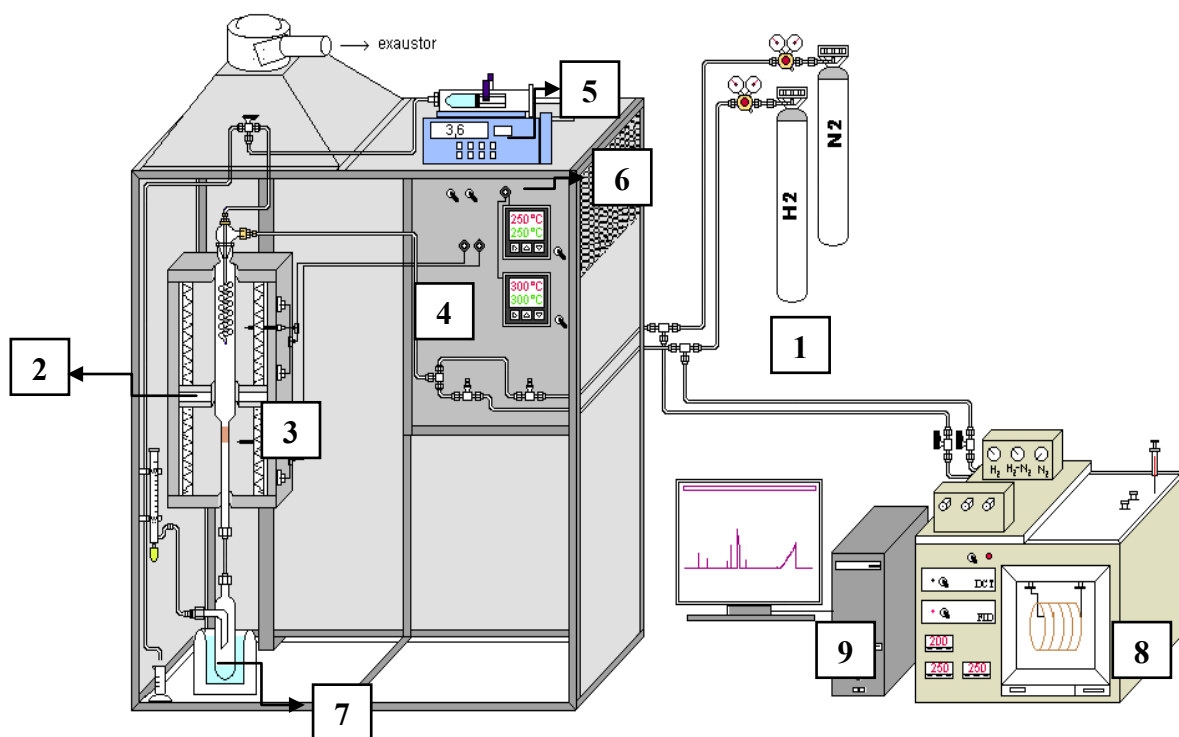
Fonte: Autor

Em cada teste utilizou-se cerca de 150mg de catalisador, colocado em reator de leito fixo, o qual foi previamente ativado “in situ” em atmosfera de nitrogênio por 3 h a 350 °C. Uma mistura de N₂ contendo vapor de etanol (fluxo total 30 mL/min.) foi alimentado ao reator. A mistura reacional foi estabelecida passando-se fluxo de N₂ por um saturador contendo etanol a 25 °C. Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo a gás (CG) equipado com um detector de ionização de chama (DIC) e coluna capilar apolar DB1(30 m, 0,25 mm e 0,25 μm).

3.4.2 – Reação de Desidratação do Glicerol

Os testes catalíticos na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa foram realizados em sistema reacional mostrado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Esquema da unidade dinâmica para realização de testes catalíticos na reação de desidratação do glicerol.



1 – cilindros de gases, 2 – reator de vidro contendo a amostra, 3 – forno, 4 – controladores de temperatura do forno, 5 – seringa de vidro com solução do glicerol, 6 – bomba de seringa, 7 – coletor de vidro em banho criogênico, 8 – cromatógrafo a gás, 9 – sistema de aquisição de dados.

Fonte: Autor

O sistema é formado por um reator de vidro borossilicato contendo em um leito fixo a amostra de catalisador a ser testado acoplado a um forno com temperatura controlada. Todos os testes catalíticos foram conduzidos com o sistema operando em um fluxo contínuo de H_2 ou N_2 (25 mL/min.) na temperatura de 250 °C a pressão atmosférica. Em cada corrida utilizou-se cerca de 150 mg de catalisador, o qual foram primeiramente ativado/reduzido “in situ” em atmosfera de N_2 ou H_2

(25 mL/min) a 250°C por 1 h antes da reação. Após esse período uma solução aquosa de glicerol (10 m/m%) alimentou o topo do reator com o auxílio de uma bomba de seringa, operando a um fluxo de 3,6 mL/h, correspondente a uma vazão molar de glicerol igual a 39,7 mmol/h. A mistura reacional (produtos e reagente) obtida foi condensada em um tubo de vidro, resfriado em banho de nitrogênio líquido (-196 °C). O tempo reacional foi de 5 h, sendo realizada coleta da mistura reacional condensada com 30 min. e posteriormente a cada 1h de reação para análise dos produtos e determinação da conversão do glicerol por CG.

A identificação dos produtos reacionais foi realizada através de cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa, modelo GC/MS – QP 2010 – Shimadzu contendo coluna capilar DB-5 (20 m x 0.18 mm x 0.4 µm). A quantificação do glicerol convertido e produtos reacionais foram realizadas em um cromatógrafo a gás (Simple Chrom GC – Ciola), equipado com um detector de ionização de chama (DIC) e coluna capilar tipo DB-5 com 20 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,4 µm de espessura da fase estacionária. As condições de trabalho no cromatógrafo foram: Programação de temperatura na coluna, 35°C/3min., seguido de aquecimento a taxa de 15 °C/min. até 230 °C, Temperatura do detector e injetor, 250°C.

Para a análise no cromatógrafo, pesou-se massa da mistura reacional recolhida, adicionando o padrão interno (etilenogliceol) a uma concentração próxima de 1% m/m, na forma de solução aquosa de etilenoglicol 0,045g/mL. Todas as injeções no cromatógrafo foram realizadas em triplicatas. O teor de glicerol convertido e a seletividade a cada produto foram calculados como descritos nas equações 3.5 e 3.6.

$$C_{Gl} (\%) = \frac{Q_i - Q_m}{Q_i} \times 100 \quad (3.5)$$

$$S_{p_i} (\%) = \frac{Q_{p_i}}{\sum p_t} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde: Q_i e Q_m são as quantidades de glicerol introduzido e na mistura reacional coletada (g/g), respectivamente; Q_{p_i} é a quantidade (g) de determinado produto i (acroleína, acetol, etanol, metanol, 1,2-propanodiol, 1-propanol ou álcool alílico); $\sum p_t$ é o somatório da quantidade de todos os produtos identificados na mistura reacional (g); C_{gl} é a quantidade de glicerol convertido (%) e S_{p_i} é a seletividade ou a quantidade do produto (p_i) formado (%).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Resultados & Discussão

Primeira Parte: Catalisadores de Alumina

- *Efeito da Temperatura de Calcinação e Adição de Sílica nas suas Propriedades Físico-Químicas e Atividade Catalítica*

Segunda Parte: Catalisadores Bimetálicos de Óxidos de Mo-Cu (Ni ou Co)/ γ -Al₂O₃

- *Efeito Combinado das Propriedades Ácidas e Redox dos Catalisadores sobre suas Características Físico-químicas e Desempenho Catalítico.*

Terceira Parte: Aspectos Físico-Químicos Pós-reação dos Catalisadores Bimetálicos

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados dos testes catalíticos e de caracterização dos diferentes catalisadores são discutidos. Os resultados foram divididos em três partes:

Primeira parte – Resultados referentes aos catalisadores à base de alumina, onde o efeito da temperatura de calcinação e adição de sílica sobre as propriedades físico-químicas e atividade catalítica da alumina são estudadas.

4.1 – Catalisadores de Alumina

4.1.1 – Caracterizações dos Catalisadores

As propriedades físico-químicas dos catalisadores foram estudadas por diferentes técnicas, e os resultados dessas caracterizações são descritos de forma detalhada nas seções seguintes.

4.1.1.1 – Análises Térmicas: Termogravimetria-Termodiferencial (TGA-DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

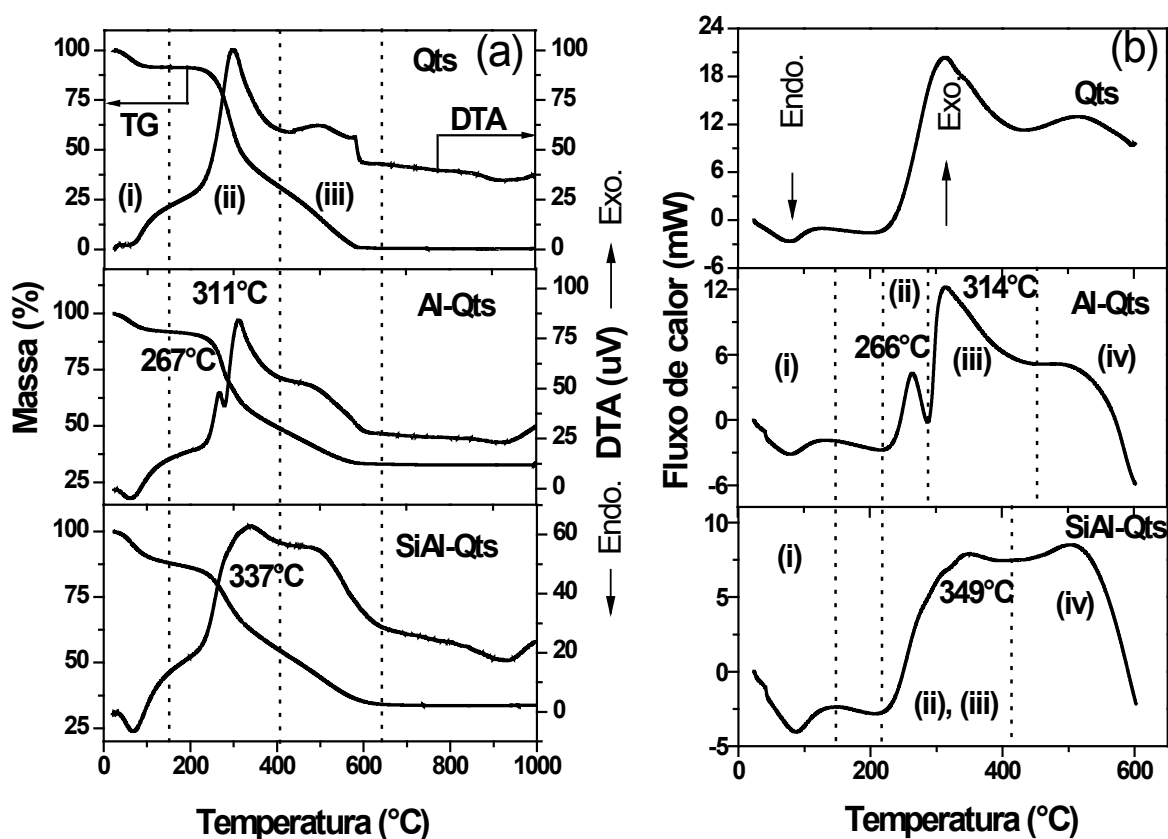
A Figura 4.1 (a e b) mostra as análises térmicas da quitosana e das esferas híbridas (Al-Qts e SiAl-Qts), obtidas após secagem a temperatura ambiente.

As curvas termogravimétrica das esferas de Al-Qts e SiAl-Qts indicam três regiões de perda de massa: (i) 30 a 150 °C – atribuída a dessorção de água fisicamente adsorvida a superfície da esfera; (ii) 150 a 410 °C – relacionado a remoção de água quimicamente adsorvida e oxidação da quitosana combinado a decomposição de resíduos de nitrato de amônio; (iii) 410 a 650 °C, referente à combustão continuada da matéria orgânica residual e a perda de água quimicamente ligada a superfície envolvida nas transições de fases [110,130].

Os perfis das curvas termodiferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostram a ocorrência de processo endotérmico para a primeira região de perda de massa, referente à eliminação de água e exotérmicos, relacionados aos eventos ocorridos na segunda e terceira região de perda de massa. Analisando as curvas de DTA e DSC da amostra de Al-Qts é observado claramente um pequeno pico com máximo em torno de 267 °C, referente às reações de decomposição exotérmicas do NH_4NO_3 , formando espécies de NO_x [131,132]. Essa decomposição do nitrato de amônio pode acelerar a eliminação do precursor orgânico e

desidroxilação da superfície do material [132]. No caso da amostra SiAl-Qts, a decomposição do nitrato de amônio ocorre de forma menos pronunciada, sendo observado apenas um ombro sutil nas curvas de DTA e DSC. A redução na quantidade de nitrato de alumínio por adição da sílica, bem como as interações entre os grupos OH e NH₂, da quitosana, com o Al⁺³ pode ter contribuído para decomposição do NH₄NO₃ simultaneamente a oxidação da matéria orgânica, sendo observado um único pico mais alargado a 337 °C.

Figura 4.1 – Análises Térmicas das esferas híbridas não calcinadas: (a) curvas termogravimétrica-termodiferencial (TG-DTA) e (b) curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC).



As variações de massa e quantidade de calor associados aos diversos eventos de decomposição das amostras de Al-Qts e SiAl-Qts estão indicados na Tabela 4.1 e 4.2. A soma das perdas de massa (ii) + (iii) correspondem majoritariamente à quantidade de direcionador orgânico da amostra, sendo igual a 58,9 para a Al-Qts e 66,2 para a SiAl-Qts.

Tabela 4.1 – Quantificação da perda de massa envolvida nos processos de decomposição das esferas híbridas Al-Qts e SiAl-Qt.

Amostras	Perda de Massa (%)			Perda Total (%)
	(i)	(ii)	(iii)	
Eventos				
$\Delta T(^{\circ}C)$	30-150	150-410	410-650	
Al-Qts	7,69	43,27	15,56	58,88
SiAl-Qts	13,16	33,57	19,48	66,21

A partir dos dados de perda de massa da Tabela 4.1, torna-se evidente que a maior parte do direcionador orgânico (quitosana) é removida em temperaturas entre 150 a 410 °C, com maior porcentagem de perda de massa para a amostra Al-Qts (43,27), comparado a SiAl-Qts (33,57). Esse resultado é devido à maior quantidade de nitrato de alumínio na mistura precursora de síntese, resultando em um teor de resíduo de nitrato amônio superior na esfera de Al-Qts. Na síntese da esfera mista SiAl-Qts, visto que 50 % do Al foi substituído por Si, um menor teor de nitrato de amônio está presente na solução inicial.

Através das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a quantidade de calor envolvido nos processos de decomposição das esferas híbridas foi calculada, sendo apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Quantificação por DSC do calor envolvido nos processos de decomposição das esferas híbridas Al-Qts e SiAl-Qt.

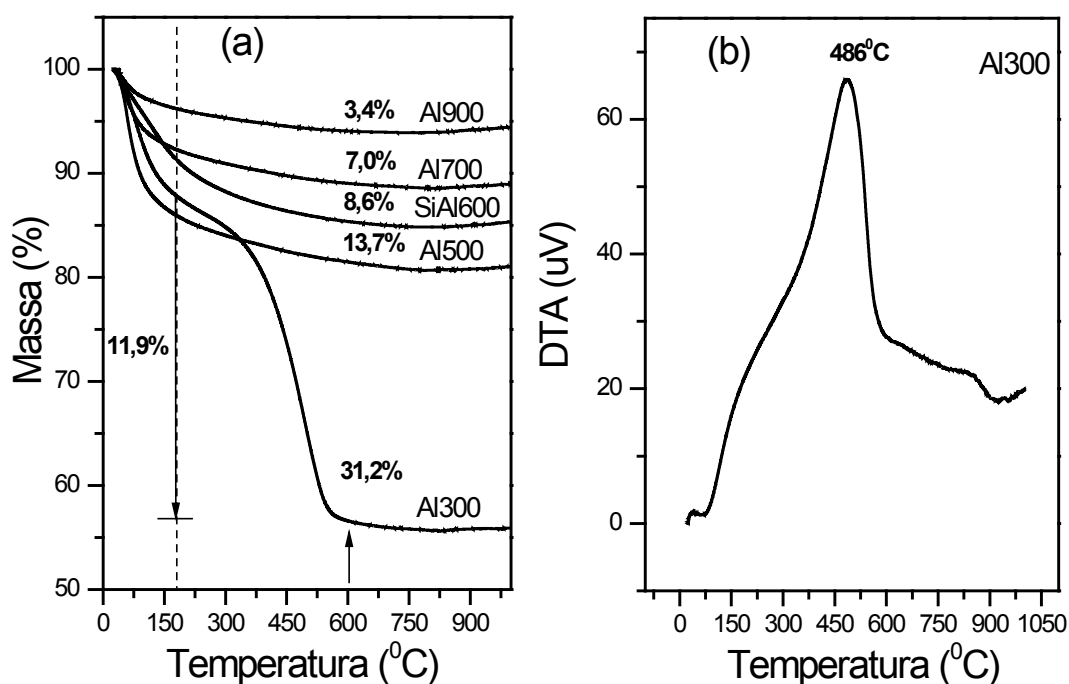
Amostras	Al-Qts				SiAl-Qts		
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii) e (iii)	(iv)
$\Delta T (^{\circ}C)$	30-130	220-289	289-450	450-600	30-140	220-410	410-600
$\Delta H (kJ/g)$	0,158	0,207	1,25	0,631	0,221	0,732	1,01

No caso da esfera de Al-Qs, existe quatro processos de decomposição. De acordo com a curva de DSC, uma quantidade maior de calor é liberada na região de 220 a 450 °C para amostra de Al-Qts (1,457 kJ/g), quando comparado a SiAl-Qts em região próxima de 220 a 410 °C (0,732 kJ/g). Para a amostra de SiAl-Qts, maior quantidade de calor é liberada no processo a temperatura acima de 400°C (1,01 kJ/g). Estes valores concordam com o menor teor de nitrato

presente na amostra SiAl-Qts que foi sugerido anteriormente. No processo de decomposição do nitrato de amônio ocorre a liberação de energia que por sua vez facilita a combustão da matéria orgânica presente. Como consequência, resta menor quantidade de resíduo orgânico para queimar em temperatura acima de 400°C.

Desse modo, visando avaliar o efeito da temperatura nas propriedades físico-químicas e atividade catalítica, as esferas híbridas de Al-Qts foram calcinadas em diferentes temperaturas para a remoção do direcionador dos poros e desidroxilação da superfície. Posteriormente ao processo de calcinação, as amostras foram submetidas novamente ao ensaio termogravimétrico, para se determinar qual a quantidade de resíduo dos precursores ainda presente. As curvas termogravimétricas obtidas para as alumina calcinadas de 300 a 900°C e sílica-alumina a 600°C são apresentadas na Figura 4.2.

Figura 4.2 – (a) curvas termogravimétricas das amostras calcinadas (TG) e (b) curva termodiferencial da amostra Al300.



Todas as amostras apresentaram perda de massa à temperatura abaixo de 150 °C relacionado à eliminação de água fisicamente ligada à superfície. O aumento na temperatura de calcinação de 500 a 900 °C diminui a quantidade de água retida na superfície do material. Acima de 150°C, a pequena perda de massa está associada à eliminação de água da estrutura, envolvida nas transições de fase da alumina. No caso da alumina calcinada 300 °C (Al300), alta perda de massa é observada na região entre 150 e 600 °C relacionada à combustão da matéria orgânica ainda retida na amostra. Este evento é observado no perfil de DTA como um processo exotérmico de alta intensidade.

4.1.1.2 – Determinação da Composição Química

Os resultados da análise química elementar, determinadas por fluorescência de raios – X (FRX) da quitosana usada neste trabalho e esferas dos óxidos calcinados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição química elementar das amostras, expresso na forma de porcentagem em massa. Razão molar nominal Si/Al=1.

Amostras	Porcentagem dos Elementos (%)				
	Al	Si	Ca	Fe	Cl
Quitosana	0,00	18,09	66,76	8,94	2,12
Al300	88,97	3,14	4,78	1,11	0,35
Al500	96,55	0,12	2,16	0,86	0,00
Al700	96,23	0,14	2,77	0,71	0,00
Al900	95,46	0,71	2,90	0,82	0,00
Al1200	95,01	0,70	2,95	0,97	0,00
Al1300	95,90	0,50	2,42	0,87	0,00
# SiAl	47,15	46,60	4,35	1,42	0,00

Razão molar Si/Al = 0,95

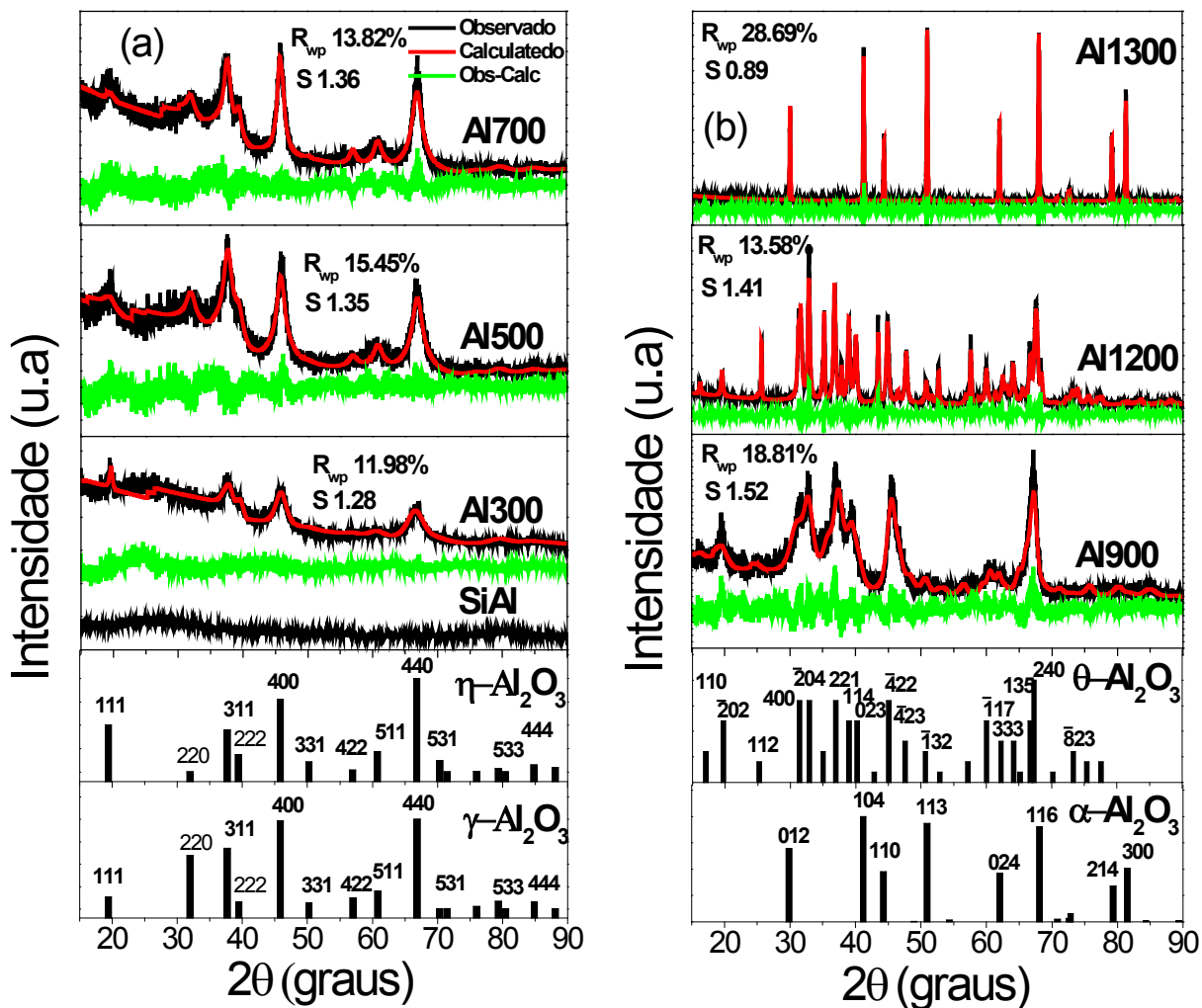
De acordo com dados da Tabela 4.2, cálcio, sílica e ferro são os principais resíduos presentes na quitosana usada como direcionador dos poros na síntese dos catalisadores. É importante destacar que o método de análise (FRX) não detecta carbono, conseqüentemente alta porcentagem em massa dos metais é observado na amostra da quitosana. Nas esferas de alumina ou sílica-alumina calcinadas, pequenos teores dos metais Ca, Si e Fe estão presentes como impurezas provenientes da quitosana utilizada no processo de síntese. Entre as impurezas, o cálcio se destaca em quantidade mais significativa. A alumina calcinada a 300 °C (Al300) mostra maior teor de impurezas, pois essa amostra ainda contém carbono residual proveniente da queima incompleta da quitosana a 300 °C, como pode ser visto na análise de TG (Figura 4.2).

A quitosana é obtida por desacetilação da quitina, um polímero natural extraído a partir dos exoesqueletos de artrópodes, o qual contém principalmente carbonato de cálcio na sua composição [133]. Portanto, a presença de cálcio nos catalisadores preparado utilizando quitosana como direcionador orgânico tem sua origem identificada. A partir dos dados de FRX verifica-se que a razão molar estimada de Si/Al (0,95) ficou muito próximo a razão nominal teórica, indicando êxito no método de síntese empregado.

4.1.1.3 – Difração de raios – X

Difração de raios – X foi realizada para identificar as transformações de fase cristalina da alumina quando submetida a tratamento térmico de 300 a 1300°C. Os difratogramas juntamente com os ajustes teóricos decorrentes do refinamento Rietveld e a diferença entre os dados experimentais e teóricos de todas as aluminas calcinadas entre 300 a 1300°C são mostrados na Figura 4.3 (a e b). Na Figura 4.3 também é apresentado perfil de difração do padrão das fases de alumina em forma de barra vertical para comparação.

Figura 4.3 – Comparação entre os difratogramas de raios – X calculado e observado (a) Alumina calcinadas entre 300 a 700 °C e SiAl e (b) calcinadas de 900 a 1300 °C.



Pode-se observar que o aumento na temperatura do tratamento térmico favoreceu transformações estruturais do óxido de alumínio, formando as chamadas aluminas de transição. As transformações de fase e parâmetros estruturais das aluminas foram calculados com o método de refinamento de estrutura (Rietveld) [117]. O refinamento foi realizado usando modelos estruturais do banco de dados de estruturas cristalinas ICSD (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Modelo Estrutural (Base de dados ICSD) de todas as fases de alumina usadas para refinamento de Rietveld.

Fase Cristalina	Grupo espacial	Código ICSD	Referência
Eta-alumina (η)	Fd3m	66558	[134]
Gama-alumina (γ)	Fd3m	66559	[134]
Gama-alumina (γ)	I41/amd	99836	[135]
Teta-alumina (θ)	C2/m	82504	[136]
Alfa- alumina (α)	R-3c	9772	[137]

Os parâmetros estruturais para as diferentes fases de óxido de alumínio obtidos a partir do refinamento de Rietveld são descritas na Tabela 4.5.

Analisando os difratogramas (Figura 4.2a) e parâmetros estruturais (Tabela 4.5) verifica-se que a esfera híbrida de Al-Qts quando calcinada a 300 °C resultou na formação da alumina de transição, conhecida como eta-alumina (η -Al₂O₃) (ICSD 66558). Com a elevação da temperatura a 500 °C, há transição da fase eta para a gama-alumina (γ -Al₂O₃) (ICSD 66559). Os parâmetros cristalográficos obtidos (Tabela 4.5) mostram que ambas as fases cristalinas γ e η -alumina possuem estrutura cúbica tipo espinélio com parâmetros de rede a, b e c igual a 0,789 e 0,797, respectivamente. Essa contração da célula unitária com transição de fase das aluminas (η a γ) é confirmada por similar decréscimo no valor do volume da célula observado (Tabela 4.5).

Contudo, existe alta similaridade estrutural entre os difratogramas dessas duas aluminas de transição. Com base na literatura, um método para distinguir essas fases é avaliar a intensidade relativa dos planos de reflexões 400 e 440, os quais possuem diferentes intensidades para a fase η e aproximadamente iguais na γ -Al₂O₃ [138]. Além disso, o plano de reflexão 220 (a $2\theta=31,9$) é de fraca intensidade na η -Al₂O₃; sendo esse mais significativo na fase gama (Figura 4.3a).

Tabela 4.5 – Parâmetros Estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para as amostras de aluminas calcinadas a diferentes temperaturas e diâmetro médio do cristalito.

Amostras	Grupo espacial	FC	Estrutura	Parâmetros de rede (Å)			#V(Å ³)	D(nm)
				a	b	c		
Al300	Fd3m	eta η -Al ₂ O ₃	Cúbica (espinélio)	7,97			506,38	3,5
Al500	Fd3m	γ -Al ₂ O ₃	Cúbica (espinélio)	7,89			492,31	4,2
Al700	I41/amd	γ -Al ₂ O ₃	Tetragonal	5,60		7,84	246,13	5,7
Al900	C2/m	θ -Al ₂ O ₃	Monoclínica	11,97	2,82	5,59	184,04	8,0
*Al1200	C2/m	(θ + α)-Al ₂ O ₃	(θ) Monoclínica	11,78	2,90	5,61	186,44	24,6
	R-3c		(α) Hexagonal (romboédrica)	4,747		12,990	253,50	40,9
Al1300	R-3c	α -Al ₂ O ₃	Hexagonal (romboédrica)	4,759		12,992	254,91	59,9

[&] Fase cristalina.

Volume da célula.

^s Diâmetro médio do cristalito determinado por DRX usando equação de Scherrer.

* Porcentagem em massa das fases cristalinas determinadas a partir do refinamento de Rietveld (%): 80.94(θ) +19.06 (α).

O difratograma das aluminas calcinadas a 500 e 700 °C (Al500 e Al700) mostra que a fase γ -Al₂O₃ permanece estável com a elevação da temperatura, porém com mudança em sua simetria para tetragonal (ICSD 99836). Os dois modelos de estrutura (cúbica e tetragonal) foram utilizados no refinamento de Rietveld para alumina calcinada a 700 °C. Ambos os modelos cúbico e tetragonal resultaram em valores satisfatório dos parâmetros de avaliação do refinamento, como erro residual, R_{WP} (15,9 e 13,47) e o valor do fator de ajuste do fit, S_{Gof} (1,56 e 1,32), respectivamente. No entanto, como o modelo tetragonal mostrou valores de R_{WP} e S_{Gof} , levemente menor esse foi considerado ser mais adequado para descrever a estrutura da alumina calcinada a 700°C.

O mesmo procedimento foi considerado na avaliação da amostra Al500, onde valores de R_{WP} (14,05 e 17,15) e S_{Gof} (1,24 e 1,51) para o modelo cúbico e tetragonal, respectivamente foram obtidos. Portanto, como observado a estrutura cúbica ajustou-se melhor a alumina calcinada a 500 °C. Os critérios de avaliação do refinamento (R_{WP} e S_{Gof}) de todas as fases da alumina são apresentados nos difratogramas das amostras (Figura 4.3). Os baixos valores obtidos mostram que os modelos considerados foram adequados na elucidação estrutural das fases das aluminas de transição.

Diferentemente da alumina calcinada a 300 °C (Al300) ou 500 °C (Al500), a esfera de óxido misto SiAl, mostra perfil de difração característico de material amorfo, mesmo após tratamento térmico a 600 °C (Figura 4.3a). Isso sugere que a presença do óxido de silício deve oferecer maior barreira energética para a cristalização ou sinterização das partículas do óxido de alumínio [139]. Além disso, a solução precursora SiAl-Qts quando gotejada ou deixada em contato com NH₄OH, pode contribuir para a condensação dos grupos silanóis da sílica e hidroxila do hidróxido do alumínio formando ligações Si-O-Al na estrutura da amostra [139,140], portanto, oferecendo maior resistência térmica, como visto na análise de TG (Figura 4.1).

O aumento na temperatura entre 900 a 1300 °C pode ser observado nos difratogramas das amostras Al900, Al1200 e Al1300 (Figura 4.3b) o aparecimento de novos picos, tornando-se mais intensos e definidos em maior temperatura, devido processo de sinterização e transição de fases da alumina. A 900 °C, a fase θ -Al₂O₃ de estrutura monoclinica é formada (ICSD 82504); contudo a presença de traços da γ -alumina não deve ser descartada. A 1200 °C têm-se a formação de uma mistura entre a θ -Al₂O₃ e α -Al₂O₃, sendo principalmente composta pela θ -Al₂O₃, representando 80,94 % da amostra (Tabela 4.5). A completa transição da θ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃ (ICSD 9772) com todos os picos de difração característicos é observado somente à temperatura de 1300 °C.

Os difratogramas das aluminas de transição obtidas entre 300 e 900 °C mostram largos picos de difração, indicando aluminas nanocristalinas de tamanho bastante pequeno. Portanto, o tamanho médio do cristalito de todas as amostras de aluminas foi calculado usando a equação de Scherrer [141], Tabela 4.5. O diâmetro médio foi calculado considerando todos os picos de difração de cada fase de alumina. Embora, o aumento na temperatura do tratamento térmico de 300 a 1300 °C provoque mudanças de fases da η -Al₂O₃ para a α -Al₂O₃, pequeno acréscimo no valor do diâmetro do cristal é observado da η -Al₂O₃ (3,5 nm) a θ -Al₂O₃ (8,0 nm), calcinadas a 300 e 900 °C, respectivamente.

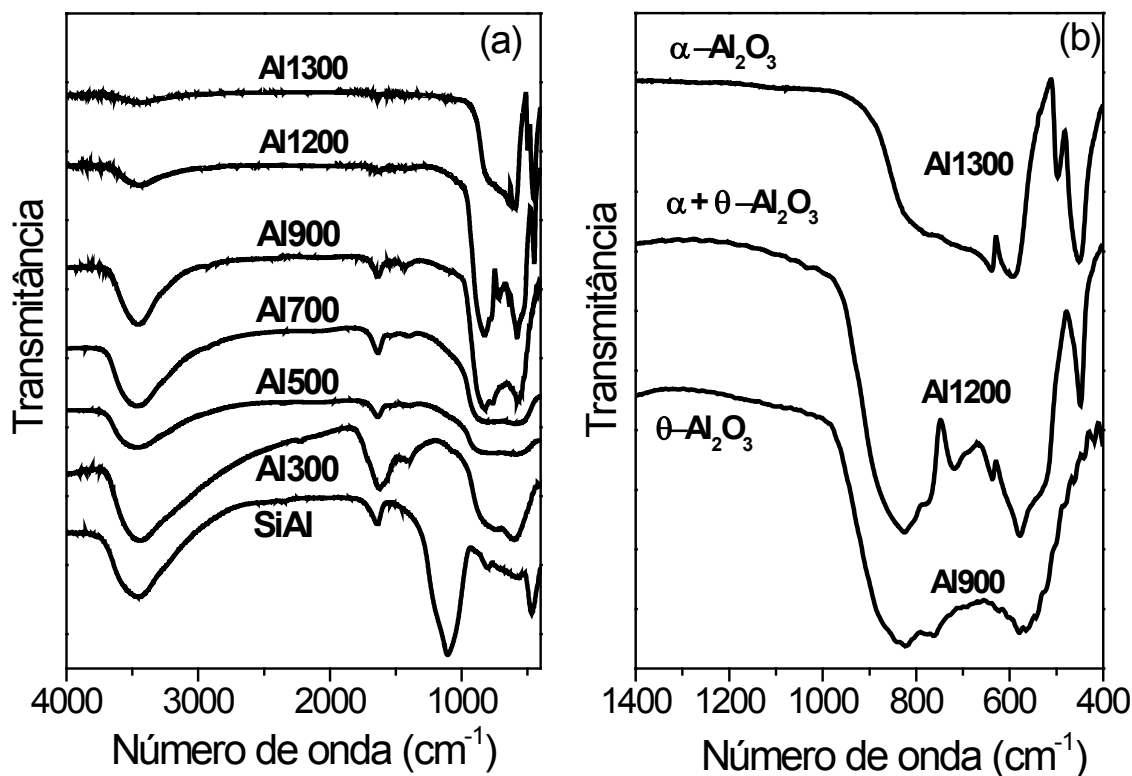
Aumento mais pronunciado no diâmetro de cristalito se observa com a transição da fase θ -Al₂O₃ formada a 900°C a α -Al₂O₃ em 1300°C (59,9 nm), devido ao acelerado processo de sinterização com crescimento da partícula. Contudo, considerando a temperatura do tratamento térmico empregado, os diâmetros dos cristalitos obtidos se encontram abaixo de valores reportados na literatura [95], indicando que o método de síntese híbrido foi capaz de obter aluminas de transição, com pequeno tamanho de cristalito.

4.1.1.4 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Análises de infravermelho foram realizadas visando reforçar as evidências para as mudanças de fases das aluminas observadas por DRX, bem como verificar a presença de grupamentos (-OH) na superfície por adição de sílica. Os espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, para as aluminas calcinadas de 300 a 1300 °C e óxido misto de SiAl são apresentados na Figura 4.4.

As principais bandas estão relacionadas aos modos vibracionais de estiramento e deformação angular dos grupos OH e estiramento da ligação Al–O. Em todos os espectros das amostras (Figura 4.4) é observada uma banda de absorção forte e larga entre 3750-3000 cm⁻¹, atribuída aos modos vibracionais de estiramento dos grupos hidroxila (ν OH) ligados ao alumínio e água remanescente adsorvida. Outra banda de intensidade média em 1628 cm⁻¹ é referente a deformações angular de moléculas de água e dos grupos hidroxila ligados ao alumínio ou silício na estrutura (δ H₂O e Si–OH ou Al–OH) [141,142]. Claramente, é observado que com o aumento na temperatura do tratamento térmico das aluminas a intensidade dessas bandas diminui devido ao processo de desidroxilação da superfície, mas não desaparecem completamente. Por isso essas regiões são de considerável importância na caracterização dos sítios ácidos das hidroxilas superficiais, segundo os modelos propostos na literatura [143].

Figura 4.4 – (a) Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras calcinadas e (b) ampliação na região de 400-1400 cm^{-1} para as amostras calcinadas de 900 a 1300 $^{\circ}\text{C}$.



Bandas de fracas absorções na região de 1530-1400 cm^{-1} , observadas nos espectros das aluminas, são atribuídas a vibrações de grupos carbonato na superfície ($\nu \text{C-O}$), indicando a adsorção de CO_2 , as quais diminuem de intensidade com o aumento na temperatura [144,145].

