



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

RITA DE CASSIA DE FREITAS BEZERRA

**ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS CONTENDO ALUMINA APLICADOS A
CONVERSÃO DE GLICEROL: EFEITO DA ADIÇÃO DE PROMOTORES
BÁSICOS AO SUPORTE**

FORTALEZA-CE

2024

RITA DE CASSIA DE FREITAS BEZERRA

ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS CONTENDO ALUMINA APLICADOS A
CONVERSÃO DE GLICEROL: EFEITO DA ADIÇÃO DE PROMOTORES BÁSICOS AO
SUPORTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Alcineia Conceição Oliveira

Coorientadora: Prof.^a Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal

FORTALEZA-CE

2024

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

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

Bezerra, Rita de Cassia de Freitas.

Óxidos nanoestruturados contendo alumina aplicados a conversão de glicerol : efeito da adição de promotores básicos ao suporte / Rita de Cassia de Freitas Bezerra. – 2024.

118 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2024.

Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

Coorientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.

1. Alumina. 2. Catálise. 3. Esterificação do glicerol. 4. Nanocompósitos. 5. Promotores básicos. I. Título.

CDD 660

RITA DE CASSIA DE FREITAS BEZERRA

ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS CONTENDO ALUMINA APLICADOS A
CONVERSÃO DE GLICEROL: EFEITO DA ADIÇÃO DE PROMOTORES BÁSICOS AO
SUPORTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Alcineia Conceição Oliveira

Coorientadora: Prof.^a Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

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

Prof.^a Dr. Denise Santos de Sá
Instituto Federal da Bahia (IFBA)

Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Prof. Dr. Hélio Oliveira do Nascimento
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Dedico o presente trabalho aos meus pais, Paulo Paulino Bezerra e Maria do Socorro de Freitas, pelo exemplo de vida e por renunciarem, muitas vezes, os seus sonhos para realizarem os meus. Graças a vocês cheguei até aqui. E é por vocês que seguirei em frente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu refúgio e minha fortaleza, por todas as bênçãos, conforto e pelo seu amor.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de doutorado concedida.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional, Central Analítica da UFC e CETENE pelas análises realizadas.

A Universidade Federal do Ceará (UFC) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo crescimento intelectual.

Aos meus pais, Paulo Paulino Bezerra e Maria do Socorro de Freitas, pela ajuda e por todo apoio nessa caminhada árdua. As minhas irmãs, Ângela e Ana Paula, maiores incentivadoras desta realização pessoal.

As amigas de todas as horas: Ana Patrícia, Laila Soares, Mayara Santiago, Dayana Kelly, pela amizade sólida que construímos, pela força nos momentos difíceis e pelas risadas fáceis.

Aos meus amigos e colegas de profissão, Francisco Lerivania, Márcia Vanessa, Cíntia Barros e Paloma Lopes, pela amizade, incentivo e momentos de descontração.

A Prof.^a Dra. Alcineia Conceição Oliveira, pela orientação, dedicação com a pesquisa, pelos sábios conhecimentos compartilhados e por contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal.

A Prof.^a Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal, pela disposição, apoio e colaboração que enriqueceram este trabalho.

A todos os colegas do PCL (*Physical Chemistry Laboratory*), Antônio Jucelino, Francisco Evanilson, Gabriela Mota, João Pedro e Jose Vitor pela disposição em me ajudar e por propiciarem um ambiente de trabalho acolhedor.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, o meu, muitíssimo obrigada.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

RESUMO

A catálise desempenha um papel crucial na indústria química, essencial para a maioria das reações químicas industriais e biológicas. Óxidos nanoestruturados, especialmente a γ -alumina, destacam-se como suportes catalíticos devido às suas propriedades texturais, estabilidade térmica e versatilidade química. A modificação da γ -alumina com promotores básicos como ZnO, MgO e La₂O₃ pode potencializar sua eficiência catalítica em reações de acetilação de glicerol. Neste trabalho sintetizou e caracterizou catalisadores nanoestruturados baseados em γ -alumina modificados com promotores básicos e impregnados com Ni e Co, avaliando sua eficiência na reação de acetilação do glicerol. Os métodos de síntese incluíram sol-gel e nanomoldagem, permitindo controle preciso das propriedades dos catalisadores. As técnicas de caracterização abrangeram DRX, FTIR, espectroscopia Raman, MEV acoplada à EDS, BET, BJH, EPR, TPD-NH₃, TEM e XPS. Os difratogramas de raios-X mostraram características estruturais dos suportes após a incorporação dos promotores, indicando a formação de óxidos mistos. A modificação da γ -alumina visou reduzir a acidez dos catalisadores, minimizando subprodutos indesejados e aumentando a eficiência catalítica. Os nanocompósitos contendo Ni e Co mostraram-se significativamente mais ativos na esterificação do glicerol com ácido acético, devido às propriedades redox de Ni²⁺ e Co³⁺/Co²⁺ e à acidez superficial moderada. Testes de reação mostraram que catalisadores à base de NiCo atingiram conversões de glicerol entre 12% e 36% com alta seletividade para triacetina. A estabilidade dos catalisadores de NiCo, especialmente os promovidos por La, foi destacada pela capacidade de reutilização em múltiplos ciclos de reação sem perda significativa de atividade. A síntese de nanocompósitos à base de grafeno usando o método de nanomoldagem mostrou-se eficaz na criação de óxidos metálicos nanoestruturados com a fase γ -Al₂O₃ entre nanofolhas de grafeno. A adição de promotores básicos como La, Mg e Zn demonstrou resultados variados, sendo que a incorporação de La favoreceu a estabilidade e reutilização dos catalisadores, enquanto Mg e Zn resultaram em menor estabilidade devido à lixiviação das espécies metálicas durante a reação. Os nanocompósitos contendo Ni e Co resultaram em excelente estabilização dos sítios ativos, prevenindo a lixiviação e aumentando a eficiência catalítica. Estudos de reciclabilidade indicaram que nanocompósitos à base de NiCo, especialmente os promovidos por La, mantiveram boa atividade e estabilidade em ciclos reacionais prolongados, destacando a excelente reutilização do catalisador NiCo@MA, reutilizável pelo menos quatro vezes para a produção de ésteres de glicerol.

Palavras-chave: alumina; catálise; esterificação do glicerol; nanocompósitos; promotores básicos.

ABSTRACT

Catalysis plays a crucial role in the chemical industry, being essential for most industrial and biological chemical reactions. Nanostructured oxides, especially γ -alumina, stand out as catalytic supports due to their textural properties, thermal stability, and chemical versatility. The modification of γ -alumina with basic promoters such as ZnO, MgO, and La_2O_3 can enhance its catalytic efficiency in glycerol acetylation reactions. This work synthesized and characterized nanostructured catalysts based on γ -alumina modified with basic promoters and impregnated with Ni and Co, evaluating their efficiency in the glycerol acetylation reaction. The synthesis methods included sol-gel and nanocasting, allowing precise control over the catalysts' properties. Characterization techniques included XRD, FTIR, Raman spectroscopy, SEM coupled with EDS, BET, BJH, EPR, TPD- NH_3 , TEM, and XPS. X-ray diffraction patterns showed structural characteristics of the supports after incorporating the promoters, indicating the formation of mixed oxides. The modification of γ -alumina aimed to reduce the acidity of the catalysts, minimizing unwanted by-products and increasing catalytic efficiency. Nanocomposites containing Ni and Co were significantly more active in the esterification of glycerol with acetic acid due to the redox properties of Ni^{2+} and $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ and moderate surface acidity. Reaction tests showed that NiCo-based catalysts achieved glycerol conversions between 12% and 36% with high selectivity for triacetin. The stability of NiCo catalysts, especially those promoted by La, was highlighted by their reusability in multiple reaction cycles without significant loss of activity. The synthesis of graphene-based nanocomposites using the nanocasting method proved effective in creating nanostructured metal oxides with the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase among graphene nanosheets. The addition of basic promoters such as La, Mg, and Zn showed varied results, with La incorporation favoring catalyst stability and reuse, while Mg and Zn resulted in lower stability due to the leaching of metallic species during the reaction. Nanocomposites containing Ni and Co resulted in excellent stabilization of active sites, preventing leaching and increasing catalytic efficiency. Recyclability studies indicated that NiCo-based nanocomposites, especially those promoted by La, maintained good activity and stability in prolonged reaction cycles, highlighting the excellent reusability of the NiCo@MA catalyst, reusable at least four times for the production of glycerol esters.

Keywords: alumina; catalysis; glycerol esterification; nanocomposites; basic promoters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de temperatura dos polimorfos transientes de Al_2O_3	20
Figura 2 - Estrutura cristalina da γ -alumina.	21
Figura 3 - Representação esquemática do processo sol-gel.	23
Figura 4 - Representação esquemática do processo de nanomoldagem.	29
Figura 5 - Os principais setores industriais que utilizam o glicerol.	32
Figura 6 - Representação esquemática da obtenção de biodiesel.	32
Figura 7 - Reações de glicerol com ácido acético e formação das acetinas.	33
Figura 8 - Mecanismo de esterificação do glicerol via catalise ácida.	34
Figura 9 - Etapas da preparação dos suportes LA, MA e ZA.	39
Figura 10 - Procedimento de impregnação de Co e Ni aos suportes LA, MA e ZA.	40
Figura 11 - Esquema do sistema reacional. 1) reator 2) banho termostatizado 3) agitador magnético 4) condensador 5) entrada de água 6) saída de água.	43
Figura 12 - DRX dos suportes LA, MA e ZA.	45
Figura 13 - DRX dos catalisadores NiCo/LA, NiCo/MA e NiCo/ZA.	46
Figura 14 - Espectros de FTIR dos suportes (A) LA, MA e ZA e catalisadores (B) NiCo/LA, NiCo/MA e NiCo/ZA.	47
Figura 15 - Espectros Raman dos suportes LA, MA e ZA.	49
Figura 16 - Estrutura cristalina da alumina corundum.	50
Figura 17 - Célula unitária hexagonal da wurtzita (ZnO).	51
Figura 18 - Medições Raman dos catalisadores NiCo/LA, NiCo/MA e NiCo/ZA.	52
Figura 19 - Curvas de fisissorção de N_2 (A_1) e curvas distribuições de tamanho de poros dos sólidos não suportados (B_1).	53
Figura 20 - Análises de fisissorção de N_2 (A_2) e as correspondentes distribuições de tamanho de poros dos sólidos suportados (B_2).	55
Figura 21 - A) imagens MEV, (B) imagens EDS e (C) mapeamento EDS dos sólidos não suportados. Os números 1, 2 e 3 à direita das letras representam as amostras LA, MA ZA, respectivamente.	57
Figura 22 - (A) imagens MEV, (B) imagens EDS e (C) mapas de EDS dos sólidos suportados. Os números 1, 2 e 3 à direita das letras representam as amostras LA, MA e ZA.	58

Figura 23 - Imagens TEM dos suportes: (A) LA, (B) MA e (C) ZA.	60
Figura 24 - Imagens TEM das amostras suportadas: (A) NiCo/LA, (B) NiCo/MA e (C) NiCo/ZA. Inserções ilustram partes da imagem em ampliações maiores.	61
Figura 25 - Medidas EPR para sólidos suportados.....	64
Figura 26 - Espectros de XPS representativos para o sólido suportado por NiCo/ZA.....	66
Figura 27 - (A) Testes de atividade catalítica na reação de acetilação em função do tempo ...	71
Figura 28 - Fluxograma do procedimento de síntese das amostras baseadas nos nanocompósitos óxido metálico-grafeno.....	81
Figura 29 - Difractogramas dos sólidos NiCo@LA, NiCo@ZA e NiCo@MA.	85
Figura 30 - Medições Raman dos sólidos (A) LA, MA e ZA (B) NiCo@LA, NiCo@MA e NiCo@ZA.....	87
Figura 31 - FTIR (A) LA, MA e ZA (B) NiCo@LA, NiCo@ZA e NiCo@MA.....	89
Figura 32 - Análises de fisssorção de N ₂ (A) e as correspondentes distribuições de tamanho de poros (B).	90
Figura 33 - Imagens TEM dos sólidos A) LA, B) MA e C) ZA.	92
Figura 34 - Imagens TEM dos sólidos A)NiCo@LA, B)NiCo@ZA e C)NiCo@MA.	94
Figura 35 - Análises de superfície, composição e morfologia dos nanocompósitos: (A) NiCo@LA, (B) NiCo@ZA e (C) NiCo@MA. Os números 1 e 2 correspondem às imagens de MEV e ao mapeamento EDS e das amostras, respectivamente.	95
Figura 36 - Espectros de EPR das amostras NiCo@ZA, NiCo@MA e NiCo@LA.	97
Figura 37 - XPS dos nanocompósitos: (A) Espectro de XPS NiCo@LA; (B) Espectro de C 1s NiCo@LA; (C) Espectro de O 1s NiCo@LA; (D) Espectro de Al 2s NiCo@LA; (E) Espectro de Ni 2p NiCo@ZA; (F) Espectro de Co 2p NiCo@ZA.....	99
Figura 38 - (A) Variações das razões molares de glicerol para ácido acético durante a esterificação do glicerol na presença de ácido acético (B) Dependência do tempo na esterificação do glicerol com ácido acético.	105
Figura 39 - (A) Conversão do glicerol em função da temperatura, (B) seletividade para os produtos durante 6 h da esterificação do glicerol com ácido acético. (C) Estudos de reciclabilidade dos nanocompósitos à base de NiCo em 4 ciclos de 24 h cada...	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do glicerol.	31
Tabela 2- Modos e atribuições dos espectros de FTIR dos sólidos obtidos.	48
Tabela 3- Propriedades texturais dos sólidos em estudo.	54
Tabela 4- Medidas de acidez por TPD-NH ₃ dos sólidos suportados.....	63
Tabela 5- Valores das energias de ligação (eV) e razões Ni/Al e Co/Al obtidos dos espectros XPS dos catalisadores.....	67
Tabela 6- Conversões de glicerol, taxas de reação e seletividades de produto para os catalisadores avaliados em 1h de reação de EG.	69
Tabela 7- Composição elementar dos nanocompósitos por análises de EDS.	96
Tabela 8- Valores de energias de ligação (eV) e relações atômicas O/C e Co/Al obtidas a partir de espectros XPS dos nanocompósitos.....	100
Tabela 9- Conversão e seletividade dos produtos formados durante 6 h de reação	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Reação de acetilação do glicerol
MAG	Monoacetina
DAG	Diacetina
TAG	Triacetina
AC	Ácido acético
LA	Suporte $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
MA	Suporte $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$
ZA	Suporte $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$
NiCo/LA	Catalisador suportado NiCo/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiCo/MA	Catalisador suportado NiCo/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$
NiCo/ZA	Catalisador suportado NiCo/ $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$
NiCo@LA	Nanocompósito de óxido de grafeno contendo NiCo/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiCo@MA	Nanocompósito de óxido de grafeno contendo NiCo/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$
NiCo@ZA	Nanocompósito de óxido de grafeno contendo NiCo/ $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$
DRX	Difração de Raios-X
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BET	Brunauer-Emmet-Teller
EPR	Ressonância Paramagnética de Elétrons (do inglês <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (do inglês <i>NO_x X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão e Alta Resolução (do inglês <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
TOF	Frequência de <i>Turnover</i> (do inglês <i>Turnover Frequency</i>)
TPD-NH ₃	Dessorção Temoprogramada de amônia (do inglês <i>Termmoprogramed Ammonia Desorption</i>)
NiCo	Óxido de níquel e óxido cobalto impregnados simultaneamente sobre os suportes catalíticos
OG	Óxido de grafeno

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1	Fundamentos de catálise	18
3.2	Óxido de alumínio	19
3.3	Métodos de síntese da alumina.....	23
3.3.1	<i>Sol-gel</i>	23
3.3.1.1	<i>Etapas do Processo Sol-Gel</i>	24
3.3.2	<i>Nanomoldagem</i>.....	28
3.3.2.1	<i>Etapas do Processo de Nanomoldagem</i>	29
3.4	Conversões catalíticas do glicerol	31
3.4.1	<i>Glicerol</i>.....	31
3.4.2	<i>Acetilação de glicerol</i>	33
4	CAPÍTULO 1- INFLUÊNCIA DE PROMOTORES BÁSICOS EM CATALISADORES DE ALUMINA SUPORTADA NA PRODUÇÃO DE ACETINAS.....	36
4.1	Introdução.....	37
4.2	Procedimento experimental.....	38
4.2.1	<i>Síntese dos catalisadores</i>	38
4.2.2	<i>Caracterizações dos catalisadores</i>.....	40
4.2.3	<i>Acetilação de glicerol</i>	42
4.3	Resultados e discussão.....	45
4.3.1	<i>Difração de raios X</i>.....	45
4.3.2	<i>FTIR</i>.....	47
4.3.3	<i>Espectroscopia RAMAN</i>.....	49
4.3.4	<i>ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO</i>.....	53
4.3.5	<i>MEV-EDS e TEM</i>.....	56
4.3.6	<i>TPD-NH3</i>.....	62

4.3.7	<i>EPR</i>	64
4.3.8	<i>XPS</i>	65
4.3.9	<i>Desempenho catalítico na acetilação do glicerol</i>	68
4.4	Conclusão	76
5	CAPÍTULO 2- PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DE NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO-ALUMINA COMO CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE GLICEROL	77
5.1	Introdução	78
5.2	Procedimento experimental	81
5.2.1	<i>Síntese dos catalisadores</i>	81
5.2.2	<i>Caracterizações dos catalisadores</i>	82
5.2.2.1	<i>Propriedades morfológicas</i>	82
5.2.2.2	<i>Propriedades estruturais</i>	82
5.2.2.3	<i>Propriedades texturais</i>	83
5.2.2.4	<i>Propriedades eletrônicas</i>	83
5.2.3	<i>Desempenho catalítico</i>	84
5.3	Resultados e discussão	85
5.3.1	<i>Difração de Raios X</i>	85
5.3.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	87
5.3.3	<i>FTIR</i>	88
5.3.4	<i>Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio</i>	90
5.3.5	<i>TEM e MEV-EDS</i>	91
5.3.6	<i>EPR</i>	97
5.3.7	<i>XPS</i>	98
5.3.8	<i>Desempenho catalítico na reação de acetilação do glicerol</i>	102
5.4	Conclusão	109
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
	REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

A catálise desempenha um papel fundamental na indústria química, sendo essencial para a maioria das reações químicas industriais e biológicas. Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade das reações químicas sem serem consumidas no processo, permitindo novas rotas reacionais com menores energias de ativação. Além de serem classificados como homogêneos, quando estão na mesma fase dos reagentes, ou heterogêneos, quando estão em fases distintas.

Os óxidos nanoestruturados, especialmente a alumina, destacam-se como importantes suportes catalíticos devido às suas propriedades texturais, estabilidade térmica e versatilidade química. A γ -alumina, uma fase metaestável da alumina, possui uma elevada área de superfície específica e uma estrutura porosa, características que são ideais para aplicações catalíticas. No entanto, a modificação da estrutura da γ -alumina com a incorporação de promotores básicos, como ZnO, MgO e La₂O₃, pode potencializar ainda mais sua eficiência catalítica, especialmente em reações de acetilação de glicerol, um subproduto da produção de biodiesel.

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores nanoestruturados baseados em γ -alumina, modificados com promotores básicos e impregnados com Ni e Co, e avaliar sua eficiência na reação de acetilação do glicerol. A metodologia aplicada inclui métodos de síntese como sol-gel e nanomoldagem, que permitem o controle preciso das propriedades finais dos catalisadores. As técnicas de caracterização incluem difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), adsorção-dessorção de nitrogênio (BET e BJH), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

A síntese de catalisadores eficientes para a conversão de glicerol é de grande importância industrial, uma vez que o glicerol é um subproduto abundante da produção de biodiesel. A reação de acetilação do glicerol, que resulta na formação de acetinas como monoacetina, diacetina e triacetina, tem amplas aplicações industriais, incluindo a produção de aditivos para combustíveis, solventes para tintas, explosivos, e poliésteres biodegradáveis. A modificação da γ -alumina visa reduzir a acidez dos catalisadores, minimizando a formação de subprodutos indesejados e aumentando a eficiência catalítica.

Os métodos de síntese empregados, como o sol-gel e a nanomoldagem, permitem a obtenção de materiais com propriedades controladas, incluindo alta área de superfície específica, distribuição uniforme de poros e elevada estabilidade térmica. O método sol-gel, por exemplo, é conhecido por sua capacidade de produzir materiais de alta pureza e controle morfológico em escala nanométrica, enquanto a nanomoldagem permite a replicação precisa da estrutura de moldes porosos, resultando em materiais com características texturais ideais para a catálise.

Este estudo contribui para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e estáveis, com potencial para aplicação industrial na valorização de subprodutos, como o glicerol. A inserção de promotores básicos na estrutura da γ -alumina e a utilização de métodos avançados de síntese permitem a obtenção de materiais com propriedades otimizadas para a conversão catalítica de glicerol.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar catalisadores nanoestruturados a partir de aluminas modificadas e aplicá-los na reação de acetilação do glicerol com ácido acético.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar aluminas de transição nanoestruturadas através do método sol-gel e modificá-las com promotores básicos, com vistas a diminuir a acidez sítios ativos;
- Dispersar óxidos de metais de transição, por exemplo, NiCo como fase ativa sobre os suportes a base de alumina de transição modificadas;
- Realizar a caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos obtidos;
- Avaliar o desempenho catalítico dos sólidos na reação de acetilação do glicerol;
- Determinar as melhores condições reacionais (temperatura, massa de catalisador e razão molar), visando à obtenção de acetinas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fundamentos de catálise

A catálise é considerada a chave dos processos de transformações químicas, tendo em vista que a maioria das sínteses industriais e das reações biológicas necessitam de catalisadores. Desde os tempos mais antigos as reações catalíticas são usadas pela humanidade, embora o princípio subjacente da catálise não fosse reconhecido para época. Contudo, o desenvolvimento científico sistemático da catálise só começou há cerca de 200 anos, e sua importância cresceu até os dias atuais (Satterfield, 1996).

Os catalisadores são definidos como compostos químicos capazes de direcionar e acelerar a velocidade de uma reação química, sem afetar a posição do equilíbrio e permanecendo inalterados ao término do processo. Dessa forma, os catalisadores são espécies que propiciam o surgimento de novas rotas reacionais, com energia potencial de ligação inferior à condição espontânea. A catálise classifica-se em homogênea, quando o catalisador é solúvel nos reagentes, e heterogênea na qual o catalisador e os reagentes estão em fases distintas no meio reacional (Le Page, 1987).

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes formam um sistema único, facilitando a formação de complexos intermediários que reduzem a energia de ativação da reação. Esses catalisadores, frequentemente complexos metálicos, permitem um controle preciso sobre as condições reacionais, como temperatura e pH. Uma vantagem significativa da catálise homogênea é a alta seletividade e especificidade, resultando em produtos de alta pureza. No entanto, a recuperação e reciclagem dos catalisadores homogêneos são mais difíceis, o que limita seu uso em larga escala industrial (Cremasco, 2015).

Na catálise heterogênea, os catalisadores são materiais sólidos, nos quais apresentam área superficial responsável para que a reação ocorra, podendo ser classificados como: mássicos e suportados. Nos catalisadores mássicos toda a massa é constituída pela fase ativa. Enquanto nos suportados, os de maior utilização industrial, a fase ativa é dispersa na superfície de um suporte de elevada porosidade e resistência mecânica. A catálise heterogênea, portanto, está inteiramente condicionada aos fenômenos de transporte e de superfície, sobretudo, a difusão, a adsorção e a dessorção das moléculas nos sítios ativos, tendo em vista que as reações químicas ocorrem entre compostos adsorvidos na superfície do sólido (Le Page, 1987; Satterfield, 1996).

O ciclo de catálise inclui cinco etapas consecutivas: a primeira consiste na difusão das moléculas dos reagentes até o catalisador; na sequência as moléculas dos reagentes são

adsorvidas nos sítios ativos localizados na superfície do sólido; na terceira etapa ocorre a interação das substâncias reagentes nos sítios ativos presente na superfície do catalisador, convertendo as moléculas adsorvidas dos reagentes em intermediários e produtos adsorvidos; na quarta etapa há a dessorção dos produtos da reação da partícula do catalisador; e por fim, os produtos da reação são difundidos no meio reacional (Le Page, 1987; Satterfield, 1996).