As amostras de alumina calcinadas de 300 a 900 $^{\circ}\text{C}$ apresentam uma banda larga e forte na região entre 500 e 900 cm^{-1} , que são característicos aos modos vibracionais de estiramento da ligação Al-O em ambiente octaédrico (AlO_6) e tetraédrico (AlO_4), respectivamente, presentes nas aluminas de transição, tais como η , γ , e θ [141]. Portanto, para a fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ formada a 900 $^{\circ}\text{C}$ (Al900), conforme análise de DRX, o espectro de infravermelho mostra que essa banda referente à vibração do grupo Al-O se desdobra em dois dubletos entre 500 e 600 cm^{-1} e outro entre 750 e 850 cm^{-1} [146]. Com a elevação na temperatura a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vai se convertendo na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Portanto, na alumina calcinada a 1200 $^{\circ}\text{C}$ (Al1200) é observado modos de vibração do grupo Al-O na região entre 451 e 820 cm^{-1} , equivalente a presença de mistura das fases $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A 1300 $^{\circ}\text{C}$ estão presentes principalmente bandas em 451, 498, 592 e 638 cm^{-1} , referente às vibrações

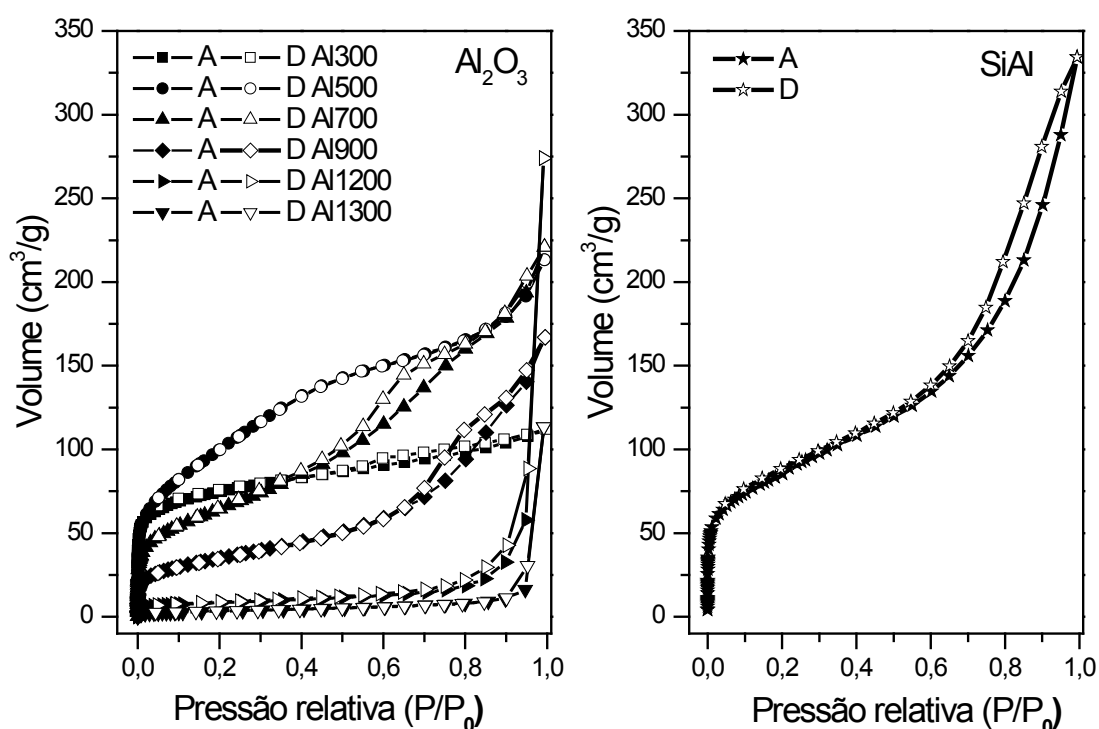
Al–O em ambientes octaédricos (AlO_6) [146], característico da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.4b), concordando com o observado no DRX (Figura 4.3).

Para a amostra de SiAl (Figura 4.4a) são observadas duas bandas características da sílica; a 1100 cm^{-1} relacionado aos estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos ($\nu_{\text{as}}\text{ Si-O-Si}$) e em 464 cm^{-1} referentes a vibração ($\delta\text{ O-Si-O}$) [147]. Contudo, na região entre 600 e 800 cm^{-1} podem ser observados as bandas correspondentes aos modos vibracionais da ligação Al–O e ausência de vibrações entre 1530 e 1400 cm^{-1} , relacionado a espécies de CO_3^{-2} adsorvidas. Esse resultado sugere que o menor teor de óxido de alumínio, na amostra de óxido misto SiAl, contribuiu para um recobrimento parcial da superfície da alumina pelo óxido de silício, reduzindo a adsorção de CO_2 .

4.1.1.5 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K de todas as amostras obtidas estão apresentadas na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das aluminas calcinadas a diferentes temperaturas e amostra de SiAl calcinada a 600°C .



A análise das isotermas já traz algumas informações da porosidade dos materiais. Para a alumina calcinada a 300°C (Al300) é observado perfil de isoterma predominantemente do tipo I, baseado na classificação da IUPAC, com uma sutil histerese quase horizontal, característico de sólidos microporoso [148,149]

Segundo a classificação IUPAC, as aluminas calcinadas (500 a 900 °C) apresentam isoterma de adsorção/dessorção do tipo IV com histerese do tipo H4. Um loop de histerese mais pronunciado pode ser observado nas amostras calcinadas a 700 e 900 °C (Al700 e Al900), quando comparadas a Al500 com uma sutil histerese somente em alta pressão relativa (P/P_0). Essas aluminas também exibem adsorção de N₂ em baixos valores de P/P_0 , principalmente a alumina calcinada a 500°C (Al500), isso indica que as aluminas são mesoporosas, porém contendo também microporos [149,150].

As aluminas calcinadas em temperaturas mais elevadas (Al1200 e Al1300) são observadas uma acentuada mudança no perfil da isoterma (Figura 4.5). Pode-se observar baixa adsorção de N₂ à pressão relativa inferior a 0,1 ($P/P_0 < 0,1$), e um fraco loop de histerese do tipo H3 a elevadas pressões relativas. De acordo com a classificação da IUPAC esse perfil de isotermas é do tipo III, típico de sólidos não porosos ou macroporoso. Similar as aluminas Al500 e Al700, a amostra SiAl apresenta característica de material mesoporoso com isotérmica tipo IV, porém com histerese do tipo H3 (poros do tipo fenda entre placas) [126]

As curvas de distribuição de diâmetro de poros calculada a partir do método BJH e distribuição de volume de poro cumulativo pelo método NLDFT (Non Local Density Functional Theory) são apresentados na Figura 4.6 (a e b).

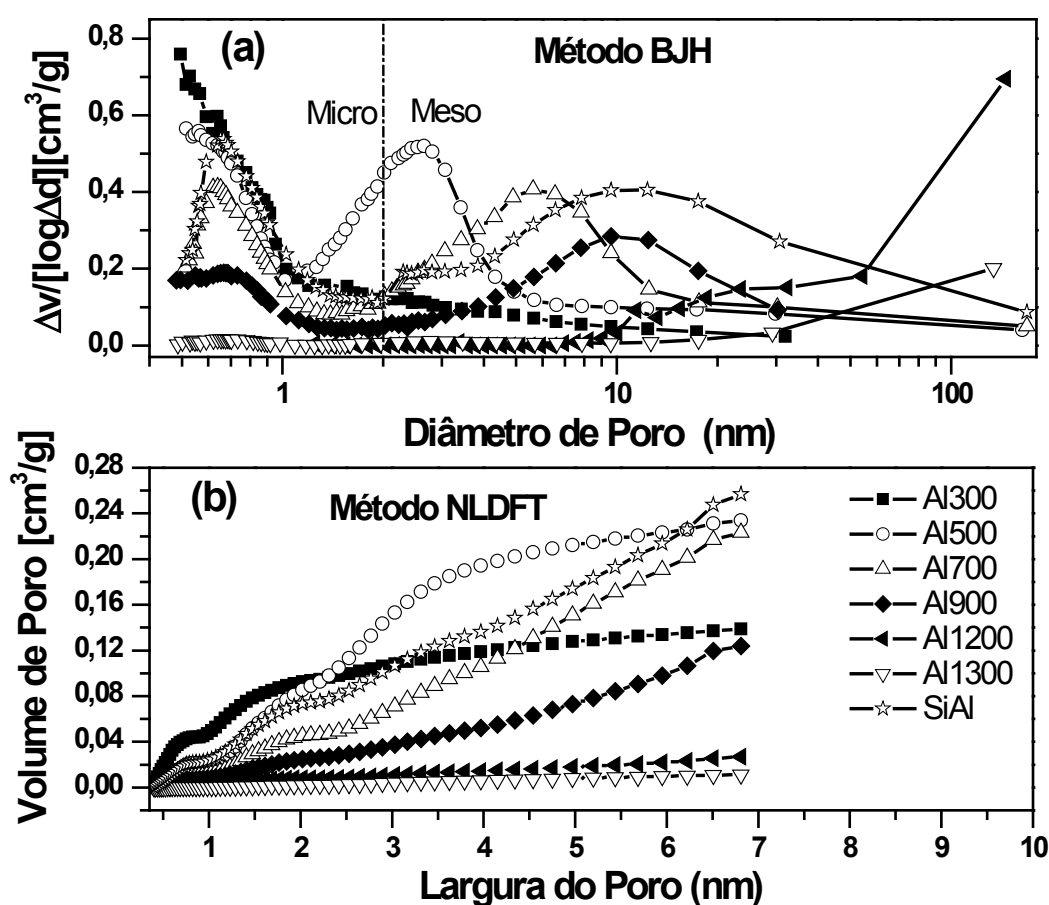
O método BJH é muito utilizado no cálculo de distribuição de poros. Este método se baseia na equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão, sendo considerado mais eficiente em sistemas com uma presença significativa de mesoporos [126,127].

De acordo com o modelo BJH as aluminas de transição calcinadas de 300 a 900 °C e óxido misto de SiAl apresentam estrutura de poros na faixa de micro e mesoporos (Figura 4.6a). Contudo, predominante microposidade com diâmetro de poro $< 2\text{nm}$ é observada na amostra Al300, possivelmente relacionado à significativa quantidade de carbono residual, devido a incompleta queima da quitosana a 300 °C, como observado na análise de TG (Figura 4.2).

Com o aumento na temperatura de calcinação das aluminas (500 a 900 °C), bem como a amostra contendo sílica (SiAl), observa-se um deslocamento na distribuição do diâmetro de poros em direção a mesoporosidade (2-50nm), confirmando as mudanças mostradas em suas isotermas. A

alumina calcinada a 500 °C (Al500) é uma amostra mesoporosa, porém com uma substancial quantidade de microporos. Nas aluminas calcinadas em temperaturas mais elevadas (1200 e 1300 °C) é observada ausência de microporos com significativa perda de mesoporos, devido ao processo de sinterização.

Figura 4.6 – Distribuição de diâmetro de poros a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂. (a) calculado usando modelo de adsorção BJH e (b) método NLDFT, apresentado na forma de distribuição de volume de poro cumulativo.



Estas alterações na porosidade por efeito do aumento da temperatura no tratamento térmico, também são observadas quando as isotermas de adsorção são avaliadas usando o método NLDFT (Non Local Density Functional Theory).

Esse método permite descrever a adsorção e obter informações sobre a distribuição da largura média de poros para materiais micro e mesoporosos em um nível molecular levando em consideração a existência de poros com diferentes tamanhos e formatos, tendendo a ser o mais próximo possível da representação real para os sistemas estudados [151].

A distribuição de volume cumulativo de poros pelo método NLDFT (Figura 4.6b) segue similar tendência de mudança na porosidade das aluminas observada a partir do método BJH, por efeito do aumento na temperatura de calcinação. A análise das curvas mostra que a amostra Al300, adsorve N₂ principalmente na região de microporos. A calcinação a 500°C têm-se a completa combustão do carbono residual proveniente da quitosana, observando-se para a amostra Al500 um decréscimo na fração de microporos e um aumento no volume cumulativo de poros entre 2 e 7 nm (mesoporos). Com aumento na temperatura de calcinação (700 a 1300°C), verifica-se uma acentuada redução no volume de poros com largura menor que 2 nm, bem como na região de mesoporos, concordando com a distribuição BJH. O óxido contendo silício (SiAl) apresenta larga distribuição de poros acima de 2 nm, este perfil é observado por ambos métodos de análise utilizados (BJH e NLDFT).

As aluminas de transição, principalmente γ -Al₂O₃, são materiais que se caracterizam por sua elevada área superficial, dependendo do método de síntese, precursor de alumínio e condições de calcinação [25,152]. Características texturais detalhadas das aluminas calcinadas e amostra de sílica-alumina estão resumidas na Tabela 4.6.

A amostra Al500 sintetizada neste trabalho caracterizada como γ -Al₂O₃ apresentou alta área superficial (Tabela 4.6), superior ao reportado na literatura para essa alumina de transição, obtida por outros métodos de síntese em temperatura de calcinação similar [95,141]. Os dados de microporosidade (área e volume de microporos) foram também analisados de acordo com o método t-plot [129,153].

Para a amostra Al300 pode-se observar elevada área de microporos representando cerca de 63% da área total. A 500°C a quitosana já foi totalmente eliminada das esferas, contribuindo para aumento da área superficial e volume de poros. No entanto, para temperaturas de calcinação superiores (1200 e 1300 °C), observa-se redução na área superficial, bem como no volume de poros (micro e mesoporos) das aluminas calculados a $P/P_0 = 0,99$ e pelo método NLDFT (Tabela 4.6). Esse resultado sugere colapso da estrutura dos poros com aglomeração das pequenas partículas de óxido de alumínio devido ao processo de sinterização, resultando principalmente em macroporos a elevada temperatura (1200 e 1300 °C).

Tabela 4.6 – Efeito da temperatura de calcinação e adição de sílica sobre as características texturais dos sólidos obtidos a partir das isotermas de adsorção de N₂.

Amostras	^a Área superficial BET (m ² /g)	^b Área microporos (m ² /g)	^c Volume microporos (cm ³ /g)	^d Volume mesoporos (cm ³ /g)	^e Volume poro (cm ³ /g)	^f Volume poro NLDF (cm ³ /g)
Al300#	269	169	0,050	0,123	0,173	0,138
Al500	369	148	0,027	0,302	0,329	0,234
Al700	231	12	0,003	0,340	0,342	0,223
Al900	124	-	-	-	0,258	0,124
Al1200	31	-	-	-	0,467	0,027
Al1300	13	-	-	-	0,176	0,011
SiAl	304	11	0,002	0,515	0,517	0,257

^a Área superficial: calculado pelo método BET.

^{b,c} Área e volume de microporos : calculado pelo método t-Plot.

^d Volume de mesoporos estimados a partir da equação: $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$.

^e Volume de Poro a $P/P_0 = 0.99$.

^f Volume de poro cumulative total por NLDFT.

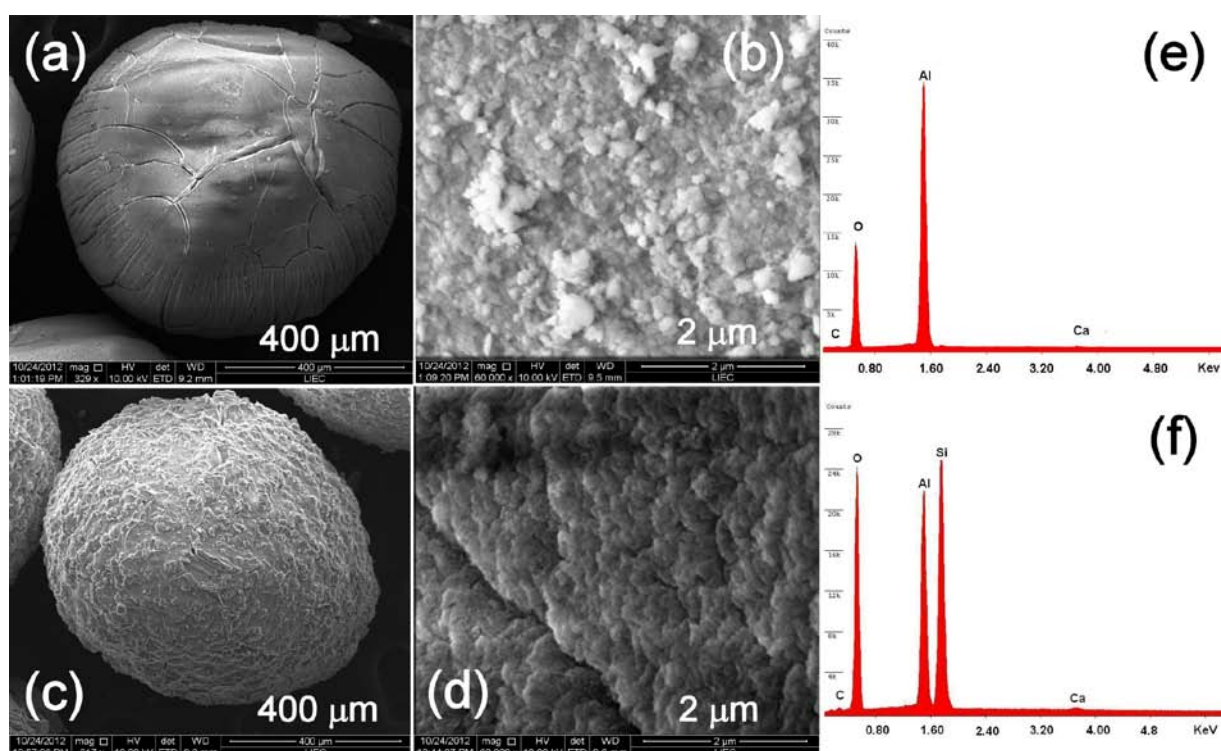
Contudo, as aluminas de transição calcinadas a 900 e 1200 °C ainda retêm área superficial maior (124m²/g e 31m²/g) comparado ao relatado na literatura por Lee et al. [154], nas respectivas temperaturas (25,3m²/g e 6,2 m²/g). Portanto, o método de síntese permite obter aluminas de transição com boa resistência ao processo de sinterização. A composição contendo sílica-alumina amorfa (SiAl) apresenta alta área superficial e volume de poros, indicando que o aumento da temperatura é o principal fator que afeta a área superficial da alumina.

4.1.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Os aspectos morfológicos na superfície das amostras Al500 e SiAl foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios –X (MEV – EDS) mostradas nas Figuras 4.7. As micrografias das esferas de Al500 e SiAl mostram diferenças significativas em relação a aspectos morfológicos. É possível observar rachaduras na estrutura da esfera de alumina (Al500) e um aspecto rugoso com pequenas fissuras na superfície da esfera SiAl.

Esta diferença na superfície pode estar associada ao alto fluxo de calor observado nos processos de decomposição das esferas híbridas (Al-Qts e SiAl-Qts), corroborando com as análises de DTA e DSC (Figura 4.1). A quantidade de nitrato decomposto foi mais significativo para a amostra de Al-Qts que SiAl-Qts. Portanto, a alta energia liberada pode ter contribuído para a formação de rachaduras na estrutura das esferas, afetando características importantes, como a resistência mecânica.

Figura 4.7 – Micrografias eletrônica de varredura das esferas de alumina (Al500) (a, b) e SiAl (c,d). Espectro de EDS das respectivas amostras (e, f).



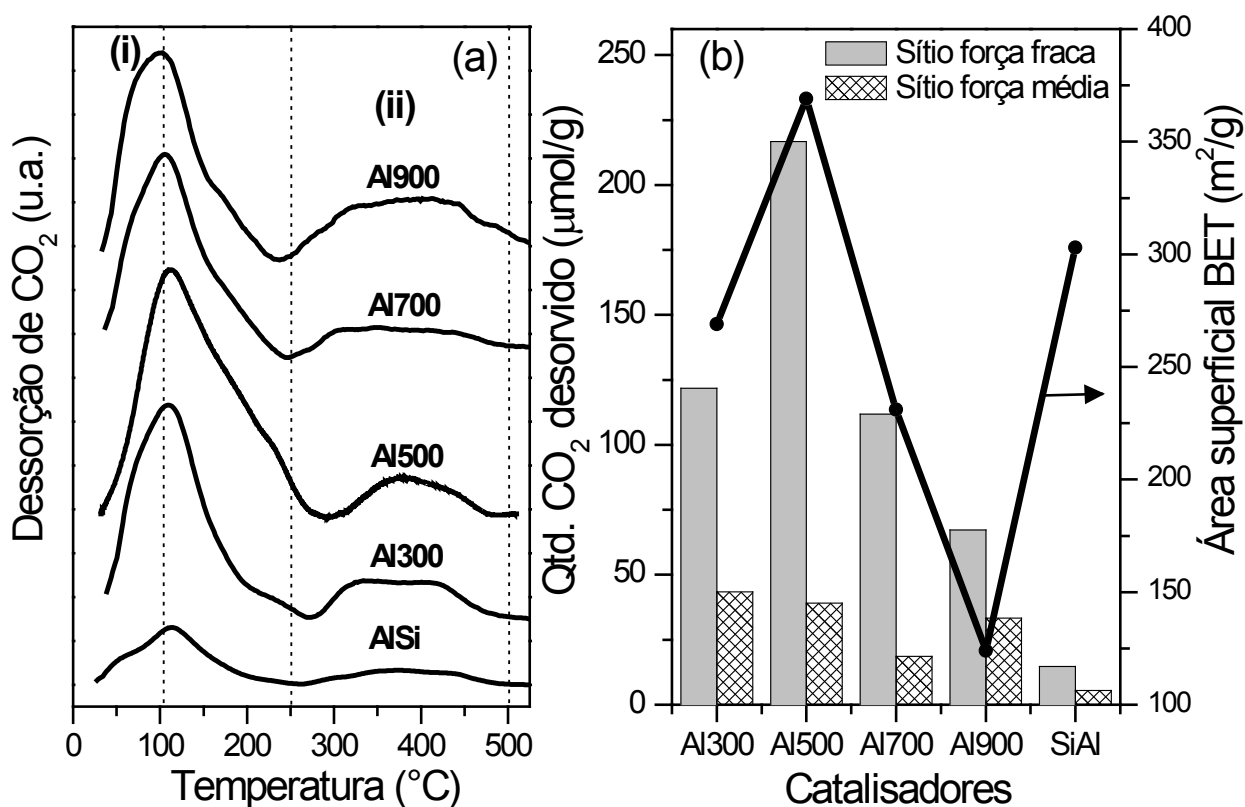
A ampliação das imagens 60.000 vezes no MEV, apontam para uma característica porosa para a amostra SiAl (Figura 4.7d), diferente do observado na Al500, que sugere pequenos aglomerados de partículas de alumina (Fig. 4.7b). O diâmetro médio das esferas de Al500 e SiAl determinados por MEV, foram de 760μm e 780μm, respectivamente.

De acordo com a análise da composição química (Tabela 4.3), o espectro EDS das amostras, Figura 4.7 (e, e f), apontam para a presença de cálcio em ambas as amostras Al500 e SiAl, proveniente da quitosana usada na síntese das esferas.

4.1.1.7 – Dessorção de CO₂ com Temperatura Programada (TPD-CO₂)

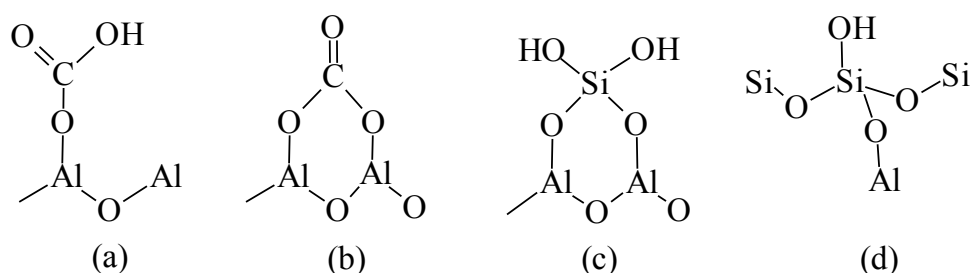
Análise de dessorção de CO₂ a temperatura programada das amostras, a qual a quantidade de sítios básicos foi determinada (a partir do CO₂ dessorvido), são mostrados na Figura 4.8a. As curvas de TPD-CO₂ mostram duas bandas de dessorção do CO₂: (i) a primeira, com máximo por volta de 110°C, atribuído ao CO₂ adsorvido nos grupos hidroxilas, formando espécies de bicarbonatos (HCO₃⁻); (ii) a segunda banda de 250 a 500°C, é associada à interação do CO₂ aos pares ácido-base de Lewis (Al⁺³-O²⁻), o qual forma espécies de carbonatos bidentados na superfície [155–157]. Essas duas bandas estão relacionadas a sítios de força básica fraca e média, para o CO₂ dessorvido em mais baixa e elevada temperatura, respectivamente [155].

Figura 4.8 – (a) Perfil de dessorção de CO₂ à temperatura programada e (b) correlação entre a quantidade de CO₂ dessorvido e área superficial específica para as amostras.



A Figura 4.9 (a e b) mostra as diferentes espécies (bicarbonatos e carbonatos) propostas ser gerada na superfície da alumina por interação com o CO₂ [158,159].

Figura 4.9 – (a, b) Espécies geradas por interação do CO₂ com a superfície da alumina e (c, d) estruturas de sílica-alumina-amorfa contendo grupos silanóis ligados ao Al da superfície ou do bulk.



A partir da análise de TPD (Figura 4.8b) pode-se observar uma correlação direta entre a quantidade de CO₂ dessorvido, a partir dos sítios com diferentes forças básicas e a área superficial das aluminas calcinadas de 300 a 900 °C. Com o aumento na temperatura de calcinação é observado significativo decréscimo na quantidade de CO₂ dessorvido em ambos os sítios básicos. Esse resultado estar relacionado ao fato de que elevadas temperaturas de calcinação contribuem para o aumento dos processos de desidroxilação e sinterização, das aluminas reduzindo sua área superficial. Portanto, a γ -Al₂O₃ (Al1500) com elevada área superficial (Tabela 4.6), apresenta maior quantidade de CO₂ dessorvido (~250 μ mol/g). Conseqüentemente, a primeira banda referente à interação do CO₂ como os grupos hidroxilas na superfície sofre acentuado decréscimo.

Dessa forma, considerando o processo de desidroxilação favorecido pelo aumento na temperatura, o decréscimo da razão entre as áreas da primeira banda pela segunda, pode confirmar que a primeira é devido à presença de espécies de bicarbonatos na superfície. Deste modo, razões de 3,4, 6,5, 6,0 e 1,8, foram obtidas para as amostras Al300, Al1500, Al1700 e Al1900, respectivamente. O baixo valor observado para a amostra Al300 é devido ao carbono residual, o qual deve levar a presença de sítios de adsorção com propriedades distintas. Contudo, o decréscimo nos valores a partir de 6.5 para 1.8, para as aluminas calcinadas de 500 a 900°C, corrobora com a redução para as espécies de bicarbonato, referente à primeira banda de dessorção do CO₂ (Figura 4.8). Portanto, com aumento da temperatura, têm-se acentuado processo de desidroxilação, resultando na formação de pares ácido-básicos de Lewis (Al⁺³-O²⁻) na superfície da alumina.

No caso da amostra SiAl, é observado uma baixa quantidade de CO₂ dessorvido (~ 20,1 μmol /g), apesar de sua elevada área superficial. Esse resultado mostra que o óxido misto SiAl, possui superfície com caráter menos básicos (menor afinidade para interação com CO₂) quando comparado as aluminas. Sabe-se que amostras de sílica-alumina amorfa podem apresentar grupos hidroxilas associados a alumínio em ambientes tetraédricos, o qual são considerados fortes ácidos de Brønsted (Figura 4.9 c e d) [159,160].

Em geral, na literatura se encontra que sílica-alumina-amorfa são sólidos com superfície heterogênea, o qual pode conter fases mistas de sílica-alumina, bem como regiões contendo alumina ou sílica pura [159]. Neste trabalho, o processo de síntese da esfera híbrida, a mistura precursora de SiAl-Qts em contato com solução de NH₄OH, pode propiciar a condensação dos grupos OH da sílica com as hidroxilas do hidróxido de alumínio [77]. Além disso, com o tratamento térmico o NH₄⁺ se decompõe formando NH₃ que é dessorvida, restando H⁺ retido na superfície da esfera, podendo conferir acidez de Brønsted [77,161].

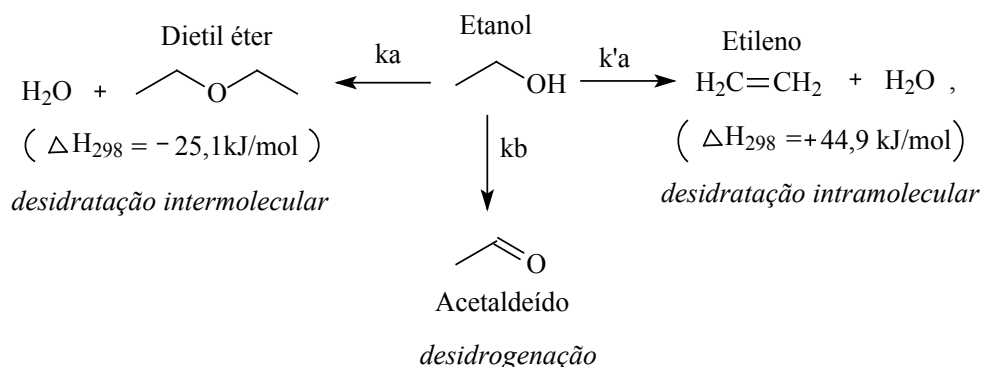
4.1.2 – Atividade Catalítica

4.1.2.1 – Desidratação Catalítica do Etanol a 250°C

Trabalhos na literatura reportam que o etanol pode ser convertido através de reações de desidratação e/ou desidrogenação na presença de sítios ácidos e básicos, respectivamente; portanto a seletividade deve estar relacionada à força ácido/básicas dos sólidos [85,162,163]. Sítios ácidos de Brønsted (grupos OH) convertem o etanol a álcool protonado, o qual sofre desidratação intramolecular produzindo etileno. No entanto, a ocorrência de adsorção e consecutiva reação entre duas moléculas de etanol em pares de sítios ácido-base (M⁺ⁿ-O⁻²), dietil éter é formado por desidratação intermolecular ou condensação [150,163–165]. Além disso, a desidratação do etanol a etileno é uma reação endotérmica sendo termodinamicamente favorecida em temperaturas elevada (473K-573K), enquanto a formação de dietil éter é exotérmica, sendo favorecida em temperaturas baixa ou moderada [164].

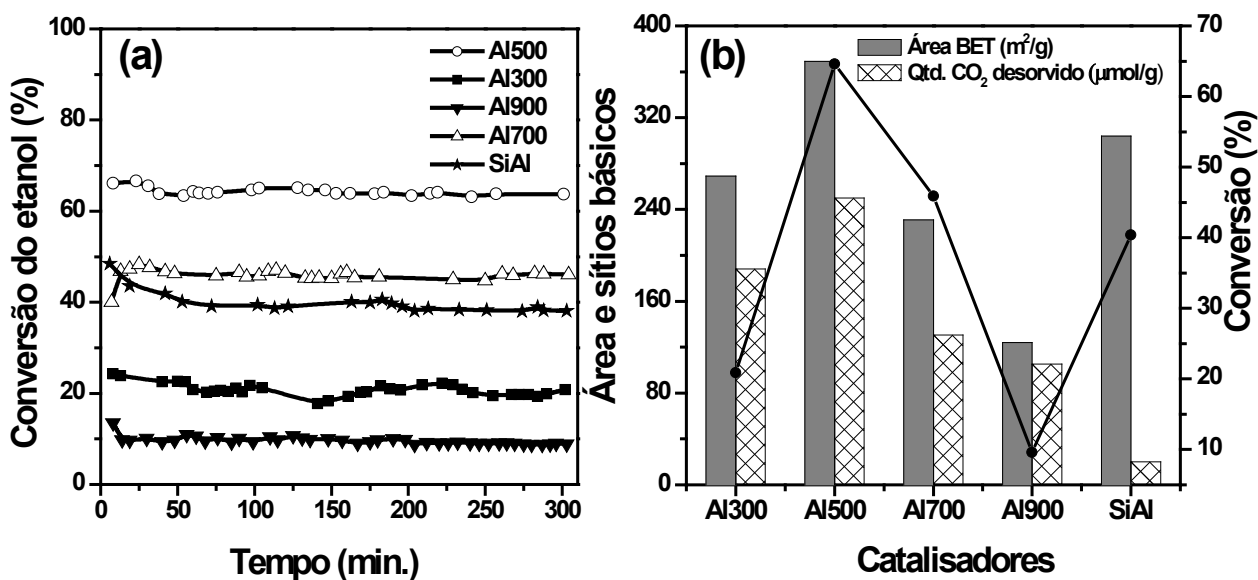
Durante a reação de desidratação do etanol pode também ocorrer reações competitivas de desidrogenação na presença de sítios básicos, no qual acetaldeído é produzido [162]. Um esquema com os principais produtos de conversão catalítica do etanol via sítios ácidos (k_a) ou básicos (k_b) é apresentado na Figura 4.10 [85,162].

Figura 4.10 – Esquema de conversão do etanol no sítio ácido (ka) e básico (kb).



O desempenho catalítico dos sólidos são apresentados nas Figuras 4.11 (conversão do etanol) e Figura 4.12 (seletividade aos produtos). Claramente, o aumento na temperatura de calcinação e a presença de óxido de silício (amostra SiAl) provocou mudanças nas propriedades físico-químicas das aluminas; consequentemente diferenciando seu desempenho catalítico.

Figura 4.11 – (a) Conversão do etanol das amostras em função do tempo reacional e (b) dependência da conversão do etanol com a área superficial e basicidade dos catalisadores. Condições de reação: 150mg de catalisador; Ativação= 350 °C; Reação=250 °C.



A Figura 4.11a mostra que todos os sólidos foram ativos para a conversão de etanol. No entanto, a alumina calcinada a 500°C (Al500), apresentou mais alta atividade catalítica. Este resultado está relacionado, à sua maior área superficial e concentração de grupos hidroxilas na superfície, os quais o hidrogênio ácido pode atuar como sítios ácidos de Brønsted, ativando a molécula do etanol.

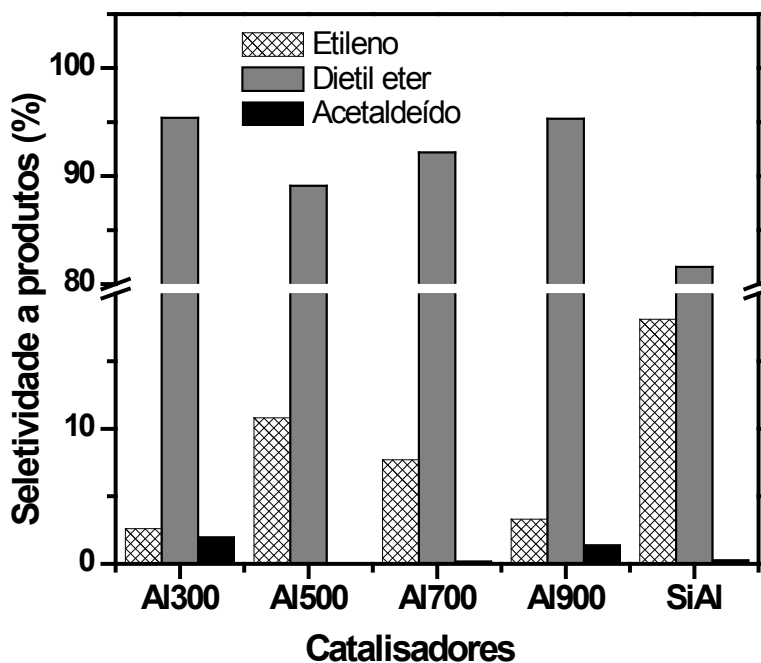
Com o aumento na temperatura de calcinação de 500 a 900 °C (Al500 a Al900) há um decréscimo na área superficial e densidade de grupos OH, devido à desidroxilação na superfície da alumina resultando em decréscimo na atividade catalítica (Figura 4.11b). Isso confirma a importância do número de sítios ácidos de Brønsted para conversão do etanol.

No entanto, a amostra Al300, que apresentou relativamente elevada área superficial e densidade de grupos hidroxilas (Tabela 4.6 e Figura 4.8b), apresentou baixa conversão catalítica. Esse resultado, possivelmente está relacionado alta presença de microporos, contribuindo para limitações difusionais do reagente ou produtos nos poros do catalisador [85]. Isso mostra que atividade catalítica está relacionada não somente as características ácido/básicas na superfície, mas também a porosidade do catalisador.

Na Figura 4.11b, observa-se que a amostra de SiAl, apesar de elevada área superficial, apresentou menor conversão do etanol, quando comparado as aluminas (Al500 e Al700). Este comportamento pode estar relacionado ao menor teor de óxido de alumínio, o qual leva a uma baixa densidade de sítios ácidos de Lewis por área superficial, afetando o desempenho catalítico na reação. Além disso, diferentemente das aluminas, a amostra de SiAl apresenta decréscimo na conversão do etanol na primeira hora de reação, perfil provavelmente relacionado à desativação dos sítios ácidos de Brønsted mais fortes presentes na superfície.

A partir dos dados de seletividade apresentados na Figura 4.12 é possível observar o efeito da temperatura e adição de silício sobre as propriedades dos sítios ácido-básicos das aluminas. A formação de etileno e dietil éter (proveniente da desidratação do etanol) ou acetaldeído (desidrogenação) pode fornecer informações da força dos centros ácidos e básicos, respectivamente.

Figura 4.12 – Seletividade catalítica dos catalisadores a produtos de desidratação (etileno e dietileter) e desidrogenação (acetaldeído) do etanol.



A distribuição dos produtos (Figura 4.12) mostra que todas as amostras sintetizadas apresentaram principalmente produtos de desidratação, sendo essa superior para formação de dietil éter em relação a etileno. Um fator que contribuiu para alta seletividade a dietil éter é a temperatura reacional moderada (250 °C), visto que a formação de etileno é favorecida termodinamicamente em elevada temperatura ou na presença de sítios ácidos fortes de Brønsted [166]. Por isso, a superior seletividade a etileno apresentada pela amostra SiAl, aponta para a presença de sítios ácidos fortes nessa amostra.

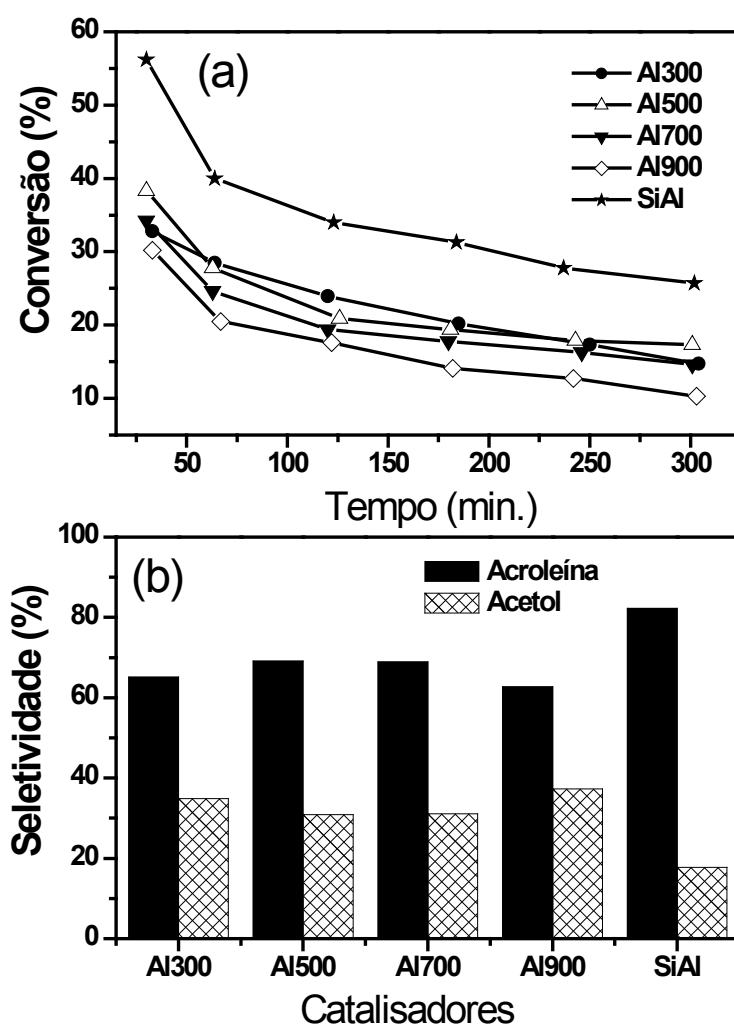
A desidrogenação do etanol a partir da abstração do hidrogênio do álcool pelo sítio básico, forma acetaldeído, porém este produto foi observado em muito baixas concentrações (< 2 %). Entre as aluminas de transição as amostras Al300 e Al900 apresentaram maior seletividade a acetaldeído (2 e 1.4 %), quando comparado a Al500 e Al700 (<0,5 %), demonstrando que a alumina calcinada a 300 e 900 °C possuem em sua superfície sítios básico de maior intensidade, concordando com TPD-CO₂. Considerando os resultados de seletividade observados para etileno (forte sítio ácido), podemos caracterizar os sólidos na seguinte ordem de força ácida dos sítios na superfície: SiAl>Al500>Al700>Al900>Al300.