Adicionalmente, há pelo menos quatro requisitos para que um catalisador heterogêneo seja considerado eficiente em uma dada reação: 1) o catalisador deve apresentar uma boa seletividade para o produto desejado, evitando a formação de produtos que não são de interesse; 2) precisa oferecer boas taxas de conversão nas condições reacionais estabelecidas; 3) ser estável no meio por diversos ciclos reacionais; e 4) os sítios ativos presentes na superfície do sólido devem ser acessíveis, permitindo a difusão de moléculas dos reagentes e dos produtos, resultando em elevada conversão (Le Page, 1987; Satterfield, 1996).

A catálise é essencial para a indústria química, impactando diretamente a eficiência e a viabilidade econômica dos processos. Na indústria petroquímica, por exemplo, catalisadores são usados para craqueamento de hidrocarbonetos pesados em frações mais leves, como gasolina e diesel (Cremasco, 2015).

Catalisadores de óxidos metálicos, como alumina e sílica, são frequentemente usados como suportes devido à sua estabilidade térmica e mecânica. A modificação desses suportes com metais ativos, como platina ou paládio, pode aumentar significativamente a atividade catalítica. A dopagem com outros metais ou óxidos ajusta as propriedades eletrônicas e ácidas da superfície, otimizando a performance para reações específicas (Cremasco, 2015).

A desativação do catalisador devido à formação de coque, a sinterização de partículas metálicas e a lixiviação de componentes ativos são problemas comuns que afetam a longevidade dos catalisadores. Condições específicas de temperatura e pressão também podem aumentar os custos operacionais (Cremasco, 2015; Guimarães, 2011). Outro desafio significativo é o desenvolvimento de catalisadores para reações seletivas em ambientes complexos. A pesquisa contínua na síntese e caracterização de novos materiais catalíticos é fundamental para superar esses desafios e atender às demandas industriais e ambientais (Guimarães, 2011).

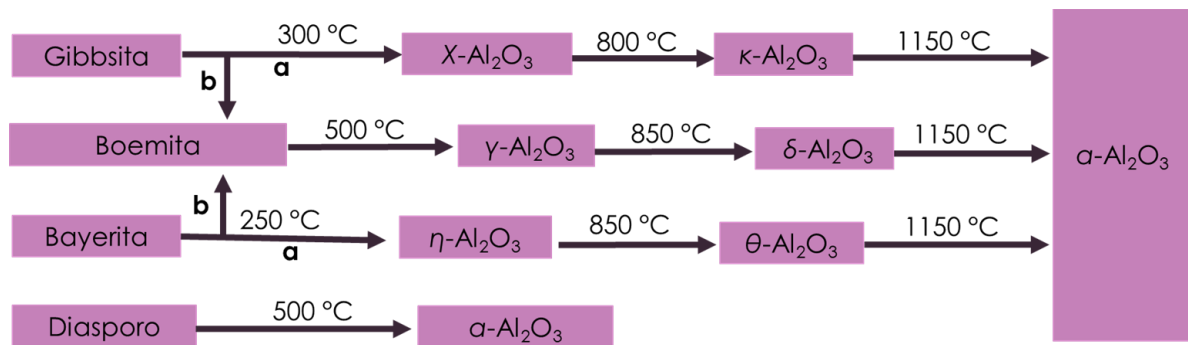
3.2 Óxido de alumínio

Atualmente, a demanda do moderno impulsiona a busca por novas tecnologias, assim, o desenvolvimento de novos materiais com diversas aplicações deve ser contínuo. Nesse sentido, os precursores de alumina, representam uma classe de materiais com potencial para

aplicação em diferentes áreas (ALMEIDA et al., 2020; HUO et al., 2020). O óxido de alumínio ou alumina, como é comumente conhecido, é um dos materiais cerâmicos mais importante industrialmente, por apresentar características como estabilidade térmica e química (Yang et al., 2020).

A alumina é obtida principalmente pela calcinação do hidróxido de alumínio contido em minerais como: Gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), Boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), Bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) e Diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$). No entanto, dependendo da rota de processamento utilizada, a alumina, pode ser formada em diversas formas cristalográficas, podendo sofrer uma variedade de transformações, quando aquecida em altas temperaturas (Baronski et al., 2022). A Figura 1 apresenta o diagrama de temperatura para aluminas hidratadas (hidróxidos e dos trihidróxidos de alumínio).

Figura 1: Diagrama de temperatura dos polimorfos transientes de Al_2O_3 .



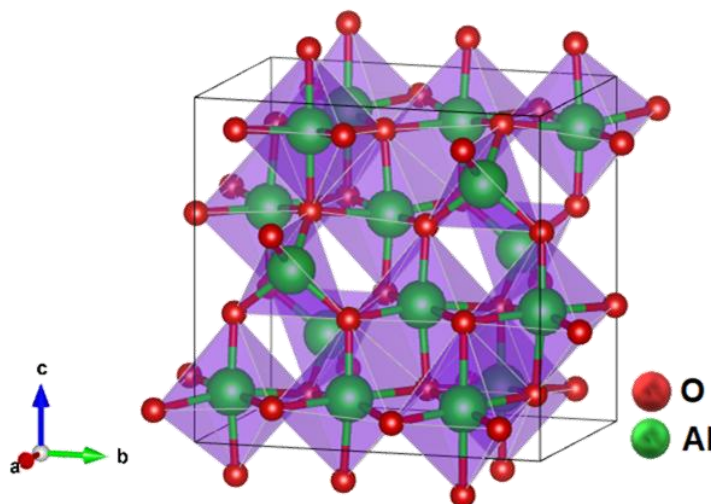
(Baronski et al., 2022).

O óxido de alumínio pode ser obtido a partir de diferentes processos, tais como: processo Bayer, síntese hidrotérmica, decomposição de sais de alumínio, calcinação de hidróxidos de alumínio e oxidação de alumínio metálico (Silva; Lima; Rodrigues, 2016). Adicionalmente, este óxido tem a estrutura consideravelmente dependente de uma série de elementos, tais como a forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. De acordo com a literatura há pelo menos seis fases cristalográficas para alumina: alfa, gama, beta, delta, eta e kappa. Estas fases são denominadas de aluminas de transição, e podem ser estabilizadas pelas baixas energias superficiais, além de dependerem intimamente tratamento térmico a qual são submetidas (Stuart; Sohlberg, 2021).

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um dos polimorfos de alumina metaestáveis, que existem no sistema cúbico de face centrada (FCC). Esta fase apresenta uma alta área de superfície, geralmente acima de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, o que a torna ideal para aplicações como suporte de catalisadores. A elevada área de superfície facilita a dispersão de partículas metálicas, aumentando a eficiência catalítica. Além disso, a γ -alumina possui uma grande estabilidade térmica, permitindo seu uso em reações que ocorrem em altas temperaturas (Meteab; Karem; Salih, 2018).

A estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, representada na Figura 2, é considerada um espinélio defeituoso com deficiência de cátions e caracterizada por redes cúbicas de oxigênio compactadas (Said et al., 2020; Prins, 2020).

Figura 2: Estrutura cristalina da γ -alumina.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

A preparação de γ -alumina pode ser realizada por diversos métodos, incluindo precipitação, sol-gel, hidrólise térmica e combustão. Cada método de síntese influencia significativamente as propriedades finais do material, como a área de superfície, o volume de poros e o tamanho das partículas. Por exemplo, a síntese via método sol-gel pode resultar em partículas de alumina com tamanhos na escala nanométrica e uma distribuição uniforme de poros (Pakharukova et al., 2021).

A γ -alumina é amplamente utilizada em várias reações químicas, tais como a reforma a vapor de metano, o craqueamento catalítico e a desidratação de álcoois. Suas propriedades ácidas de Lewis e sua elevada área de superfície facilitam a interação eficaz com os precursores dos catalisadores, promovendo uma excelente dispersão das partículas ativas e, consequentemente, resultando em alta atividade catalítica (Yang et al., 1995). Outra aplicação importante da γ -alumina é no tratamento de água, onde atua como adsorvente para a remoção de impurezas, como íons metálicos pesados e compostos orgânicos. A capacidade de adsorção da γ -alumina é atribuída à sua alta área de superfície e à presença de sítios ativos que interagem com as moléculas de impurezas (Ferreira et al., 2022).

Apesar das vantagens, o uso de γ -alumina como suporte enfrenta alguns desafios. Um dos principais problemas é a desativação dos catalisadores, que pode ocorrer devido à sinterização das partículas metálicas ou à formação de coque na superfície do catalisador. A

sinterização resulta na aglomeração das partículas metálicas, reduzindo a área de superfície ativa e, consequentemente, a atividade catalítica (Pakharukova et al., 2021). Outro desafio é a estabilidade térmica da γ -alumina em condições reacionais severas. Embora a γ -alumina apresente uma boa estabilidade térmica, em temperaturas elevadas pode ocorrer a transição para outras fases menos ativas, como a α -alumina. Portanto, é essencial controlar as condições operacionais para manter a eficiência catalítica ao longo do tempo (Yang et al., 1995).

Pesquisas recentes têm focado na modificação da superfície da γ -alumina para aumentar sua atividade catalítica e na incorporação de novos elementos que possam atuar como promotores de reações. Por exemplo, a adição de metais de transição, como níquel e cobalto, à γ -alumina tem demonstrado melhorar a atividade catalítica em reações de reforma a vapor. Esses metais não apenas aumentam a atividade, mas também a estabilidade dos catalisadores, permitindo que operem em condições mais severas e por períodos mais longos sem degradação significativa (Suárez et al., 2023; Buttignol et al., 2022).

Além disso, a síntese de nanomateriais baseados em γ -alumina está em constante evolução, com novos métodos sendo desenvolvidos para produzir partículas com tamanhos e morfologias controlados. Estes avanços são essenciais para otimizar as propriedades catalíticas e aumentar a eficiência dos processos industriais. Destaca-se ainda a facilidade em modificar a estrutura da γ -alumina a partir da inserção de óxidos básicos, ajustando as propriedades físico-químicas como área superficial, estabilidade térmica e química, além da acidez, possibilitando um aumento na atividade catalítica (Carmo et al., 2018).

Portanto, catalisadores baseados em alumina são bastante promissores em comparação com outros sólidos, devido à maior estabilidade térmica e à reatividade catalítica intrínseca promovida pela superfície ácida, que contém sítios ácidos de Lewis fortes (Carmo et al., 2018).

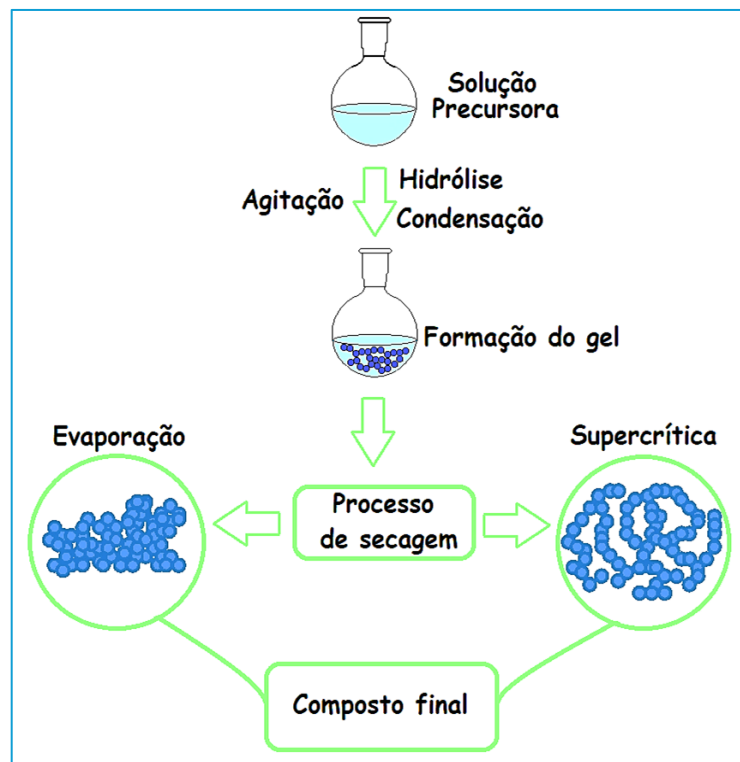
3.3 Métodos de síntese da alumina

A síntese de óxidos de alumínio, particularmente a γ -alumina, pode ser realizada por diversos métodos, destacando-se o sol-gel e a nanomoldagem. Cada um desses métodos possui vantagens específicas que influenciam diretamente nas propriedades finais dos materiais sintetizados, como a área de superfície, a porosidade e a estabilidade térmica, as quais são essenciais para aplicações catalíticas.