4.1.2.2 – Reação de Desidratação do Glicerol

Como mostrado nos testes catalíticos de desidratação do etanol (Figuras 4.11 e 4.12), as aluminas de transição, principalmente $\alpha\gamma$ - Al_2O_3 , bem como a amostra de SiAl têm se apresentado como bons catalisadores para reações de desidratação. Para avaliar o potencial desses materiais como suporte para preparação de catalisadores bifuncionais com alta atividade catalítica para conversão do glicerol a intermediários químico, eles foram testados na reação de desidratação do glicerol.

A Figura 4.13 (a e b) mostra a conversão do glicerol e seletividade aos produtos utilizando as aluminas de transição e o óxido misto de SiAl.

Figura 4.13 – (a) Conversão do glicerol em função do tempo; (b) seletividade acroleína e acetol dos catalisadores de alumina e óxido misto SiAl. Solução aquosa de glicerol (10 %); 150mg de catalisador; fluxo de H_2 ; $T = 250^\circ\text{C}$.



Os resultados de conversão (Figura 13a) evidenciam que todas as amostras foram ativas durante as 5 h de reação. Contudo, superior atividade catalítica é observada para a amostra de SiAl (~40%) em relação as aluminas (~30%) com 1h de reação. Diferentemente da desidratação do etanol, na qual o reagente é utilizado puro, na reação com o glicerol uma solução aquosa de glicerol 10 % é utilizada. Portanto, a menor atividade catalítica das aluminas, deve estar relacionada, a sua maior hidrofiliçidade por moléculas de água, com forte adsorção, o qual deve bloquear os sítios ácidos de Brønsted (grupos OH) para interação com o glicerol [9].

Além disso, para todas as amostras é observado certa desativação durante o período reacional, sendo esse mais pronunciado nas aluminas do que na amostra SiAl. Geralmente, na maioria das reações, uma elevada área superficial do catalisador corresponde uma maior atividade catalítica por massa do sólido. No entanto, no caso da desidratação do glicerol, a alta capacidade de conversão observada pela amostra SiAl, em relação as aluminas, não pode ser atribuída apenas a área superficial, visto a que a γ -Al₂O₃ possui maior área superficial. Esse resultado pode ser atribuído a presença de fortes sítios ácidos de Brønsted na amostra SiAl, como observado no TPD-CO₂, por sua menor afinidade em adsorver CO₂ (molécula sonda ácida) e confirmado por alta seletividade a etileno, nos testes de desidratação do etanol. Assim a conversão do glicerol obtida com 1h de reação mostra a seguinte ordem: AlSi (40,0) > Al300 (28,5) > Al500 (27,8) > Al700 (24,6) > Al900 (20,5). A presença do carbono residual na amostra Al300 deve contribuir para uma relativa melhora na resistência a desativação dos sítios da alumina. Portanto, a hidrofiliçidade e acidez das amostras apresentam um papel fundamental no desempenho catalítico das aluminas.

Resultados de seletividade, Figura 13b mostram a formação dos dois produtos de desidratação (acroleína e acetol). No entanto, acroleína é observada como produto majoritário em todas as amostras, apresentando seletividade média de 69% para γ - alumina (Al500) e 80% para o óxido de SiAl. A superior seletividade a acroleína da amostra de SiAl, confirma a presença de mais fortes sítios ácidos de Brønsted na superfície comparado as alumina.

De acordo com a literatura a desidratação do glicerol a acroleína é fortemente influenciada por sítios ácidos de Brønsted, enquanto os sítios ácidos de Lewis ou sólidos básicos a seletividade a acetol é favorecida [10]. Portanto, as aluminas com superfície levemente mais básicas Al300 e Al900 mostram seletividade a acetol (34 e 37%), levemente superior as amostras Al500 e Al700 (30 e 31%). Na alumina calcinada a 300°C (Al300), os grupos OH da superfície são levemente mais básicos e, com o aumento da temperatura as hidroxilas vão sendo eliminadas predominando sítios ácidos de Lewis (Al900).

Apesar da superior conversão do glicerol e seletividade a acroleína observada para a amostra de SiAl em relação a alumina (Al500), estudos tem reportado que catalisadores com forte acidez são facilmente sujeitos a formação de depósitos de carbono na superfície durante a desidratação do glicerol [22,55]. Por isso, a utilização de suportes com sítios ácidos de força média a fraca, porém suficiente para realizar a desidratação do glicerol, parece ser mais interessante, como é o caso da γ -alumina (Al500).

4.1.3 – Conclusões

O método de síntese empregado mostrou-se promissor para a obtenção de aluminas de transição com elevada área superficial. As aluminas apresentaram alta resistência a mudanças nas propriedades estruturais, texturais e químicas de superfície com aumento na temperatura de tratamento térmico. Essas características podem ser interessantes para aplicação desses materiais como catalisador ou suporte catalítico em reações químicas a alta temperatura. A adição de óxido de silício na composição da alumina promoveu a geração de fortes sítios ácidos na superfície. A evolução nas mudanças das propriedades e desempenho catalítico das amostras é eficientemente observada nas reações de desidratação de álcool (etanol e glicerol).

4.2 – Catalisadores Bimetálicos de Óxidos de Mo-Cu (Ni ou Co)/ γ -Al₂O₃

A seguir serão apresentados os resultados referentes à **Segunda parte** desta TESE, a qual está relacionada à adição de sítios redox de molibdênio e promotores de Cu, Ni ou Co sobre a alumina, visando avaliar o efeito combinado das propriedades ácidas e redox dos catalisadores em relação às suas características físico-químicas e desempenho catalítico. Para efeito de comparação com os catalisadores mono e bimetálicos sintetizados, os resultados da γ -Al₂O₃ usada como suporte e uma amostra de catalisador comercial Ni-Mo/Al₂O₃ serão apresentados.

4.2.1 – Caracterizações Físico-Químicas dos Catalisadores Bimetálicos

4.2.1.1 – Composição Química e Características Estruturais dos Sólidos

A concentração dos elementos químicos na forma de óxidos ou elementar nos catalisadores sintetizados e amostra comercial foram determinadas pelas análises químicas via espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e fluorescência de raios -X (FRX), respectivamente. Os valores são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Composições químicas dos catalisadores sintetizados determinado por ICP-OES e amostra comercial (Fluorescência de raios -X).

Amostras	Composição química			
	Forma de Óxido (%)		Forma elementar (%)	
	MoO ₂	CuO (NiO ou CoO)	^a Ca	*P
^a MoAl	7,2	-	0,11	-
^a NiMoAl	8,0	2,9	0,10	-
^a CuMoAl	8,3	2,7	0,16	-
^a CoMoAl	7,6	3,2	0,17	-
^b Comercial Ni-Mo/Al ₂ O ₃	21,6	10,7	-	3,5

^a Quantidade determinado por ICP-OES

*^b Quantidade determinado por FRX

Os resultados da análise química em toda a série de catalisadores sintetizados mostram que os percentuais reais de MoO_2 encontra-se em torno de 7 a 8%, enquanto os óxidos de Cu, Ni e Co estão próximo a 3%. A pequena diferença entre os valores reais encontrados e os teóricos calculados (8% para o molibdênio e 3% para segundo metal; Cu, Ni ou Co) indicam que o processo de impregnação da alumina foi eficiente.

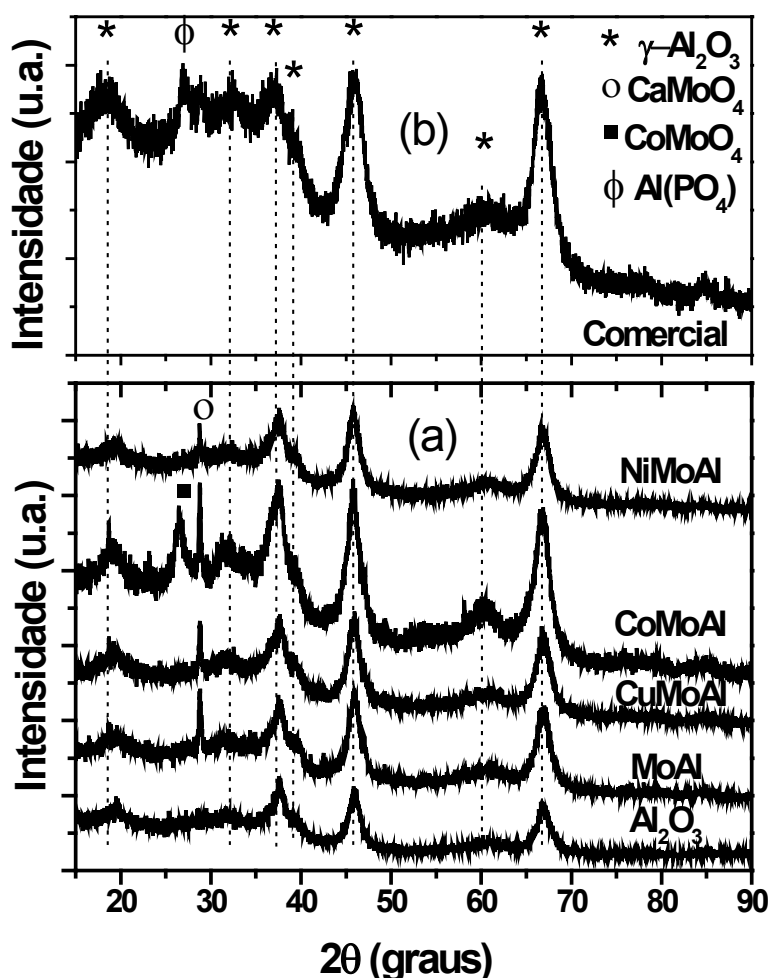
Na Tabela 4.7 é também evidenciada a presença de pequenos percentuais de cálcio, cerca de 0,1% nos catalisadores sintetizados. A presença de traços de cálcio era esperada, devido uso da esfera de alumina como suporte catalítico para os metais. Na Tabela 4.3 (primeira parte dos resultados) é observado o cálcio como uma das impurezas mais significativas presente nas esferas de alumina, proveniente da quitosana utilizada na síntese das esferas.

De acordo com análise de FRX, a amostra comercial de Ni-Mo/ Al_2O_3 apresenta alta concentração de óxidos de molibdênio (21,6%) e níquel (10,7%) comparado ao catalisador NiMoAl sintetizado, bem como uma pequena concentração de fósforo (3,5%).

Os difratogramas de raios-X do suporte de alumina e catalisadores contendo óxidos dos metais (Mo, Ni, Cu e Co) suportados na alumina são apresentados na Figura 4.14a. Pela análise de difração de raios-X verifica-se que não há mudança estrutural de fase cristalina do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) após a impregnação dos metais. Portanto, picos de difração a $2\theta = 19.41^\circ$, 31.97° , 37.68° , 45.84° e 66.84° , característicos das reflexões (111), (220), (311), (400) e (440) da fase γ -alumina (ICSD 66559) são observados em todas as amostras.

Por outro lado, em todos os catalisadores de MoAl, CuMoAl, CoMoAl e NiMoAl é observado um pico de difração fino a $2\theta = 28.74^\circ$, relacionado a fase cristalina de CaMoO_4 (ICSD 23699). É reportado na literatura que a presença de metais alcalinos afetam a interação e a dispersão das espécies de Mo (MoO_4^{2-} e $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) com a superfície da alumina, favorecendo a formação de sais de molibdato, os quais cristalizam em baixa temperatura [29]. Portanto, apesar do baixo teor de cálcio presente na superfície do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), certa fração das espécies de molibdatos (MoO_4^{2-}) podem ter reagido com esse metal durante o processo de impregnação, formando a fase cristalina de CaMoO_4 , após tratamento térmico a 550°C .

Figura 4.14 – Difratogramas dos catalisadores. (a) amostras sintetizadas e (b) comercial de Ni-Mo/Al₂O₃. Os símbolos indicam as reflexões das fases cristalinas identificadas.



A intensidade relativa menos expressiva do pico referente à fase de CaMoO₄ no catalisador de NiMoAl comparado as outras amostras, pode estar relacionado ao menor teor de Ca, observado na análise química (Tabela 4.7). Além disso, esse resultado sugere um grau de dispersão maior das espécies de níquel e molibdênio na superfície da alumina, resultando em cálcio menos exposto para reagir com as espécies de molibdato.

No perfil de difração do catalisador de CoMoAl, além da fase de CaMoO₄ é também detectado um pico mais largo a $2\theta=26,8^\circ$, referente a fase cristalina do CoMoO₄ com estrutura monoclinica (PDF 21-0868). Segundo trabalho de La Parola et al. [167] com catalisadores de CoMo suportados em aluminossilicatos, a formação da fase de CoMoO₄ é resultado da presença de íons alcalino como sódio, os quais produzem efeitos eletrônicos, enfraquecendo a interação entre as espécies de Mo com o suporte e aumentando as espécies de cobalto.

Portanto, entre os catalisadores bimetálicos sintetizados a amostra contendo cobalto (CoMoAl), uma menor quantidade de espécie de Mo em coordenação octaédrica dispersos sobre a alumina deve ter se formado. Contudo, as espécies de Mo em coordenação tetraédrica (MoO_4^{2-}) preferencialmente interagiram com as espécies de Co e Ca levando a menor dispersão do molibdênio no suporte de alumina com formação das fases cristalina dos sais de molibdato de cálcio e cobalto.

Análises de difração de raios-X do catalisador comercial Ni-Mo/ Al_2O_3 é apresentado na Figura 4.14b. Apesar do alto teor de molibdênio e níquel, a ausência de picos de difração de óxidos de Mo ou Ni, sugere alta dispersão dessas espécies imobilizadas. Os picos de difração mais intensos, observados, estão associados à fase cristalina da γ -alumina. Contudo, um pico cristalino de baixa intensidade a $2\theta=26,7^\circ$ correspondente a fase de AlPO_4 (ICSD 33745) é observado.

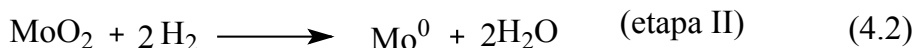
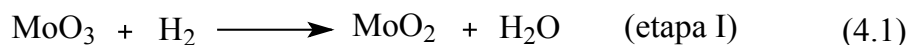
A literatura reporta a adição de ácido fosfórico na síntese do catalisador comercial de hidrodesulfurização Ni-Mo/ Al_2O_3 , visando modificação da superfície da alumina (alumina fosfatada), o qual contribui para uma mais uniforme distribuição das espécies de Mo sobre o suporte [131]. Por isso, pequenos teores de fósforo são observados na análise da composição química do catalisador comercial (Tabela 4.7).

4.2.1.2 – Redução a Temperatura programada (TPR- H_2)

As análises de redução à temperatura programada (TPR) de todos os catalisadores em estudo são apresentadas na Figura 4.15.

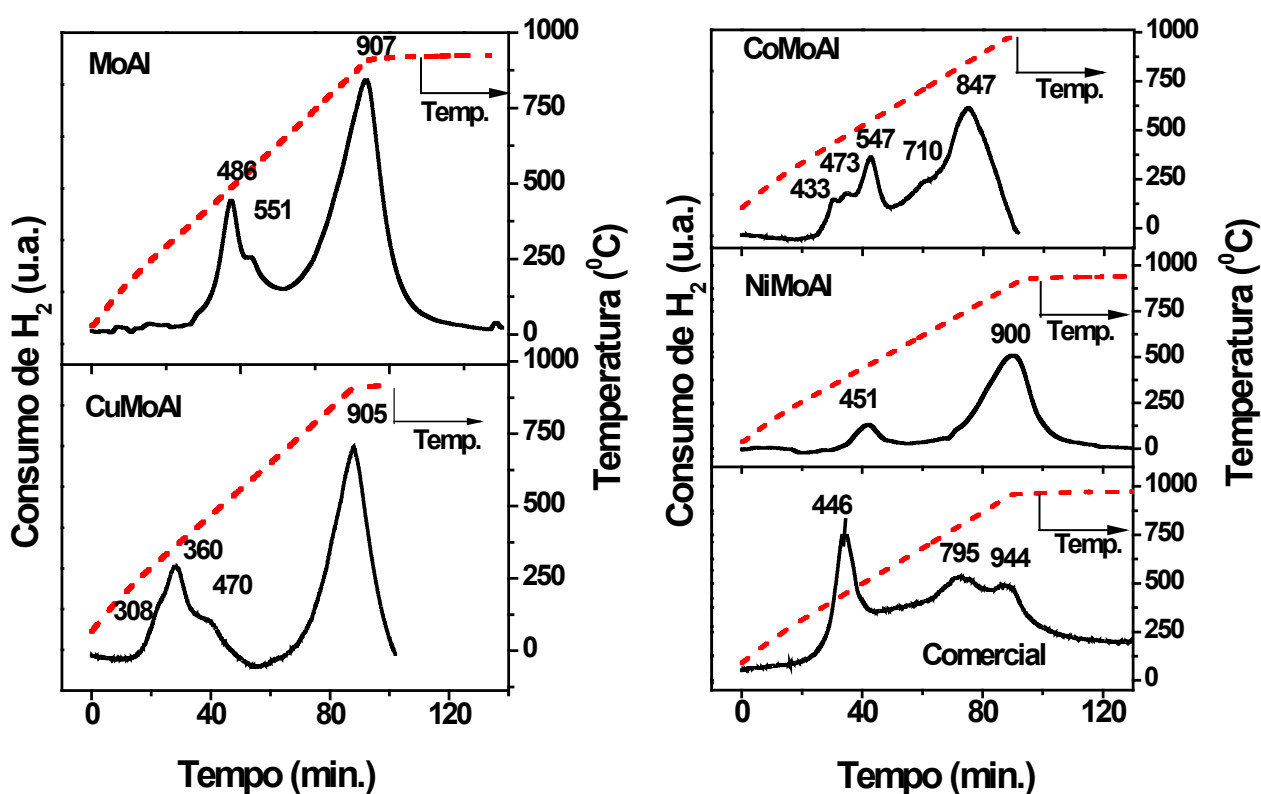
O óxido de molibdênio com diferentes estados de oxidação intermediários, apresenta na curva de TPR- H_2 para a amostra de MoAl, duas etapas de redução. A primeira em temperatura abaixo de 600°C contém dois picos de consumo de H_2 com máximo a 486 e 551°C . Ambos atribuídos a redução das espécies de Mo^{+6} a Mo^{+4} , conforme Equação 4.1 [168]. O pico a 486°C é atribuído a redução de multicamada de óxido de Mo amorfos em coordenação octaédrica, enquanto o pico observado a 551°C pode estar relacionado à redução de Mo^{+6} coordenado tetraedricamente, presente na fase cristalina de CaMoO_4 , detectado por DRX.

Na segunda etapa o pico de consumo de H_2 em alta temperatura, aproximadamente 907°C , é atribuído a redução das espécies tetraédricas de Mo^{+4} a M^0 em forte interação com o suporte de alumina, Equação 4.2 [168].



A adição de cobre, níquel ou cobalto provocou alteração mais significativa na primeira etapa de redução do Mo. No entanto, a amostra de CoMoAl também apresentou um deslocamento, para menor temperatura do pico relacionado a segunda etapa de redução do Mo.

Figura 4.15 – Perfil de redução à temperatura programada das amostras com mistura de 8% H₂/N₂.

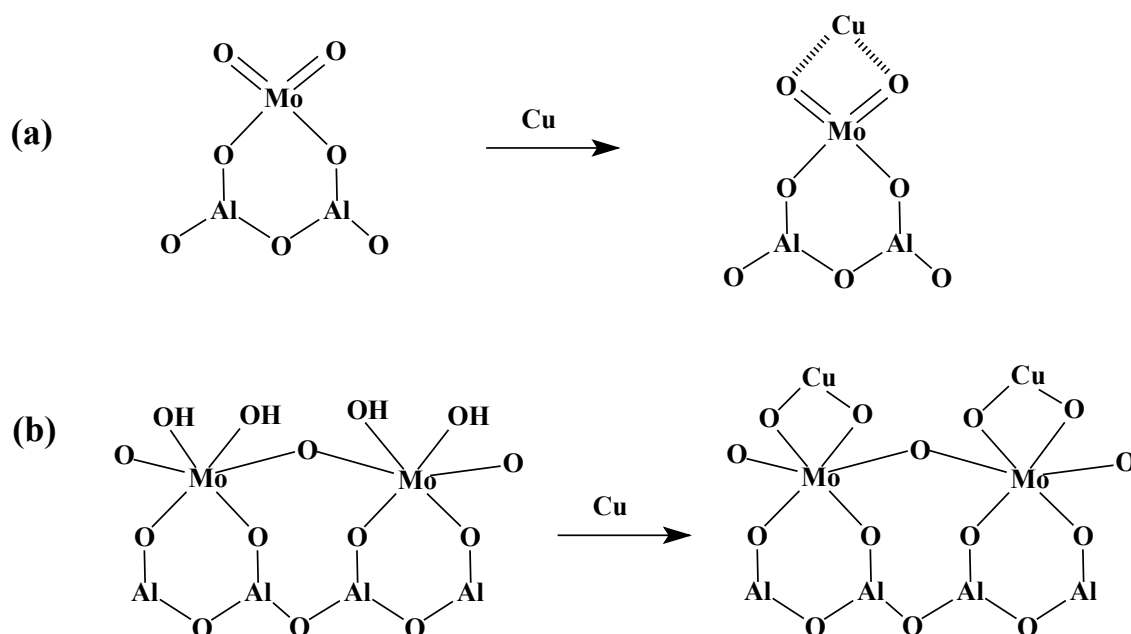


No perfil de TPR do catalisador bimetálico de molibdênio e cobre (CuMoAl), é observado um pequeno ombro a 308°C, atribuído a redução das espécie isoladas de Cu⁺² a Cu⁺¹ e para Cu⁰ [169], Equação 4.3.



O óxido de cobre por se reduzir em temperaturas inferiores catalisa a redução do molibdênio, ocasionando um deslocamento dos picos de redução associados ao Mo^{+6} para menores temperaturas (de 486 e 551°C para 360 e 470°C). Portanto, a partir das análises de DRX e TPR- H_2 , pode-se sugerir que o CuO está altamente disperso no catalisador CuMoAl , bem como deve existir uma interação química forte entre o íon Cu^{+2} e os oxigênios das espécies de Mo, em coordenação tetraédrica e octaédrica, incorporado na alumina, resultando em um decréscimo na temperatura de redução do molibdênio [32,170], como mostrado no TPR e sugere esquema de interação Mo-Cu, Figura 4.16.

Figura 4.16 – Esquema estrutural de interações do Cu com espécies de Mo tetraédrica (a) e octaédrica (b) na superfície da Al_2O_3 .

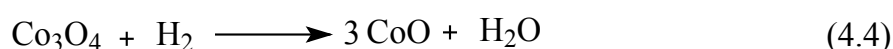


Fonte: Adaptado [32]

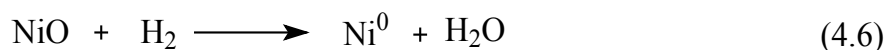
Em relação ao catalisador bimetálico contendo cobalto (CoMoAl), o perfil de TPR- H_2 mostra que a presença do cobalto afetou de forma mais significativa a segunda etapa de redução do Mo^{+4} a M^0 com deslocamento do pico a 907°C do MoAl para 847°C no CoMoAl . Essa mudança pode ser consequência das interações entre o cobalto e o molibdênio da fase cristalina de CoMoO_4 . Tal fato pode ter contribuído para um decréscimo das espécies de Mo em coordenação octaédrica,

sendo por isso observado um pico com fraco consumo de H₂ a 473°C referente à redução dessas espécies no catalisador contendo cobalto.

O pico mais intenso observado a 547°C é associado à redução do Mo⁺⁶ presente nas fases cristalinas de CaMoO₄ e CoMoO₄, enquanto o pico a 433°C, com fraco consumo de H₂, possivelmente está associado à redução das espécies livres do Co⁺³ a Co⁺² no Co₃O₄ [171], (Equação 4.4). O pequeno ombro em maior temperatura a 710°C deve-se a redução das espécies de Co⁺² a Co⁰ presente na fase cristalina de CoMoO₄ em forte interação com o suporte [34,172] (Equação 4.5).



Diferente dos catalisadores bimetálicos contendo cobre ou cobalto, a amostra com níquel (NiMoAl), observa-se apenas um pico a temperatura de 451°C relacionado a redução simultânea das espécies de níquel e molibdênio [172,173] (Equações 4.1 e 4.6). Tal resultado sugere um deslocamento da redução do Mo⁺⁶ presente na fase cristalina de CaMoO₄ em menor temperatura.

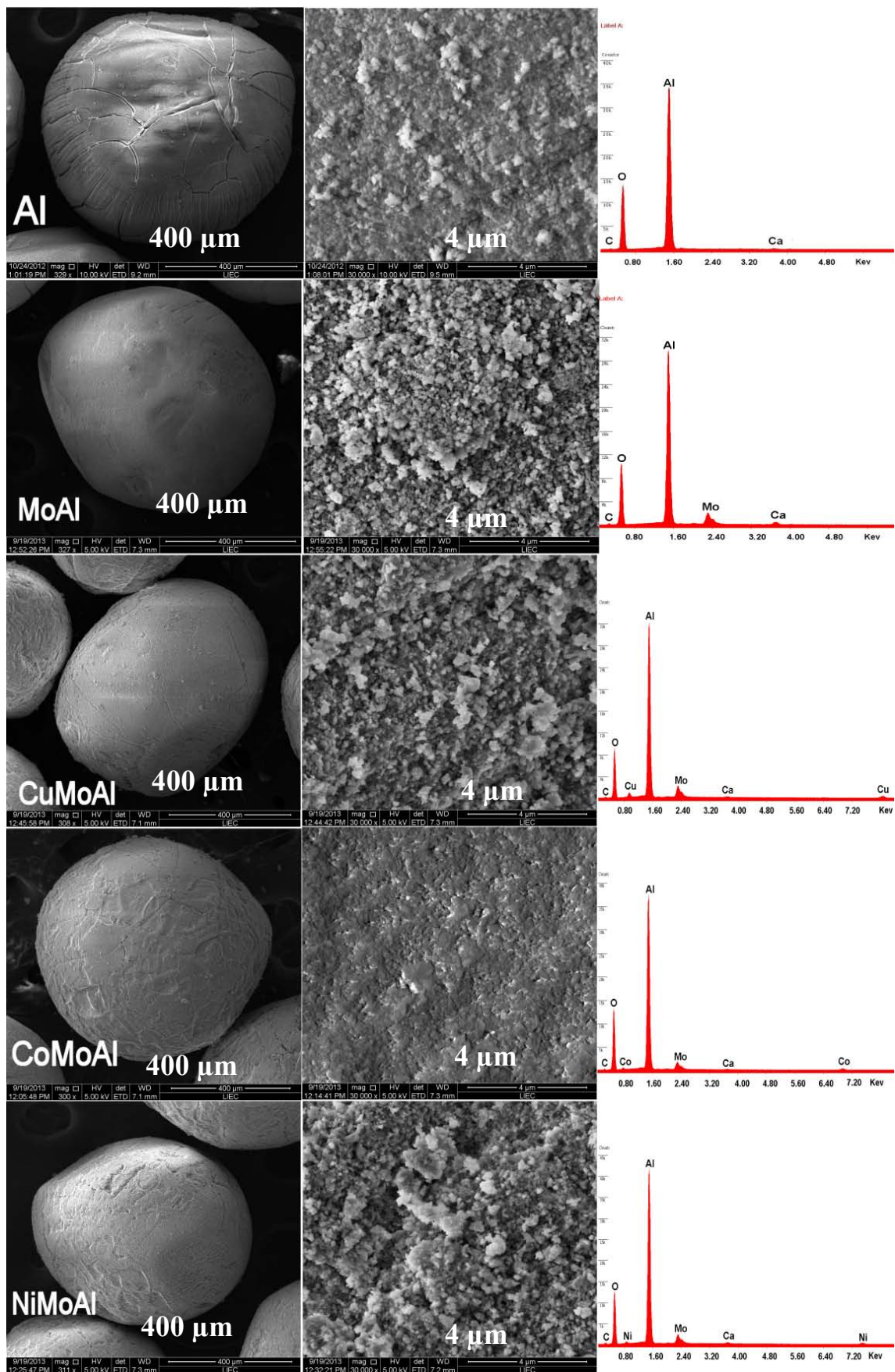


A amostra comercial com maior quantidade dos óxidos de níquel e molibdênio, bem como a presença de fósforo (PO₄), apresenta um pico intenso de consumo de H₂, associado à redução simultânea de ambas as espécies de óxidos de molibdênio e níquel altamente disperso na alumina. Os dois picos de consumo de H₂ em maior temperatura (795 e 944°) estão relacionados à segunda etapa de redução do molibdênio (Mo⁺⁴ a Mo⁰) interagindo fortemente com o suporte e os grupos fosfato da fase cristalina de AlPO₄ [12].

4.2.1.3 – Propriedades Morfológicas e Texturais

Os aspectos morfológicos dos catalisadores após adição dos óxidos dos metais (Mo, Cu, Ni e Co) foram estudados por microscopia eletrônica de varredura, e os resultados são mostrados na Figura 4.17.

Figura 4.17 – Micrografia de varredura e espectro de EDS dos catalisadores sintetizados.



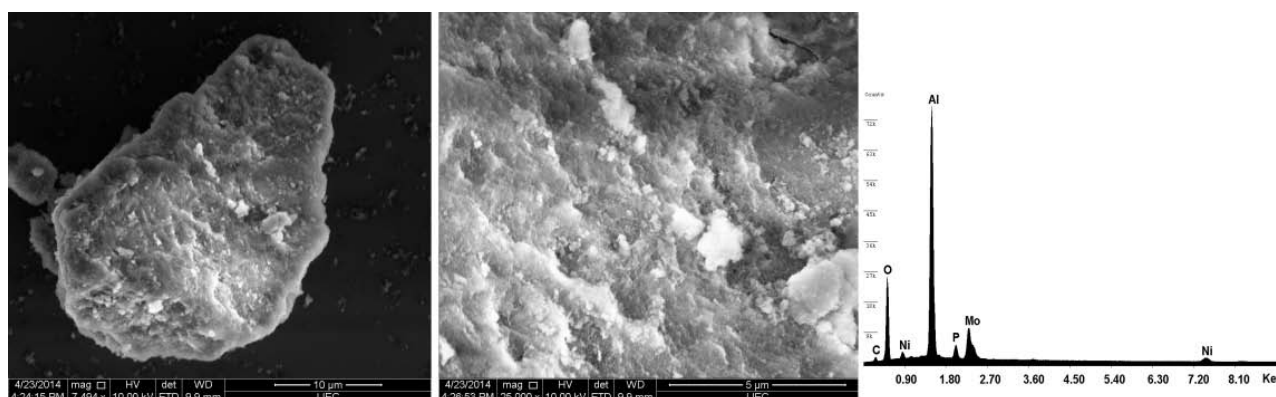
As imagens indicam a presença de rachaduras na estrutura das esferas de todas as amostras, a que se atribui baixa resistência mecânica. Contudo, claramente é evidenciado que essas rachaduras são significativamente reduzidas, após impregnação com os precursores de Mo, Cu, Ni e Co no suporte de alumina. Essa mudança na superfície dos catalisadores suportados pode estar relacionada ao fenômeno de reidratação-recristalização ocorrida na superfície da alumina com o processo de impregnação dos metais [175]. Tal mudança é favorecida pela reação entre os grupos OH hidratados na superfície da alumina e os precursores do Mo, formando estruturas de molibdênio em coordenação tetraédrica e octaédrica incorporados a alumina (Figura 4.16).

Por isso, nas imagens das esferas de alumina modificada com óxidos de metal, é observada uma esfera mais densa, com pequenas rachaduras na superfície e agregados de partículas maiores. Essas alterações na morfologia da superfície da esfera devem vir a contribuir para obtenção de catalisadores com diferentes porosidades.

Em conjunto as imagens de microscopia, análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras são apresentados na Figura 4.17. Concordando com as análises químicas realizadas (Tabela 4.3 e 4.7), o espectro de EDS mostra a presença de traços de cálcio em todos os sólidos sintetizados. Nos catalisadores monometálicos (MoAl) ou bimetálicos suportado na alumina (CuMoAl, NiMoAl e CoMoAl), a presença dos metais ativos (Mo, Cu, Ni e Co) com picos de intensidade relativa próximas, confirmam o sucesso do método de deposição.

A Figura 4.18 apresenta a micrografia eletrônica de varredura e espectro de energia dispersiva de raios X do catalisador comercial NiMo/Al₂O₃.

Figura 4.18 – Micrografia de varredura e espectro de EDS da amostra comercial (Ni-Mo/Al₂O₃).

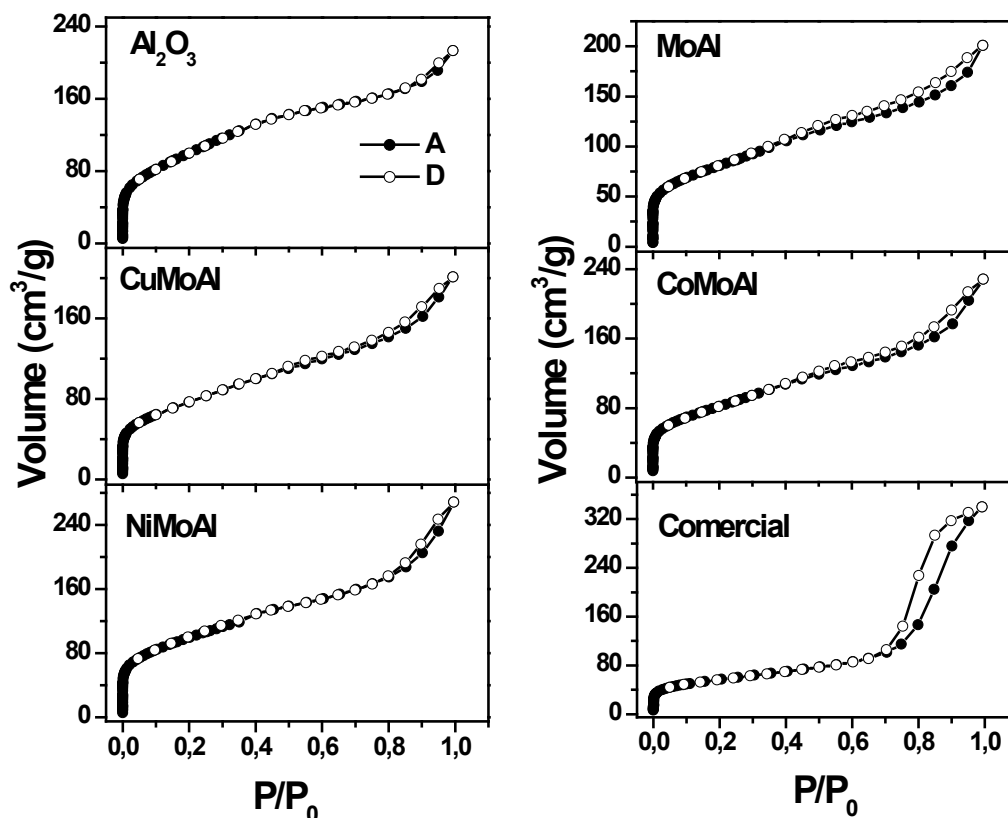


Observa-se na imagem, o aspecto de material com estrutura porosa contendo partículas que parecem estar homogeneamente dispersas na superfície. A análise do espectro de EDS mostra além do Al relacionado ao suporte, picos relativamente intensos referentes à presença dos metais ativos

Mo e Ni, bem como P, confirmando os resultados observados na análise química por FRX (Tabela 4.7).

Dados interessantes de porosidade, relacionados aos aspectos morfológicos dos sólidos, foram obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , apresentadas na Figura 4.19.

Figura 4.19 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K dos sólidos.



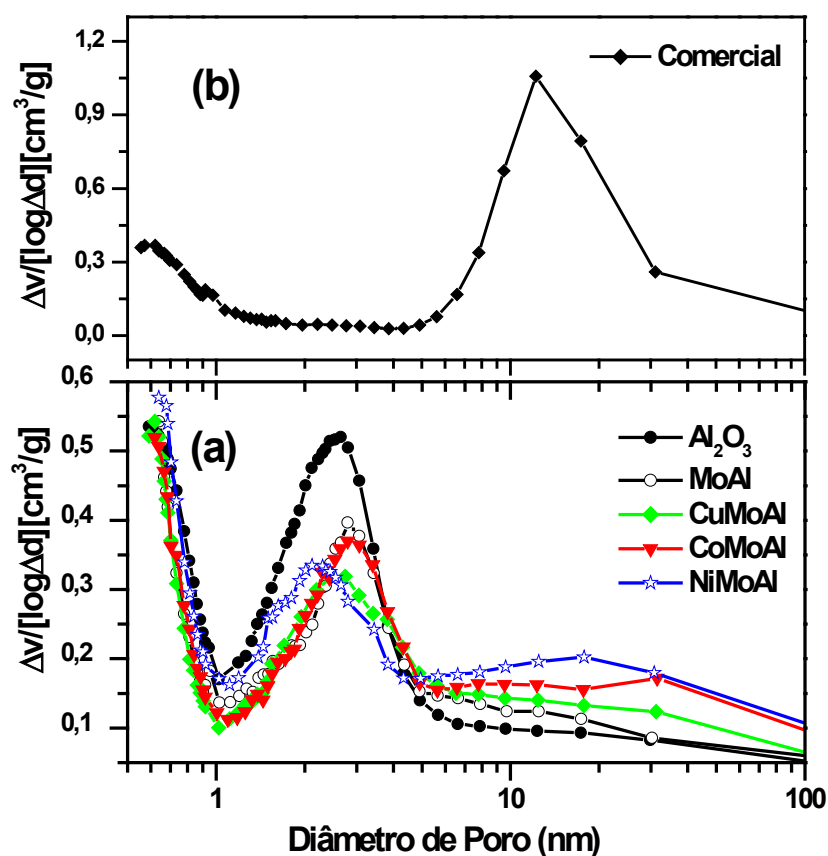
O similar perfil das isotermas dos catalisadores suportados em relação à alumina pura indica que a estrutura porosa do suporte não foi significativamente afetada com a adição dos óxidos dos metais. Portanto, os catalisadores bimetálicos sintetizados apresentam isoterma do tipo IV com loop de histerese tipo H4, poros estreitos em fenda (segundo a classificação da IUPAC) [125]. Contudo, os catalisadores ainda apresentam isotermas com significativa adsorção de N_2 em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$) e histerese a elevadas pressões indicando a presença de micro e mesoporos [90,125].

A isoterma da amostra comercial Ni-Mo/ Al_2O_3 pode ser classificada como do tipo IV com loop de histerese tipo H2, típico de material mesoporoso.

A Figura 4.20 (a e b) mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros utilizando o modelo BJH para os catalisadores sintetizados e amostra comercial.

Os catalisadores sintetizados mostram que a maioria dos poros possuem diâmetro entre 1 e 4nm, ou seja, entre a região de micro e mesoporos. Com a adição dos óxidos de Mo, Cu, Ni e Co é observado um decréscimo de poros com tamanho entre 1 e 4nm e aumento para poros acima de 8nm em relação ao suporte alumina. Esse perfil sugere preenchimento parcial de alguns poros, principalmente microporos pela deposição dos óxidos de Mo, Ni, Co e Cu na alumina (Figura 4.20a).

Figura 4.20 Distribuição de tamanho de poros das amostras de acordo com modelo BJH.



Ao contrário dos catalisadores sintetizados, a amostra comercial Ni-Mo/ Al_2O_3 apresenta curva de distribuição de poros com tamanhos entre 8 e 30nm, o qual indica material com bem definida organização de poros (Figura 4.20b), conforme observado no perfil da isoterma.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram determinadas detalhadas características texturais dos sólidos, conforme valores mostrados na Tabela 4.8.

Os resultados evidenciam uma diminuição da área superficial BET, área e volume de microporos, após a impregnação dos metais. Tal resultado indica o bloqueio dos poros da alumina por deposição dos óxidos (Mo, Cu, Ni e Co), sendo esse mais acentuado no catalisador contendo cobre e cobalto (CuMoAl e CoMoAl).

Tabela 4.8 – Propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K.

Amostras	^a Área superficial BET (m ² /g)	^b Área microporos (m ² /g)	^c Volume microporos (cm ³ /g)	^d Volume mesoporos (cm ³ /g)	^e Volume poros (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	369	148	0,027	0,302	0,329
MoAl	288	95	0,018	0,292	0,310
CuMoAl	278	82	0,014	0,297	0,311
CoMoAl	295	78	0,015	0,338	0,353
NiMoAl	354	108	0,022	0,393	0,415
Comercial	197	-	-	-	0,525
Ni-Mo/Al ₂ O ₃					

^a Área superficial: calculado pelo método BET.

^{b,c} Área e volume de microporos : calculado pelo método t-Plot.

^d Volume de mesoporos estimados a partir da equação: $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$.

^e Volume de Poros a $P/P_0 = 0.99$.

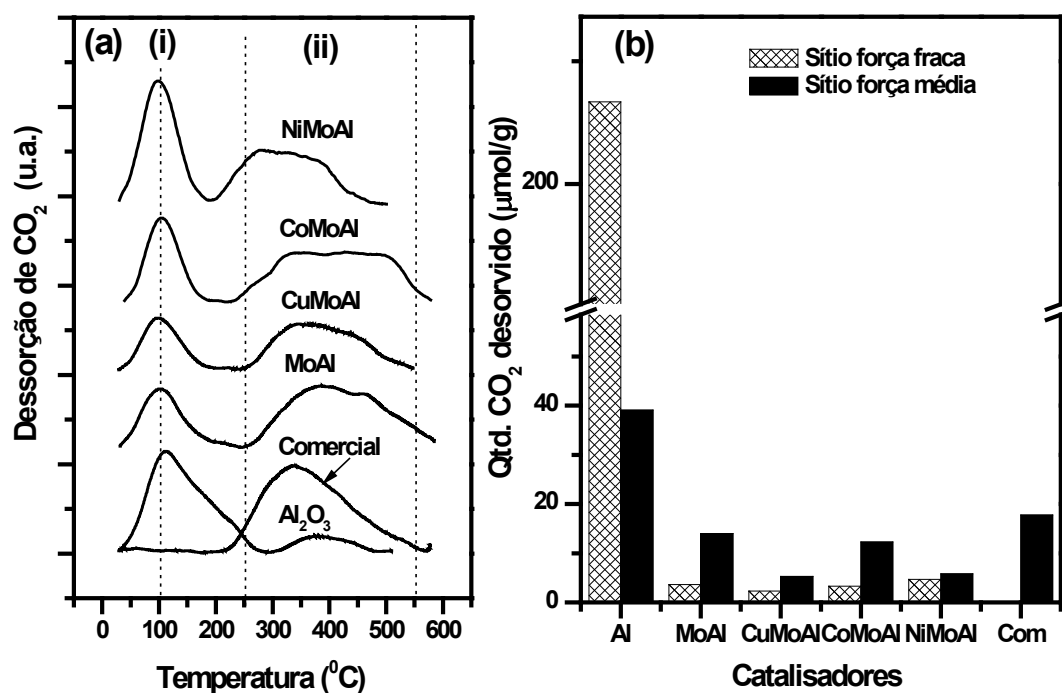
Especificamente para o catalisador de NiMoAl, a deposição dos óxidos de Mo e Ni sobre o suporte a alumina resultou em um menor decréscimo de área superficial com aumento no volume de poros. Visto que, a área superficial praticamente não foi afetada, possivelmente há melhor dispersão das partículas de níquel e molibdênio sobre a superfície da alumina, o que é consistente com os resultados observados no DRX e TPR (Figuras 4.14 e 4.15). Além disso, o aumento no volume de poros observado pode estar relacionado ao processo de redissolução parcial da alumina durante o

processo de impregnação, afetando a porosidade por perda de micro e mesoporos com formação de alguns macroporos [106,175].

4.2.1.4 – Características Básicas por Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada

Os perfis de dessorção de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂) para as amostras sintetizadas e comercial são apresentados na Figura 4.21a. Similar ao suporte (Al₂O₃) duas bandas de dessorção de CO₂ relacionado a sítios de força básica fraca (grupos OH) e média (pares ácido-base de Lewis M^{tn}-O⁻²) são observados nos perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores suportados. Com a adição dos óxidos de Mo Cu, Ni ou Co na alumina, um leve deslocamento nas bandas de dessorção de CO₂ é observado, indicando que as propriedades básicas dos sítios foram afetadas.

Figura 4.21 – (a) Perfil de TPD de CO₂ para as amostras e (b) basicidade determinada a partir da quantidade de CO₂ desorvido.

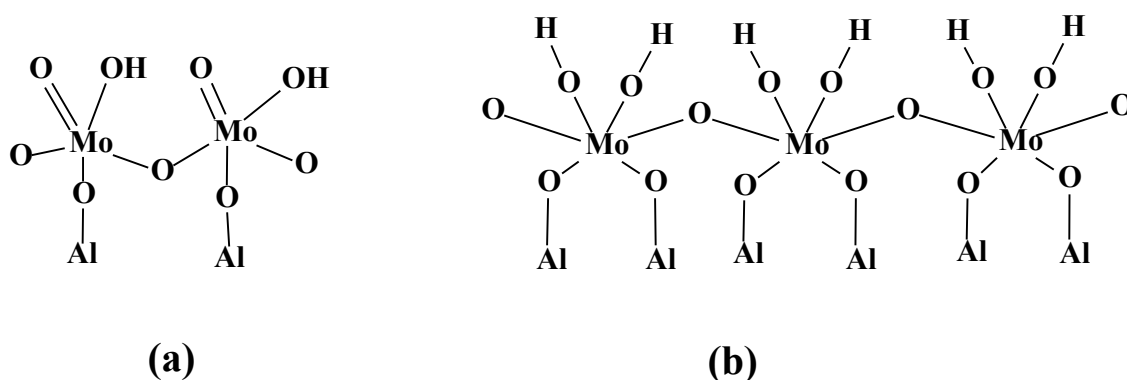


A partir de curva de calibração a quantidade de CO₂ desorvido, que está relacionado à basicidade da superfície, pode ser estimada para cada banda de dessorção, associado a sítios de diferentes forças básicas (Figura 4.21b). Comparando-se a quantidade de CO₂ desorvido pelos catalisadores contendo óxidos dos metais ao suporte alumina, verifica-se acentuada redução nos sítios de força básica fraca (~100°C), associados à interação do CO₂ com os grupos OH.

Alguns trabalhos reportam que no processo de impregnação com soluções de heptamolibdatos de amônio, oxi-espécies de Mo (MoO_4^{-2} e $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$) reagem com os grupos hidroxilas da alumina, comprometendo de 1 a 2 grupos hidroxilas para cada átomo de molibdênio incorporado a superfície [29,30]. Portanto, estruturas de óxidos de Mo em coordenação tetraédrica ou octaédrica são imobilizados na superfície da alumina, os quais ao serem hidratados geram fortes sítios ácidos de Brønsted, associado às espécies de molibdênio ($\text{Mo}^{+6}\text{-OH}$) [31,32,176], Figura 4.22 (a e b).

Dessa forma, os dados de TPD- CO_2 , indicam que alguns grupos OH da alumina foram eliminados por introdução do Mo, reduzindo substancialmente a afinidade por adsorver CO_2 , ou seja, o número de sítios básicos na superfície do catalisador de MoAl. De certa forma a adição do segundo metal (Cu, Ni ou Co) pode também comprometer alguns grupos OH da superfície do MoAl, como sugere esquema mostrado na Figura 4.16.

Figura 4.22 – Duas possíveis estruturas propostas com sítios ácidos de Brønsted para as espécies de Mo na superfície da alumina. (a) pentacoordenado e (b) hexacoordenado.



Fonte: Adaptado [31,32]

Na curva de TPD- CO_2 da amostra comercial a ausência da primeira banda de dessorção em menor temperatura, associado à interação do CO_2 com grupos hidroxilas, sugere a completa modificação da superfície da alumina por fortes sítios ácidos, devido altos teores dos precursores de Mo e Ni, bem como PO_4 adicionados.

4.2.1.1 – Características Ácidas por Isotermas de Adsorção de Piridina a 25°C

A acidez é uma importante característica dos catalisadores, sendo necessária sua determinação para melhor compreensão da atividade e seletividade nas reações catalíticas, visto que as mesmas podem estar diretamente relacionadas [121].

Dessa forma, visando a determinação quantitativa dos sítios ácidos nos sólidos, isotermas de adsorção de piridina em fase líquida foi realizada a partir do procedimento descrito no item 3.3.6.2 deste trabalho. Para verificar, o possível efeito de mudança no estado de oxidação sobre a acidez, as análises de adsorção de piridina foram obtidas, após pré-tratamento dos sólidos a 250°C, sob atmosfera inerte, N₂, e redutora, H₂.

Na interpretação de dados experimentais dos processos de adsorção, normalmente são empregados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, entre outros [121,124]. Nos estudos desenvolvidos neste trabalho, os dados experimentais foram bastante coerentes com a equação da isoterma de Langmuir, Equação 4.7 [121,177].

$$q_{ads} = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.7)$$

Onde: q_{ads} é a quantidade de substrato adsorvida; q_{max} é a quantidade máxima de substrato adsorvida, correspondendo ao número máximo de sítios de adsorção ou formação da monocamada; K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de equilíbrio do substrato. A forma como está escrita a Equação 4.7 é decorrente da consideração de homogeneidade de sítios de adsorção, assim como da formação de uma única camada. No entanto, deve ser considerada também a ocorrência de apenas uma forma de adsorção da molécula sonda, que semelhantemente a homogeneidade de sítios, significa mesma energia de interação para todas as moléculas adsorvidas.

Entretanto, a análise dos dados experimentais sugeriu fortemente a presença de dois sítios ou duas formas de adsorção da piridina, cujo resultado matemático (equação) é idêntico. Deste modo, as isotermas experimentais foram avaliadas considerando dois tipos de equilíbrio de adsorção: para um sítio de adsorção (Equação de equilíbrio 4.8 ou 4.9) e dois sítios de adsorção distintos, A e B (Equação de equilíbrio 4.10).



ou



De acordo com os equilíbrios de adsorção: utilizou-se a equação de Langmuir normal para representar a adsorção considerando apenas um sítio de adsorção nos sólidos, sítio A ou B, (Equação 4.11 ou 4.12) e dois sítios de adsorção, A e B, (Equação 4.13).

$$[PS_A] = \frac{K_A S_A^0 [P]}{1 + K_A [P]} \quad (4.11)$$

$$[PS_B] = \frac{K_B S_B^0 [P]}{1 + K_B [P]} \quad (4.12)$$

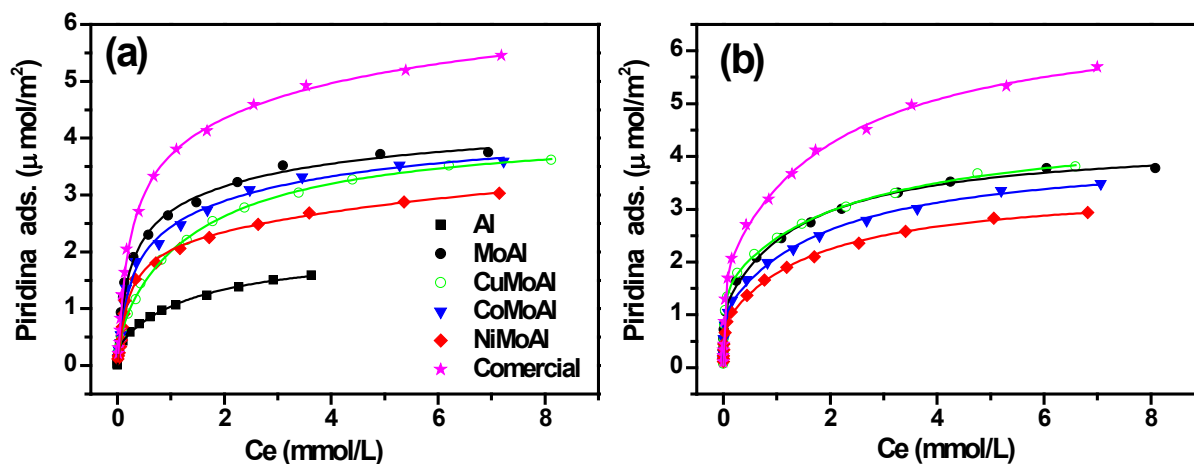
$$[PS_{AB}] = \frac{K_A S_A^0 [P]}{1 + K_A [P]} + \frac{K_B S_B^0 [P]}{1 + K_B [P]} \quad (4.13)$$

Em que:

$[PS_A]$ ou $[PS_B]$ e $[PS_{AB}]$ é a quantidade de piridina adsorvida por grama do sólido ($\mu\text{mol/g}$) no sítio A ou no sítio B, e a soma total (PS_{AB}); S_A^0 e S_B^0 é a quantidade máxima de sítios de adsorção do tipo A e B, respectivamente; (S^0) é quantidade total de moléculas adsorvidas nos sítios (A e B) para formação de monocamada ($\mu\text{mol/g}$), dada pela soma ($S_A^0 + S_B^0$) ($\mu\text{mol/g}$); K_A e K_B representa as constantes de equilíbrio de adsorção relacionado à afinidade aos sítios e $[P]$ representa a concentração de piridina em solução no equilíbrio (mmol/L).

As Figuras, 4.23 e 4.24 exibem as isotermas de adsorção experimentais obtidas a 25°C , após ativação dos sólidos em N_2 e H_2 com o respectivo ajuste matemático considerando dois sítios de adsorção (Equação 4.13). Os dados mostram que todos os sólidos exibem boa capacidade de adsorção de piridina. Entretanto, o catalisador comercial adsorve uma maior quantidade de piridina, independente da atmosfera de ativação, quando comparado as outras amostras estudadas. Considerando que a quantidade de piridina adsorvida está diretamente relacionada à acidez, pode-se dizer que o catalisador comercial possui maior quantidade de sítios ácidos, possivelmente relacionado a um maior número de fortes sítios ácidos de Brønsted associados ao molibdênio e grupos PO_4 .

Figura 4.23 – Comparação entre as isotermas de adsorção de piridina dos sólidos estudados ajustadas para dois sítios de adsorção. (a) ativação em N_2 ; (b) ativação em H_2 .



Para os catalisadores sintetizados, a adição do óxido de Mo na alumina resultou em um aumento na quantidade de piridina adsorvida, ou acidez, em relação à alumina pura (Figura 4.23a). Tal fato indica que novos sítios, e possivelmente de maior força ácida, foram gerados por adição dos precursores de Mo na superfície da alumina, concordando com a sugestão dos dados de TPD- CO_2 , o qual se observou baixa afinidade em adsorver CO_2 . Contudo, claramente verifica-se que a adição dos promotores (Cu, Ni e Co), promoveu um decréscimo na quantidade de piridina adsorvida, em relação à amostra contendo apenas óxido de Mo na alumina (MoAl).

Por outro lado, a isoterma do catalisador contendo cobre quando ativado em N_2 mostra uma tendência a continuar adsorvendo, indicando que a saturação da superfície ainda não foi alcançada. Tal fato sugere que a adição do segundo metal contribui principalmente para uma redução na quantidade do número de sítios ácidos fortes do MoAl, conforme sugere Figura 4.16.

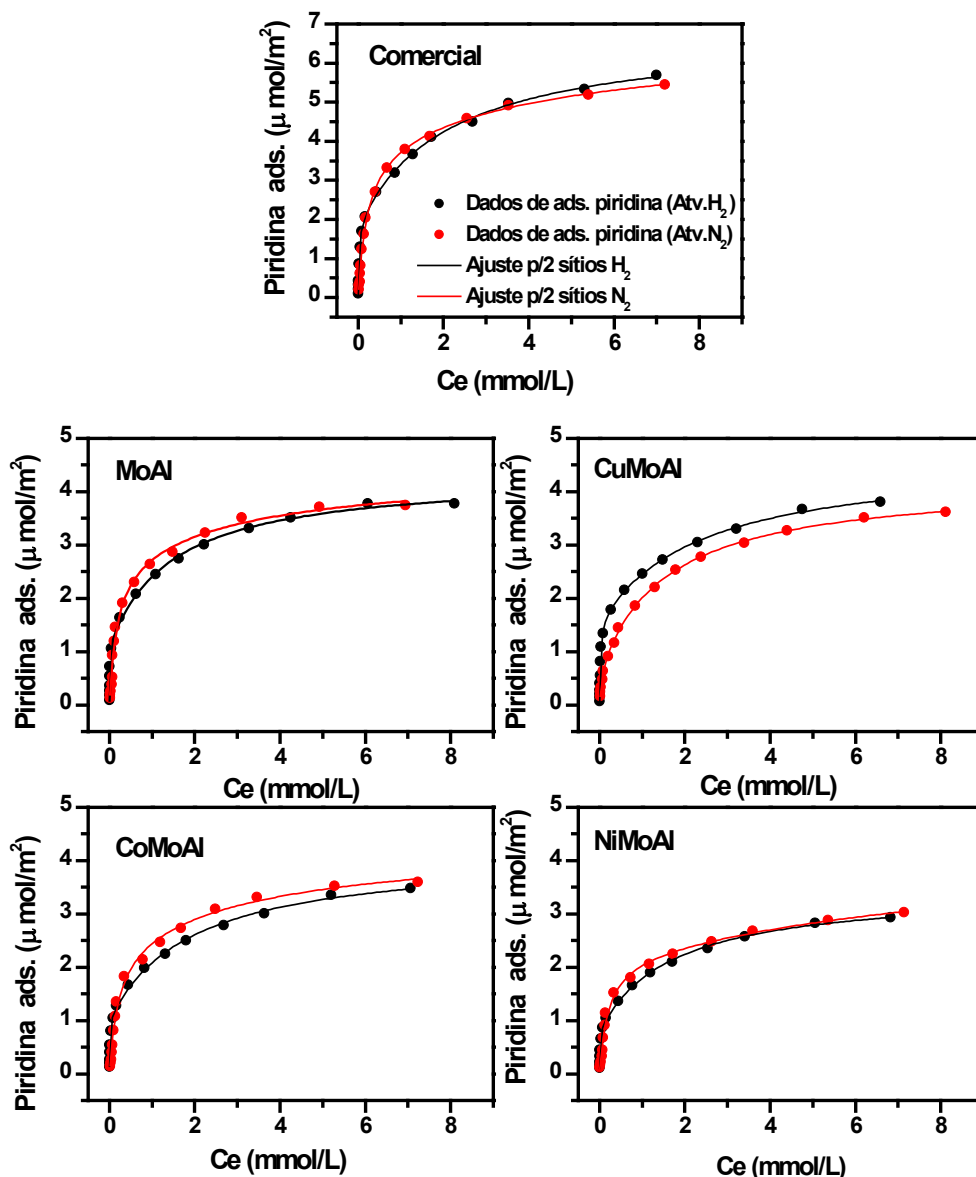
Os sólidos ao serem ativados em atmosfera redutora, H_2 , verifica-se uma forte mudança nas propriedades ácidas do catalisador contendo cobre, com curva praticamente sobreposta a da amostra MoAl (Figura 4.23b). Conforme mostra o resultado de TPR (Figura 4.15), a amostra CuMoAl, ambos Cu e Mo sofrem redução parcial na temperatura de $250^\circ C$. Deste modo, considerando a temperatura de ativação de $250^\circ C$, os dados sugerem que o cobre possui maior efeito promotor sobre propriedades redox do Mo, do que o níquel ou cobalto. Portanto, a possível mudança do estado de oxidação dos metais (Cu^+/Cu^0 e Mo^{+5}/Mo^{+4}) seria responsável pelo aumento de acidez no catalisador de CuMoAl, sendo então comparável ao do catalisador MoAl. Alguns estudos apontam que a redução do molibdênio por hidrogênio tem efeito significativo na acidez do catalisador [178,179].

Dessa forma, o efeito da atmosfera de ativação sobre as características ácidas das amostras é melhor visualizado na Figura 4.24. Pode-se observar que apesar da temperatura de ativação moderada (250°C), há alteração na quantidade de piridina adsorvida em todas as amostras. Para as amostras de MoAl contendo cobalto ou níquel (CoMoAl, NiMoAl e comercial NiMo/Al₂O₃) verifica-se um pequeno decréscimo na acidez sendo levemente maior para o catalisador promovido com Co.

Segundo estudos de Han et al. [178], com catalisador de Mo suportado em zeólita, a ativação do catalisador em hidrogênio a 400 °C favoreceu a redução das espécies de óxidos de molibdênio mais expostos na superfície (Mo⁺⁶ a Mo⁺⁴), sendo observado decréscimo dos sítios de força ácida média a fraca e aumento dos sítios ácido fortes. Contudo, conforme visto no TPR-H₂, o molibdênio é reduzido em temperatura por volta de 400°C, nos catalisadores de MoAl, NiMoAl e CoMoAl, por isso na ativação com H₂ a 250°C, somente uma pequena fração de sítios do molibdênio mais expostos deve ter sido reduzido, afetando a acidez do material.

Entretanto, na curva da isoterma do catalisador contendo cobre-molibdênio (CuMoAl), é observado aumento significativo na acidez do sólido, em toda a faixa de concentração de equilíbrio considerada. Por isso, apesar do cobre facilitar a redução parcial das espécies de Mo, como sugere o TPR, a forte interação entre essas espécies reduzidas parcialmente resultou em um acréscimo na quantidade de piridina adsorvida, indicando que novos e mais fortes sítios ácidos são gerados quando ativada em H₂.

Figura 4.24 – Efeito da atmosfera de ativação (H_2 ou N_2) a $250^\circ C$ sobre a quantidade de piridina adsorvida para os catalisadores suportados na alumina.



Dessa forma, com exceção do catalisador CuMoAl, decréscimo na quantidade de sítios de maior força ácida são observados em todas as outras amostras, após ativação em H_2 (Figura 4.24). Considerando que os sítios de maior força ácida são os de Brönsted, o tratamento com H_2 favorece o surgimento de sítios de Lewis em detrimento dos sítios de Brönsted.

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes não-lineares das isotermas experimentais, utilizando as Equações 4.11 (ou 4.12) e 4.13, para os sólidos ativados em N_2 e H_2 são descritos nas Tabelas 4.9 e 4.10, respectivamente.

Tabela 4.9 – Parâmetros da regressão não-linear das isotermas experimentais para os sólidos ativados em N₂.

Ativação a 250°C em N ₂					
Parâmetros	MoAl	CuMoAl	NiMoAl	CoMoAl	Comercial
<i>Dois sítios de adsorção (Equação 4.13)</i>					
K _A (L/μmol)	0,00568	0,01897	0,00500	0,00469	0,00471
K _B (L/μmol)	2,904.10 ⁻⁴	6,217.10 ⁻⁴	0,774.10 ⁻⁴	2,500.10 ⁻⁴	1,947.10 ⁻⁴
S ⁰ _A (μmol/m ²)	2,7372	0,6901	2,2158	2,4981	3,9476
S ⁰ _B (μmol/m ²)	1,7272	3,5278	2,4982	1,9110	2,7740
S ⁰ (μmol/m ²)	4,4644	4,2179	4,7140	4,4091	6,7216
R ² _{Ajuste 2L}	0,9873	0,9988	0,9911	0,9928	0,9969
<i>Um sítio de adsorção (Equação 4.11)</i>					
K _L (L/μmol)	0,00343	0,00128	0,00304	0,00264	0,0027
S _L (μmol/m ²)	3,7357	3,8220	2,9055	3,5989	5,3651
R ² _{Ajuste L}	0,9807	0,9861	0,9785	0,9843	0,9887

Tabela 4.10 – Parâmetros da regressão não-linear das isotermas experimentais para os sólidos ativados em H₂.

Ativação a 250°C em H ₂						
Parâmetros	Al	MoAl	CuMoAl	NiMoAl	CoMoAl	Comercial
<i>Dois sítios de adsorção (Equação 4.13)</i>						
K _A (L/μmol)	0,0996	0,3254	0,0592	0,2124	0,1587	0,0614
K _B (L/μmol)	6,670.10 ⁻⁴	6,852.10 ⁻⁴	4,187.10 ⁻⁴	5,885.10 ⁻⁴	5,209.10 ⁻⁴	4,677.10 ⁻⁴
S ⁰ _A (μmol/m ²)	0,3509	1,0980	1,5650	0,8116	1,0252	1,8630
S ⁰ _B (μmol/m ²)	1,7318	3,2232	3,0959	2,6518	3,1091	4,9422
S ⁰ (μmol/m ²)	2,0827	4,3212	4,6609	3,4634	4,1343	6,8052
R ² _{Ajuste 2L}	0,9988	0,9977	0,9991	0,9984	0,9979	0,9982
<i>Um sítio de adsorção (Equação 4.11)</i>						
K _L (L/μmol)	0,00182	0,00244	0,00650	0,00280	0,00290	0,00311
S _L (μmol/m ²)	1,724	3,760	3,340	2,791	3,250	5,258
R ² _{Ajuste L}	0,9764	0,9325	0,9256	0,9206	0,9217	0,9391

Observa-se que a Equação (4.13) apresentou melhor ajuste com a maioria dos fatores de correlação (R^2_{ajuste}), acima de 0,99, confirmando que o modelo de dois sítios de adsorção representa, adequadamente, as isotermas experimentais de adsorção de piridina. Pode-se observar nas Tabelas 4.9 e 4.10, que o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al) apresenta uma quantidade total de piridina adsorvida ou acidez total de $2,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (S^0). A impregnação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com óxido de molibdênio (MoAl) resultou na geração de novos e mais fortes sítios, aumentando a acidez total (S^0) para $4,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. A adição dos diferentes promotores (Cu, Ni e Co) teve uma pequena influencia na acidez total do catalisador de MoAl. Para as amostras contendo Cu e Co (CuMoAl e CoMoAl) verifica-se um leve decréscimo, enquanto para a contendo Ni (NiMoAl) um aumento na acidez total. A ativação dos sólidos em H_2 resultou em uma pequena redução do número de sítios ácido total (S^0), exceto para o catalisador contendo cobre, o qual é observado um aumento (Tabela 4.10)

Por outro lado, ambos os sítios ácidos de Brønsted e Lewis estão presentes nas amostras, nos quais a piridina é capaz de se adsorver. Nas Tabelas 4.9 e 4.10 é mostrada as quantidades de piridina adsorvida nos sítios A e B, S^0_A e S^0_B com suas respectivas constantes de adsorção K_A e K_B . Os valores da constante de equilíbrio sugerem diferenças na afinidade da piridina em adsorver nos sítios disponíveis (A e/ou B).

Na Tabela 4.9, observa-se superior quantidade de sítios A, S^0_A , em relação a sítios B, S^0_B no catalisador de MoAl. A adição de Cu, Ni e Co, nos catalisadores bimetálicos há um decréscimo na quantidade de sítios A, sendo mais significativo no catalisador contendo cobre (CuMoAl). Esses resultados sugerem que possivelmente o sítio A esteja relacionado à interação da piridina aos sítios ácidos de Brønsted ($\text{Mo}^{+6}\text{-OH}$), o qual alguns foram comprometidos pela introdução dos promotores; enquanto o sítio B estar associado a sítios de Lewis. Tal fato também é reforçado pelo maior valor da constante de equilíbrio, K_A em relação ao K_B , indicando alta afinidade da piridina pelo sítio A.

Apesar da ativação em H_2 , afetar a quantidade dos sítios A, (S^0_A) e B (S^0_B), a redução de um dos sítios leva a um ganho na quantidade do outro de forma que a quantidade total (S^0) varia pouco. Na ativação em H_2 (Tabela 4.10), pode-se observar redução na quantidade de sítios A, (S^0_A), relacionado a sítios de Brønsted, exceto para o catalisador de CuMoAl. Nesse é observado um ganho de sítios A, (S^0_A), com pequena perda de sítios B, (S^0_B), indicando que novos e mais fortes sítios ácidos de Brønsted foram obtidos na superfície do catalisador.

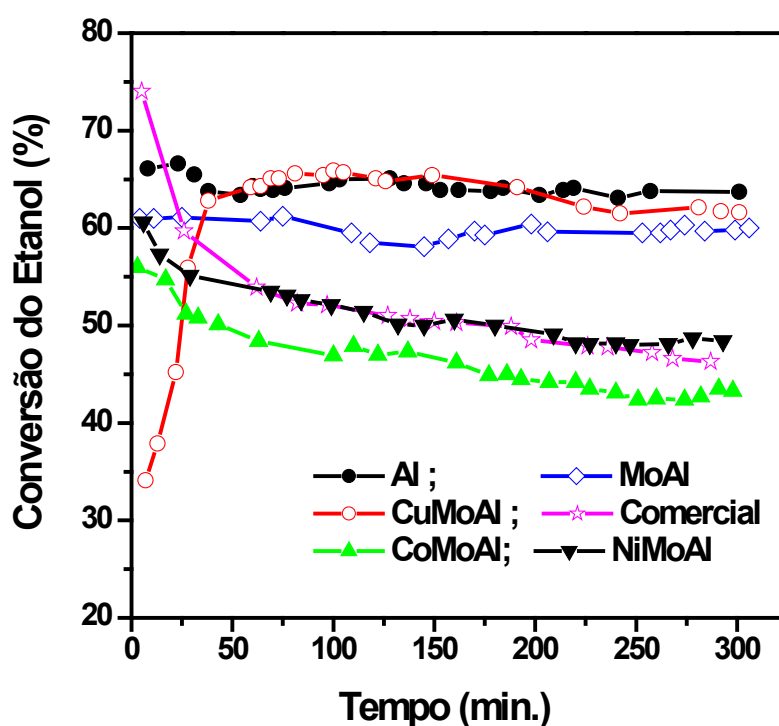
O catalisador comercial Ni-Mo/Al₂O₃ mostra elevada quantidade de sítios ácidos totais (S^0), em ambas as atmosferas de ativação (Tabelas 4.9 e 4.10). Contudo, a ativação em H₂ levou a uma diminuição associada, principalmente, aos sítios ácidos de Brønsted (S^0_A) com aumento nos sítios de Lewis (S^0_B), porém a quantidade total de sítios praticamente não é alterada. A ativação em H₂ pode ter contribuído para uma maior condensação dos grupos OH (sítios de Brønsted), aumentando os sítios de Lewis.

4.2.2 – Atividade Catalítica

4.2.2.1 – Desidratação Catalítica do Etanol a 250°C

A reação de desidratação foi utilizada como reação modelo para caracterização das propriedades ácido/básicas dos catalisadores mono e bimetálicos sintetizados, bem como amostra comercial, Figura 4.25.

Figura 4.25 – (a) Conversão do etanol dos catalisadores em função do tempo reacional. Condições de reação: 150mg de catalisador; Ativação= 350°C/N₂; Reação=250°C/N₂.



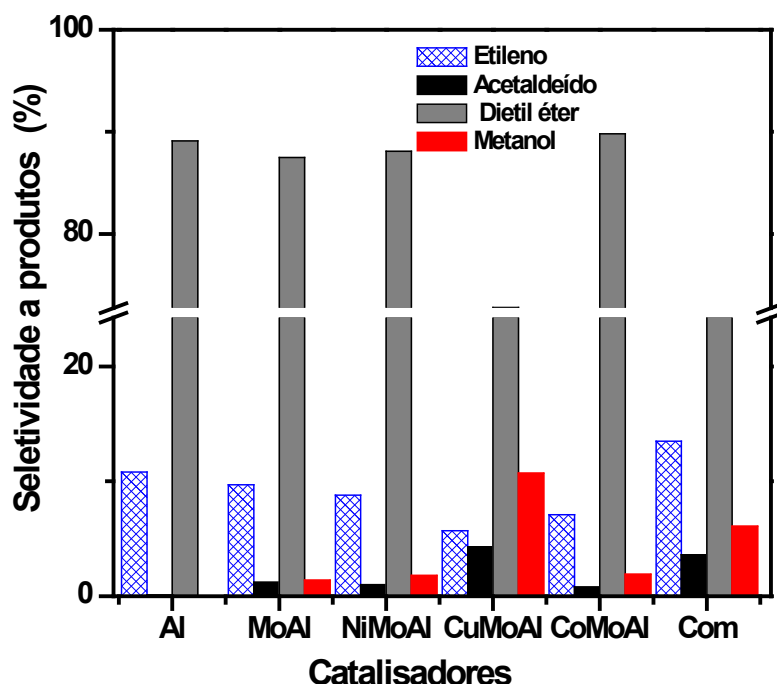
A atividade catalítica para conversão do etanol é um indicativo do número de sítios ácidos expostos na superfície dos catalisadores, sendo, portanto, influenciada pela área superficial dos sólidos. Entretanto, os resultados não puderam ser explicados apenas pelas diferenças de área indicadas na Tabela 4.8, pois devido à atuação de combinados sítios ácidos e redox nos sólidos, verifica-se comportamento catalítico diferenciado (Figura 4.25)

Com exceção do catalisador NiMoAl, as demais amostras MoAl, CuMoAl e CoMoAl apresentaram decréscimo de área superficial, próximo a 35%, em relação ao suporte (Tabela 4.8). O catalisador de NiMoAl apesar de relativamente elevada área superficial, apresentou conversão superior apenas ao catalisador bimetálico contendo cobalto (CoMoAl). Tal fato pode ser resultado de uma menor dispersão dos óxidos metálicos de molibdênio e cobalto ativos no catalisador, conforme sugerem dados de difração de raios $-X$ para o sólido.

Além disso, pode-se observar que a estabilidade catalítica praticamente não foi afetada por adição do molibdênio na alumina (MoAl), sugerindo que a interação do etanol é similar, em tais óxidos (Mo e Al). Os catalisadores bimetálicos de NiMoAl, CoMoAl e comercial Ni-Mo/Al₂O₃, exibem queda de conversão mais acentuada nos instantes iniciais da reação. No caso do catalisador comercial, o rápido decréscimo na conversão pode ser resultado da desativação dos sítios ácido mais forte.

Interessante perfil catalítico é observado na amostra contendo cobre (CuMoAl) com baixa conversão nos minutos iniciais e aumento após 1h de reação. Trabalhos na literatura destacam atividade catalítica das espécies de Cu⁺²/Cu⁺¹/Cu⁰ nas reações de desidrogenação/desidratação de alcoóis [180,181]. Portanto, durante a reação, o etanol deve atuar como um reagente de sacrifício, sendo desidrogenado pelo cobre, formando acetadeído, em que o hidrogênio abstraído pode promover a redução, parcial ou total, do óxido de cobre afetando seu desempenho catalítico.

Resultados de seletividade aos produtos, apresentados na Figura 4.26 é um indicativo das propriedades ácido-base dos sólidos. Portanto, observar-se para todos os catalisadores, seletividade a produtos de desidratação (dietil éter e etileno), desidrogenação (acetaldeído) e craqueamento (metanol). Superior seletividade a metanol é observado nas amostras de CuMoAl e comercial, resultante da presença de fortes sítios ácidos de Brønsted combinado a sítios redox capaz de promover a quebra da ligação C-C do etanol.

Figura 4.26 – Seletividade a produtos na reação de desidratação do etanol dos sólidos.

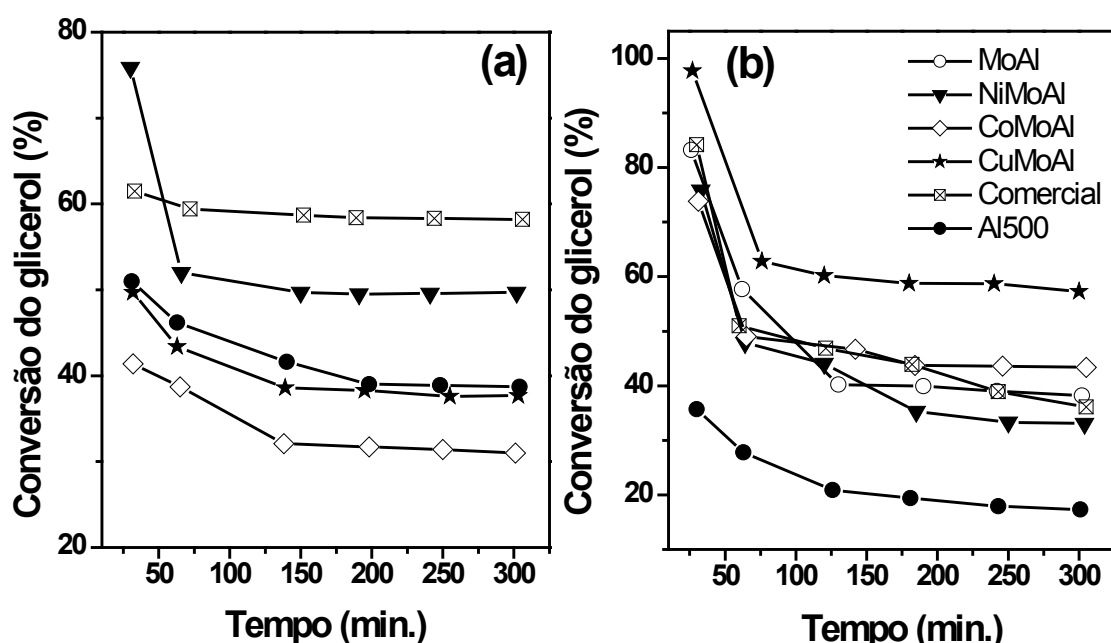
O elevado número de fortes sítios ácidos no catalisador comercial (Tabela 4.9) resultou em uma maior seletividade a etileno, quando comparado aos catalisadores sintetizados. Alta seletividade a acetaldeído é observado principalmente no catalisador contendo cobre (CuMoAl), concordando com a literatura, que destaca a capacidade do cobre em promover a reação de desidrogenação e desidratação de alcoóis [181]. Similar ao suporte alumina, a seletividade a dietil éter foi predominante em todas as amostras, devido esse produto ser favorecido para a reação conduzida em condições de temperatura moderada (250°C).

4.1.2.2 – Desidratação do glicerol em fase gasosa: efeito da atmosfera de reação.