3.3.1 Sol-gel

O método sol-gel (Figura 3), é um processo de síntese de materiais cerâmicos e vidros que envolve a transformação de um sol (solução coloidal) em um gel (rede tridimensional sólida), e subsequente tratamento térmico para formar materiais de alta pureza e controle morfológico em escala nanométrica. Este método é particularmente vantajoso para a produção de materiais com propriedades específicas devido ao controle sobre a composição e estrutura do produto final.

Figura 3: Representação esquemática do processo sol-gel.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

O método sol-gel foi desenvolvido inicialmente na década de 1930 para a produção de vidros e cerâmicas. Desde então, a técnica evoluiu significativamente e encontrou aplicações em diversas áreas, incluindo catálise, eletrônica, sensores e materiais estruturais. Nos últimos

anos, a pesquisa sobre o método sol-gel tem se concentrado em aprimorar o controle sobre o tamanho, a forma e a homogeneidade dos materiais sintetizados (Hench; West, 1990).

3.3.1.1 Etapas do Processo Sol-Gel

I. Hidrólise

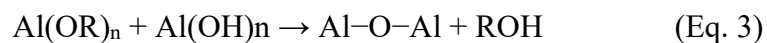
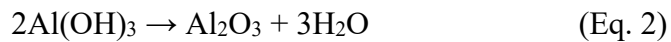
Na etapa de hidrólise, os precursores metálicos, geralmente alcóxidos metálicos, reagem com a água para formar hidróxidos metálicos. Um exemplo clássico é a hidrólise do tri-sec-butóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{O-Bu})_3$), como mostrado na Equação 1:



Nesta reação, o tri-sec-butóxido de alumínio é convertido em hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e butanol (BuOH). A hidrólise é uma etapa crucial, pois determina a formação inicial dos grupos hidroxila necessários para a condensação subsequente (Bokov et al., 2021). A hidrólise rápida dos alcóxidos pode ser desacelerada usando agentes quelantes, como acetilacetona, para controlar a formação de estruturas intermediárias e melhorar a homogeneidade do material final (Du et al., 2018).

II. Condensação

A condensação é a etapa onde os grupos hidroxila formados durante a hidrólise reagem para formar ligações metal-oxigênio-metal (M-O-M). As reações de condensação podem ocorrer via desidratação ou dealcoólise, Equação 2 e 3, respectivamente:



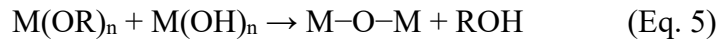
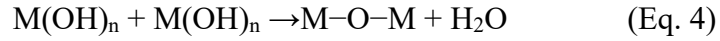
Essas reações resultam na formação de uma rede tridimensional de óxido metálico, essencial para a estrutura final do material. A condensação é fundamental para a formação da matriz sólida, influenciando diretamente a porosidade e a homogeneidade do gel (Brinker; Scherer, 2023). A adição de complexantes pode regular a cinética de condensação, permitindo a formação de revestimentos de espessura controlada (Du et al., 2018).

III. Gelificação

A gelificação é uma etapa crítica no processo sol-gel, onde a solução coloidal (sol) se transforma em uma rede tridimensional sólida (gel). Este processo ocorre devido à continuidade das reações de condensação que começaram durante a fase de hidrólise. Na gelificação, a viscosidade da solução aumenta à medida que as partículas se interconectam, formando uma estrutura tridimensional que retém o solvente.

Durante a gelificação, os grupos hidroxila (OH-OH) remanescentes e os alcóxidos (OR-OR) continuam a reagir para formar ligações M-O-MM-O-MM-O-M (metal-

oxigênio-metal). Estas reações de condensação adicionais aumentam a viscosidade da solução, eventualmente resultando na formação de uma rede sólida. As Equações 4 e 5, descrevem esta etapa representada por:



Nesta fase, a formação da rede tridimensional é crucial, pois determina a estrutura porosa e as propriedades mecânicas do material final (BRINKER; SCHERER, 2023). A taxa de gelificação pode ser controlada por vários fatores, incluindo a concentração de precursores, a temperatura, o pH e a presença de catalisadores ou inibidores de reação.

- **Concentração de Precursores:** Altas concentrações de precursores metálicos aceleram a formação de ligações M–O–MM–O–MM–O–M, resultando em uma gelificação mais rápida. Baixas concentrações produzem géis menos densos e mais porosos.
- **Temperatura:** A temperatura elevada aumenta a taxa de reações de condensação, acelerando a gelificação. A temperaturas mais baixas, a formação do gel é mais lenta, permitindo um maior controle sobre a estrutura do gel.
- **pH:** O pH da solução afeta a solubilidade dos precursores e a taxa de condensação. Em geral, condições ácidas ou básicas extremas aceleram a gelificação, enquanto pH neutro resulta em uma formação de gel mais lenta.
- **Catalisadores e Inibidores:** Catalisadores podem ser adicionados para acelerar as reações de condensação, enquanto inibidores podem ser usados para retardar o processo e permitir um controle mais preciso sobre a estrutura do gel.

A gelificação define as características físicas e químicas do material final. Durante esta etapa, a estrutura do gel pode ser ajustada para obter propriedades específicas, como porosidade, tamanho de poro e distribuição. Estas propriedades são essenciais para aplicações em catálise, onde uma alta área superficial e uma estrutura porosa bem definida são desejáveis (BRINKER; SCHERER, 2023).

IV. Envelhecimento

Durante o envelhecimento, o gel continua a sofrer reações de condensação e polimerização, o que leva ao fortalecimento e ao densamento da rede tridimensional. Este processo pode ser influenciado por diversos fatores, incluindo o pH, a temperatura e o tempo de envelhecimento. Essas reações promovem o fortalecimento da rede tridimensional,

aumentando a rigidez e a estabilidade do gel. A remoção gradual de água e álcoois restantes contribui para a densificação da estrutura (Brinker; Scherer, 2023).

O envelhecimento é uma etapa crítica porque define as propriedades finais do material, como a porosidade, a área superficial e a resistência mecânica. Durante esta fase, o gel se torna mais robusto e a rede se torna mais estável, o que é essencial para aplicações que requerem materiais com alta resistência e durabilidade. Os fatores que influenciam o envelhecimento são:

- **pH:** O pH da solução durante o envelhecimento pode afetar a taxa de condensação e a estrutura final do gel. Condições ácidas ou básicas podem acelerar a consolidação da rede, enquanto condições neutras tendem a resultar em um envelhecimento mais lento e controlado (Hench; West, 1990).
- **Temperatura:** A temperatura elevada aumenta a taxa de reações de condensação e polimerização, acelerando o envelhecimento. No entanto, temperaturas muito altas podem causar sinterização prematura e perda de porosidade.
- **Tempo:** O tempo de envelhecimento é um fator crucial. Tempos mais longos permitem uma consolidação mais completa da rede, resultando em um material mais denso e homogêneo. No entanto, envelhecimento excessivo pode levar a uma perda de porosidade desejada.
- **Composição do Gel:** A presença de aditivos e dopantes pode influenciar o processo de envelhecimento, modificando as propriedades finais do gel. Agentes complexantes, por exemplo, podem ser utilizados para retardar a cinética de envelhecimento, permitindo um controle mais preciso sobre a microestrutura do gel (Du et al., 2018).

V. Secagem

Durante a secagem, o solvente (água ou álcool) presente nos poros do gel é removido. Existem principalmente dois métodos de secagem usados na preparação de materiais via sol-gel: secagem convencional e secagem supercrítica.

Na secagem convencional, o solvente é evaporado lentamente à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas. Este processo resulta na formação de um xerogel, que é um gel seco com estrutura porosa. Durante esta etapa, a remoção do solvente causa a contração da rede tridimensional, resultando em uma diminuição do volume do gel e a formação de poros (Brinker; Scherer, 2023). A contração pode levar a tensões internas e, eventualmente, à formação de fissuras na estrutura do gel, o que pode afetar negativamente a porosidade e a uniformidade do material.

Na secagem supercrítica, o solvente é removido sob condições supercríticas, onde não há fronteira distinta entre as fases líquida e gasosa. Este método minimiza a contração da rede, resultando na formação de um aerogel. A secagem supercrítica preserva a estrutura porosa do gel, resultando em um material com baixa densidade e alta área superficial. Este método é preferido para aplicações que requerem materiais com alta porosidade e estabilidade estrutural (Wang; Giani, 2023). Os fatores que influenciam a secagem são:

- **Temperatura:** A temperatura de secagem influencia a taxa de evaporação do solvente. Temperaturas mais altas aceleram a secagem, mas também podem causar uma maior contração da rede e formação de fissuras. A secagem a temperaturas mais baixas é mais lenta, mas resulta em uma estrutura mais homogênea.
- **Tempo:** O tempo de secagem afeta a uniformidade da remoção do solvente. Tempos mais longos permitem uma secagem mais uniforme, enquanto tempos curtos podem resultar em secagem incompleta e heterogênea.
- **Pressão:** A pressão ambiente ou a pressão reduzida pode influenciar a taxa de evaporação do solvente. A secagem sob vácuo pode ser utilizada para remover solventes de forma mais eficiente e controlada.
- **Composição do Solvente:** O tipo de solvente usado (água, álcool, etc.) influencia a volatilidade e a taxa de evaporação. Solventes com diferentes pontos de ebulição podem ser usados para ajustar a cinética da secagem.

VI. Tratamento Térmico

O tratamento térmico é a etapa final do processo sol-gel, crucial para a remoção de resíduos orgânicos e a cristalização da estrutura desejada. No caso da γ -alumina, o tratamento térmico é realizado em torno de 500-700°C, promovendo a formação de uma estrutura porosa e estável, fundamental para aplicações catalíticas. Durante o tratamento térmico, o xerogel passa por uma série de transformações físicas e químicas que incluem a remoção de solventes residuais e a decomposição de compostos orgânicos.

Na desidratação, o material é aquecido para remover a água fisicamente adsorvida e qualquer solvente residual. Esta etapa é frequentemente realizada a temperaturas mais baixas (100-200°C), e sua eficiência é crucial para evitar a formação de fissuras e defeitos na estrutura do material (Hench; West, 1990).

Já na decomposição orgânica, à medida que a temperatura aumenta, os resíduos orgânicos remanescentes, como álcoois e ligantes orgânicos, são decompostos e volatilizados. Esta etapa é geralmente conduzida em uma faixa de temperatura de 200-400°C. A remoção

completa destes resíduos é essencial para evitar contaminações e garantir a pureza do material final (Brinker; Scherer, 2023).

O tratamento térmico é fundamental para desenvolver as propriedades finais do material, incluindo a estrutura porosa, a estabilidade térmica e a área superficial. Estas propriedades são essenciais para o desempenho do material em aplicações catalíticas, onde a acessibilidade dos sítios ativos e a resistência a condições severas são críticas (Bokov et al., 2021). Os fatores que influenciam o tratamento térmico são:

- **Temperatura:** A temperatura de tratamento é um fator chave que determina a fase cristalina e a porosidade do material. A γ -alumina é geralmente obtida a temperaturas entre 500-700°C, enquanto temperaturas mais altas podem induzir a transformação para outras fases de alumina menos desejáveis.
- **Taxa de Aquecimento:** A taxa de aquecimento pode influenciar a formação de fissuras e a homogeneidade da estrutura. Aquecimentos rápidos podem causar tensões internas, enquanto aquecimentos lentos permitem uma transformação mais uniforme.
- **Atmosfera de Tratamento:** O ambiente durante o tratamento térmico, seja em ar, vácuo ou atmosfera inerte, pode afetar a remoção de resíduos orgânicos e a formação da estrutura cristalina.
- **Tempo de Duração:** O tempo de permanência na temperatura de tratamento também afeta a cristalinidade e a estabilidade do material. Tempos mais longos podem promover uma cristalização mais completa, mas também podem levar à sinterização excessiva e à perda de porosidade.

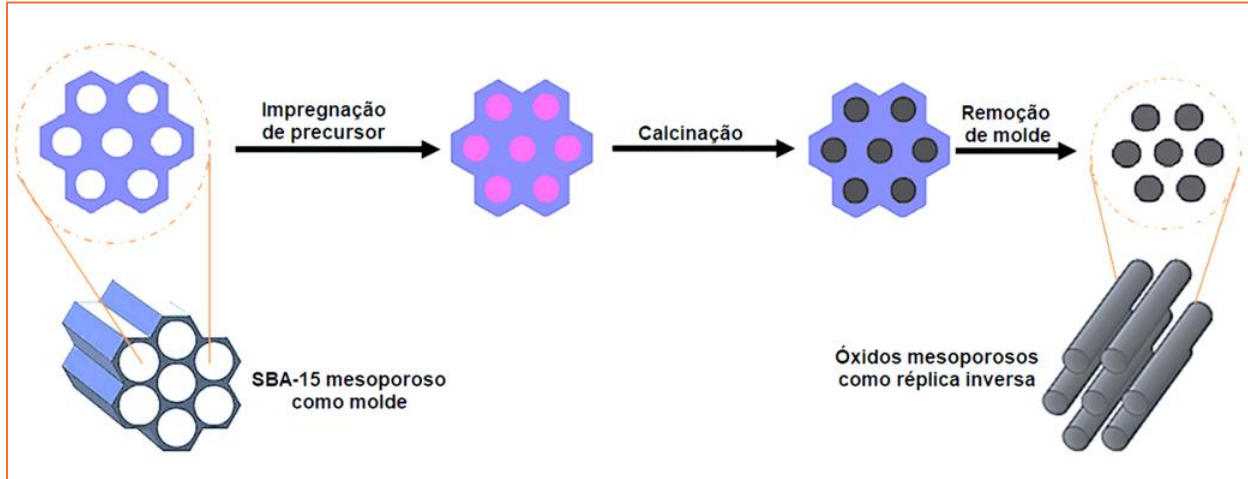
O método sol-gel é um processo eficaz e versátil para a síntese de γ -alumina, proporcionando controle preciso sobre a morfologia e estrutura do material final. Suas várias etapas, desde a hidrólise e condensação até a gelificação, envelhecimento, secagem e tratamento térmico, permitem a produção de materiais com alta pureza e propriedades otimizadas para aplicações em catálise. A capacidade de ajustar as condições de síntese e usar complexantes para controlar a cinética das reações são vantagens significativas que tornam o método sol-gel uma escolha preferida para a produção de materiais avançados (Carmo et al., 2018; Hench; West, 1990).

3.3.2 Nanomoldagem

A nanomoldagem (Figura 4), também conhecida como *nanocasting*, é uma técnica promissora para a síntese de materiais com estruturas controladas em escala nanométrica, particularmente útil em aplicações catalíticas. Este método permite a replicação da estrutura de

moldes porosos, resultando em materiais com características morfológicas e texturais desejáveis para a catálise (Nascimento et al., 2019; García-Bordejé et al., 2022).

Figura 4: Representação esquemática do processo de nanomoldagem.



Fonte: (Saad et al., 2020).

3.3.2.1 Etapas do Processo de Nanomoldagem

I. Infiltração

A primeira etapa da nanomoldagem envolve a infiltração de um molde poroso com uma solução precursora do material inorgânico. Os moldes utilizados podem variar, incluindo sílica, carbono mesoporoso e óxido de grafeno (Díez; Sevilla; Fuertes, 2021).

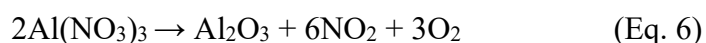
O óxido de grafeno (GO) é um molde versátil devido à sua alta área superficial e funcionalização com grupos oxigenados (hidroxila, epóxi, carboxila), que facilitam a interação com precursores metálicos. Na nanomoldagem, o GO pode ser utilizado para sintetizar nanocompósitos de alumina, resultando em materiais com propriedades catalíticas aprimoradas (García-Bordejé et al., 2022; Li et al., 2024).

II. Secagem e Montagem Estrutural

Após a infiltração, a mistura é seca, geralmente por evaporação lenta do solvente, resultando na formação de uma matriz sólida composta por GO e precursores inorgânicos. Durante a secagem, as folhas de GO se auto-organizam em uma estrutura tridimensional.

III. Tratamento Térmico

O material seco é submetido a um tratamento térmico em atmosfera controlada. Este tratamento converte os precursores no material inorgânico desejado através de reações de decomposição e oxidação. Por exemplo, ao sintetizar a gama-alumina, o nitrato de alumínio se decompõe formando óxido de alumínio, conforme a Equação 6.



Este processo resulta na formação de partículas de óxido de alumínio dentro dos poros do molde, preservando a estrutura porosa (Valdés-Solís E Fuertes, 2006).

IV. Remoção do Molde

A última etapa do processo de nanomoldagem é a remoção seletiva do molde para obter o produto inorgânico. A remoção pode ser realizada por métodos químicos (como a dissolução em ácido fluorídrico) ou físicos (como a calcinação em altas temperaturas), deixando uma réplica inversa da estrutura do molde. O grafeno pode ser removido por métodos térmicos, onde é oxidado a dióxido de carbono (CO_2), ou por tratamento químico utilizando agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

O uso do óxido de grafeno (GO) como molde e a técnica de nanomoldagem na síntese de γ -Alumina oferecem diversas vantagens notáveis, tornando essas abordagens extremamente valiosas na produção de materiais.

Primeiramente, o GO possui alta afinidade de superfície devido aos grupos funcionais oxigenados presentes, promovendo interações fortes com precursores inorgânicos e resultando em uma deposição uniforme. Essa característica é fundamental para a síntese de materiais homogêneos e de alta qualidade. Além disso, a flexibilidade estrutural do GO permite a formação de estruturas tridimensionais complexas, ampliando as possibilidades de design e aplicação dos materiais produzidos. Outra vantagem significativa do GO é sua alta área superficial, essencial para a alta dispersão dos precursores e a formação de materiais com elevada área específica, propriedades cruciais para aplicações que requerem alta superfície ativa, como na catálise e no armazenamento de energia. Dessa forma, o óxido de grafeno se destaca como um molde versátil e eficiente na síntese de novos materiais avançados.

Por outro lado, a nanomoldagem oferece um controle preciso da morfologia e da estrutura porosa do material, proporcionando uma grande vantagem no design de materiais avançados (Nascimento et al., 2019). Essa técnica resulta em materiais com alta área superficial e porosidade, características essenciais para aplicações catalíticas, pois aumentam a área de contato e a eficiência dos processos catalíticos (García-Bordejé et al., 2022). Além disso, a nanomoldagem é uma técnica flexível, que pode ser adaptada para incorporar diferentes metais ou óxidos metálicos, permitindo o ajuste das propriedades catalíticas conforme necessário. Isso torna a nanomoldagem uma abordagem versátil e eficiente para a síntese de γ -Alumina com características otimizadas para diversas aplicações (Li et al., 2024).

Em resumo, tanto o uso do óxido de grafeno como molde quanto a técnica de nanomoldagem são estratégias inovadoras e eficazes na síntese de materiais avançados, cada

uma com suas próprias vantagens que contribuem significativamente para o desenvolvimento de materiais com propriedades superiores e aplicações diversas.

3.4 Conversões catalíticas do glicerol

3.4.1 Glicerol

O glicerol, também conhecido como 1,2,3-propanotriol, é um líquido incolor, inodoro e viscoso com um sabor adocicado. Quimicamente, sua fórmula molecular é $C_3H_8O_3$ e possui uma massa molar de 92.09 g/mol. Este composto possui três grupos hidroxila (–OH), o que lhe confere alta solubilidade em água e propriedades higroscópicas. O glicerol é totalmente miscível em água e álcool, mas insolúvel em hidrocarbonetos (Pagliaro; Rossi, 2010). A Tabela 1 resume algumas das principais propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 1:Propriedades físico-químicas do glicerol.

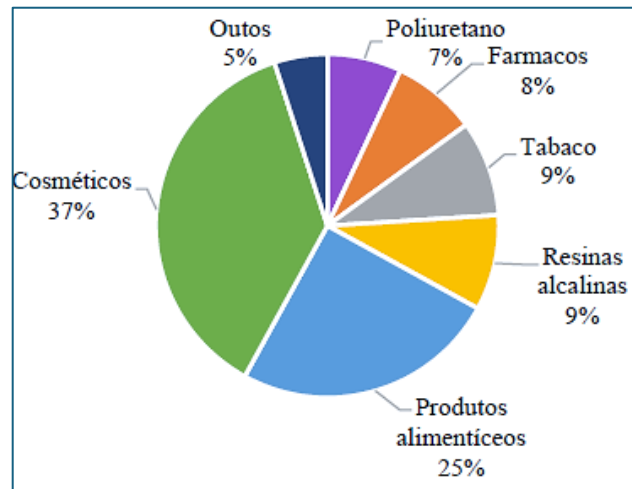
Propriedades do glicerol	Valores
Ponto de Fusão	17,9 °C
Ponto de Ebulição	290 °C
Pressão de vapor a 20 °C	<1 (mmHg)
Calor específico a 26 °C	0,575-0,5795 (cal/g °C)
Viscosidade	10 (cP)
Ponto de inflamação	160 °C
Temperatura crítica	492,2 °C
Pressão crítica	42,5 (atm)
Densidade a 20 °C	1,26134 (g/ml)

Fonte: (Chong et al., 2020).

As propriedades físico-químicas do glicerol permitem sua aplicação em diversos setores. Na indústria farmacêutica, ele é usado como solvente, umectante e excipiente em medicamentos e produtos cosméticos. Além disso, o glicerol é um intermediário importante na produção de resinas alquídicas, plásticos e poliésteres (Jones et al., 2024).

No setor alimentício, é utilizado como adoçante e conservante, enquanto na indústria de tabaco serve como um agente umectante para manter a umidade dos produtos (Martins et al., 2023). A Figura 5 ilustra algumas das principais aplicações do glicerol em diferentes indústrias.

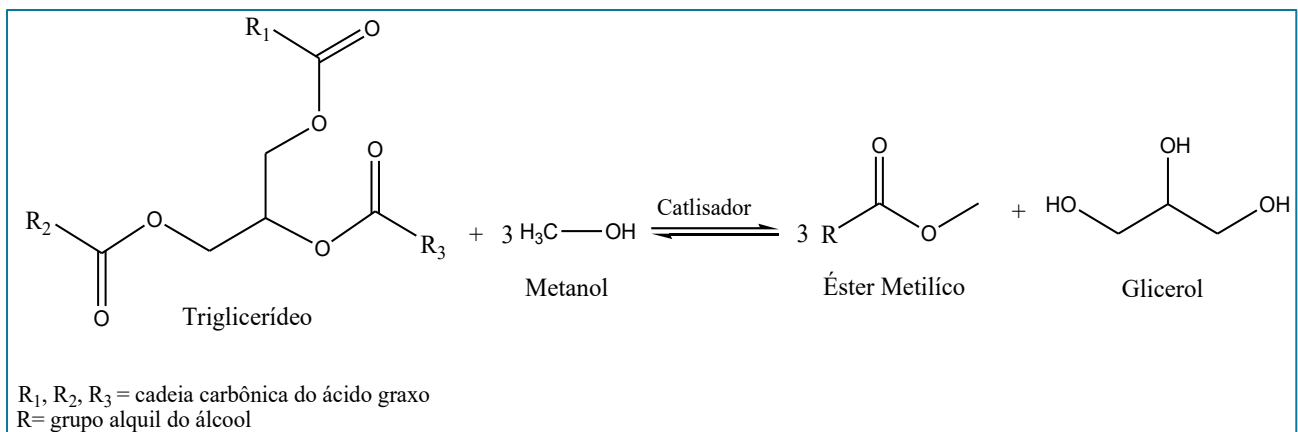
Figura 5: Os principais setores industriais que utilizam o glicerol.



Fonte: (Abida; Ali, 2022).

Atualmente, uma das principais fonte de obtenção de glicerol é a reação de transesterificação de óleos e gorduras, utilizada na produção de biodiesel (Figura 6). Esta reação exotérmica envolve a quebra dos triglicerídeos na presença de álcoois, resultando em uma mistura de ésteres e glicerol.