Visando avaliar a contribuição dos sítios ácidos e redox dos catalisadores contendo molibdênio e promotores (Cu, Ni e Co) suportado na γ -alumina para a conversão do glicerol, as reações de desidratação do glicerol foram realizadas em fluxo contínuo de duas diferentes atmosferas: inerte (N_2) e redutora (H_2).

A Figura 4.27 (a e b) mostra as curvas de conversão do glicerol em função do tempo de reação. Independente da atmosfera de reação todas as amostras foram ativas para a conversão do glicerol. Com a modificação na superfície da alumina pela adição dos óxidos (Mo, Cu, Ni e Co) são observadas superior atividade e estabilidade na reação. No entanto, diferenciado desempenho catalítico são observados nos catalisadores para a conduzida em atmosfera de nitrogênio (Figura 4.27a) ou hidrogênio (Figura 4.27b).

Figura 4.27 – Conversão do glicerol para todos catalisadores estudados. (a) ativação/ reação a 250°C sob fluxo de N₂ e (b) ativação/reação a 250°C em H₂. Solução aquosa de glicerol 10%; fluxo molar da solução: 39,7mmol/h e 150mg de catalisador.



Na primeira hora de reação todas as amostras apresentam certa desativação catalítica, sendo reduzida no decorrer do tempo reacional, principalmente na reação conduzida em N₂. Esse processo de desativação catalítica nas reações de desidratação tem sido associada à quantidade e força dos sítios ácidos nos catalisadores [19,22,58]. Estudos na literatura reportam a presença de forte acidez de Brønsted nos catalisadores contendo molibdênio (Mo⁺⁶-OH), sendo afetada por alteração do seu estado de oxidação [178,179].

Recente estudo de Erfleet al. [182] na desidratação do glicerol usando heteropoliácidos contendo Mo e V reportam melhor estabilidade catalítica na reação para os metais em mais alto estado de oxidação. Isso justificaria a superior estabilidade catalítica observada para a reação conduzida em N₂ quando comparado em H₂. No entanto, verifica-se superior atividade catalítica para a reação realizada em H₂, sendo alcançadas conversões acima de 75% nos primeiros 30 minutos de reação para todas as amostras.

Por outro lado, o catalisador de MoAl, apesar da alta atividade no início da reação em H₂, atinge valor de conversão do glicerol relativamente próximo ao observado na reação em N₂, após 5h de tempo reacional. Segundo estudo de Han et. al [178] com catalisadores de molibdênio suportados em zeólita, a redução do molibdênio com hidrogênio leva a um aumento de sítios ácidos fortes e diminuição nos de força média e fraca. Portanto, o decréscimo da conversão no início da reação em H₂ deve estar relacionado à presença de uma maior quantidade de sítios ácidos fortes do óxido de molibdênio, os quais são desativados mais rapidamente.

De fato, a redução parcial com hidrogênio dos óxidos ativos (Mo, Cu, Ni ou Co) tem um significativo efeito na acidez e, conseqüentemente na atividade catalítica dos catalisadores, concordando com a literatura [178,179] e dados de adsorção de piridina. Tal como visto na Figura 4.27b, a atmosfera redutora na reação afeta o desempenho catalítico dos catalisadores, principalmente para a amostra contendo cobre (CuMoAl), apresentando 97% de conversão do glicerol com 0,5h de reação; quase o dobro da obtida na reação conduzida em N₂. Portanto, maior atividade e estabilidade catalítica são observadas no catalisador bimetálico de CuMoAl, durante todo período reacional, Figura 4.27b. O contrário do observado na reação conduzida em N₂, ficando o mesmo com atividade catalítica superior apenas ao catalisador contendo cobalto (CoMoAl). Isso mostra que o diferenciado comportamento catalítico na reação do catalisador de CuMoAl, está relacionado ao efeito combinado das propriedades ácido e redox das espécies ativas de Cu e Mo.

Conforme observado na curva de TPR-H₂ do catalisador CuMoAl (Figura 4.15), o cobre por se reduzir mais facilmente, facilita ou catalisa a redução das espécies de molibdênio (+6) que passa a reduzir em menor temperatura. Portanto, o alto desempenho catalítico do catalisador de CuMoAl, estar relacionado a forte interação entre o cobre e molibdênio, resultando em um aumento nas propriedades ácidas e redox, devido a presença das espécies ativas reduzidas parcialmente (Cu⁺¹ ou Cu⁰ e Mo⁺⁴ ou Mo⁺⁵). Portanto, como observado na reação conduzida em N₂, as espécies de cobre e molibdênio, provavelmente em mais alto estado de oxidação (Cu⁺² e Mo⁺⁶) podem converter o glicerol, porém de forma menos efetiva. Melhor performance catalítica também pode ser observada no catalisador bimetálico contendo cobalto (CoMoAl) para a reação conduzida em H₂. Contudo, o

efeito promotor do cobalto sobre os sítios redox do molibdênio é bem menos pronunciado quando comparado ao cobre (Figura 4.15).

Diferentemente dos catalisadores bimetálicos contendo Cu ou Co, a amostra com níquel (NiMoAl), apresentou maior conversão do glicerol para a reação quando realizada em N₂ e menor em H₂. De acordo com as análises das características texturais (Tabela 4.8), DRX e TPR (Figuras 4.14 e 4.15), a amostra de NiMoAl apresenta maior área superficial, bem como uma melhor dispersão das partículas dos óxidos de Ni e Mo na alumina. Por isso, um maior número de sítios ácidos estão presentes no catalisador de NiMoAl (Tabela 4.9), o qual contribui para a elevada atividade catalítica observada na reação conduzida em N₂. Porém a atividade do NiMoAl foi ainda menor quando comparado ao catalisador comercial nas duas atmosferas de reação. Tal fato possivelmente está relacionado ao superior número e força de sítios ácidos da amostra comercial (Tabelas 4.9 e 4.10).

Contudo, a reação em H₂, mostra desativação catalítica mais rápida do catalisador de NiMoAl, em relação aos outros sólidos estudados. Alguns fatores podem ter contribuído entre os quais, a alta concentração de microporos dificultando acesso do glicerol aos sítios ativos e possivelmente o aumento no número de fortes sítios ácido, devido atmosfera redutora. O catalisador comercial de Ni-Mo/Al₂O₃ contendo essencialmente mesoporos e elevada acidez exibe a maior atividade catalítica na reação realizada em N₂, em relação às outras amostras, e levemente superior ao catalisador de NiMoAl na reação em atmosfera de hidrogênio.

A seletividade catalítica dos sólidos aos principais produtos em função do tempo de reação é apresentada nas Figuras 4.28 e 4.29 para a reação conduzida em N₂ e Figura 4.30 em H₂. Similar ao suporte γ -Al₂O₃, em todos os catalisadores suportados, acroleína é observada como produto principal, com seletividade entre 60-70% para a reação conduzida em N₂ e em torno de 60% em H₂. O segundo produto obtido em maior concentração é o acetol, sendo sua seletividade significativamente afetada por mudanças na composição do catalisador e atmosfera de reação. Outros produtos tais como, metanol, etanol, álcool alílico, 1,2-propanodiol e 1-propanol também são observados sob as condições experimentais estudadas.

Figura 4.28 – Seletividade aos produtos para os catalisadores sintetizados na reação de desidratação conduzida a 250°C sob atmosfera de N₂.

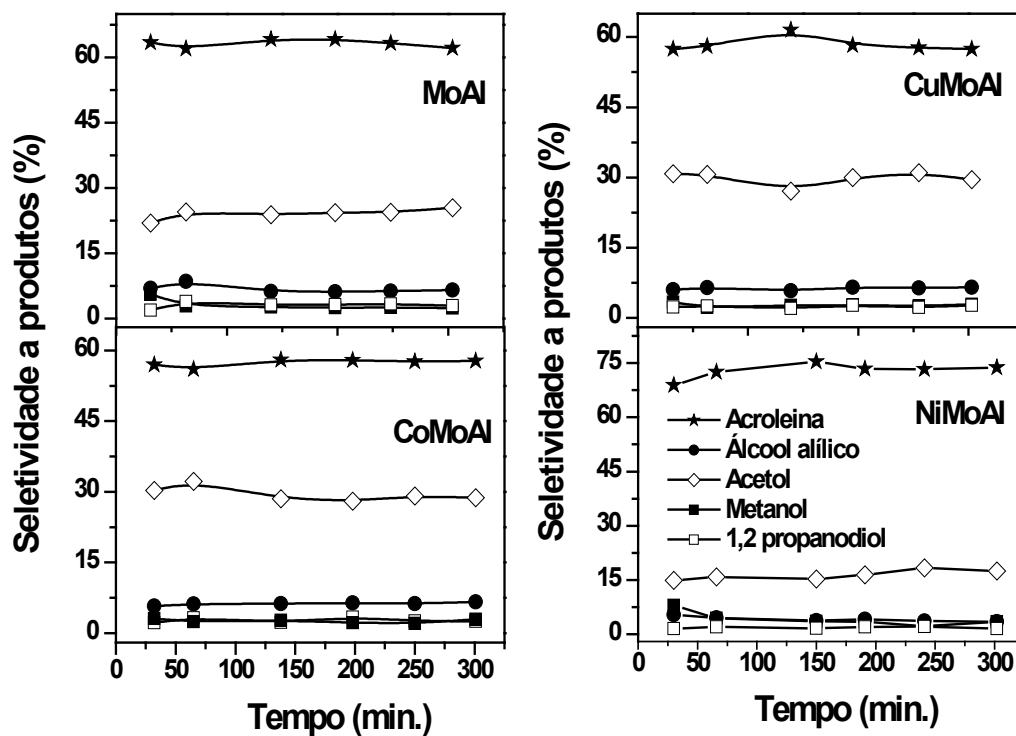
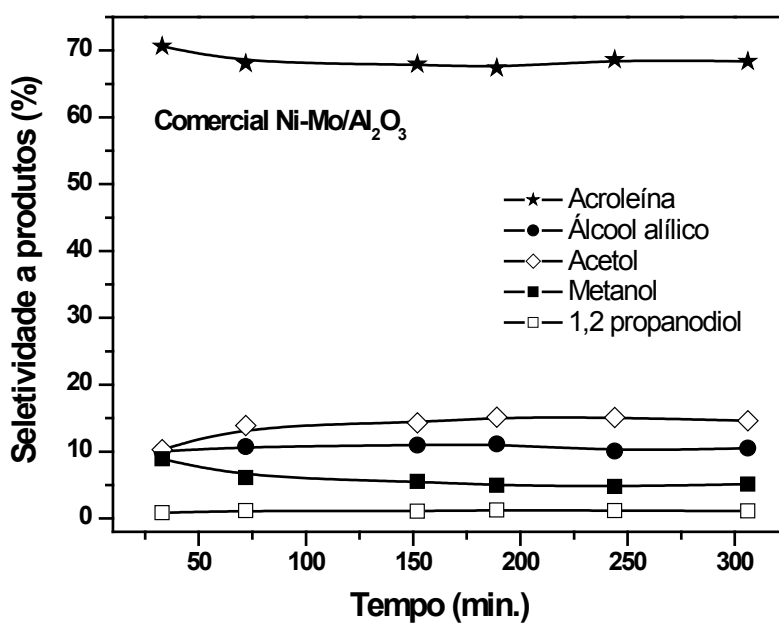


Figura 4.29 – Seletividade aos produtos para o catalisador comercial Ni-Mo/Al₂O₃ na reação de desidratação conduzida a 250°C sob atmosfera de N₂.



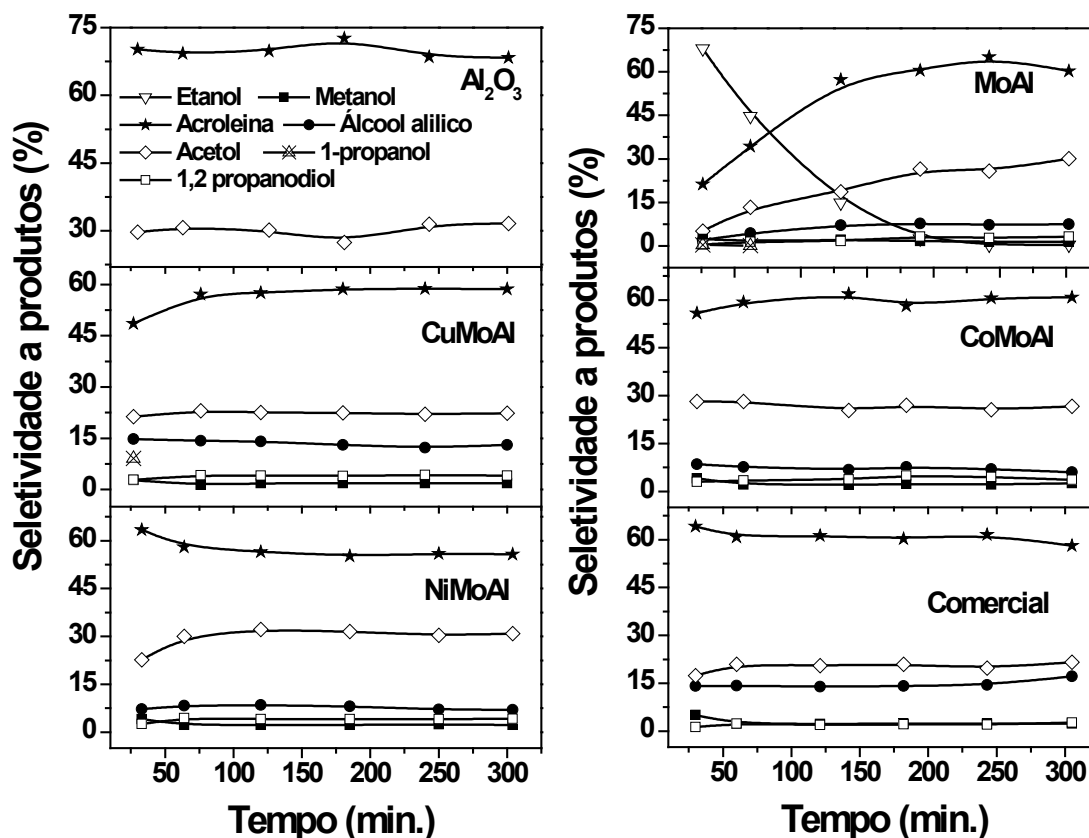
Segundo trabalho de Kim et al. [53] e Talebian-Kiakalaieh et al. [10], a conversão do glicerol e a seletividade aos produtos são diretamente afetadas pelas características ácidas dos sólidos. O glicerol pode ser desidratado a partir da hidroxila secundária e/ou primária produzindo acroleína e acetol, respectivamente. Portanto, catalisadores com predominante acidez de Brønsted a seletividade a acroleína é favorecida, enquanto que pares de sítio ácido-base de Lewis levam a formação do acetol.

Com base nos resultados de adsorção de piridina (Figura 4.23 e Tabelas 4.9 e 4.10), é possível afirmar que tanto sítios ácidos de Brønsted e Lewis estão presentes nos materiais estudados neste trabalho. Observou-se também que a adição de óxido de molibdênio aumentou à acidez dos sólidos, devido à contribuição de fortes sítios ácidos de Brønsted do molibdênio incorporado a superfície da alumina. Contudo, a reação realizada em atmosfera de N_2 ou H_2 promove alterações nas propriedades ácidas e redox dos sólidos e, conseqüentemente na seletividade aos produtos.

A reação conduzida em atmosfera de N_2 observa-se que a seletividade aos produtos permanece relativamente constante durante as 5h de reação, Figura 4.28 e 4.29. Além da acroleína e acetol é também formado álcool alílico (3 a 6%), metanol e 1,2-propanodiol, porém esses últimos em concentrações abaixo de 5% para os catalisadores sintetizados. No caso da amostra comercial Ni-Mo/ Al_2O_3 (Figura 4.29), uma seletividade levemente maior em relação aos produtos álcool alílico (~10%) e metanol (6%) foram obtidas.

Ao contrário da reação conduzida em N_2 , variações na distribuição aos produtos, nos instantes iniciais, são observadas na reação realizada sob atmosfera de H_2 , principalmente para as amostras de MoAl e CuMoAl (Figura 4.30). Nos primeiros 30 minutos de reação, observa-se para o catalisador de MoAl alta seletividade a produtos de decomposição do glicerol (etanol ~70%) em relação aos produtos de desidratação (acroleína e acetol). Este comportamento é típico de mudanças nas propriedades dos sítios ácidos durante a reação. Sabe-se que sítios ácidos fortes de Brønsted nos catalisadores são responsáveis pela quebra da ligação C-C do glicerol (craqueamento catalítico), onde etanol e outros produtos gasosos podem ser formados ($CO_2 + H_2$) [183,184]. De fato, a atmosfera de reação, contribuiu para a formação de sítios com maior força ácida expostos na superfície do catalisador de MoAl, resultando em elevada seletividade a produtos de craqueamento catalítico do glicerol (etanol) no estágio inicial.

Figura 4.30 – Seletividade aos produtos para os catalisadores sintetizados e amostra comercial Ni-Mo/Al₂O₃ na reação de desidratação conduzida a 250°C sob atmosfera de H₂.



Por outro lado, como observado nos dados de adsorção de piridina (Tabela 4.9) a adição dos promotores Co e Ni e Cu reduz uma fração dos sítios ácidos fortes de Brønsted do Mo. Com isso, concentrações abaixo de 2% para produtos de decomposição do glicerol (etanol) foram obtidas, aumentando a seletividade a produtos de desidratação e álcool alílico. Contudo, a atmosfera redutora na reação afeta ambas as características ácida e redox dos catalisadores bimetálico e consequentemente atividade/seletividade na reação, sendo essa dependente da força de interação entre o Mo e o metal promotor (Cu, Co ou Ni). Outro fato é a possível hidratação dos sítios de Lewis na presença de vapor d'água da reação, restituindo *in situ* alguns sítios ácidos de Brønsted, o qual é responsável por manter alta seletividade a acroleína nos catalisadores bimetálicos.

Apesar de todos os catalisadores contendo molibdênio produzirem álcool alílico, maior seletividade (~15%) foi alcançada com o catalisador de cobre-molibdênio (CuMoAl) e no comercial NiMo/Al₂O₃. Segundo Liu et al [15], o álcool alílico é um produto formado em paralelo durante a reação de desidratação do glicerol, através de reação consecutiva de transferência de hidrogênio a

acroleína favorecida pelo sítio redox. Contudo, em nossos resultados o aumento na seletividade a álcool alílico causa um decréscimo mais acentuado na seletividade a acetol, em detrimento a acroleína, como pode ser observado para as amostras de CuMoAl e comercial, Figura 4.30. Portanto, a transferência de hidrogênio a acroleína, possivelmente não é a principal rota para a formação do álcool alílico, sendo esse possivelmente formado por outro caminho que afeta a seletividade ao acetol.

Nossos resultados concordam com a rota recentemente proposta por G. Sánchez et al. [185], onde a formação de álcool alílico é atribuída à ocorrência de reações consecutiva ou paralela de desidratação e redução, onde o intermediário enol formado por desidratação da OH primária do glicerol pode ser reduzido na presença do sítio redox. Nos sólidos estudados o efeito combinado das propriedades ácidas e redox das espécies de Mo e Cu em estados de oxidação mais ativos ($\text{Mo}^{+5}/\text{Mo}^{+4}$ e $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$) devem ser responsáveis pela maior seletividade a álcool alílico, e aparecimento do 1-propanol (9,2%), nos primeiros 30 minutos de reação no catalisador CuMoAl. É importante destacar que o intermediário enol é o mesmo que leva à formação do acetol; conseqüentemente, o aumento na produção do álcool alílico resulta em um decréscimo na seletividade a acetol.

Alguns estudos apontam, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, o 1-propanol como um produto de hidrogenação da ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ do álcool alílico, formado através de reações consecutivas de transferência de hidrogênio, onde espécies ativas de cobre ($\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$) podem contribuir para essa atividade de hidrogenação [15,186].

Portanto, considerando os resultados observados e relatos da literatura, nós sugerimos que a superior atividade e seletividade catalítica a álcool saturado e insaturado do catalisador CuMoAl, deve-se a forte interação entre as espécies de cobre e molibdênio aumentando as propriedades ácido e redox do catalisador CuMoAl, com maior concentração de sítios ativos ($\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^0$ e $\text{Mo}^{+5}/\text{Mo}^{+4}$), o qual favorecem as reações de transferência de hidrogênio.

4.3 – Aspectos Físico-Químicos da Desativação dos Catalisadores Bimetálicos

Buscando uma melhor compreensão de quais fatores podem contribuir para a atividade, seletividade e desativação dos catalisadores na desidratação do glicerol, bem como propor uma série de passos reacionais que nos levam aos principais produtos observados, na *Terceira* parte desta Tese, é apresentado a relevância de depósitos de carbono e modificações nas propriedades texturais e redox dos catalisadores após as 5h de reação.

4.3.1 – Análises Termogravimétrica-Temodiferencial: Deposição de Carbono

A desativação de catalisadores significa perda da atividade e/ou seletividade ao longo do tempo de utilização. Um dos fatores que contribui é a formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador, o qual pode ser afetado pelas condições de reação [124]. Nas Figuras 4.31 e 4.32 são apresentados os resultados de TG-DTA e DTG para os catalisadores, após 5h de testes catalíticos a 250°C na reação em atmosfera de N₂ e H₂.

Figura 4.31 – Análises térmicas dos catalisadores usados após 5h de reação a 250°C sob atmosfera de N₂. (a) TGA/DTA e (b) DTG.

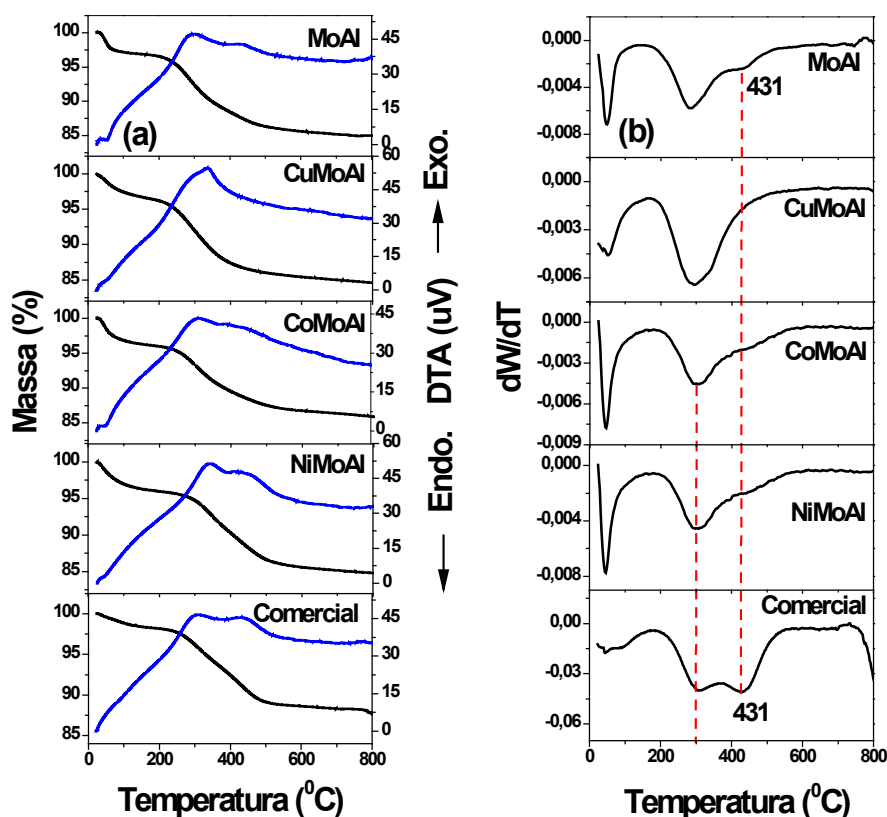
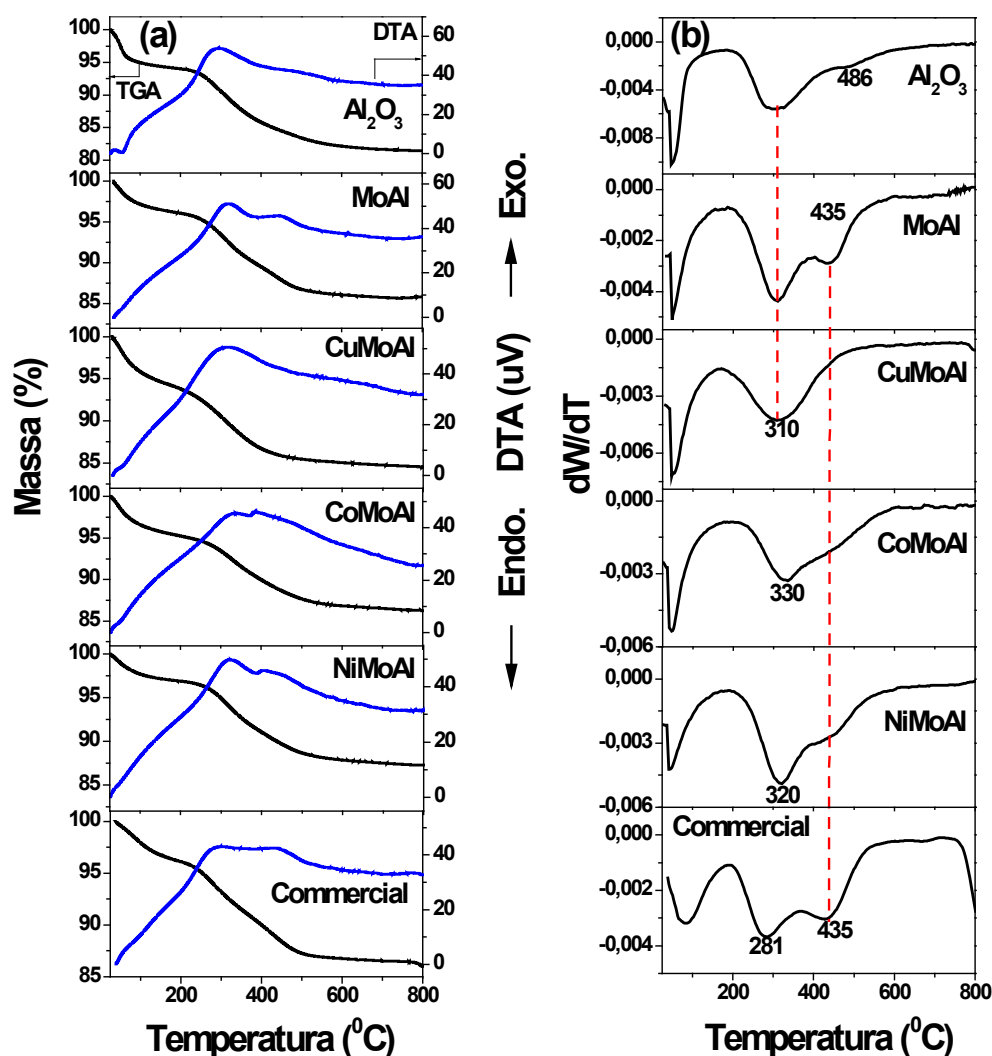


Figura 4.32 – Análises térmicas dos catalisadores usados após 5h de reação a 250°C sob atmosfera de H₂. (a) TGA/DTA e (b) DTG.



Observa-se, comportamento similar de decomposição térmica em ambas as reações conduzidas em N₂ ou H₂, com perda de matéria na faixa de temperatura entre 200 e 550°C para todas as amostras. Na curva de DTA, dois eventos exotérmicos, relacionado à queima de depósitos de carbono estão presentes em todas as amostras, exceto na de CuMoAl. Isso sugere que a heterogeneidade de sítios nos sólidos pode ter contribuído para que existam diferentes espécies e/ou locais de depósitos de carbono sobre a superfície dos catalisadores usados. Segundo Suprun et al. [22], a formação de depósitos de carbono na reação de desidratação do glicerol é resultado de reações paralelas entre os compostos, tais como, acetaldeído, formaldeído, acetol, acetona entre outros, formando produtos de condensação e/ou compostos aromático, bem como CO_x.

Os dois eventos exotérmicos de perda de massa são apresentados nas curvas de DTG das amostras (Figuras 4.31b e 4.32b). Apesar da similaridade entre as análises de TG para a reação conduzida em N_2 e H_2 , na curva de DTG da reação em H_2 , o primeiro evento de queima de carbono para o catalisador comercial ocorre à temperatura relativamente menor ($281^\circ C$) quando comparado as amostras sintetizadas (310 a $330^\circ C$). Tal fato pode estar associado às diferenças de porosidade dos sólidos e exposição das espécies de carbono na superfície (Tabela 4.8). Portanto, as amostras sintetizadas com significativa presença de microporos devem oferecer maior dificuldade para a queima do carbono depositado em relação ao catalisador comercial, essencialmente, mesoporoso.

Os valores percentuais de perda de massa associados a depósitos de carbono nos catalisadores são indicados na Tabela 4.11 em ambas as atmosferas de reações empregadas nesse estudo. A maior deposição de carbono para reação conduzida em N_2 pode ter contribuído para uma menor atividade catalítica dos catalisadores em relação à reação em H_2 (Figura 4.27).

Tabela 4.11 – Quantificação do teor de carbono por análise de TG dos catalisadores após teste catalítico a $250^\circ C$ sob fluxo de N_2 e H_2 . Faixa de perda de massa de 200 a $550^\circ C$.

Carbono	Catalisadores					
	Al_2O_3	MoAl	CuMoAl	CoMoAl	NiMoAl	Comercial
* C (%)	-	10,64	10,50	8,98	9,99	9,42
** C (%)	11,41	9,77	8,55	8,15	8,77	9,20

* C: reação em N_2 .

** C: reação em H_2 .

Na Tabela 4.10 observa-se que a adição dos óxidos de Mo, Cu, Ni e Co contribuem para uma menor deposição de carbono quando comparado ao suporte alumina. É interessante notar que, apesar do melhor desempenho catalítico para o catalisador de CuMoAl na reação em H_2 , a quantidade de carbono depositado é próxima a obtida para os catalisadores contendo cobalto ou níquel (NiMoAl e CoMoAl).

No catalisador comercial, apesar dos diferentes desempenhos catalíticos observados na reação em N_2 e H_2 , a quantidade de carbono depositada praticamente não é afetada. Portanto, o tipo e a força dos sítios ácidos, bem como a dispersão das espécies metálicas devem contribuir bem mais para o desempenho catalítico.

4.3.2 – Modificações das Propriedades Texturais

A deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador, pode comprometer as características texturais dos sólidos, implicando num decréscimo de atividade catalítica. Por isso, mudanças na área superficial e porosidade dos catalisadores após as 5h de reação a 250°C em atmosfera de N₂ ou H₂ foram avaliados e os resultados são apresentados nas Tabelas 4.12 e 4.13.

Tabela 4.12 – Propriedades texturais dos catalisadores, após 5h de reação a 250°C sob atmosfera de N₂.

Amostras	A_{BET} (m²/g)	A_{micro} (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (nm)
MoAl	204	12	0,446	8,7
CuMoAl	192	-	0,433	9,0
CoMoAl	210	-	0,453	8,6
NiMoAl	213	-	0,484	9,1
Comercial NiMo/Al₂O₃	154	-	0,442	11

A_{BET} = Área superficial, método BET.

A_{micro} = Área de microporos, método t-Plot.

V_p = volume total de poro a P/P₀ = 0,99.

D_p = diâmetro de poro

A partir dos dados nas Tabelas 4.12 e 4.13, verificam-se redução da área superficial para todos os catalisadores após teste catalítico, em ambas as atmosferas estudadas. Na reação em N₂, a ausência da área de microporos para todas as amostras, exceto a de MoAl sugere o preenchimento dos microporos pela deposição de carbono durante a reação. Contudo, uma pequena área de microporos também é observada para as amostras de MoAl e CuMoAl, na reação em H₂ (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 – Propriedades texturais dos catalisadores, após 5h de reação a 250°C sob atmosfera de H₂.

Amostras	A _{BET} (m ² /g)	A _{micro} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
Al ₂ O ₃	245	-	0,528	8,6
MoAl	243	15	0,500	8,2
CuMoAl	257	15	0,533	8,3
CoMoAl	181	-	0,394	8,7
NiMoAl	223	-	0,470	8,4
Comercial Ni-Mo/Al ₂ O ₃	159	-	0,459	11,5

A_{BET} = Área superficial, método BET.

A_{micro} = Área de microporos, método t-Plot.

V_p = volume total de poro a P/P₀ = 0,99.

D_p = diâmetro de poro

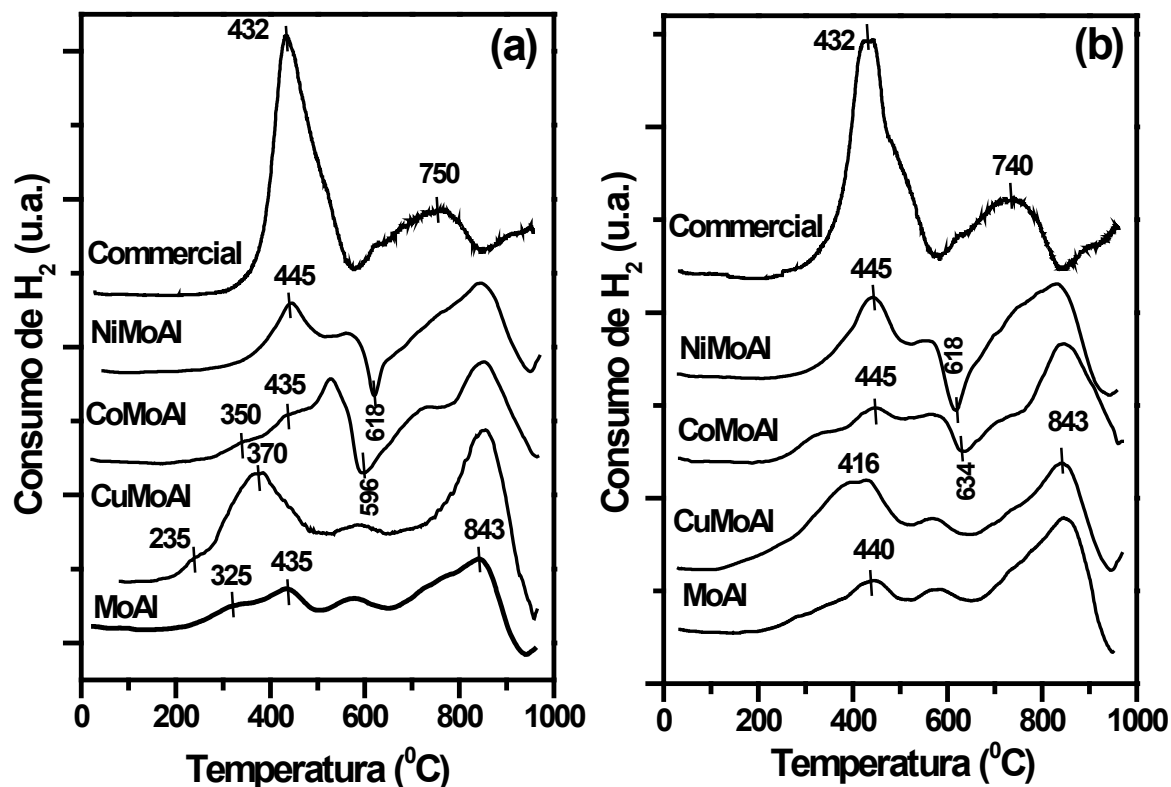
O aumento no volume e diâmetro de poros das amostras pode estar relacionado à obstrução dos microporos e agregação interpartículas, resultado dos depósitos de carbono, em que novos poros de maior diâmetro podem ser formados [136,200]. Por isso, a deposição de espécies não reativas no interior da estrutura porosa pode vir a contribuir para o decréscimo na atividade catalítica.

No caso do catalisador comercial em ambas as atmosferas de reação são observadas decréscimo no volume de poros quando comparado a amostra fresca (Tabela 4.8), indicando que a deposição de carbono também ocorre nos mesoporos.

4.3.3 – Modificações nas Propriedades Redox

Com o objetivo de obter informações relacionadas às propriedades redox dos catalisadores e consequentemente esclarecer a contribuição dos óxidos de Mo promovido com (Cu, Ni e Co) na atividade e seletividade catalítica, experimentos de redução com H₂ a temperatura programada (TPR-H₂) foram realizados nos sólidos, após testes catalíticos para as reações conduzidas sob atmosfera de N₂ e H₂. Os resultados são apresentados na Figura 4.33.

Figura 4.33 – Perfil do TPR- H_2 dos catalisadores usados, após 5h de reação a 250°C. (a) reação em H_2 e (b) reação em N_2 .



Comparando o perfil de TPR dos catalisadores após os testes catalíticos em ambas as atmosferas de reação (H_2 e N_2), aos das amostras frescas (4.15) é observado para todos catalisadores um pico negativo próximo a 600°C similar a dessorção de H_2 , sendo esse mais evidente nas amostras contendo cobalto e níquel (CoMoAl e NiMoAl). Tal comportamento sugere reação entre espécies de carbono depositadas e o H_2 , formando metano, confirmado por análise de cromatografia gasosa [188]. Além disso, estudos apontam para a alta atividade catalítica de catalisadores contendo metais de transição tais como Ni e Co na reação de metanação [189–191]. Por isso, essa reação entre espécies de carbono e H_2 , pode ter contribuído para o deslocamento do pico próximo a 900°C (amostras frescas) para menor temperatura, 850°C (amostras usadas).

As curvas de TPR exibidos na Figura 33 (a e b) revelam alterações no estado de oxidação dos componentes metálicos na superfície dos sólidos, após reação em N_2 e H_2 . A diferença mais significativa é observada para a reação realizada em atmosfera redutora (Figura 33a). Pode-se observar para os catalisadores de MoAl, CuMoAl e CoMoAl após reação em H_2 uma parcial redução das espécies dos óxidos de cobre, molibdênio e cobalto na superfície dos catalisadores

usados. Apesar de se mostrar em relativamente baixa intensidade, principalmente como um ombro, observa-se novos picos de consumo de H_2 a 325 °C para o catalisador de MoAl, 350 °C para o CoMoAl e 235 °C no de CuMoAl, indicando mudança no estado de oxidação dos óxidos dos metais.

O pico a 350°C no catalisador de CoMoAl pode estar relacionado a parcial redução do óxido de cobalto mais exposto na superfície (Co^{+3} a Co^{+2}). No entanto, não deve ser excluída a possibilidade de uma redução parcial do óxido de molibdênio (Mo^{+6} a Mo^{+4}), visto que para a amostra MoAl é observado um pico de consumo de H_2 a 325°C, o qual não se faz presente no TPR da reação em N_2 (Figura 4.33b) e da amostra fresca (Figura 4.15). Esse pico sugere que uma fração do Mo^{+4} é parcialmente oxidado no curso da reação, favorecido pelas condições de reação aplicadas; no caso uma atmosfera rica em água com glicerol a 250°C. Assim, na curva de TPR do catalisador de MoAl (Figura 33a), ambos os picos a 325 e 435 °C estão relacionados à redução parcial do Mo^{+6} , entretanto, o pico a 325°C pode estar associado ao Mo^{+5} produzido durante a reação por oxidação do Mo^{+4} .

Para o catalisador de CuMoAl, o pequeno pico de consumo de H_2 observado a 235°C, pode ser atribuído à presença de espécies de cobre parcialmente reduzidas (Cu^{+1}) [192], na superfície do catalisador, após reação em H_2 . A maior interação entre o Cu e Mo leva a um aumento na concentração de espécies parcialmente reduzida, onde o molibdênio com alto estado de oxidação, o cobre acaba por facilitar a redução das espécies de Mo a menor temperatura [32,170].

Portanto, neste trabalho nós sugerimos que a superior performance catalítica observada na reação, sob condições redutoras, para o catalisador contendo cobre (CuMoAl) deva estar relacionado principalmente ao aumento em ambas as propriedades ácido-redox, devido mais forte interação entre as espécies cobre e molibdênio, reduzidas parcialmente. Por isso, maior seletividade a álcool insaturado, álcool alílico e o aparecimento de 1-propanol no catalisador de CuMoAl deve envolver ambos sítios ativos Cu^{+1}/Cu^0 e Mo^{+5}/Mo^{+4} .

4.3.4 – Rota Mecanística Proposta

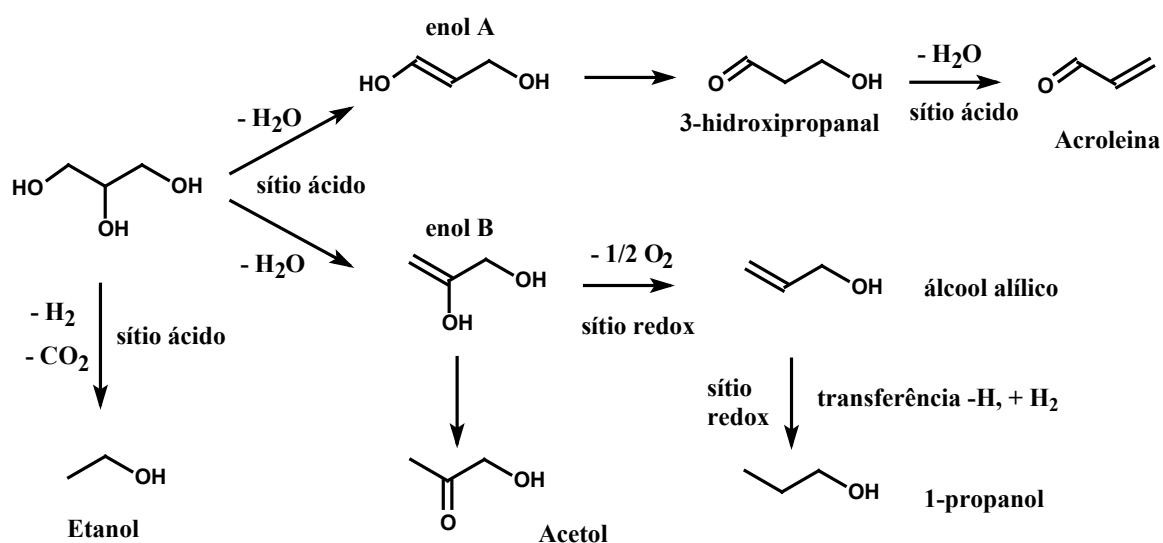
Na reação de desidratação do glicerol na presença de sólidos com características ácidas, a hidroxila primária ou secundária é protonada, a qual então pode sofrer desidratação, formando dois intermediários enóis (enol A e enol B), Figura 4.34. Esses intermediários por tautomerização produzem hidroxiacetona ou acetol (enol B) e o 3-hidroxiopropanal (enol A), que pode ser desidratado formando acroleína [3,8].

Acroleína é formada com seletividade por volta de 60-70% e hidroxiacetona entre 15 a 30%. A literatura reporta a desidratação do glicerol a acroleína se dar por sítios ácidos de Brønsted, enquanto que maior acidez de Lewis produz acetol [3,10]. O catalisador de MoAl apresenta maior acidez de Brønsted, porém com a presença de Cu, Ni ou Co esses sítios são levemente reduzidos, Tabela 4.9. Contudo, a presença de vapor d'água na reação pode restituir os sítios ácidos de Brønsted, sendo, a alta seletividade a acroleína mantida.

A distribuição dos produtos muda na reação sob condições redutoras, Figura 4.30. Etanol é observado nas reações realizadas com o óxido de molibdênio (MoAl) e para o catalisador de molibdênio e cobre (CuMoAl) há um aumento no rendimento à álcool alílico e formação de 1-propanol. Possivelmente isso ocorre não por uma diferença na quantidade de sítios ácidos totais, mas pela presença de maior diferença na força dos sítios ácidos mais expostos no catalisador MoAl, bem como no aumento de espécies reduzidas parcialmente no catalisador de CuMoAl. Segundo Liu et al. [15], na desidratação do glicerol em fase gás, álcool alílico e 1-propanol são formados através de reações consecutivas de transferência de hidrogênio, fortemente favorecida por sítios redox nos catalisadores.

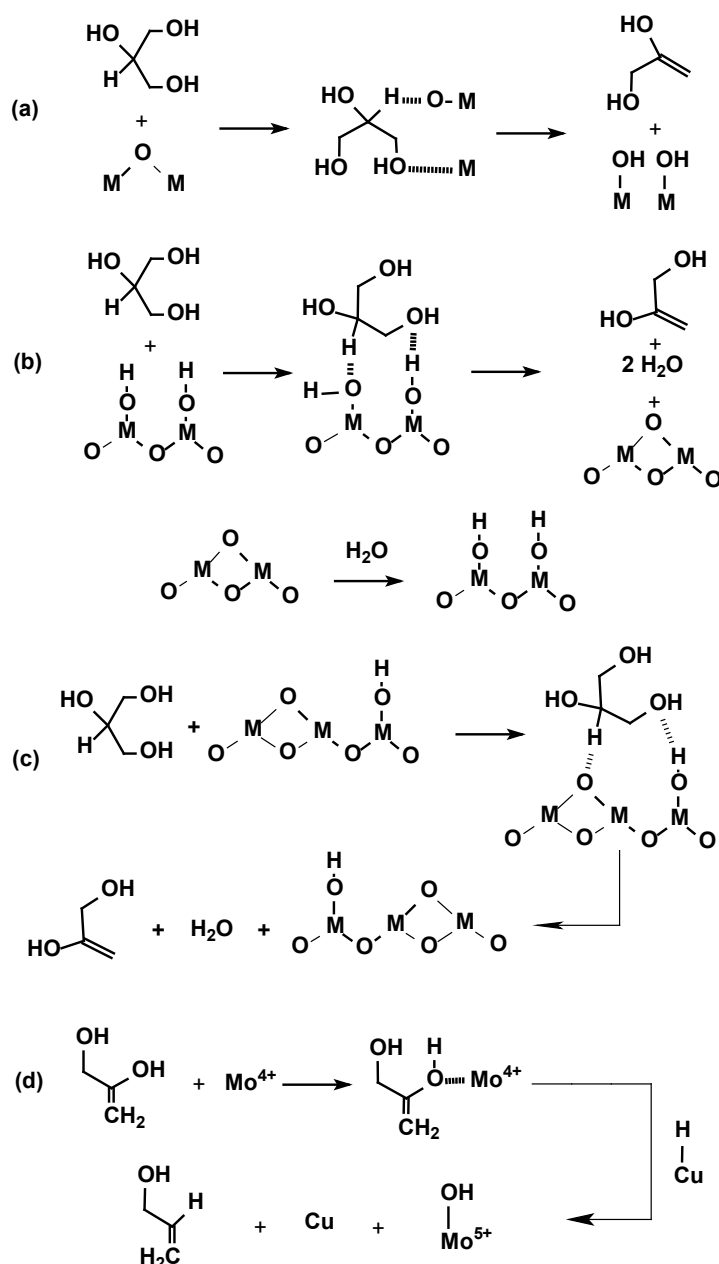
Baseado em nossos resultados experimentais e propostas relatadas na literatura é considerado na Figura 4.34 um caminho reacional geral para a conversão do glicerol aos produtos, baseado em reações de desidratação-redução, consecutiva e/ou paralela, com participação de ambos os sítios ácido e redox.

Figura 4.34 – Proposta mecanística geral de desidratação do glicerol e subsequente redução a álcool alílico e 1- propanol.



Na Figura 4.35 é mostrado de forma mais detalhada, a contribuição de ambos os sítios ácidos e redox para formação do álcool alílico. É proposto que acroleína é formada através dos sítios ácidos de Brønsted, enquanto sítios ácidos de Lewis formam acetol através do intermediário enol (enol B), tal como apresentado na Figura 4.35a.

Figura 4.35 – Proposta mecanística de formação do álcool alílico a partir do intermediário (enol B) sobre sítio redox. (a) Enol gerado no sítio de Lewis, (b) sítios ácido de Brønsted, (c) sítios de Lewis e Brønsted e (d) redução do enol e transferência de hidrogênio.



A reação ocorre através da interação de uma hidroxila terminal com o sítio metálico e, com uma transferência de um próton para um átomo de oxigênio da superfície catalítica. Há a formação do intermediário enol que, por rearranjo ceto-enólico, permite a produção de hidroxiacetona (Figura 4.35a). Após, pode ocorrer à regeneração do sítio ativo com a liberação de uma molécula de água. Entretanto, considerando a presença de elevado teor de vapor d'água na reação, o par de sítios ácido-base de Lewis deve estar presente em baixa proporção, sendo os mesmos reidratados *in situ* gerando sítios de Brønsted. Portanto, pode-se admitir que o intermediário enol (enol B) venha a ser formado por sítios ácidos de Brønsted ou combinação de Lewis e Brønsted (Figura 35 b e c).

A formação do álcool alílico segue o mecanismo proposto por Sánchez et al. [185], no qual há abstração do oxigênio do intermediário enol formado a partir da abstração da hidroxila primária do glicerol (desidratação), ou seja, redução do enol pelo sítio redox. Portanto, a presença de bandas de consumo de H₂, observado no TPR dos catalisadores após teste catalítico em H₂, sugere que o sítio redox do óxido de molibdênio é capaz de promover a redução do enol, Figura 4.35d.

Esse processo pode gerar Mo⁺⁵, menos estável que o Mo⁺⁶, o que é confirmado pela banda de consumo de H₂ em menor temperatura do catalisador MoAl (Figura 33a). No entanto, a presença de cobre é importante, visto o mesmo ser considerado um bom catalisador de desidrogenação, o qual deve promover o processo de transferência de hidrogênio, auxiliando na remoção de oxigênio pelo óxido de molibdênio. Essa proposta é consistente com a maior seletividade a álcool alílico observada para ambas as amostras de CuMoAl ou comercial Ni-Mo/Al₂O₃, a qual apresenta alto teor de Ni e Mo.

Capítulo 5

Conclusões Gerais

5. CONCLUSÕES GERAIS

A preparação de aluminas com distintas propriedades estruturais, texturais e químicas de superfície as quais puderam ser correlacionadas de certa forma com sua atividade catalítica nas reações de desidratação de alcoóis mostrou ser uma promissora estratégia na catálise. O efeito combinado entre as propriedades texturais e ácido/básicas das aluminas, sendo estas inter-relacionadas com os sítios Al-OH da superfície, ou seja, com a desidroxilação da superfície, tem um papel fundamental em seu desempenho catalítico. Portanto, considerando a forte influência dessas propriedades nas reações de desidratação, γ -Al₂O₃ com elevada área superficial e sítios ácidos de força média a fraca mostrou-se interessante como catalisador ou suporte catalítico para dispersão de sítios redox a contendo óxido de molibdênio e promotores (Cu, Ni ou Co).

A impregnação dos precursores dos metais (Mo, Cu, Ni e Co) no suporte γ -alumina por Pechini foi uma estratégia de êxito para alcançar alta dispersão dos óxidos metálicos com característica ácida e redox na superfície da alumina. Medidas de microscopia (MEV) sugerem hidratação e reação entre os grupos OH na superfície da alumina com as espécies de Mo durante impregnação, com provável ocorrência do fenômeno de recristalização da alumina modificada com os óxidos dos metais.

No entanto, a presença das espécies de Cu, Ni e Co reagem de certa forma com as oxiespécies de molibdênio incorporado na alumina. A maior influência do CuO sobre as espécies de molibdênio resultou em uma mudança mais significativa nas propriedades ácidas e redox do catalisador de CuMoAl. Por isso, foi possível identificar que a presença do cobre (que se reduz mais facilmente que o molibdênio) facilita a redução das espécies do óxido de Mo⁺⁶ a temperatura menor.

Análises dos parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção de piridina considerando dois sítios de adsorção foram fundamentais para explicação da força e distribuição dos sítios ácidos com a mudança na composição e atmosfera de ativação dos sólidos. Foi possível observar que a ativação com H₂ afetou a acidez dos sólidos, principalmente no catalisador de CuMoAl, possivelmente relacionada a mudança no estado de oxidação dos metais. A partir das análises de TPR-H₂ dos catalisadores pode-se verificar o efeito dos promotores de Cu, Ni e Co sobre o estado de oxidação do Mo, bem como a presença de espécies parcialmente reduzidas após testes catalíticos. Esses resultados ajudaram a elucidar a contribuição e participação dos sítios ácidos e redox na atividade e seletividade catalítica nas reações de desidratação.

Ambas as propriedades ácida e redox são importantes fatores para a conversão do glicerol e distribuição dos produtos, sendo suas características influenciadas pela atmosfera da reação (H_2 ou N_2). Sob condições redutoras são obtidas maiores conversões, bem como é favorecida a ocorrência de reações paralelas e/ou consecutivas formando produtos tais como, etanol, metanol, 1,2-propanodiol, álcool alílico e 1-propanol, sendo competitivas aos produtos de desidratação (acroleína e acetol). No entanto, todos os catalisadores foram altamente seletivos a acroleína em ambas as atmosferas estudadas.

A reação em H_2 , levou a presença de fortes sítios ácidos no catalisador de MoAl, com formação do produto de degradação do glicerol, como etanol em detrimento a produtos de desidratação (acroleína e acetol) no estágio inicial da reação. Tal atmosfera causa mudanças nos sítios redox dos óxidos dos metais, sendo este efeito mais pronunciado no catalisador de CuMoAl, onde alta conversão catalítica e seletividade a produtos de reações de transferência de hidrogênio, tais como álcool alílico e 1-propanol foram observadas. Nós sugerimos que a formação do álcool alílico é favorecida por uma maior concentração de espécies redox de Mo (Mo^{+5}/Mo^{+4}), o qual combinado a sítios de cobre reduzidos (Cu^{+1}/Cu^0) reações consecutivas de transferência de hidrogênio são favorecidas, causando um decréscimo na seletividade a acetol.

O efeito promotor das espécies de cobalto ou níquel foi bem menor frente as mudança nas propriedades ácidas e redox do molibdênio, mostrando inferior desempenho catalítico na reação em H_2 , em relação ao catalisador de CuMoAl. Isso sugere que a porosidade, associada à formação de cristalitos de $CoMoO_4$ podem dificultar a difusão do glicerol aos sítios ativos. O catalisador comercial com maior quantidade de sítios ácidos e porosidade é mais eficiente para conversão do glicerol quando comparado ao catalisador de NiMoAl. Além disso, a elevada concentração de sítios redox do Mo na amostra comercial contribuiu para uma seletividade a álcool alílico comparável ao catalisador contendo cobre (CuMoAl), na reação em H_2 .

Dessa forma, um balanço adequado entre as propriedades ácidas/redox dos catalisadores é essencial para conversão do glicerol e distribuição aos produtos nas reações de desidratação passíveis, de aplicação em escala industrial.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando as características ácidos/redox dos catalisadores de Mo – Cu (Ni ou Co) suportado na alumina, diversas pesquisas visando melhor compreensão das propriedades e desempenho catalítico destes materiais na conversão do glicerol a bioprodutos de alto interesse industrial podem ser exploradas. Dentre os principais para dar seqüência a este trabalho podemos destacar:

- i. Variar a temperatura de ativação dos catalisadores e reação sob condições redutoras, visando avaliar o efeito dos diferentes estado de oxidação das espécies na conversão do glicerol e distribuição dos produtos na reação de desidratação em fase gasosa.
- ii. Realizar estudos com os catalisadores em dois leitos catalíticos fixos ou sistemas catalíticos subseqüentes. Num primeiro leito ou sistema reacional pode ocorrer a desidratação do glicerol a acroleína. Num segundo leito/sistemas tendo como carga os produtos produzidos no primeiro, sob condições oxidantes acroleína pode ser oxidada a ácido acrílico (oxidesidratação), enquanto sob atmosfera redutora produzir biopropanóis e/ou propanodióis (hidrodesidroxigenação).

Capítulo 7

Publicações

7. PUBLICAÇÕES

7.1 – Artigos Publicados

1. **SANTOS, REGINA C.R.**; PINHEIRO, ANTÔNIO N.; LEITE, EDSON R.; FREIRE, VALDER N.; LONGHINOTTI, ELISANE; Valentini, Antoninho. Simple synthesis of Al₂O₃ sphere composite from hybrid process with improved thermal stability for catalytic applications. *Materials Chemistry and Physics*, v. 160, p. 119-130, 2015.
2. **SANTOS, R.C.R.**; LONGHINOTTI, E.; FREIRE, V.N.; REIMBERG, R.B.; CAETANO, E.W.S. Elucidating the High-k Insulator α -Al₂O₃ Direct/Indirect Energy Band Gap Type Through Density Functional Theory Computations. *Chemical Physics Letters (Print)*, v. 637, p. 172-176, 2015.
3. BRAGA, TIAGO PINHEIRO; PINHEIRO, ANTÔNIO NARCÍSIO; LEITE, EDSON R.; **SANTOS, REGINA CLÁUDIA R. DOS**; Valentini, Antoninho. Cu, Fe, or Ni doped molybdenum oxide supported on Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 36, p. 712-720, 2015.
4. BRAGA, T. P.; **SANTOS, REGINA CLAUDIA R.**; SALES, B.; SILVA, B. R.; PINHEIRO, A. N.; LEITE, E. R.; VALENTINI, A. CO₂ mitigation by carbon nanotube formation during dry reforming of methane analyzed by factorial design combined with response surface methodology. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 35, p. 514-523, 2014.
5. **SANTOS, REGINA C. R.**; VIEIRA, RÔMULO B.; VALENTINI, ANTONINHO. Optimization Study in Biodiesel Production via Response Surface Methodology Using Dolomite as a Heterogeneous Catalyst. *Journal of Catalysts*, v. 2014, p. 1-11, 2014.
6. **SANTOS, REGINA. C. R.**; VIEIRA, R. B.; VALENTINI, A. Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography. *Microchemical Journal (Print)*, v. 109, p. 46-50, 2013.
7. SILVA, B. R.; **SANTOS, REGINA. C. R.**; VALENTINI, A. Carbon dioxide consumption with carbon nanotube formation in the dry reforming of methane. *Current Topics in Catalysis*, v. 10, p. 93-99, 2012.

8. **SANTOS, R. C. R.**; VALENTINI, ANTONINHO; LIMA, CLEANIO L.; FILHO, JOSUE M.; OLIVEIRA, ALCINEIA C. Modifications of an HY zeolite for n-octane hydroconversion. *Applied Catalysis. A, General (Print)*, v. 403, p. 65-74, 2011.
9. **R. C. R. SANTOS**, D. M. V. BRAGA, A. N. PINHEIRO, E. R. LEITE, V. N. FREIRE, E. LONGHINOTTI AND A. VALENTINI. Role of Cu, Ni and Co metals in the acidic and redox properties of Mo catalysts supported on Al₂O₃ spheres for glycerol conversion. *Catalysis Science & Technology*. (2016). doi:10.1039/c6cy00096g.

7.3 – Trabalhos/resumos publicados em anais de congresso

7.3.1 *Trabalhos Completos*

BRAGA, T. P.; PINHEIRO, A. N.; **SANTOS, REGINA C. R.**; VALENTINI, ANTONINHO. Desidrogenação do etilbenzeno na presença do CO₂ usando catalisadores contendo óxido de molibdênio suportado em alumina. In: XXIV Congresso Iberoamericano de catálise, 2014, Medelin.

SANTOS, REGINA C. R.; PINHEIRO, A. N.; BRAGA, T. P.; LONGHINOTTI, E. ; VALENTINI, A. Eficiente conversão do glicerol a acroleína sobre catalisadores esféricos de óxido de Al e AIS. In: XXIV Congresso Iberoamericano de catálise, 2014, Medelin.

SANTOS, REGINA C. R.; BRAGA, D. M. V.; LONGHINOTTI, E. ; VALENTINI, A. Conversão do Glicerol a Bioprodutos sobre Esferas de Alumina Bifuncional. In: XXIV Congresso Iberoamericano de catálise, 2014, Medelin.

BRAGA, D. M. V.; **SANTOS, REGINA C. R.**; VALENTINI, A. Conversão Catalítica Seletiva do Glicerol a Acetol sobre Catalisadores de Cu e Cu-V Suportados em Alumina. In: XXIV Congresso Iberoamericano de catálise, 2014, Medelin.

BRAGA, D. M. V.; **SANTOS, Regina. C. R.**; VALENTINI, A. Desempenho do Catalisador de FeMoAl na Desidrogenação do Etilbenzeno em Presença e Ausência de Dióxido de Carbono. In: 17º Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado.

SANTOS, Regina. C.R.; BRAGA, D. M. V.; VALENTINI, A.; LONGHINOTTI, E. Conversão catalítica do etanol empregando-se esferas de óxidos de Al e Si-Al sintetizadas com biopolímero. In: 17º Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado.

VIEIRA, R. B.; **SANTOS, R. C. R.;** VALENTINI, A. Produção de Biodiesel a Partir de Blends de óleo de Mamona e Algodão Catalisado Por Dolomita. In: 16º CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

SANTOS, R. C. R.; BRAGA, T. P.; SALES, B.; VALENTINI, A. Otimização da Reforma Seca do Metano com Ni/SiO₂ para Produzir Gás de Síntese usando Metodologia de Superfície de Resposta. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2011, Florianópolis.

SANTOS, R. C. R.; VIEIRA, R. B.; PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A. Aplicação de Metodologia de Superfície de Resposta para Otimização do Desempenho da Dolomita na Produção de Biodiesel. In: 6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2011, Florianópolis.

7.3.1 Resumos Expandidos

SILVA, B. R.; **SANTOS, R. C. R.;** VALENTINI, ANTONINHO. Atividade catalítica da dolomita para produção de biodiesel usando óleo residual de fritura. In: Congresso Ibero Americano de Catálise, 2012, Santa Fé.

SANTOS, Regina. C. R.; SILVA JUNIOR, M. J. ; LONGHINOTTI, E. ; VALENTINI, A. Síntese e caracterização de esferas mesoporosas de óxidos de Al/Si e Al para aplicação em catálise. In: IX ENCAT Encontro Norte, Nordeste e Centro-oeste de Catálise, 2012, Maceió.

7.3.1 Resumos

SILVA, J. F. L.; BARBOSA, Y. P.; **SANTOS, REGINA C. R.;** CASTRO, A. B. Q. Efeito da adição de cálcio nas propriedades físico-químicas do catalisador de níquel disperso em alumina sintetizada pelo método de réplica. In: VII Encontro de Pesquisa e Pós-Graduação, 2014, Fortaleza.

CASTRO, A. B. Q.; SILVA, J. F. L.; **SANTOS, REGINA C. R.** Síntese de nanopartículas de ferrita de cobre recobertas com dióxido de titânio ($\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$) aplicada na fotocatalise heterogênea. In: VII Encontro de Pesquisa e Pós-Graduação, 2014, Fortaleza.

SILVA, F. N. N.; **SANTOS, REGINA C. R.** Síntese e caracterização físico-química de biodiesel via catalise heterogênea empregando-se óleos e gorduras residuais de fritura. In: XXXIII Encontros Universitários, 2014.

SANTOS, REGINA. C. R.; VALENTINI, ANTONINHO. Síntese de aluminas de transição na forma esférica com diferentes propriedades estruturais e texturais para aplicação em catálise. In: Encontros Universitários, 2012, Fortaleza.

SILVA, B. R.; **SANTOS, REGINA C. R.**; VALENTINI, A. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel. In: Encontros Universitários, 2012, Fortaleza.

VIEIRA, R. B.; **SANTOS, R. C. R.**; TAVARES, J. L.; PAZ, M. S. O.; VALENTINI, A. Monitoramento da Conversão do Óleo de Soja a Metil Ester por Índice de Refração. In: 16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011, Campos do Jordão.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Nigam, P. S.; Singh, A. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37* (1), 52–68.
- (2) Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14* (2), 578–597.
- (3) Katryniok, B.; Paul, S.; Dumeignil, F. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1819–1834.
- (4) Tan, H. W.; Abdul Aziz, A. R.; Aroua, M. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 118–127.
- (5) Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho, J. A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 475–493.
- (6) Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A. Da; Gonçalves, V. L. C. *Quim. Nova* **2009**, *32* (3), 639–648.
- (7) Zhu, S.; Zhu, Y.; Hao, S.; Zheng, H.; Mo, T.; Li, Y. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2607.
- (8) Katryniok, B.; Paul, S.; Bellière-Baca, V.; Rey, P.; Dumeignil, F. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2079.
- (9) Kim, Y. T.; Jung, K.-D.; Park, E. D. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *107* (1-2), 177–187.
- (10) Talebian-Kiakalaieh, A.; Amin, N. A. S.; Hezaveh, H. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *40*, 28–59.
- (11) Mohama, M. H. , Awang, R., Yunus, W. M. Z. W. *Am. J. Appl. Sci.* **2011**, *8* (11), 1135–1139.
- (12) Braga, T. P.; Essayem, N.; Valentini, A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93394–93402.
- (13) Sánchez, G.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M.; Stockenhuber, M. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *509*, 130–142.
- (14) Konaka, A.; Tago, T.; Yoshikawa, T.; Nakamura, A.; Masuda, T. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *146*, 267–273.
- (15) Liu, Y.; Tüysüz, H.; Jia, C.-J.; Schwickardi, M.; Rinaldi, R.; Lu, A.-H.; Schmidt, W.; Schüth, F. *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, *46*, 1238–1240.
- (16) Chai, S.-H.; Yan, B.; Tao, L.-Z.; Liang, Y.; Xu, B.-Q. *Catal. Today* **2014**, *234*, 215–222.
- (17) Mane, R. B.; Ghalwadkar, a. a.; Hengne, a. M.; Suryawanshi, Y. R.; Rode, C. V. *Catal. Today* **2011**, *164* (1), 447–450.

- (18) Kim, Y. T.; Jung, K. D.; Park, E. D. *Applied Catalysis A: General*. 2011, pp 275–287.
- (19) Kang, T. H.; Choi, J. H.; Bang, Y.; Yoo, J.; Song, J. H.; Joe, W.; Choi, J. S.; Song, I. K. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *396*, 282–289.
- (20) Liu, R.; Wang, T.; Liu, C.; Jin, Y. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34* (12), 2174–2182.
- (21) Zhao, H.; Zhou, C. H.; Wu, L. M.; Lou, J. Y.; Li, N.; Yang, H. M.; Tong, D. S.; Yu, W. H. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *74*, 154–162.
- (22) Suprun, W.; Lutecki, M.; Haber, T.; Papp, H. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *309* (1-2), 71–78.
- (23) Kim, S.-M.; Lee, Y.-J.; Bae, J. W.; Potdar, H. S.; Jun, K.-W. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *348* (1), 113–120.
- (24) Danov, S.; Esipovich, A.; Belousov, A.; Rogozhin, A. *Chinese J. Chem. Eng.* **2015**, *23* (7), 1138–1146.
- (25) Khaleel, A.; Al-Mansouri, S. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *369* (1-3), 272–280.
- (26) Abello, M. C.; Gomez, M. F.; Ferretti, O. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *207*, 421–431.
- (27) Bose, S.; Das, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *512*, 15–26.
- (28) Liu, C.; Virginie, M.; Griboval-Constant, A.; Khodakov, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 565–575.
- (29) Haber, J. *Studies in Inorganic Chemistry*. 1994, pp 477–617.
- (30) Diaz, A. L.; Mark, E. *J. Phys. Chem* **1993**, *97*, 470–477.
- (31) Kitano, T.; Okazaki, S.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *371*, 21–28.
- (32) Yu, W.; Zhu, J.; Qi, L.; Sun, C.; Gao, F.; Dong, L.; Chen, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *364* (3), 435–442.
- (33) Li, X.; Zhu, X.; Zhang, D.; Chen, F.; Zeng, P.; Liu, S.; Xie, S.; Xu, L. *J. Energy Chem.* **2013**, *22* (1), 145–150.
- (34) Wang, B.; Yao, Y.; Jiang, M.; Li, Z.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *J. Energy Chem.* **2014**, *23*, 35–42.
- (35) La Parola, V.; Deganello, G.; Tewell, C. .; Venezia, A. . *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *235* (1-2), 171–180.

- (36) Singh, R.; Kunzru, D. *Fuel* **2016**, *163*, 180–188.
- (37) Martin, A.; Armbruster, U.; Atia, H. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 10–23.
- (38) Bagheri, S.; Julkapli, N. M.; Yehye, W. A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *41*, 113–127.
- (39) Corma Canos, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- (40) Liang, D.; Gao, J.; Sun, H.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *106* (3-4), 423–432.
- (41) Zhu, S.; Qiu, Y.; Zhu, Y.; Hao, S.; Zheng, H.; Li, Y. *Catal. Today* **2013**, *212*, 120–126.
- (42) Rao Gijnjupalli, S.; Mugawar, S.; Rajan N., P.; Kumar Balla, P.; Chary Komandur, V. R. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *309*, 153–159.
- (43) Umbarkar, S. B.; Kotbagi, T. V.; Biradar, A. V.; Pasricha, R.; Chanale, J.; Dongare, M. K.; Mamede, A. S.; Lancelot, C.; Payen, E. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009, pp 150–158.
- (44) Huang, Z.-Y.; Xu, C.-H.; Meng, J.; Zheng, C.-F.; Xiao, H.-W.; Chen, J.; Zhang, Y.-X. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2* (1), 598–604.
- (45) Ikizer, B.; Oktar, N.; Dogu, T. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *138*, 570–577.
- (46) Hu, W.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Wang, J.; Gao, J.; Xu, J. *J. Energy Chem.* **2015**, *24* (5), 632–636.
- (47) Chakraborty, R.; Mandal, E. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *50*, 93–99.
- (48) Hirunsit, P.; Luadthong, C.; Faungnawakij, K. *RSC Adv.* **2015**, *5* (15), 11188–11197.
- (49) Checa, M.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *507*, 34–43.
- (50) Wang, F.-F.; Shao, S.; Liu, C.-L.; Xu, C.-L.; Yang, R.-Z.; Dong, W.-S. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 336–343.
- (51) Li, Y.; Zaera, F. *J. Catal.* **2015**, *326*, 116–126.
- (52) Ramesh, S.; Yang, E.-H.; Jung, J.-S.; Moon, D. J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 11428–11435.
- (53) Kim, Y. T.; Jung, K. D.; Park, E. D. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *107*, 177–187.
- (54) Liu, L.; Wang, B.; Du, Y.; Borgna, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *489*, 32–41.

- (55) Kim, Y. T.; Jung, K.-D.; Park, E. D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *131* (1-3), 28–36.
- (56) Shen, L.; Yin, H.; Wang, A.; Lu, X.; Zhang, C.; Chen, F.; Wang, Y.; Chen, H. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (3), 759–766.
- (57) Ramayya, S.; Brittain, A.; DeAlmeida, C.; Mok, W.; Antal, M. J. *Fuel* **1987**, *66* (10), 1364–1371.
- (58) Alhanash, A.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *378* (1), 11–18.
- (59) Talebian-Kiakalaieh, A.; Amin, N. A. S. *Catal. Today* **2015**, *256*, 315–324.
- (60) Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Inui, K. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *212*, 197–203.
- (61) Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *256*, 106–112.
- (62) Delgado, S. N.; Vivier, L.; Especel, C. *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 107–111.
- (63) Sato, S.; Akiyama, M.; Takahashi, R.; Hara, T.; Inui, K.; Yokota, M. *Applied Catalysis A: General*. 2008, pp 186–191.
- (64) Paper, R. *J. Japan Pet. Inst.* **2014**, *57* (5), 197–207.
- (65) Neher, A.; Arntz, D.; Klenk, H. *Process Prod. ACROLEIN* **1995**, No. United States Patent, Feb. 7, 1995.
- (66) Deleplanque, J.; Dubois, J. L.; Devaux, J. F.; Ueda, W. *Catal. Today* **2010**, *157*, 351–358.
- (67) Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W. R.; Suppes, G. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *281*, 225–231.
- (68) Dasari, M. A. *Dissertation. University of Missouri-Columbia, Columbia*. 2006, p 264.
- (69) Tabarelli, G. *Diss. Mestr. em Química, Univ. Fed. St. Catarina* **2012**, 117.
- (70) Ülgen, A. *Diss. Univ. zur Erlangung des Akad.* **2009**, 1–120.
- (71) Sadiq, M.; Sahibed-dine, A.; Baalala, M.; Nohair, K.; Abdennouri, M.; Bensitel, M.; Lamonier, C.; Leglise, J. *Arab. J. Chem.* **2011**, *4* (4), 449–457.
- (72) Martinuzzi, I.; Azizi, Y.; Zahraa, O.; Leclerc, J.-P. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *134*, 663–670.

- (73) Gan, H.; Zhao, X.; Song, B.; Guo, L.; Zhang, R.; Chen, C.; Chen, J.; Zhu, W.; Hou, Z. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35* (7), 1148–1156.
- (74) García-Sancho, C.; Cecilia, J. A.; Moreno-Ruiz, A.; Mérida-Robles, J. M.; Santamaría-González, J.; Moreno-Tost, R.; Maireles-Torres, P. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 139–149.
- (75) Rodrigues, M. V.; Vignatti, C.; Garetto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *495*, 84–91.
- (76) Chai, S.-H.; Wang, H.-P.; Liang, Y.; Xu, B.-Q. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1130.
- (77) Tanabe, K. H.H.; Misono, M. Ono, Y. . *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *51*, 27–213.
- (78) Stošić, D.; Bennici, S.; Couturier, J.-L.; Dubois, J.-L.; Auroux, A. *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 23–28.
- (79) Suprun, W.; Lutecki, M.; Gläser, R.; Papp, H. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *342-343*, 91–100.
- (80) Liu, L.; Wang, B.; Du, Y.; Zhong, Z.; Borgna, A. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174-175*, 1–12.
- (81) Oliveira, L. C. A.; Portilho, M. F.; Silva, A. C.; Taroco, H. A.; Souza, P. P. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *117-118*, 29–35.
- (82) Chai, S.-H.; Wang, H.-P.; Liang, Y.; Xu, B.-Q. *Green Chem.* **2008**, *10*, 1087.
- (83) Vázquez, P.; Pizzio, L.; Cáceres, C.; Blanco, M.; Thomas, H.; Alesso, E.; Finkielstein, L.; Lantaño, B.; Moltrasio, G.; Aguirre, J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *161* (1-2), 223–232.
- (84) Čejka, J. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *254* (2), 327–338.
- (85) Martins, L.; Cardoso, D.; Hammer, P.; Garetto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *398* (1-2), 59–65.
- (86) Osman, A. I.; Abu-Dahrieh, J. K.; Rooney, D. W.; Halawy, S. A.; Mohamed, M. A.; Abdelkader, A. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *127*, 307–315.
- (87) Clark, P. .; Dowling, N. .; Huang, M.; Okemona, O.; Butlin, G. .; Hou, R.; Kijlstra, W. . *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *235* (1-2), 61–69.
- (88) Khaleel, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *91* (1-3), 53–58.
- (89) Zhang, X.; Honkanen, M.; Levanen, E. **2008**, *310*, 3674–3679.

- (90) Santos, R. C. R.; Pinheiro, A. N.; Leite, E. R.; Freire, V. N.; Longhinotti, E.; Valentini, A. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *160*, 119–130.
- (91) Busca, G. *Catal. Today* **2014**, *226*, 2–13.
- (92) Yang, X.; Sun, Z.; Wang, D.; Forsling, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308* (2), 395–404.
- (93) Trueba, M.; Trasatti, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3393–3403.
- (94) Morterra, C.; Magnacca, G. *Catal. Today* **1996**, *27* (3-4), 497–532.
- (95) Rinaldi, R.; Fujiwara, F. Y.; Schuchardt, U. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *315*, 44–51.
- (96) Šustek, M.; Horváth, B.; Vávra, I.; Gál, M.; Dobročka, E.; Hronec, M. *Chinese J. Catal.* **2015**, *36* (11), 1900–1909.
- (97) Borowiecki, T.; Giecko, G.; Panczyk, M. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *230* (1-2), 85–97.
- (98) Liu, H.; Yin, C.; Li, H.; Liu, B.; Li, X.; Chai, Y.; Li, Y.; Liu, C. *Fuel* **2014**, *129*, 138–146.
- (99) Nunes, C. D.; Calhorda, M. J. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *431*, 122–131.
- (100) Mitran, G.; Makó, É.; Rédey, Á.; Marcu, I.-C. *Comptes Rendus Chim.* **2012**, *15*, 793–798.
- (101) Braga, T. P.; Pinheiro, A. N.; Leite, E. R.; Santos, R. C. R. Dos; Valentini, A. *Chinese J. Catal.* **2015**, *36* (5), 712–720.
- (102) Qian, E. W.; Chen, N.; Gong, S. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *387*, 76–85.
- (103) Badawi, M.; Vivier, L.; Pérot, G.; Duprez, D. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *293* (1-2), 53–58.
- (104) McLaughlin, L.; Novakova, E.; Burch, R.; Hardacre, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *340* (2), 162–168.
- (105) Bradshaw, C. *J. Catal.* **1967**, *7* (3), 269–276.
- (106) Debecker, D. P.; Stoyanova, M.; Rodemerck, U.; Gaigneaux, E. M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *340* (1-2), 65–76.
- (107) Imamura, S.; Sasaki, H.; Shono, M.; Kanai, H. *J. Catal.* **1998**, *81*, 72–81.
- (108) Hu, H.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10911–10922.
- (109) Vakros, J.; Papadopoulou, C.; Voyiatzis, G. A.; Lycourghiotis, A.; Kordulis, C. *Catal. Today* **2007**, *127* (1-4), 85–91.

- (110) Braga, T. P.; Gomes, E. C. C.; Sousa, A. F. de; Carreño, N. L. V.; Longhinotti, E.; Valentini, A. *J. Non. Cryst. Solids* **2009**, 355 (14-15), 860–866.
- (111) Valentini, A.; Carreño, N. L. V.; Probst, L. F. D.; Leite, E. R.; Longo, E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 68 (1-3), 151–157.
- (112) Sobrinho, R. G. de F. *Diss. Mestrado, Univ. Fed. São Carlos.* **2006**, 143.
- (113) Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; West, D. M. *Ed. Thomson* **2014**, 9ª Ed., 1026.
- (114) Silva, I. K. V. *Diss. Mestrado, Univ. Fed. do Rio Gd. do Norte* **2012**, 62.
- (115) Atkins, P. W. *LTC-Livros Técnicos e Científicos Ed. Ltda.* **2014**, No. 5º, 493.
- (116) Braga, T. P. *Tese Doutorado, Univ. Fed. do Ceará* **2012**, 126.
- (117) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65–71.
- (118) Young, R. A.; Sakthivel, A.; Moss, T. S.; Paiva-Santos, C. O. *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography 1995, pp 366–367.
- (119) Sasaki, Â. M.; Oliveira, C.; Bleicher, L. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33 (1995), 1189–2000.
- (120) Monteiro, G. M. M. *Diss. Mestrado, Univ. Técnica Lisboa* **2007**, 113.
- (121) Schmall, M. *Synerg. Ed. Rio Janeiro* **2011**, No. 1ª Edição, 358.
- (122) Haines, P. *London; New York Blackie Acad. Prof.* **1995**, 1ª Edição, 286.
- (123) Fernandes, J. S. *Diss. Mestrado, Universidade Fed. da Paraíba* **2011**, 123.
- (124) J. L. Figueiredo, F. R. R. *Fundação da Calouste Gulbenkian* **1987**, No. 1º, 107.
- (125) Storck, S.; Bretinger, H.; Maier, W. F. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, 174, 137–146.
- (126) Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Catal. Today* **1998**, 41, 207–219.
- (127) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Pérez-Ramírez, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 1–17.
- (128) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (1948), 373–380.
- (129) W. D. Harkins and G. Jura. *J. Am. Chem. Soc* **1944**, 66, 1362–1366.
- (130) Hernández, R. B.; Franco, A. P.; Yola, O. R.; López-Delgado, A.; Felcman, J.; Recio, M. A. L.; Mercê, A. L. R. *J. Mol. Struct.* **2008**, 877 (1-3), 89–99.