Figura 6: Representação esquemática da obtenção de biodiesel.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

A produção de biodiesel gera grandes quantidades de glicerol como subproduto. No entanto, este glicerol contém impurezas como água, metanol, catalisadores e resíduos de sabão, o que limita suas aplicações diretas (Chong et al., 2020).

A purificação do glicerol bruto é um desafio devido aos custos envolvidos e às dificuldades técnicas. Métodos como destilação, cromatografia e uso de resinas de troca iônica são utilizados para remover as impurezas e obter glicerol de alta pureza, que pode então ser utilizado em aplicações mais nobres (Pagliaro; Rossi, 2010). No entanto, o excesso de oferta de

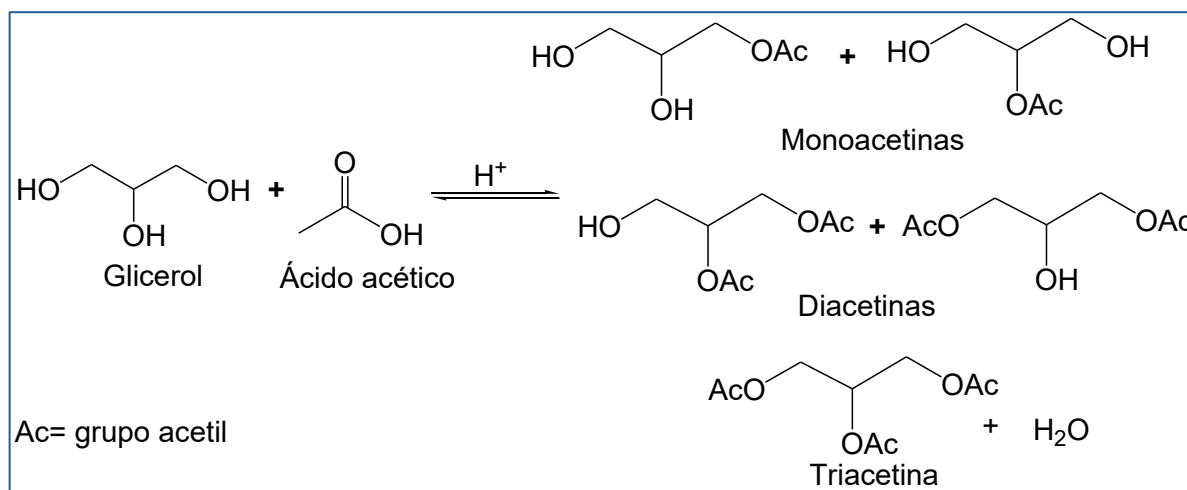
glicerol no mercado, resultante da produção de biodiesel, tem pressionado os preços para baixo, o que torna a purificação e comercialização economicamente desafiadoras (Tan et al., 2013).

Para mitigar os problemas associados ao excesso de glicerol, diversas pesquisas têm explorado novas aplicações e processos de valorização. Uma das abordagens promissoras é a conversão catalítica do glicerol em produtos químicos de maior valor agregado. Entre essas transformações, destaca-se a acetilação do glicerol para a obtenção de acetinas, substâncias que possuem amplas aplicações industriais. As acetinas são usadas como matéria-prima na fabricação de aditivos para combustíveis, solventes para tintas, explosivos e poliéster biodegradável. Este processo não apenas adiciona valor ao glicerol, mas também contribui para a sustentabilidade ambiental ao reduzir o acúmulo desse subproduto da indústria de biodiesel. (Chong et al., 2020; Keogh et al., 2024).

3.4.2 Acetilação de glicerol

A acetilação do glicerol na presença de ácido acético ou esterificação do glicerol (Figura 7), visa a conversão do glicerol em valiosos ésteres de glicerol tais como MAG, DAG e TAG, respectivamente, monoacetina, diacetina e triacetina. Os produtos formados são aplicados nas indústrias de alimentos e cosméticos.

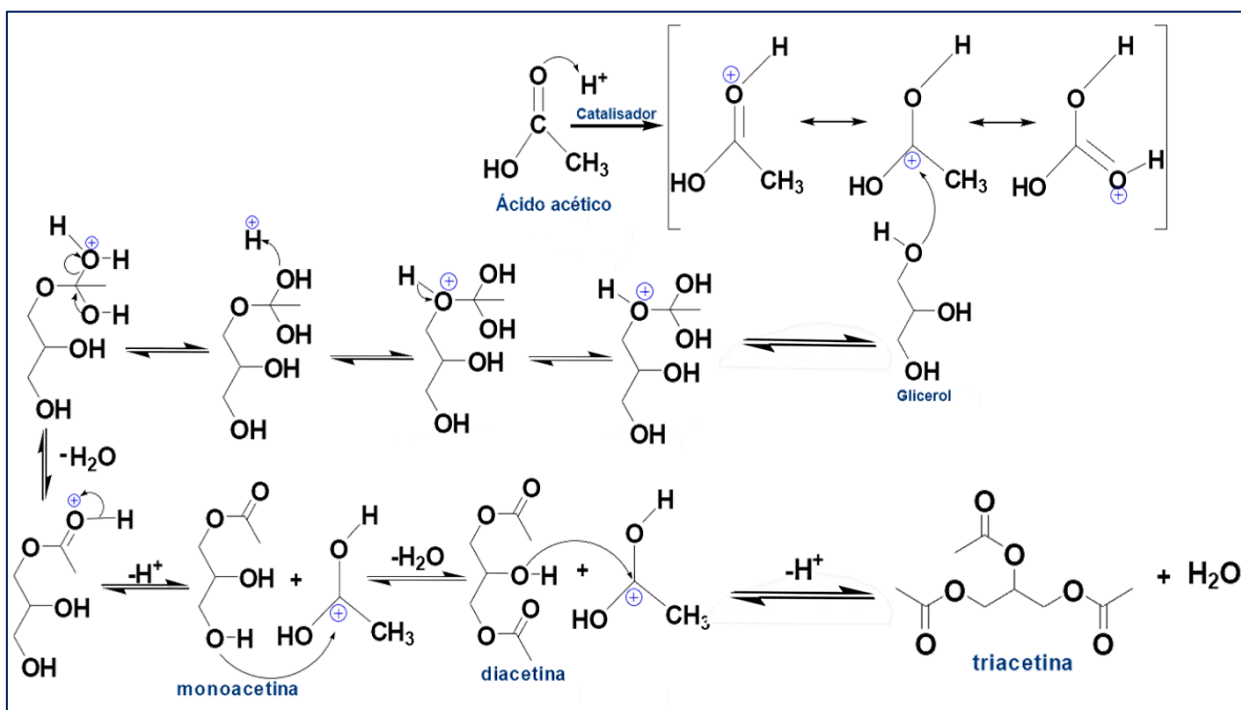
Figura 7: Reações de glicerol com ácido acético e formação das acetinas.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

A ocorrência de acetilação envolve a substituição dos grupos hidroxila do glicerol pelos grupos acetila ($\text{CH}_3\text{COO-}$). O mecanismo envolve várias etapas (Figura 8), começando pela ativação do ácido acético pelo catalisador ácido, seguido pelo ataque nucleofílico do glicerol e subsequentes rearranjos até a formação da monoacetina, seguida pela diacetina e, finalmente, a triacetina. Cada etapa da ocorrência libera uma molécula de água como subproduto (Alves et al., 2016).

Figura 8: Mecanismo de esterificação do glicerol via catalise ácida.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

De acordo com a Figura 8, a reação inicia-se com a ativação do ácido acético pelo sítio ácido de Brønsted do catalisador, resultando na protonação do oxigênio da carbonila. Em seguida, uma das hidroxilas do glicerol, seja ela central ou terminal, realiza um ataque nucleofílico à carbonila protonada. Esse ataque leva à formação de uma espécie intermediária, que posteriormente sofre um rearranjo, eliminando uma molécula de água e regenerando o catalisador, obtendo-se como produto um isômero da monoacetina. A monoacetina formada continua a reagir com mais moléculas de ácido acético ativado, resultando na formação de isômeros da diacetina, que, por sua vez, reagem novamente, produzindo a triacetina (Kong et al., 2016).

A reação de acetilação é favorecida termodinamicamente pelo uso de uma grande proporção de ácido acético em relação ao glicerol, bem como pela remoção contínua da água formada. Esses fatores deslocam o equilíbrio em direção à formação dos produtos desejados, como a monoacetina, diacetina e triacetina (Banu et al., 2020). Do ponto de vista cinético, a reação é relativamente lenta na ausência de catalisadores, exigindo temperaturas elevadas e longos tempos de reação para alcançar conversões significativas (Alves et al., 2016).

Além disso, a reação de acetilação é frequentemente conduzida em meio homogêneo, na presença de catalisadores ácidos, como H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , ácido p-tolueno sulfônico, entre outros. No entanto, o uso desses ácidos pode causar corrosão, e os ácidos de Brønsted

homogêneos são sensíveis à água, tornando o processo de separação dos produtos reacionais dispendioso (Dias et al., 2022; Mota et al., 2022; Alves et al., 2016).

Nesse contexto, os catalisadores heterogêneos que possuem sítios ativos ácidos ou redox são apropriados para substituir os catalisadores homogêneos, devido à sua alta reciclabilidade e estabilidade no meio reacional (Mota et al., 2022; Mou, 2021). Catalisadores baseados em alumina são bastante promissores, uma vez que exibem maior estabilidade térmica e superfície ácida contendo sítios ácidos de Lewis fortes (Rane, 2016; Tentor, 2020; Silva Neto et al., 2020).

No entanto, esses sólidos, apesar de sua elevada atividade, apresentam problemas como a produção de oligômeros e a lixiviação das espécies cataliticamente ativas, resultando na desativação dos catalisadores (Maliak, 2021; Mota et al., 2022). A fase γ -Al₂O₃, possui sítios ácidos fortes expostos na superfície, como sítios de Brønsted e Al⁺³, que atuam como sítios ácidos de Lewis, resultando em baixa produção dos ésteres de glicerol (Silva Neto et al., 2020; Carmo et al., 2018).

Para minimizar esses impactos, a modificação da estrutura da γ -Al₂O₃ é uma estratégia eficaz, visto que, a inserção de óxidos básicos na alumina mesoporosa pode melhorar suas propriedades físico-químicas, como área superficial e estabilidade térmica e química, bem como suas propriedades ácidas, resultando em aumento da atividade catalítica nas reações ácido-base e redox (Carmo et al., 2018).

4 CAPÍTULO 1- INFLUÊNCIA DE PROMOTORES BÁSICOS EM CATALISADORES DE ALUMINA SUPORTADA NA PRODUÇÃO DE ACETINAS

4.1 Introdução

Os óxidos de alumínio (aluminas) são materiais cerâmicos amplamente utilizados como catalisadores, adsorventes, materiais abrasivos e em indústrias metalúrgicas e de componentes eletrônicos. Em particular, a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destaca-se como um dos principais componentes dos catalisadores suportados devido às suas elevadas propriedades texturais e acidez. No entanto, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode apresentar baixo desempenho catalítico dependendo da reação empregada. Em reações catalíticas ácido-base, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem demonstrado baixa eficiência, resultando na formação de subprodutos e coque.

As reações de valorização do glicerol, subproduto da indústria de biodiesel, visam converter este triálcool em produtos de maior valor comercial. A reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético (AG) tem como objetivo a produção de ésteres de glicerol (acetinas), amplamente utilizados nas indústrias alimentícia e cosmética. Os catalisadores ácidos usados na reação de AG podem sofrer desativação devido à lixiviação dos sítios ativos ácidos ou à baixa produção de ésteres de glicerol devido à elevada acidez. As propriedades texturais e morfológicas únicas da alumina, junto com sua estabilidade estrutural, tornam-na interessante para aplicações na reação de AG, especialmente se houver uma redução da acidez para evitar a formação de subprodutos.

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados catalisadores de alumina contendo promotores básicos incluídos na estrutura, como MgO , ZnO ou La_2O_3 , e posteriormente impregnados com CoNi , visando sua aplicação na reação de AG. O objetivo é sintetizar através do método sol-gel catalisadores suportados nanoestruturados baseados na fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificados com promotores alcalinos (ZnO , MgO ou La_2O_3), visando reduzir a acidez dos sólidos. O comportamento catalítico desses sólidos foi avaliado na reação de acetilação do glicerol com ácido acético.

Este trabalho visa, portanto, sintetizar e caracterizar catalisadores nanoestruturados suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificados com promotores alcalinos, e avaliar seu desempenho catalítico na reação de acetilação do glicerol com ácido acético, buscando uma redução na acidez dos sólidos para minimizar a formação de subprodutos e aumentar a eficiência da reação.

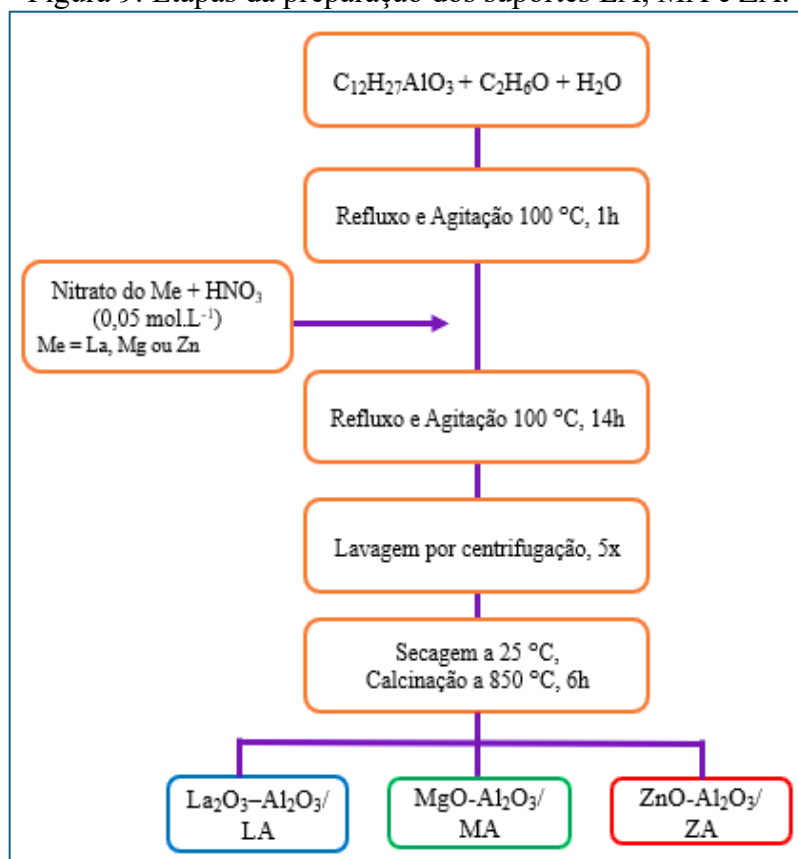
4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Síntese dos catalisadores

Os suportes baseados em alumina nanoestruturadas foram obtidos através do método sol-gel, segundo Araújo et al. (2019) e Nascimento et al. (2020), com modificações. Nos suportes sintetizados dispersou-se os componentes ativos Co e Ni, por impregnação úmida. A preparação dos suportes consistiu na adição de 103,5 mmol de tri-sec-butoxido de alumínio ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Al}_2\text{O}_3$), 3,25 mol de etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) e 1,47 mol de H_2O destilada, em um balão de fundo chato acoplado a um sistema em refluxo, sob agitação constante, por 1 h a 100 °C. Em seguida adicionou-se à suspensão formada, 4,2 mmol de nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 12,5 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO_3 , 0,05 mol.L⁻¹), sob agitação contínua, formando uma pasta branca e viscosa. O sistema foi mantido a 100 °C, sob refluxo e agitação durante 14 h. Ao término deste período, lavou-se com a água destilada o gel formado cinco vezes e o material resultante foi seco à temperatura ambiente para posterior calcinação a 850 °C por 6 h, com fluxo de ar.

O sólido obtido foi denominado como LA, representando o suporte $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 12,0 mol% do metal/óxido de La. Outros suportes foram obtidos de maneira semelhante à descrita acima, utilizando-se o nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursores, para geração dos suportes $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ com 12,0 mol% do metal/óxido de Mg e $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ com 12,0 mol% do metal/óxido de Zn, os quais foram nomeados de MA e ZA, respectivamente. A Figura 9 representa as etapas empregadas na síntese dos suportes.

Figura 9: Etapas da preparação dos suportes LA, MA e ZA.

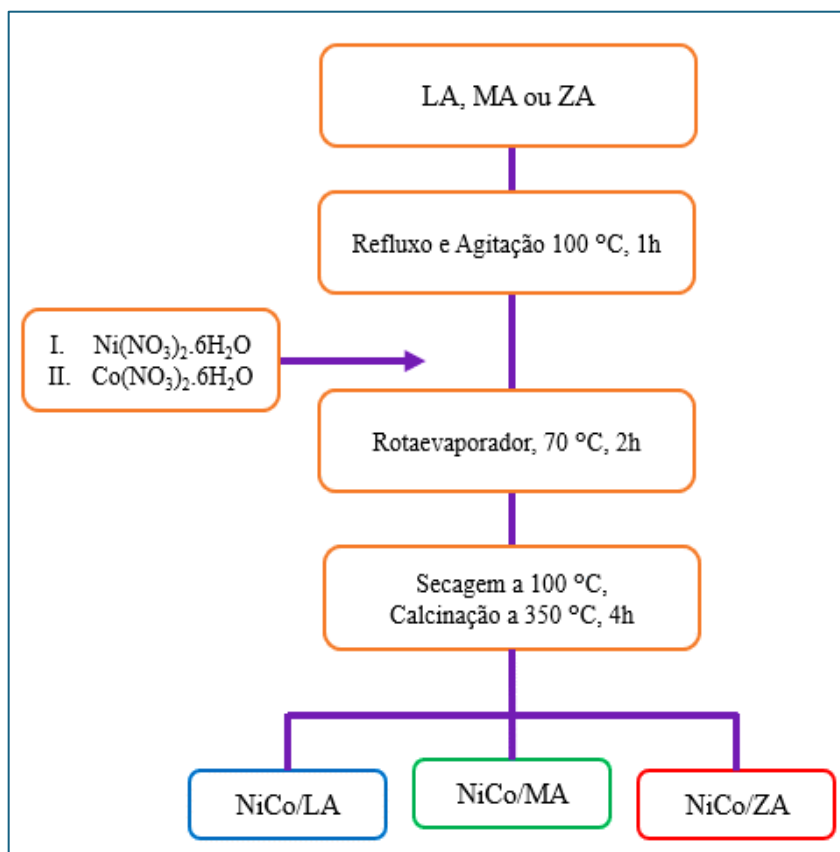


Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

A dispersão dos sítios ativos sobre os suportes LA, MA e ZA foi realizada através da impregnação úmida dos precursores de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A partir destes sais foram preparadas soluções contendo cerca de 1% m/v de Ni e Co. Com o auxílio de uma balança analítica pesou-se 1,0 g do suporte LA, ao qual adicionou-se 16 mL da solução contendo 1% m/v de Ni. A mistura foi levada a um rotaevaporador a 70 °C, durante 2 h. Após a remoção do excesso de solvente, o sólido foi seco a 100 °C e, posteriormente, calcinado sob fluxo de ar, a 350 °C por 4 h. Ao sólido obtido anteriormente, acrescentou-se 16 mL da solução contendo 1% m/v de Co e a mistura foi mantida em um rotaevaporador a 70 °C ao longo de 2 horas, até a completa evaporação do solvente. Em seguida, o catalisador foi seco em estufa a 100 °C e calcinado, sob atmosfera oxidante, a 350 °C por 4 h. Ao término deste processo foi obtido o catalisador $\text{NiCo/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual foi denominado de NiCo/LA.

De maneira similar, os óxidos de Ni e Co foram dispersos nos suportes MA e ZA para obtenção dos catalisadores suportados $\text{NiCo/MgO-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiCo/ZnO-Al}_2\text{O}_3$, designados de NiCo/MA e NiCo/ZA, respectivamente, seguindo o mesmo procedimento experimental, conforme o fluxograma da Figura 10.

Figura 10: Procedimento de impregnação de Co e Ni aos suportes LA, MA e ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

A alumina pura foi preparada como material de referência e os resultados catalíticos comparados com os de catalisadores de NiCo suportados na alumina modificada em estudo. Detalhes sobre a síntese são fornecidos em estudos (ARAÚJO et al., 2019).

4.2.2 Caracterizações dos catalisadores

Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram registrados em um difratômetro Shimadzu XRD6000 (Shimadzu, Kyoto, Japão), utilizando a radiação de emissão Cu-K α a 40 kV e 30 mA ($\lambda = 0,154$ nm). As intensidades, representadas através dos picos nos difratogramas, foram obtidas em ângulos 2θ na faixa de 10-70°, em um modo de varredura por etapas de 0,02°s⁻¹. Os arquivos do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) foram utilizados como referência para comparar os padrões DRX obtidos. Na avaliação das vibrações das ligações presentes nos sólidos, empregou-se a espectroscopia na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR). Os espectros foram coletados em um equipamento Bruker (Bruker, Rheinstetten, Alemanha), na faixa de 400–4000 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹. Antes das medições, discos autoportantes de KBr foram preparados pela diluição de 1% em peso das amostras em KBr.

As propriedades vibracionais dos sólidos foram observadas através das medidas de

espectroscopia Raman, e registradas utilizando um modelo LabRAM HORIBA HR Evolution, equipado com detector CCD (Horiba, Gloucestershire, Reino Unido). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, excitados a 532 nm e com grade de 600 gr.mm⁻¹, usando um laser de He-Ne. A potência do laser foi fixada em 2 mW na superfície da amostra. Todos os espectros foram registrados na faixa de 100–1800 cm⁻¹, com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

As características morfológicas das amostras foi investigada por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico Quanta-FEG FEI (FEI Quanta, Hillsboro, OR, EUA). As distribuições dos elementos elementares dos sólidos foram obtidas em um sistema EDX Link Analytical QX-20000 acoplado ao microscópio MEV, com tensão de aceleração de 2 kV. As amostras foram pulverizadas com Ag para realizar a análise.

A área superficial, o volume e o tamanho médio dos poros foram determinados através de isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂) a -196 °C, utilizando um equipamento ASAP 2000 Micromeritics. Antes do início das análises, tratou-se as amostras a 250 °C sob vácuo, por 2 h. As áreas superficiais específicas foram determinadas usando a equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET), (Equação I), a partir do ramo de adsorção das isothermas.

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P) \left[1 + (C_t - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (I)$$

Onde:

C_t = constante relacionada com o tamanho do poro;

P = pressão;

P_0 = pressão de saturação do gás;

V_a = quantidade de gás adsorvido (mL);

V_m = capacidade de adsorção na monocamada.

O C_t representa a relação entre os calores de adsorção e de liquefação do gás, conforme a Equação II

$$C_t = e^{(q_a - q_L)/RT} \quad (II)$$

Onde:

q_a = calor de adsorção na primeira camada;

q_L = calor de liquefação do adsorbato em todas as outras camadas.

As curvas distribuições de tamanhos de poros, foram obtidas pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), (Equação III).

$$-2\gamma V \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -rRT \quad (III)$$

Onde:

R = constante universal dos gases;

γ = tensão superficial do filme adsorvido;

T = temperatura;

r = raio do menisco;

V = volume molar do líquido;

P/P_0 = pressão relativa.

O estado de oxidação das amostras foi avaliado através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). As medidas foram realizadas em um espectrômetro Bruker (Bruker, Rheinstetten, Alemanha) com modulação de frequência de 100 kHz. Os espectros de EPR foram obtidos nas frequências de micro-ondas da banda X em 9,5 GHz, e os valores da intensidade do campo magnético, medidas em Gauss (G) pelo marcador EPR do módulo ER031, ajustável em $g = 2,0040$.

As propriedades ácidas dos catalisadores foram analisadas através da dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃). As curvas foram registradas em um equipamento Chembet-3000 Quantachrome. Aproximadamente, 100 mg dos sólidos foram colocados em tubo em forma de U, e aquecidos a 120 °C sob fluxo de hélio (He), durante 2 h. Em sequência, a amostra foi resfriada até 100 °C, ao qual inseriu-se 5% de NH₃ diluído em He. A amônia fisicamente adsorvida foi retirada utilizando He, por 1 h. A dessorção de amônia foi realizada de 50 a 350 °C para obtenção das curvas de TPD.