- (131) Sun, J.; Sun, Z.; Wang, Q.; Ding, H.; Wang, T.; Jiang, C. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *127* (1-3), 204–210.
- (132) Han, Z.; Sachdeva, S.; Papadaki, M. I.; Mannan, M. S. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2015**, *35*, 307–315.
- (133) Rinaudo, M. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (7), 603–632.
- (134) Zhou, R. S.; Snyder, R. L. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, *47* (2), 617–630.
- (135) Paglia, G.; Buckley, C.; Rohl, a.; Hunter, B.; Hart, R.; Hanna, J.; Byrne, L. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 1–11.
- (136) Husson, E.; Repelin, Y. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33* (11), 1223–1231.
- (137) Finger, L. W.; Hazen, R. M.; Finger, L. W.; Hazen, R. M. **1983**, 5823 (1978).
- (138) Park, J. H.; Lee, M. K.; Rhee, C. K.; Kim, W. W. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, 375-377, 1263–1268.
- (139) Kosuge, K.; Ogata, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *135* (1-3), 60–66.
- (140) Finocchio, E.; Busca, G.; Rossini, S.; Cornaro, U.; Piccoli, V.; Miglio, R. *Catal. Today* **1997**, *33* (1-3), 335–352.
- (141) Potdar, H. S.; Jun, K. W.; Bae, J. W.; Kim, S. M.; Lee, Y. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *321*, 109–116.
- (142) Barrado, E.; Rodríguez, J. A.; Prieto, F.; Medina, J. J. *Non. Cryst. Solids* **2005**, *351* (10-11), 906–914.
- (143) Kasprzyk-Hordern, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *110* (1-2), 19–48.
- (144) Stoica, G.; Pérez-Ramírez, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (4), 4783–4790.
- (145) Bessler, K. E.; Rodrigues, L. C. *Quim. Nov.* **2008**, *31* (1), 174–177.
- (146) Boumaza, A.; Favaro, L.; Lédion, J.; Sattonnay, G.; Brubach, J. B.; Berthet, P.; Huntz, A. M.; Roy, P.; Tétot, R. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (5), 1171–1176.
- (147) Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, P. M. *Quim. Nova* **2005**, *28* (3), 544–547.
- (148) Zhang, X.; Wang, R.; Yang, X.; Zhang, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116* (1-3), 210–215.
- (149) Zoran Obrenović, Marija Milanović, Ružica R. Djenadić, I. S.; Konstantinos P. Giannakopoulou, Mitar Perušića, L. M. N. *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 3253–3263.

- (150) Phung, T. K.; Lagazzo, A.; Rivero Crespo, M. Á.; Sánchez Escribano, V.; Busca, G. *J. Catal.* **2014**, *311*, 102–113.
- (151) Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.
- (152) Jiao, W. Q.; Yue, M. B.; Wang, Y. M.; He, M.-Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147* (1), 167–177.
- (153) Zhang, X.; Honkanen, M.; Levänen, E.; Mäntylä, T. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 3674–3679.
- (154) Lee, J. S.; Kim, H. S.; Park, N.-K.; Lee, T. J.; Kang, M. *Chem. Eng. J.* **2013**, *230*, 351–360.
- (155) Montanari, T.; Castoldi, L.; Lietti, L.; Busca, G. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *400* (1-2), 61–69.
- (156) Ni, J.; Chen, L.; Lin, J.; Kawi, S. *Nano Energy* **2012**, *1* (5), 674–686.
- (157) Yin, D.; Qin, L.; Liu, J.; Li, C.; Jin, Y. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *240* (1), 40–48.
- (158) Parkyns, N. D. *J. Am. Chem. Soc. A* **1969**, *8*, 410–417.
- (159) Crépeau, G.; Montouillout, V.; Vimont, a.; Mariey, L.; Cseri, T.; Maugé, F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (i), 15172–15185.
- (160) Auroux, A.; Monaci, R.; Rombi, E.; Solinas, V.; Sorrentino, A.; Santacesaria, E. *Thermochim. Acta* **2001**, *379* (1-2), 227–231.
- (161) Boldyrev, V. V. *Thermochim. Acta* **2006**, *443* (1), 1–36.
- (162) Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C. R. *J. Catal.* **1998**, *178* (2), 499–510.
- (163) Alharbi, W.; Brown, E.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *J. Catal.* **2014**, *319*, 174–181.
- (164) Phung, T. K.; Hernández, L. P.; Lagazzo, A.; Busca, G. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *493*, 77–89.
- (165) Padmanabhan, V. R.; Eastburn, F. J. *J. Catal.* **1972**, *91*, 88–91.
- (166) Phung, T. K.; Busca, G. *Chem. Eng. J.* **2015**, *272*, 92–101.
- (167) La Parola, V.; Deganello, G.; Venezia, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *260* (2), 237–247.

- (168) Kumar, M.; Aberuagba, F.; Gupta, J. .; Rawat, K. .; Sharma, L. .; Murali Dhar, G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *213* (2), 217–223.
- (169) Renuka, N. K.; Shijina, A. V; Praveen, A. K.; Aniz, C. U. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *434*, 195–200.
- (170) Wang, C.-H.; Weng, H.-S. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *170*, 73–80.
- (171) Leite, L.; Stonkus, V.; Edolfa, K.; Ilieva, L.; Plyasova, L.; Zaikovskii, V. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *311*, 86–93.
- (172) Valencia, D.; Klimova, T. *Catal. Today* **2011**, *166* (1), 91–101.
- (173) Andonova, S.; Vladov, C.; Pawelec, B.; Shtereva, I.; Tyuliev, G.; Damyanova, S.; Petrov, L. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *328* (2), 201–209.
- (174) Clark, P. *J. Catal.* **2003**, *218* (1), 78–87.
- (175) Li, G.; Liu, Y.; Tang, Z.; Liu, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *437-438*, 79–89.
- (176) Weigold, H. *J. Catal.* **1983**, *83* (1), 85–98.
- (177) Salgado, B. C. B.; Valentini, A. *Rev. Virtual Química* **2015**, *7*, 2291–2310.
- (178) Han, Y.; Lu, C.; Xu, D.; Zhang, Y.; Hu, Y.; Huang, H. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *396* (1-2), 8–13.
- (179) Al-Kandari, H. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 225–229.
- (180) Rioux, R. *J. Catal.* **2003**, *216* (1-2), 362–376.
- (181) Torresi, P. A.; Díez, V. K.; Luggren, P. J.; Di Cosimo, J. I. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *458*, 119–129.
- (182) Erfle, S.; Armbruster, U.; Bentrup, U.; Martin, A.; Brückner, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391* (1-2), 102–109.
- (183) Hu, J.; Liu, X.; Fan, Y.; Xie, S.; Pei, Y.; Qiao, M.; Fan, K.; Zhang, X.; Zong, B. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34* (5), 1020–1026.
- (184) El-Sharkawy, E. A.; Khder, A. S.; Ahmed, A. I. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *102* (1-3), 128–137.
- (185) Sánchez, G.; Friggieri, J.; Keast, C.; Drewery, M.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E.; Stockenhuber, M. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *152-153*, 117–128.

- (186) Xiao, Z.; Wang, X.; Xiu, J.; Wang, Y.; Williams, C. T.; Liang, C. *Catal. Today* **2014**, *234*, 200–207.
- (187) Kaneko, K. *J. Memb. Sci.* **1994**, *96* (94), 59–89.
- (188) Braga, T. P.; Santos, R. C. R.; Sales, B. M. C.; da Silva, B. R.; Pinheiro, A. N.; Leite, E. R.; Valentini, A. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35* (4), 514–523.
- (189) Kim, M. Y.; Ha, S. B.; Koh, D. J.; Byun, C.; Park, E. D. *Catal. Commun.* **2013**, *35*, 68–71.
- (190) Alihosseinzadeh, A.; Nematollahi, B.; Rezaei, M.; Lay, E. N. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (4), 1809–1819.
- (191) Razzaq, R.; Li, C.; Usman, M.; Suzuki, K.; Zhang, S. *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 1090–1098.
- (192) Hu, Y.; Dong, L.; Wang, J.; Ding, W.; Chen, Y. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *162* (1-2), 307–316.

Capítulo 9

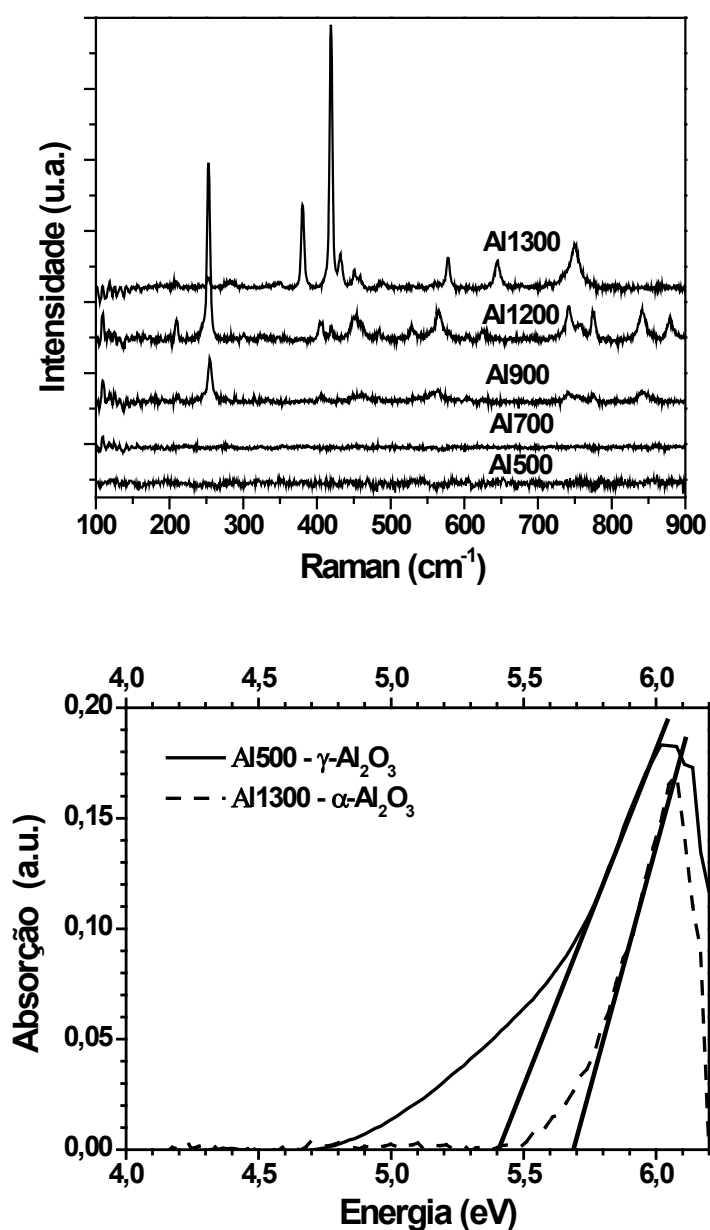
Apêndices

9. APÊNDICES

Neste anexo serão apresentados alguns dos resultados de caracterização dos catalisadores antes e pós-testes catalíticos e que não foram mostrados no capítulo de resultados e discussão desta TESE.

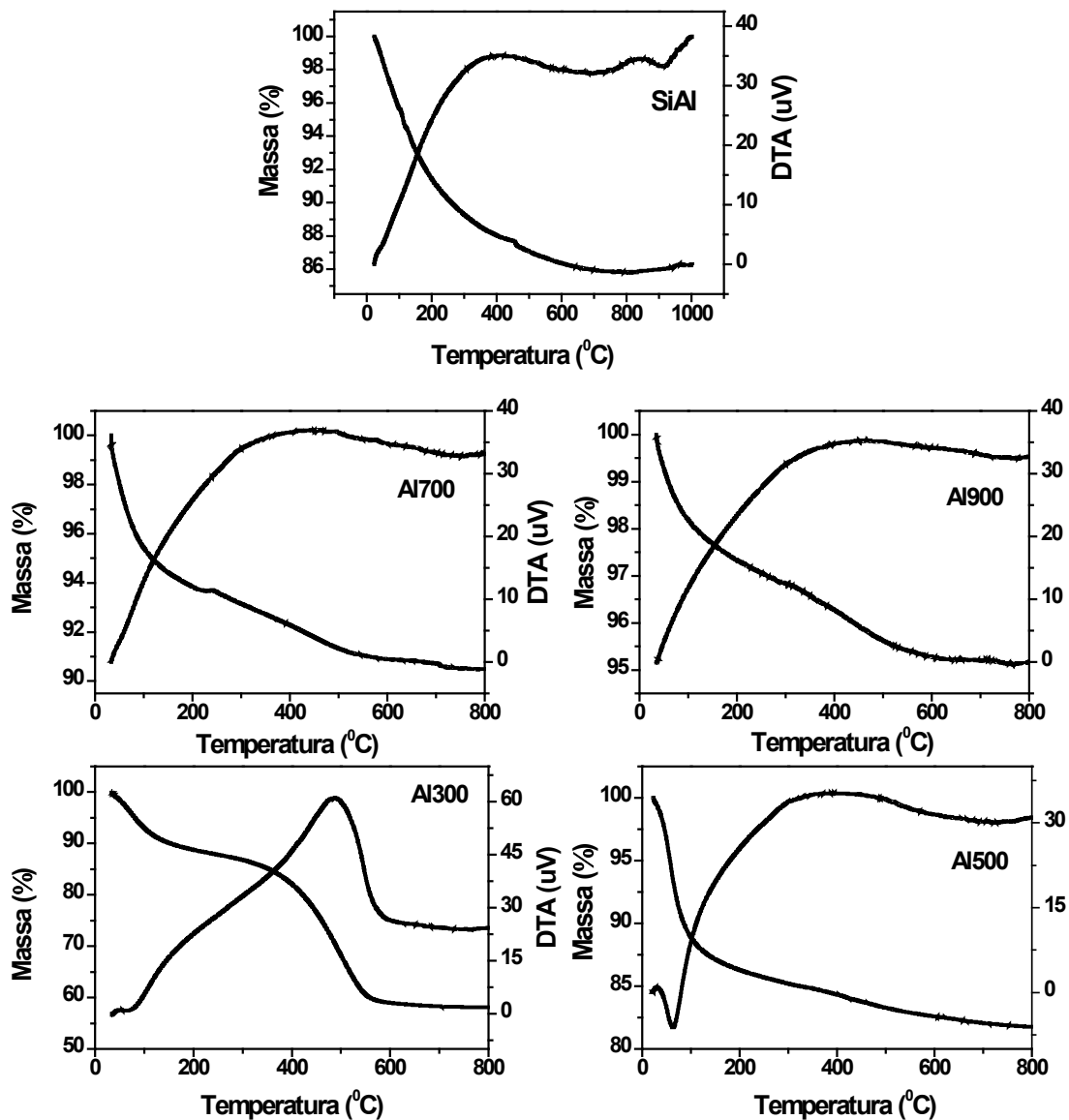
9.1 – CATALISADORES DE ALUMINA

9.1.1 – Espectroscopia Raman e Absorção Uv-Visível

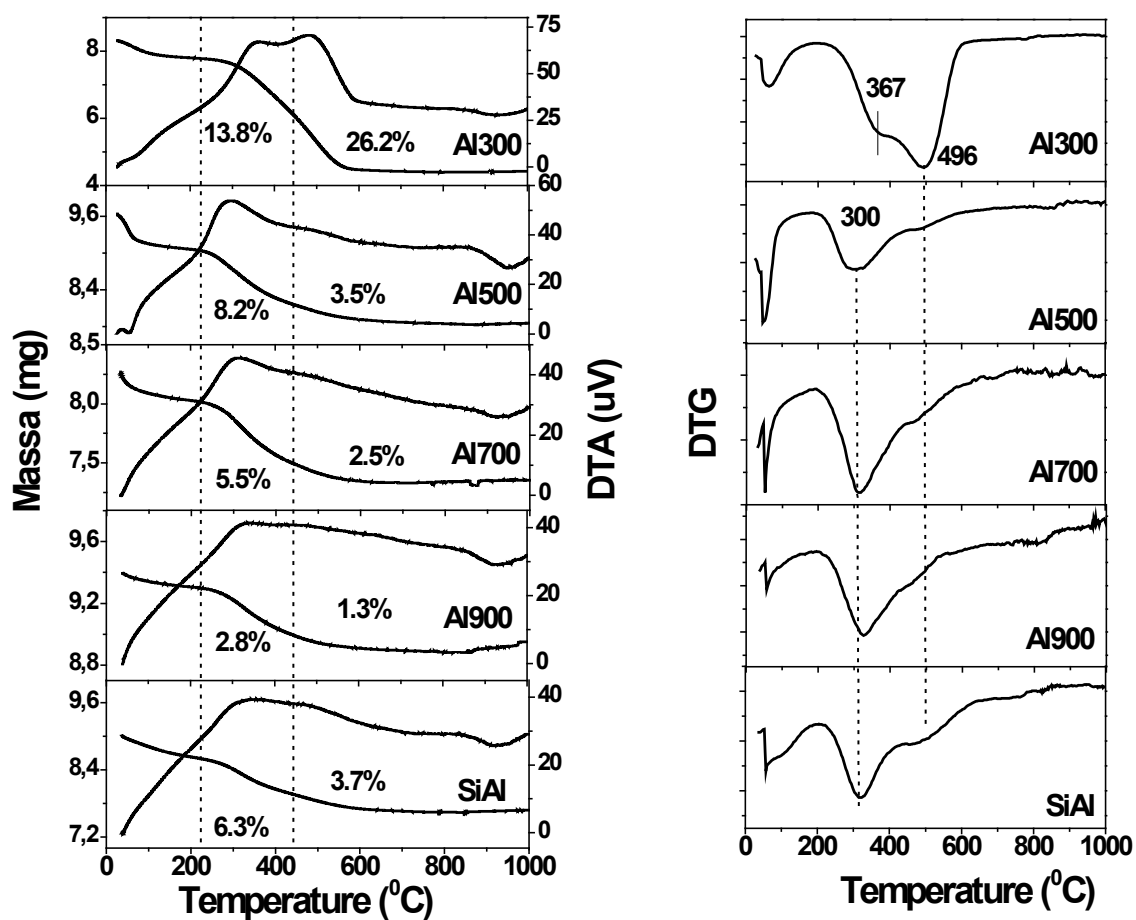


9.1.2 – Análises térmicas (TG/DTA e DTG)

9.1.2.1 – Pós – teste reação de desidratação do etanol a 250°C

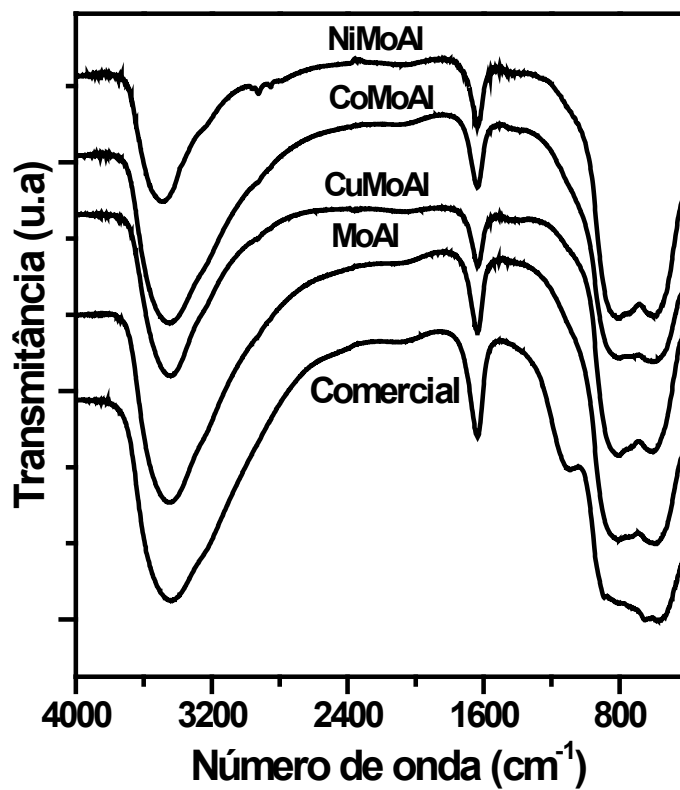


9.1.2.2 – Pós – teste desidratação catalítica do glicerol a 250°C



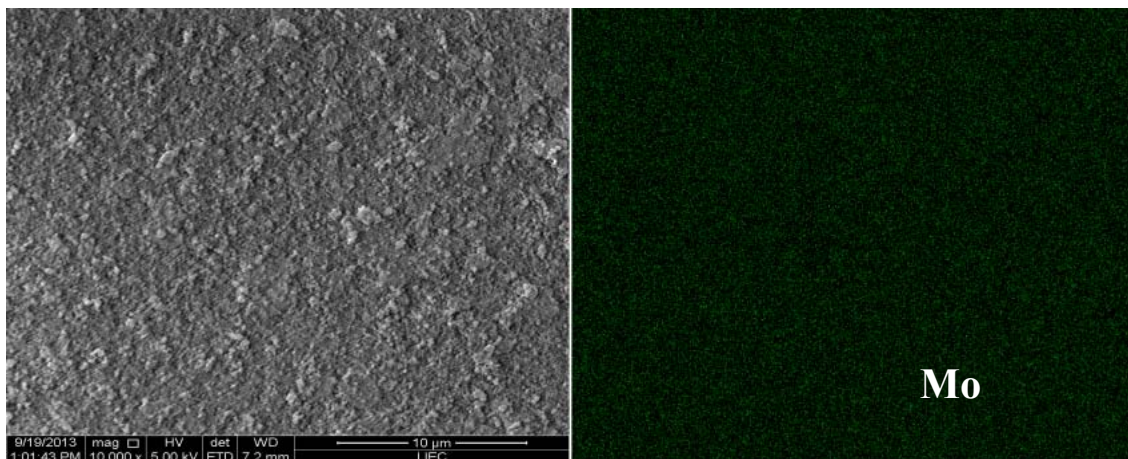
9.2 – CATALISADORES BIMETÁLICO SUPORTADO NA ALUMINA

9.2.1 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

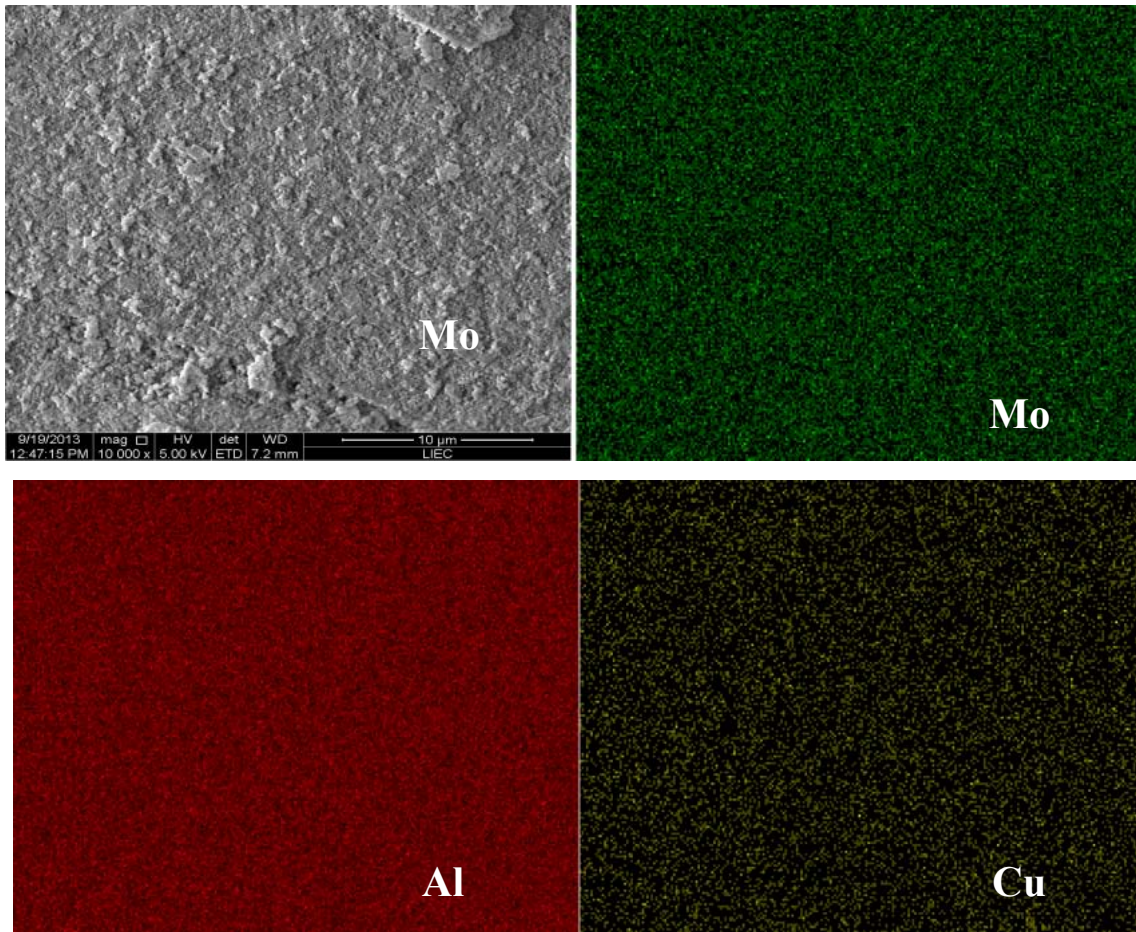


9.2.2 – Mapeamento MEV-EDS

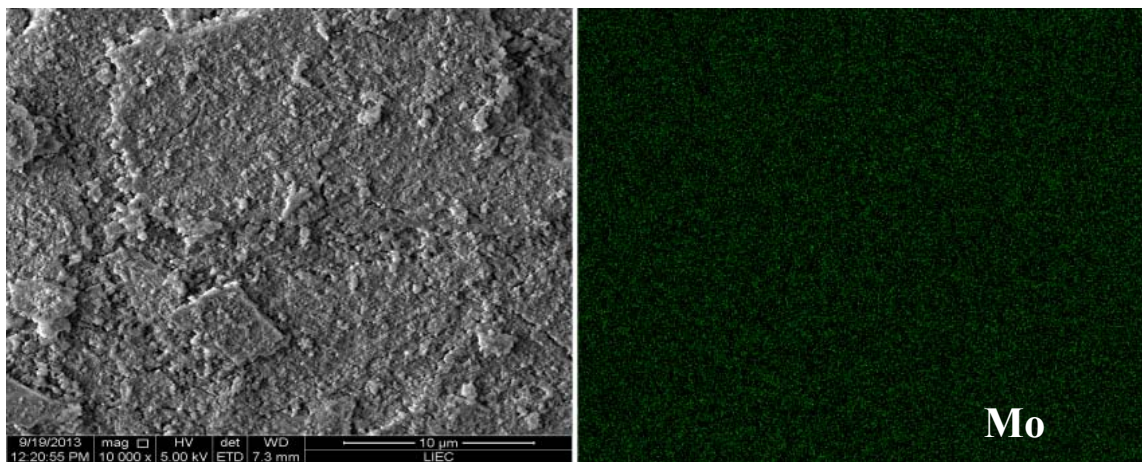
MoAl

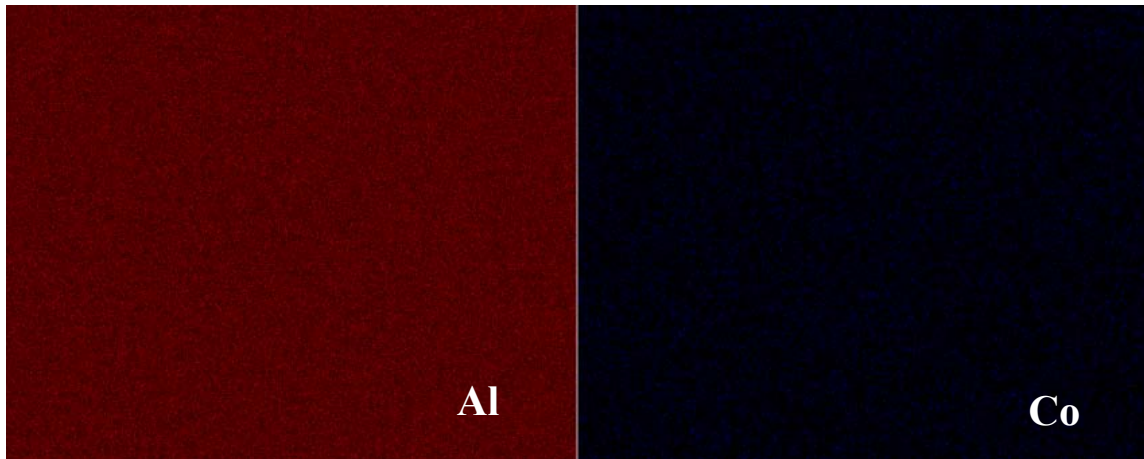


CuMoAl

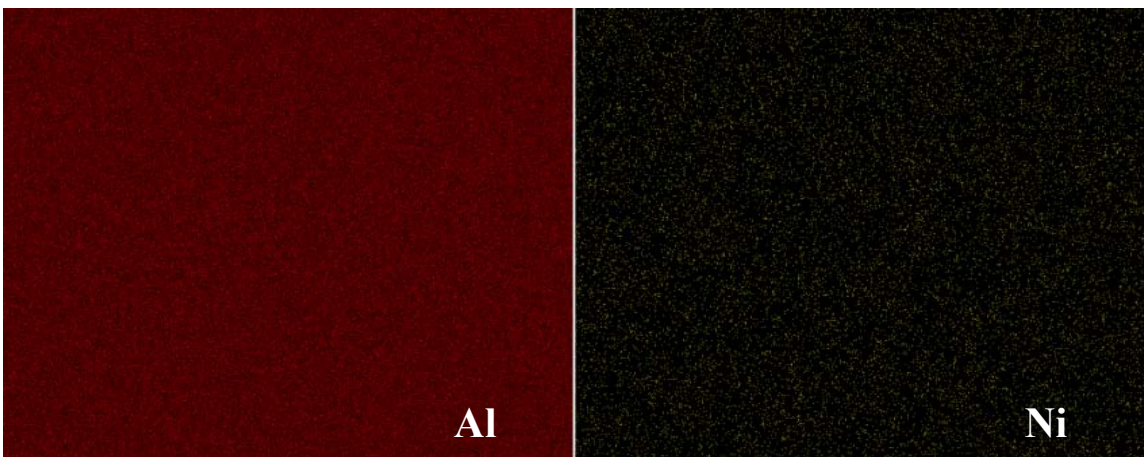
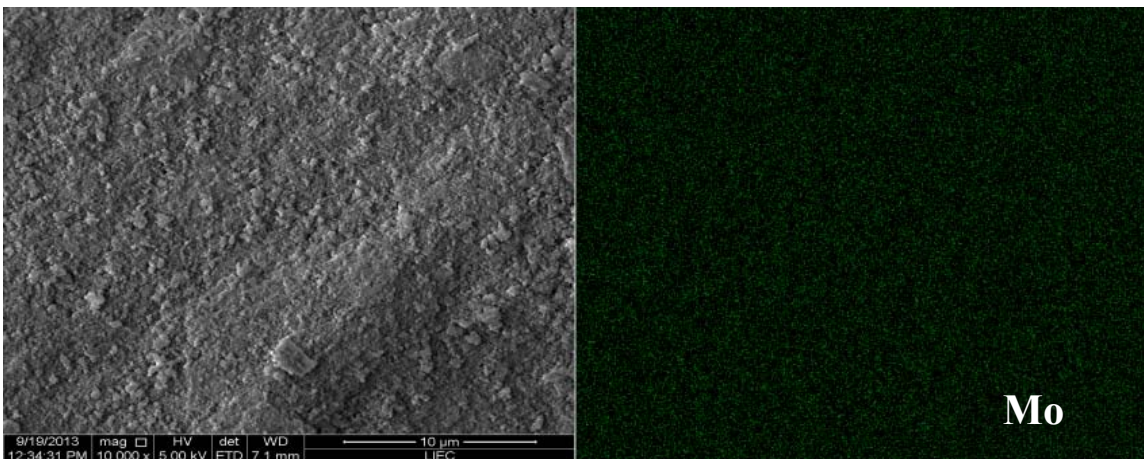


CoMoAl

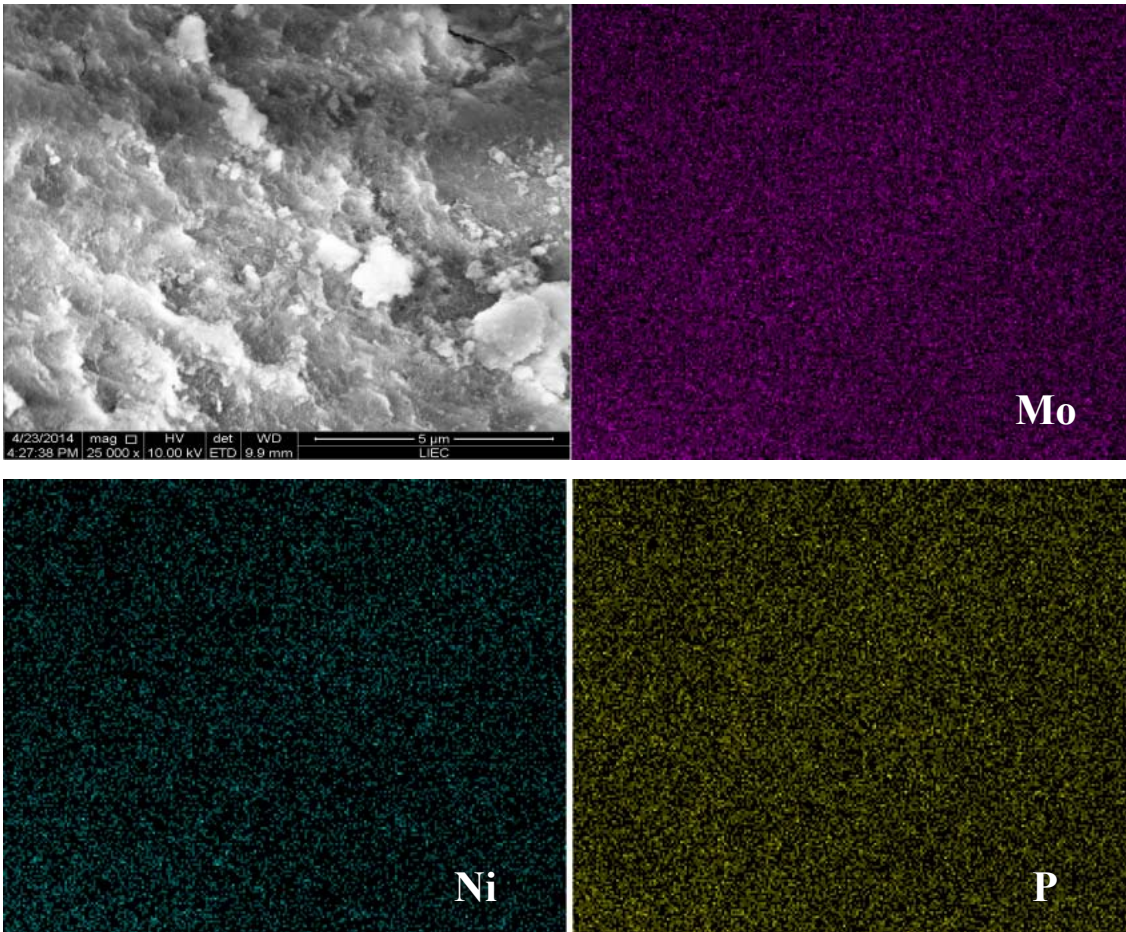




NiMoAl

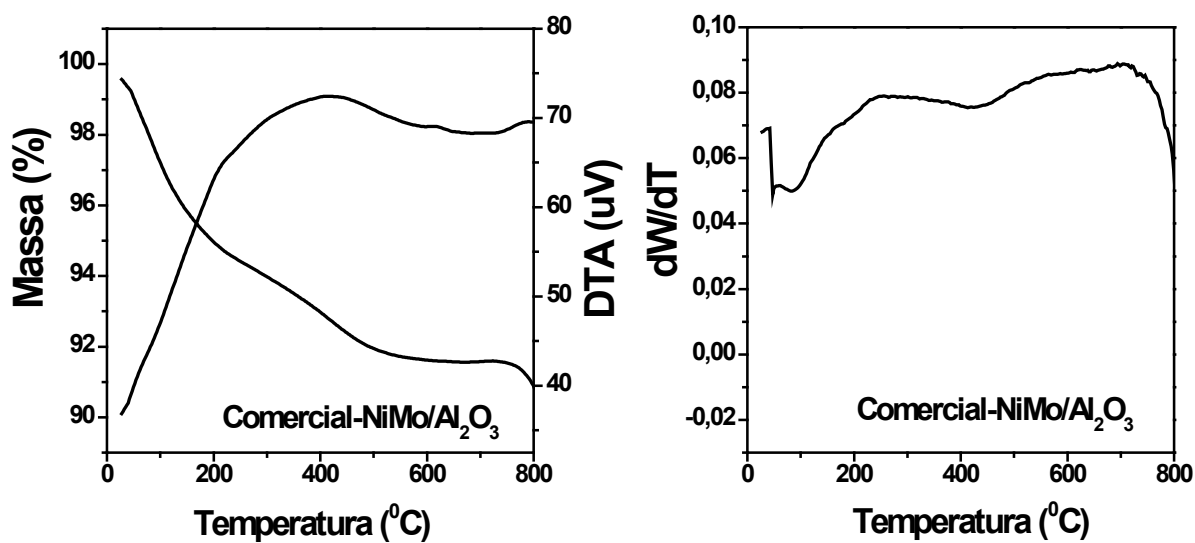
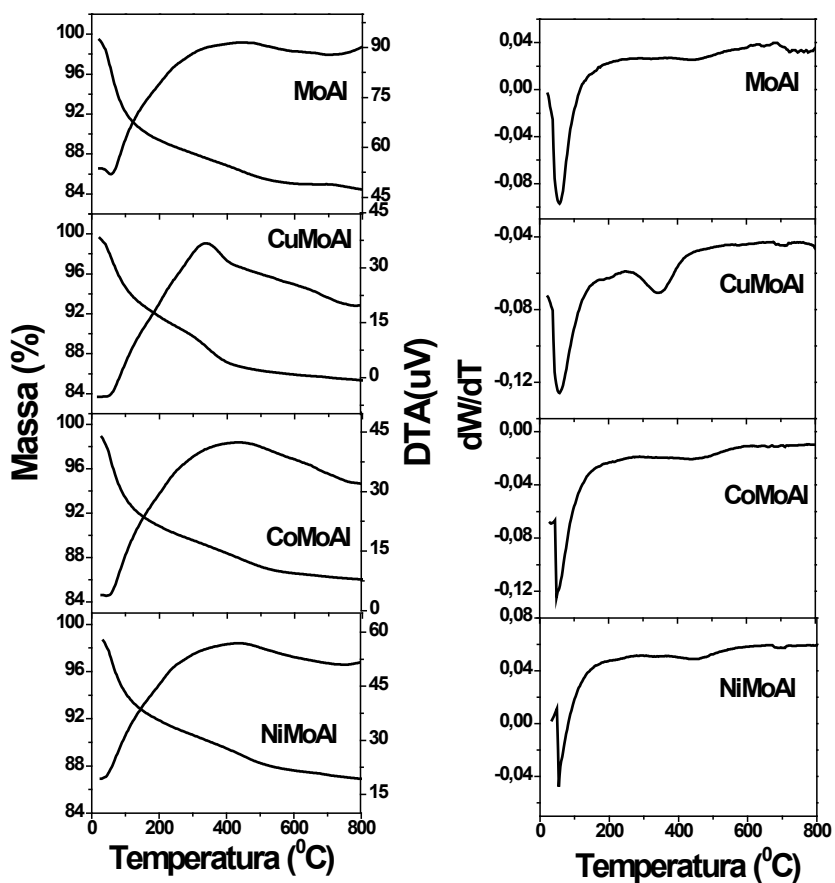


Amostra comercial-NiMo/Al₂O₃



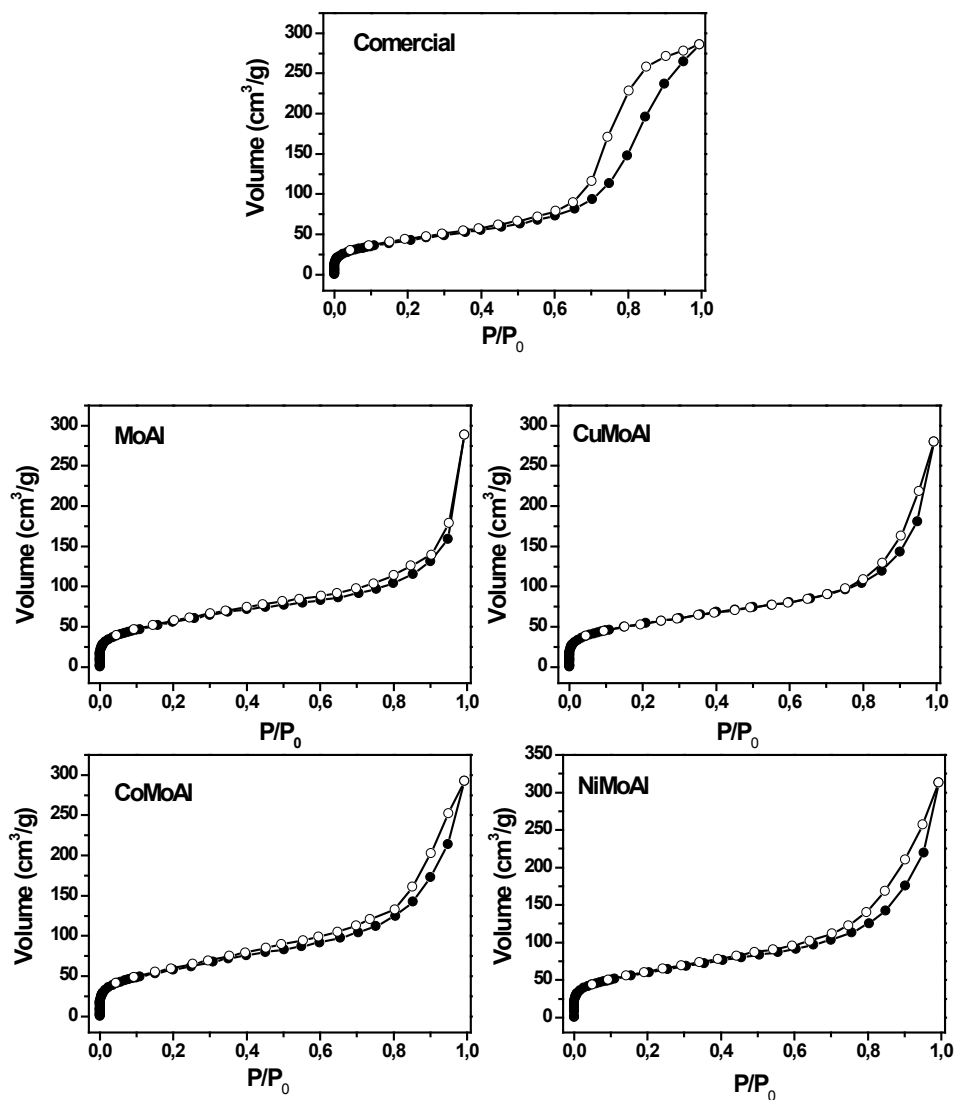
9.2.3 – Pós – teste reação de desidratação do etanol a 250°C

9.2.3.1 – Análises térmicas (TG/DTA e DTG)



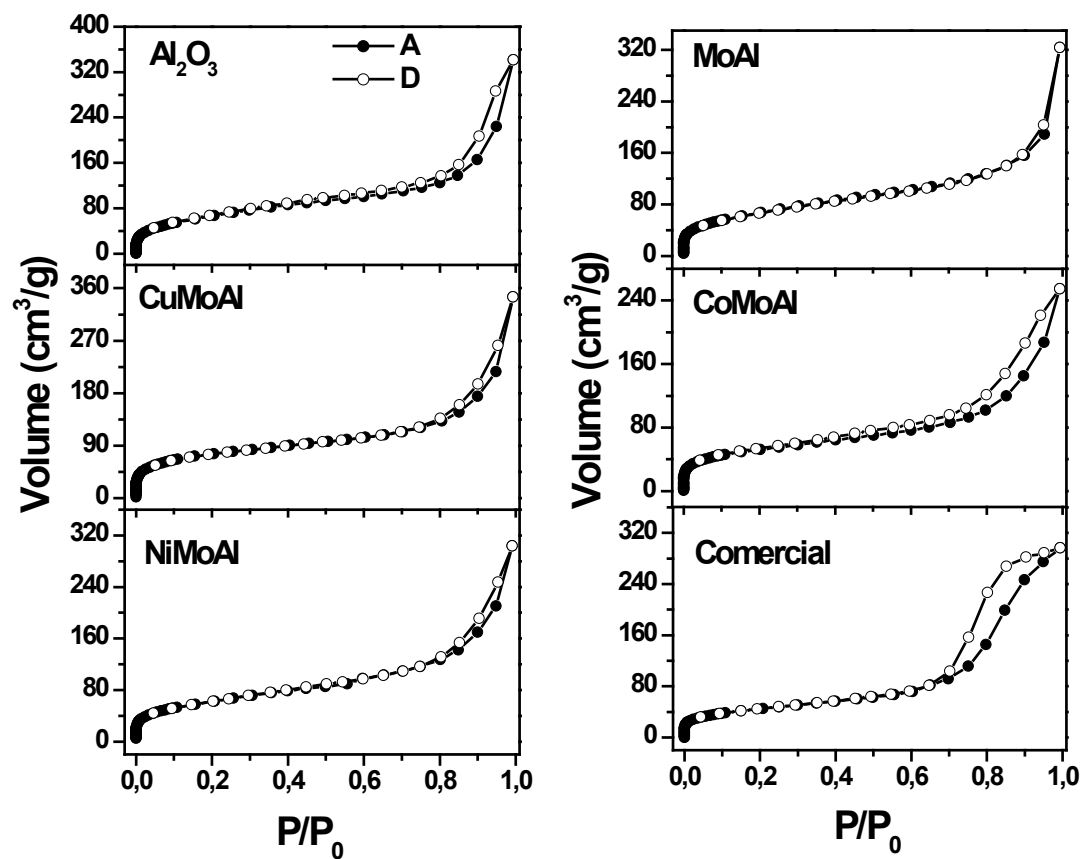
9.2.4 – Pós – teste desidratação catalítica do glicerol a 250°C sob atmosfera de N₂

9.2.4.1 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂



9.2.5 – Pós – teste desidratação catalítica do glicerol a 250°C sob atmosfera de H₂

9.2.5.1 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂



CrossMark
click for updates

Cite this: DOI: 10.1039/c6cy00096g

Role of Cu, Ni and Co metals in the acidic and redox properties of Mo catalysts supported on Al₂O₃ spheres for glycerol conversion

R. C. R. Santos,^{*a} D. M. V. Braga,^a A. N. Pinheiro,^b E. R. Leite,^b V. N. Freire,^c
E. Longhinotti^a and A. Valentini^a

The combined acid–base and redox properties of active Cu, Ni and Co-promoted Mo catalysts supported on Al₂O₃ spheres have been investigated for the gas-phase dehydration of glycerol. Al₂O₃ spheres used as supports were impregnated with an aqueous resin containing metal precursors that was synthesized by the polymeric precursor method. The supports and catalysts were characterized by means of chemical analysis, XRD, H₂-TPR, N₂-physisorption isotherms, SEM-EDS, CO₂-TPD, TG/DTA and pyridine adsorption isotherms. The results show differences in morphological, textural and acid–base properties, whereas the XRD and H₂-TPR analyses point to a good dispersion of the metal precursors. The H₂-TPR analysis shows that the addition of Co, Cu or Ni affects the reducibility of the Mo⁶⁺ species, which results in a shift of the H₂ consumption peaks to a lower temperature. The addition of Mo resulted in a higher catalytic conversion, particularly for the sample containing Cu (CuMoAl). This improvement in the catalytic performance is possibly related to the presence of active Cu¹⁺/Cu⁰ and Mo⁵⁺/Mo⁴⁺ redox species. Although all catalysts favour glycerol dehydration with higher acrolein selectivity, it was found that the redox properties of the Mo species play an important role in the product distribution, which leads to allyl alcohol production with decreased hydroxyacetone yield.

Received 14th January 2016,
Accepted 2nd March 2016

DOI: 10.1039/c6cy00096g

www.rsc.org/catalysis

Introduction

In recent years, the production of biofuels from renewable sources has attracted much attention because it postulates the possibility of producing several valuable specialty chemical bioproducts.¹ Glycerol is the main by-product of biodiesel production by oil or fat transesterification. The increasing production of biodiesel around the world offers the opportunity to convert glycerol into valuable chemicals through numerous routes, such as hydrogenolysis, dehydration or dehydration–hydrogenation reactions.^{2–4}

The gas-phase dehydration of glycerol provides a promising route of considerable scientific and industrial interest that produces important chemical intermediates, such as acrolein and hydroxyacetone (acetol). In the dehydration process, the reaction can proceed at the terminal or secondary hydroxyl group of glycerol, resulting in the formation of

acetol or acrolein, and the catalyst acid strength affects both selectivity and conversion.^{5,6} The role of acid strength has been discussed over various acidic catalysts, such as silica–alumina, heteropolyacids, metal oxides and zeolites.^{5,7–9} Although dehydration in the gaseous phase leads to high activity, significant catalyst deactivation was observed over strongly acidic catalysts, which may be due to the formation of carbonaceous deposits on the catalyst surface.^{5,7–9}

In addition to the acidic properties, the presence of redox sites on catalysts can lead to the production of valuable unsaturated alcohols, such as allyl alcohol, an important chemical intermediate with many industrial applications.¹⁰ The redox properties of a material can play an important role in the hydrogen transfer process. Recently, there have been reports on allyl alcohol production by the dehydration of glycerol. It is proposed that the hydrogen transfer occurs selectively to the C=O double bond of acrolein, which is promoted by the iron oxide catalyst.^{10,11} Thus, the glycerol conversion and product distribution are expected to be strongly dependent on the acid–base and redox properties of the catalyst.

Porous alumina is one of the most important structural materials used in heterogeneous catalysis. It may act as a catalyst and/or catalytic support due to its low cost, good thermal stability, high specific surface area and interaction with deposited transition metals.^{12,13} Furthermore, the presence

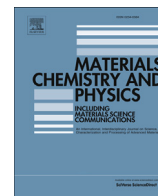
^a Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceará, Campus of Pici, Fortaleza, CE, CEP: 60440-554, Brazil.

E-mail: reginaclaudiasantos@yahoo.com.br; Fax: +55 85 3366 9982;

Tel: +55 85 3366 9951

^b Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, CEP: 13560-905, Brazil

^c Department of Physics, Federal University of Ceará, Campus of Pici, Fortaleza, CE, CEP: 60440-554, Brazil



Simple synthesis of Al₂O₃ sphere composite from hybrid process with improved thermal stability for catalytic applications



Regina C.R. Santos^{a,*}, Antônio N. Pinheiro^b, Edson R. Leite^b, Valder N. Freire^c,
Elisane Longhinotti^a, Antoninho Valentini^a

^a Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceará, Campus of Pici, Fortaleza, CE, CEP: 60440-554, Brazil

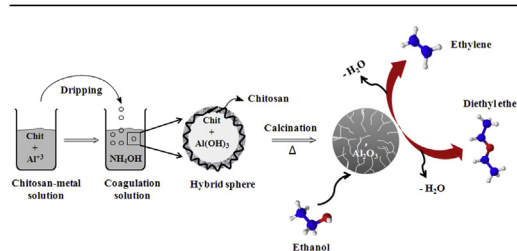
^b Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, CEP: 13560-905, Brazil

^c Department of Physics, Federal University of Ceará, Campus of Pici, Fortaleza, CE, CEP: 60440-554, Brazil

HIGHLIGHTS

- Al and Si/Al oxide spheres with promising properties are synthesized by hybrid method.
- Al₂O₃ spheres show high thermal stability and resistance the loss surface area.
- The SiO₂ addition plays an important role in the structure and porosity of the spheres.
- Al₂O₃ and SiO₂/Al₂O₃ spheres presented a good activity to conversion ethanol.
- The activity is related to the surface area and density of OH groups on surface.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 June 2014

Received in revised form

6 April 2015

Accepted 9 April 2015

Available online 11 April 2015

Keywords:

Oxides

Heat treatment

Sintering

Surface properties

ABSTRACT

Aluminium oxide spheres were synthesized by the hybrid process applying the biopolymer chitosan. After the calcination process the porous spheres were characterized by Chemical elemental analysis (XRF), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), N₂ adsorption–desorption isotherms, infrared spectroscopy (IR), and CO₂ temperature programmed desorption (CO₂-TPD). The effect of thermal treatment on surface properties of the oxide spheres was also evaluated by the catalytic ethanol dehydration reaction. The hybrid method produced interesting results related to the thermal stability against sintering process and consequently low decreases of surface area. The hybrid spheres calcination at 900 and 1200 °C produced a metastable phases of alumina with a high surface area, and nanometric crystallites. Additionally, the spheres of mixed silica-alumina synthesized by this method reveal the formation of porous spheres with highly acidic OH groups, which was suggested by the catalytic performance.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metastable forms of aluminium oxide, the so called transition alumina are used as adsorbents, coatings, as catalyst or catalyst support material [1,2]. Thus, the performance of alumina in its

* Corresponding author.

E-mail address: reginaclaudiasantos@yahoo.com.br (R.C.R. Santos).



Elucidating the high- k insulator α -Al₂O₃ direct/indirect energy band gap type through density functional theory computations



R.C.R. Santos^a, E. Longhinotti^a, V.N. Freire^b, R.B. Reimberg^c, E.W.S. Caetano^{c,*}

^a Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60455-900 Fortaleza, CE, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

^c Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, 60040-531 Fortaleza, CE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 July 2015

In final form 3 August 2015

Available online 12 August 2015

ABSTRACT

The measured band gap of the high- k insulator α -Al₂O₃ is direct (8.80 eV) but previous theoretical estimates were not conclusive regarding its direct/indirect character. Thus, we have performed density functional theory (DFT) computations of the structural and electronic properties of α -Al₂O₃ employing several exchange-correlation functionals and the Δ -sol scheme. Among the functionals tested, the best results were obtained for the sX-LDA calculation, which predicted an indirect gap of 8.826 eV. The lattice parameter dependence of the α -Al₂O₃ gap type, on the other hand, suggests a subtle transition for temperatures above 400 K due to thermal expansion.

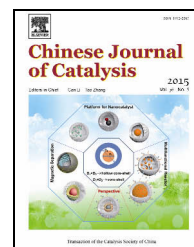
© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

The aggressive scaling of gate length and equivalent gate oxide thickness demanded by the International Technology Roadmap for Semiconductors [1] have turned aluminum oxide α -Al₂O₃ (sapphire or corundum) into an interesting material to replace standard SiO₂ technologies. It has an experimental wide direct band gap of 8.8 [2–6] and a 2.8 eV conduction band offset (similar to SiO₂) [7,8]. Efforts to increase its modest dielectric constant ($\kappa \sim 9.0$) by appropriate doping are being undertaken [9]. Among its applications, α -Al₂O₃ is used as a substrate for the growth of silicon and gallium nitride, and as an active medium in lasers when doped with chromium or titanium. A detailed description of the α -Al₂O₃ crystal structure was given by Batra [10]: its primitive unit cell is rhombohedral (space group R-3C), containing two Al₂O₃ units, but it can also be described using a hexagonal unit cell [11,12] with lattice parameters $a = 4.756 \text{ \AA}$ and $c = 12.982 \text{ \AA}$ [13] at 4.5 K and containing 12 six-coordinated Al atoms and 18 four-coordinated O atoms.

Barrier height (associated to the gap energy and band offset) and charge carrier effective masses are key parameters to model the tunneling mechanism which describes charge injection through a perfect dielectric layer, being estimated through electronic band structure calculations. In the case of α -Al₂O₃, the pioneer calculations for the crystal were non-self-consistent or semiempirical in nature, but some were developed for small clusters, as reviewed briefly by Xu and Chin [14]. The first α -Al₂O₃ self-consistent band

structure was obtained in a preliminary way by French [15], soon followed by the landmark work of Xu and Chin [14] (see also [16]) in which the first-principles orthogonalized linear combination of atomic orbitals method (OLCAO) in the local density approximation (LDA) within the density functional formalism (DFT) was used. They have obtained an indirect band gap of 6.29 eV involving a transition from the top of the valence band at a point at 20% of the Γ - X line and the bottom of the conduction band at Γ [14]; effective masses obtained for the electrons were 0.16 along the $\Gamma \rightarrow X$ direction, 0.45 along $\Gamma \rightarrow Z$, 0.40 along $\Gamma \rightarrow A$ and 0.38 along $\Gamma \rightarrow D$ (values given in units of the free electron mass, m_0), while the hole effective masses were not evaluated due to the flatness of the valence band [14]. Theoretical DFT works on the α -Al₂O₃ electronic structure published afterwards have obtained similar estimates for the gap energy (all of them, however, with direct main gaps) and carrier effective masses [5,6,17–21]. Samantaray et al. have found a direct band gap of 6.1 eV for α -Al₂O₃ at the Γ point [4] using the LDA exchange-correlation potential, while Mousavi et al. [22], using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) approach employing the Engle–Vosko approximation (EVA) have found a direct band gap of 7.2 eV. The electronic structure calculated for a thin film of α -Al₂O₃, by the way, has revealed a band gap of only 2.6 eV [23], much smaller than the bulk. The electronic structure of amorphous alumina was investigated using classical molecular dynamics and $X\alpha$ exchange potentials [24], being shown a local oxygen deficiency around Al atoms. On the other hand, GW calculations performed by Marinopoulos and Grüning predict a direct band gap of 9.36 eV for α -alumina [25], while another study by Choi et al. [26], using the

* Corresponding author at: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Av. 13 de Maio, 2081, Benfica, 60040-531 Fortaleza, Ceará, Brazil.

available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/chnjc

Article

Cu, Fe, or Ni doped molybdenum oxide supported on Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene



Tiago Pinheiro Braga ^{a,*}, Antônio Narcísio Pinheiro ^c, Edson R. Leite ^c, Regina Cláudia R. dos Santos ^b, Antoninho Valentini ^b

^a LABPEMOL-Laboratório de Peneiras Moleculares, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN, CEP: 59078-970, Brazil

^b Langmuir-Laboratório de Adsorção e Catálise, Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE, CEP: 60440-554, Brazil

^c Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, CEP: 13560-905, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 January 2015

Accepted 3 February 2015

Published 20 May 2015

Keywords:

Ethylbenzene

Styrene

Molybdenum

Alumina

Dopant

ABSTRACT

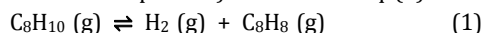
Molybdenum-based catalysts supported on Al₂O₃ doped with Ni, Cu, or Fe oxide were synthesized and used in ethylbenzene dehydrogenation to produce styrene. The molybdenum oxide was supported using an unconventional route that combined the polymeric precursor method (Pechini) and wet impregnation on commercial alumina. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption isotherms, temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR), and thermogravimetric (TG) analysis. XRD results showed that the added metals were well dispersed on the alumina support. The addition of the metal oxide (Ni, Cu, or Fe) of 2 wt% by wet impregnation did not affect the texture of the support. TPR results indicated a synergistic effect between the dopant and molybdenum oxide. The catalytic tests showed ethylbenzene conversion of 28%–53% and styrene selectivity of 94%–97%, indicating that the addition of the dopant improved the catalytic performance, which was related to the redox mechanism. Molybdenum oxides play a fundamental role in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene by its redox and acid–base properties. The sample containing Cu showed an atypical result with increasing conversion during the reaction, which was due to metal reduction. The Ni-containing solid exhibited the highest amount of carbon deposited, shown by TG analysis after the catalytic test, which explained its lower catalytic stability and selectivity.

© 2015, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences.

Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

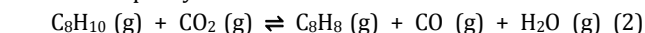
Styrene is the main product used in the manufacture of materials such as plastic, rubber, resins, and intermediates in organic synthesis. The main route for the production of styrene is the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of water vapor (the current industrial process) described in Eq. (1):



In this process, the most common catalysts used industrially

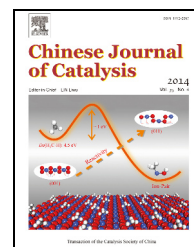
are based on iron oxide (hematite) and contain various promoters such as potassium oxide, chromium, cerium, among others [1,2].

On the other hand, ethylbenzene dehydrogenation in the presence of CO₂ (Eq. (2)) has aroused considerable interest because the process with CO₂ requires less energy compared to the water vapor system.



Furthermore, considering that CO₂ contributes to the green-

* Corresponding author. Tel: +55-84-3342-2323; Fax: +55-84-3342-2323; E-mail: tiagoquimicaufrn@gmail.com

available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/chnjc

Article

CO₂ mitigation by carbon nanotube formation during dry reforming of methane analyzed by factorial design combined with response surface methodology

Tiago P. Braga^a, Regina C. R. Santos^a, Barbara M. C. Sales^a, Bruno R. da Silva^a, Antônio N. Pinheiro^b, Edson R. Leite^b, Antoninho Valentini^{a,*}

^a Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceara, Fortaleza, CE, CEP:60440-554, Brazil

^b Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, CEP:13560-905, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 September 2013

Accepted 30 December 2013

Published 20 April 2014

Keywords:

Factorial design

Carbon dioxide

Reforming

Methane

Carbon nanotube

ABSTRACT

A factorial experimental design was combined with response surface methodology (RSM) to optimize the catalyzed CO₂ consumption by coke deposition and syngas production during the dry reforming of CH₄. The CH₄/CO₂ feed ratio and the reaction temperature were chosen as the variables, and the selected responses were CH₄ and CO₂ conversion, the H₂/CO ratio, and coke deposition. The optimal reaction conditions were found to be a CH₄/CO₂ feed ratio of approximately 3 at 700 °C, producing a large quantity of coke and realizing high CO₂ conversion. Furthermore, Raman results showed that the CH₄/CO₂ ratio and reaction temperature affect the system's response, particularly the characteristics of the coke produced, which indicates the formation of carbon nanotubes and amorphous carbon.

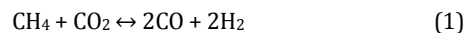
© 2014, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences.

Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The increase in industrial processes has increased the demand for petroleum-based fuels. However, burning fossil fuels creates the majority of greenhouse gas (GHG) emissions. Of the GHGs, CO₂ is the most important [1,2]. The increasing CO₂ content in the atmosphere is directly associated with global warming, leading to many negative effects, such as climate change, receding glaciers, rising sea levels, and loss of biodiversity [3]. As a consequence, there is growing interest in alternative energy sources, such as biofuels and hydrogen. However, natural gas and syngas (fuel gas) may become strategically important sustainable fuel sources in the near future because CO and H₂-rich syngas can be converted into liquid fuels via the Fischer-Tropsch process [1,4].

The CH₄ dry reforming reaction (Eq. (1)) produces synthetic fuel gas and provides a route for disposing of and recycling two important greenhouse gases: CH₄ and CO₂ [5,6]. This process has attracted attention because, theoretically, it offers a molar ratio of H₂/CO that is close to 1, and this mixture is suitable for synthesizing hydrocarbons or oxygenated hydrocarbons. Additionally, this process has the possibility of reducing CO₂ emissions [6–8].



Considerable attention has focused on developing efficient Ni-based catalysts for syngas production, emphasizing the use of CO₂ during the CH₄ reforming reactions [9–13]. The advantage of these materials lies in their high metal reactivity, low cost, good selectivity, and simple work-up procedures [11,14,15]. Well-known Ni/SiO₂ catalysts promote high con-

* Corresponding author. Tel: +55-85-33669951; Fax: +55-85-33669982; E-mail: valent@ufc.br

This work was supported by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq).

DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60018-8 | <http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067> | Chin. J. Catal., Vol. 35, No. 4, April 2014

Research Article

Optimization Study in Biodiesel Production via Response Surface Methodology Using Dolomite as a Heterogeneous Catalyst

Regina C. R. Santos, Rômulo B. Vieira, and Antoninho Valentini

Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceará, 60440-554 Fortaleza, CE, Brazil

Correspondence should be addressed to Antoninho Valentini; valent@ufc.br

Received 24 August 2014; Revised 11 November 2014; Accepted 12 November 2014; Published 30 November 2014

Academic Editor: Vijay Bokade

Copyright © 2014 Regina C. R. Santos et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

A carbonate mineral, dolomite, was used as a heterogeneous catalyst to produce methyl-esters from soybean oil. The samples were analyzed by XRF, TGA, XRD, TPD-CO₂, and SEM. The calcination of dolomite at 800°C/1 h resulted in a highly active mixed metal oxides. In addition, the influence of the reaction variables such as the temperature, catalyst amount, and methanol/soybean oil molar ratio in methyl-ester production was optimized by the application of a central composite design in conjunction with the response surface methodology (RSM). The XRF analysis is carried out after the reuses procedure which shows that the deactivation process is mainly due to the selective calcium leaching. Overall, the calcined dolomite exhibited high catalytic activity at moderate operating conditions for biodiesel production.

1. Introduction

The increase in the number of publications addressing the topic biodiesel in recent years is noticeable [1]. This is due to the environmental benefits that the biodiesel fuel provides [2]. Conventional biodiesel production is performed through a transesterification reaction of triglycerides with mono-alkyl alcohols (i.e., methanol and ethanol) [3]. Homogeneous alkaline catalysts have been widely used since the process produces high amount of methyl-esters in a short reaction time [4, 5]. In order to solve the problem related to the purification step, solid base catalysts have been considered as an alternative to homogeneous base catalysts [6, 7].

Occasionally, the synthesis processes of heterogeneous catalysts can contribute to an additional cost of the final product. However, the use of a simple, safe, and low cost heterogeneous catalyst for the biodiesel production reaction can be effective to an industrial application [8, 9].

Dolomite is a natural carbonate mineral typically represented by a stoichiometric chemical composition of CaMg(CO₃)₂ [10]. During the calcinations, the carbonate groups are decomposed generating their respective basic

oxides (MgO and CaO) [11, 12]. The alkaline oxides CaO and MgO are frequently used as heterogeneous catalysts for biodiesel production [13–15]. Therefore, the solid dolomite catalyst, which is an environmentally acceptable material with high basicity and low cost, is possibly an efficient and promising alternative catalyst for biodiesel production.

Several studies [11, 16–20] have reported the use of calcined and/or modified dolomite as a solid catalyst for biodiesel production; however the operating conditions involved a longer reaction time with high methanol/oil ratio and catalyst weight, none of which are commercially attractive features for a catalyst. In order to study the optimum reaction conditions for the catalytic activity of dolomite in transesterification reaction of triglyceride to methyl-esters, a central composite design and a response surface methodology (RSM) were employed. The experimental design and RSM is a useful statistical technique that involves multiple regression analysis and fewer experimental runs for designing experiments, constructing models, evaluating the effects of factors, and analysing the optimum conditions of factors for optimization processing [21, 22].



Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography

Regina. C. R. Santos, Rômulo B. Vieira, Antoninho Valentini *

Langmuir – Laboratório de Adsorção e catálise, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil CEP: 60.451.970

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 November 2011
Received in revised form 16 April 2012
Accepted 2 May 2012
Available online 9 May 2012

Keywords:

Biodiesel
Transesterification
Soybean oil
Refractive index
Gas chromatography

ABSTRACT

A simple method (refractive index) was applied to monitor the progress and the end point of the transesterification reaction of soybean oil to biodiesel (methyl or ethyl esters). Additionally, the same method may be used to determine the methyl or ethyl ester content during the transesterification reaction progress. To do so, blends of biodiesel and soybean oil were prepared at different wt.% to obtain a simple linear correlation with the refractive index and a correlation coefficient (R^2) of 0.9997 and 0.9996 for the FAMEs and FAEEs, respectively. The transesterification process of soybean oil with methanol and ethanol was performed to determine how the refractive index properties change due to the ratio of conversion. It was concluded that in the reaction kinetics of the methanolysis reaction, the efficiency was over 90% in 8 h. Compared with existing chromatographic techniques, the refractive index method for monitoring the transesterification of vegetable oils presented good results. Additionally, the method was rapid, inexpensive and especially suitable for process control applications.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

With the increasing energy crisis due to fossil fuel depletion and environmental degradation, considerable effort has been devoted to the development of alternative fuels [1]. One of the most promising alternative diesel fuels is biodiesel, which is derived from the transesterification reaction of vegetable oils or animal fats with alcohol of lower molecular weights, such as methanol or ethanol, using homogeneous or heterogeneous catalysts (acid, base, or enzyme) [2–4]. The primary advantages of using biodiesel are that it is biodegradable and nontoxic, can be used without modifying existing engines, and produces less harmful gas emissions such as SO_x , CO, unburned hydrocarbons, and particulate material [5,6].

However, incomplete transesterification and/or insufficient purification that results in even a small amount of the original unconverted oil compounds getting into the final methyl or ethyl ester product can cause severe operational problems, such as engine deposits, which can increase the production of hazardous emissions [1–3,7]. Hence, monitoring the conversion of vegetable oils to methyl or ethyl esters is necessary to assess the quality of biofuels.

Different methods have been used for determining or verifying the concentration of biodiesel obtained by the transesterification of vegetable oils. These include techniques such as ^1H NMR spectroscopy [8–10], infrared (IR) spectroscopy [10,11], high-performance liquid

chromatography (HPLC) [10,12] and gas chromatography [13,14]. However, gas chromatography (GC) [14,15] is the analytical method that is typically used for evaluating FAME conversion and quality according to European standard specifications based on the EN 14103.

Gas chromatography (GC) is a very sensitive analytical method that measures by-products such as monoglyceride (MG), diglyceride (DG) and unreacted triglyceride (TG), in addition to fatty acid methyl ester (FAME). Nevertheless, this method has some drawbacks, such as requiring very accurate sample preparation. For example, prior to analysis by trimethylsilylation of the free hydroxyl groups in MGs and DGs, the sample must be derivatised. Furthermore, the analysis is time-consuming, and the method requires expensive instruments with highly trained personnel. Because of these requirements, “on-line” application in a transesterification factory would be very difficult [13–15]. Thus, low cost and rapid analytical methods are desirable.

An alternative non-destructive, rapid analytical technique that does not require sample pre-treatment involves measuring refractive indices; this method has received little attention for use in monitoring the quality of biodiesel [16,17]. Because the possible components of the reaction mixture, i.e., MG, DG, TG, and methyl or ethyl esters, have different refractive indices, which change from base oil to biodiesel properties, they can be correlated to the mixture composition to give an indication of the conversion rate of the transesterification reaction.

In the present study, we investigated the use of refractive index measurements for monitoring a transesterification reaction process. This method is simple, rapid, and inexpensive. Thus, it is especially

* Corresponding author. Tel.: +55 85 3366 9951; fax: +55 85 3366 9982.
E-mail address: valent@ufc.br (A. Valentini).

Carbon dioxide consumption with carbon nanotube formation in the dry reforming of methane

Bruno Rodrigues da Silva, Regina Cláudia Rodrigues dos Santos, and Antoninho Valentini*

Langmuir-Laboratório de Adsorção e Catálise, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, CP 6021, CEP 60455-970, Campus do Pici, Fortaleza-CE, Brasil

ABSTRACT

The dry reforming of methane was carried out using a NiV/Al₂O₃ catalyst synthesised by a polymeric precursor method. The composition of the reaction mixture (CH₄/CO₂ ratio) and the temperature were altered to verify the ideal conditions for conversion of methane and carbon. The composition of the syngas formed in the process and the type of carbon deposited on the catalyst were also investigated. The material was characterised by X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR-H₂). After the catalytic tests were performed, Raman spectroscopy and temperature-programmed oxidation (TPO) analyses were conducted. The results of the catalytic tests show that at elevated temperatures and high CH₄/CO₂ ratios, it is possible to observe a high value for the conversion of methane and carbon dioxide with a H₂/CO ratio greater than unity. The TPO and Raman analyses pointed to catalytic deposition of a large amount of coke that is composed of multiwall carbon nanotubes and amorphous carbon.

KEYWORDS: carbon dioxide, methane, carbon nanotubes

INTRODUCTION

Natural gas, the main component of which is methane, is an important energy source for both direct combustion and the production of hydrogen

and synthesis gas. Obtaining hydrogen and/or synthesis gas from natural gas or methane is achieved through catalytic reforming, and steam reforming is the dominant process [1-3].

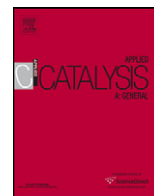
There is, however, interest in the employment of carbon dioxide for methane reforming, from an economic point of view, and the environmental benefits have stimulated research on the dry reforming of methane [4]. Despite observations that noble metal catalysts exhibit superior stability compared to nickel compounds, the results obtained by various authors have shown that in the dry reforming of methane, catalytic deactivation is significant [3].

The two main causes for catalytic deactivation are deposition of coke and sintering of the active metal particles. A majority of the authors agree, however, that the formation of coke is the main cause of deactivation [5]. Carbon deposition (coke) may be the result of methane decomposition (1) and the Boudouard reaction (2). It is believed that the type and nature of the coke formed depend on the metal and, in many cases, on the support used [6].



It is necessary, therefore, to continue research efforts to synthesise a catalyst with better performance. On the contrary, if one looks at the methane dry reforming process as a means for consumption or fixation of carbon dioxide [7], one must find a catalyst with a good affinity for

*valent@ufc.br



Modifications of an HY zeolite for *n*-octane hydroconversion

Regina Claudia R. Santos^a, Antoninho Valentini^a, Cleanio L. Lima^{b,1}, Josue M. Filho^{b,1}, Alcineia C. Oliveira^{a,*}

^a Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici-Bloco 940, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Langmuir Lab de Adsorção e Catalise, Fortaleza, Ceará, Brazil

^b Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici-Bloco 920, Departamento de Física, Fortaleza, Ceará, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2011

Received in revised form 2 June 2011

Accepted 11 June 2011

Available online 17 June 2011

Keywords:

Zeolites

Modifications

Coke

Hydroconversion

CVD

Platinum

ABSTRACT

Solids based on HY zeolite were modified by either dealuminization (D) followed by chemical vapour deposition of silicon (CVD). Additionally, impregnation of Pt or Ni was performed over selected D and CVD solids. Samples were characterized by XRD, ²⁷Al and ²⁹Si NMR, acidity measurements, N₂ adsorption/desorption isotherms, Raman analysis and evaluated in *n*-octane hydroconversion at *P* = 1 atm and *T* = 300 °C. In comparison with the CVD and pure D series of solids, Pt impregnation on dealuminated HY resulted in a high level of isomerization products. Although the conversion upon using Ni-containing dealuminated HY was elevated, cracking products were predominant over this solid. The trends in the activity can be explained by the accessibility of acidic sites and their acidity. The catalytic activity follows the order PtCVD1 > NiD > PtD ~ D > CVD1. The combined effect of moderate acidity and Pt dispersion resulted in better catalytic performance for the PtCVD1 catalyst, which was active in the hydroisomerization reaction (conversion of 30%) with almost no coking on the sample, whereas cracking products were predominant over other solids. The characterization of spent catalysts showed no loss in activity, with low coke deposition on solid surface over the CVD1 sample in comparison with the D series of solids. Furthermore, mechanistic insights demonstrated that on PtCVD1, the adsorbed carbon species were formed via the cracking and oligomerization of *n*-octane precursors.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrocracking and hydroisomerization of *n*-paraffins are important refinery processes used to produce highly valuable chemicals, such as high-octane reformulated gasoline, diesel and lubricating oil [1–5].

Hydroconversion reactions are efficiently carried out over bifunctional catalysts, consisting of a metal, which is responsible for hydrogenation–dehydrogenation reactions, and an acidic functionality, which is responsible for C–C and C–H bond activation [2,5]. Therefore, in order to promote the hydroisomerization reaction, different oxides, such as alumina, zirconia, and sulfides were applied to the reaction. Also, the zeolites (e.g., MOR, BEA, ZSM-5, MAZ, OFF, USY, ZSM-22, MCM-22), and zeolite-like solid acids (e.g., SAPO-11, AIPO-5, SAPO-41) have been used as acidic components together with a metal (i.e., Pt, Ni, Pd, Co, Mo, Ir, Ru, Rh, Re) [1–5].

Over zeolites, both process proceed through consecutive branching reactions (i.e., isomerization of *n*-paraffins), while

cracking reactions occur in parallel with isomerization [6,7]. However, recent studies [8] reported the benefits of using metallic platinum or palladium in zeolites, which is mainly due to the high stability and increased resistance of deactivation by coke upon using metal-containing zeolites. Additionally, Ni containing ZSM-5, BEA, and MOR zeolites were evaluated in the hydroconversion of *n*-octane, and their activities were interpreted on the basis of the accessibility of acidic sites [9]. According to these results, a BEA zeolite possessing Brønsted acidic sites of lower acid strengths than their MOR and ZSM-5 analogues led to a decrease in the cracking rate. Also, when comparing zeolites with large pores, like ZSM-12, BEA, MOR, USY, to those with small pore (e.g., L-zeolite), the former have been in focus due to their high activity. Other molecular sieves like Omega, VPI-5, UTD-I, SBA-15, Al-MCM-41 and MCM-48 have been investigated with respect to the isomerization of *n*-paraffins and have considerably good catalytic properties; however, none of them have managed to balance activity and hydrocracking product selectivity as well as USY zeolites [5].

Among the zeolites, USY has been tested successfully. USY consists of a highly hydrothermal steam Faujasite (FAU) type Y dealuminated zeolite having a secondary porosity obtained during the partial destruction of the zeolite, which results in the formation of mesopores. The so-called ultra stable FAU type Y zeolite (e.g., USY) is responsible for the facilitation of the diffusion of larger molecules

* Corresponding author. Tel.: +55 85 3366 99 82; fax: +55 85 3366 99 82.

E-mail address: alcineia@ufc.br (A.C. Oliveira).

¹ Tel.: +55 85 3366 9384; fax: +55 85 3366 9384.