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas em um microscópio JEOL JEM 2010F (Texas, TX, EUA), com uma voltagem de aceleração de 200 kV. As amostras foram, previamente, tratadas em etanol, sonicadas e depositadas em cobre revestido com carbono.

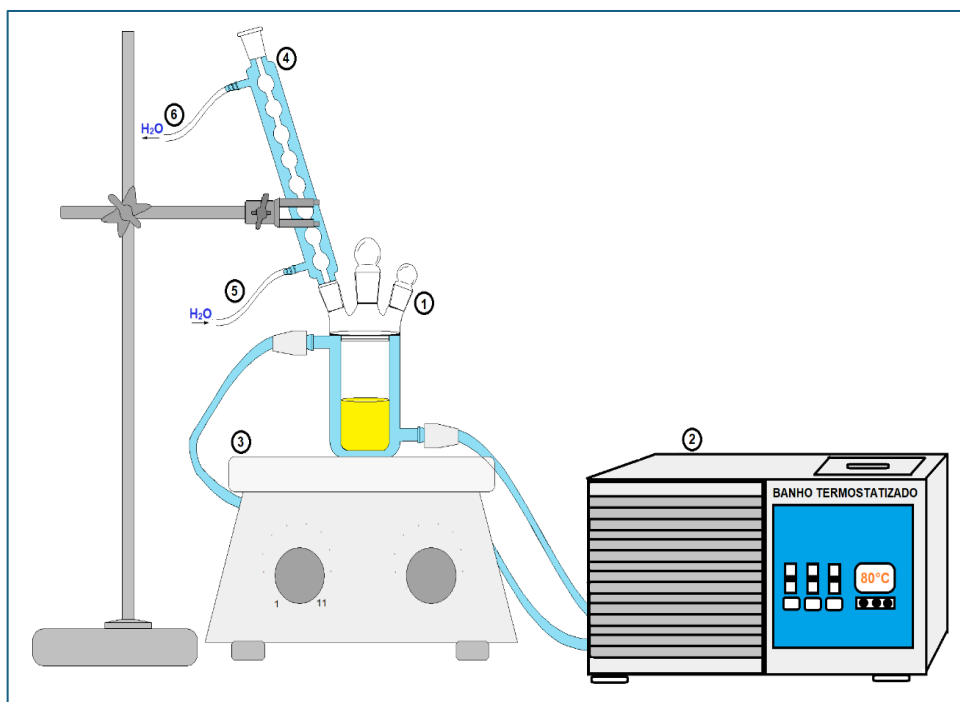
A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), foi conduzida em um espectrômetro Physical Electronics Versa Probe II Scanning XPS Microprobe (Minneapolis, MN, EUA), equipado com uma fonte de radiação monocromática Al K α . Os espectros foram tratados usando o ajuste gaussiano-lorentziano. Além de serem corrigidos para o componente de carbono adventício C 1s. a 284,8 eV. O software Multipack versão 9.6.0.15 foi empregado para obtenção dos espectros XPS.

4.2.3 Acetilação de glicerol

O desempenho catalítico dos catalisadores foi avaliado na reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético. Tal reação foi conduzida em um reator do tipo batelada,

equipado com um catalisador e acoplado a um banho termostático, para controle de temperatura, como demonstrado na Figura 11.

Figura 11: Esquema do sistema reacional. 1) reator 2) banho termostático 3) agitador magnético 4) condensador 5) entrada de água 6) saída de água.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

O reator foi alimentado com glicerol e ácido acético, na razão molar de 0,33 (glicerol/ácido acético) e 50 mg do sólido. A reação foi conduzida sob agitação vigorosa (1000 rpm), durante 6 h e a temperatura do sistema foi mantida a 80 °C. Os produtos líquidos da mistura reacional foram retirados, periodicamente durante o curso da reação, em intervalos de 60 min e analisados através de um cromatógrafo gasoso Shimadzu, equipado com uma coluna capilar e um detector de ionização de chama (CG-FID).

Os efeitos do tempo de reação, temperatura e razão molar entre glicerol e ácido acético também foram examinados. A reutilização do catalisador foi realizada sobre os sólidos mais ativos, de modo que os catalisadores foram recuperados, ao final da reação. Cada experimento de reciclagem do catalisador foi realizado a 80°C, em intervalos regulares de 24 horas, pelo menos de 1 a 4 vezes. Antes de cada reutilização, os sólidos foram separados por centrifugação, lavados com etanol e secos à temperatura ambiente. Uma carga adicional do sólido foi acrescentada aos testes catalíticos para garantir a massa de 3-5% do catalisador no meio

reacional.

O desempenho catalítico dos sólidos foi estimado, em termos da conversão de glicerol conforme mostrado na Equação IV.

$$X_{gli} = \frac{(\%gli_{entrada}) - (\%gli_{saída})}{(\%gli_{entrada})} \times 100 \quad (IV)$$

Em que:

X_{gli} = conversão de glicerol;

$\%gli_{entrada}$ = porcentagem em massa da concentração de glicerol na entrada;

$\%gli_{saída}$ = porcentagem em massa da concentração de glicerol na saída no tempo t (h).

A seletividade (S), aos produtos foi determinada com base na Equação V. A taxa inicial de reação de todos os sólidos, após 0,5 h de reação, foi calculada de acordo com a Equação VI.

$$S = \frac{(\% \text{ produto desejado})}{(\sum \% \text{ dos produtos formados})} \times 100 \quad (V)$$

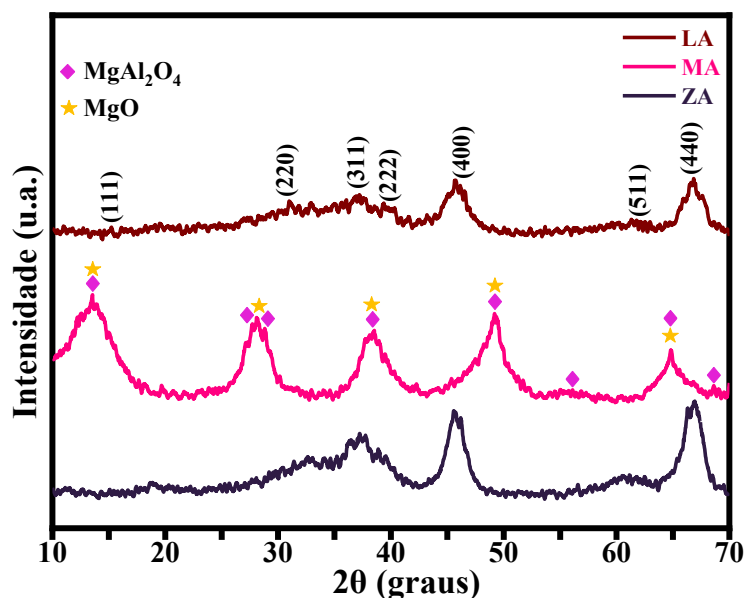
$$\text{Taxa inicial (\%)} = \frac{(\text{massa do glicerol convertido})}{(\text{massa do catalisador} \times \text{tempo})} \times 100 \quad (VI)$$

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X (Figura 12), demonstram as características estruturais dos suportes baseados em alumina após a incorporação dos promotores básicos (La_2O_3 , MgO e ZnO). Os picos mais intensos da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, são observados em valores de 2θ iguais a $45,4^\circ$ (400) e $67,1^\circ$ (440), exceto para a amostra MA. A prevalência desta fase está relacionada a efetiva incorporação dos óxidos básicos na estrutura de rede da alumina, formando óxidos mistos.

Figura 12: DRX dos suportes LA, MA e ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

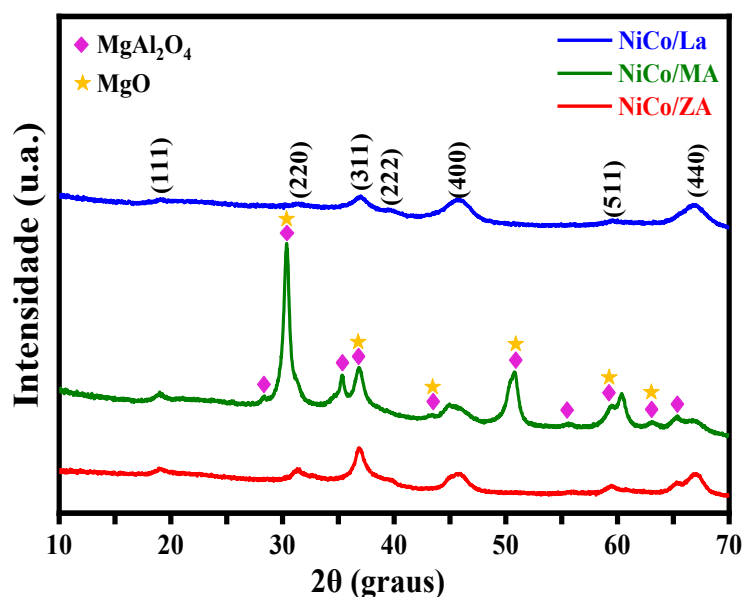
De acordo com a Figura 12, os picos de difração de baixa intensidade para LA indicam baixa cristalinidade, em razão das partículas pequenas ou estrutura amorfa relacionadas ao La_2O_3 , entretanto, reflexões da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prevalecem no sólido. Além disso, verifica-se que os picos de difração para ZA apresentam maior intensidade, devido à existência de partículas inerentemente maiores que no sólido LA. Enquanto a amostra MA apresenta uma composição particular, tanto da fase cúbica MgO , quanto da fase espinélio MgAl_2O_4 , possivelmente em decorrência das elevadas temperaturas de calcinação, acima de 800°C , favorecendo a formação da fase espinélio e da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Salienta-se que em estudos de obtenção de alumina, promotores básicos resultam em picos de DRX menos intensos, sugerindo a inclusão destes promotores na estrutura cúbica (Gonullu, 2020; Abdollahifar et al., 2016; Hilli et al., 2015; Charisiou et al., 2020). A literatura revela também que os picos de difração se deslocam para baixos valores de

2 θ , em decorrência do aumento dos parâmetros de rede da γ -Al₂O₃, ocasionado pela expansão da célula de 7,997 para 8,012 Å. Assim, alguns íons de Mg⁺² e Zn⁺² com maior raio iônico, entram no esqueleto espinélio por substituição isomorfa dos íons de Al⁺³ (Liang et al., 2022).

Dessa forma, considera-se que a inserção dos referidos óxidos básicos na rede da γ -alumina, ocorra devido a utilização do tri-sec-butóxido de alumínio como precursor alcóxido, propiciando a formação de ligações, pré-existentes, do tipo Me-O-Al, através do método sol-gel. Tal método, possibilita a substituição dos cátions de Al⁺³ (50 pm) da rede cristalina da γ -Al₂O₃ por cátions que possuem maior a relação carga/raio, como La³⁺ (105 pm), Mg²⁺ (78 pm) ou Zn²⁺ (75 pm) (Araújo et al., 2019; Kirszensztejn et al., 2006; Tantirungrotechai et al., 2010).

Para os sólidos suportados, a fase semicristalina γ -Al₂O₃ é identificada devido a presença de picos largos e baixa intensidade, como mostra Figura 5. De acordo com os padrões de DRX, observam-se picos de reflexão associados a valores 2 θ em torno de 19,9° (111), 31,2° (220), 37° (311), 39,8° (222), 45,4° (400), 60,7° (511) e 67,1° (440), os quais foram atribuídos aos planos cristalográficos da fase γ -Al₂O₃. Destaca-se que a estrutura cristalina da γ -alumina, pertencente ao grupo espacial *Fd-3m* (JCPDS 10-425), é descrita como espinélio defeituoso, em que os átomos de oxigênio estão arranjados em uma rede cúbica compacta e os cátions de alumínio trivalentes (Al⁺³) ocupam os sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos da rede (Schlumberger; Thommes, 2021).

Figura 13: DRX dos catalisadores NiCo/LA, NiCo/MA e NiCo/ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Como mostrado na Figura 13, as posições e intensidades dos picos permanecem inalteradas após a dispersão dos óxidos de metais de transição de Ni e Co, em quantidades

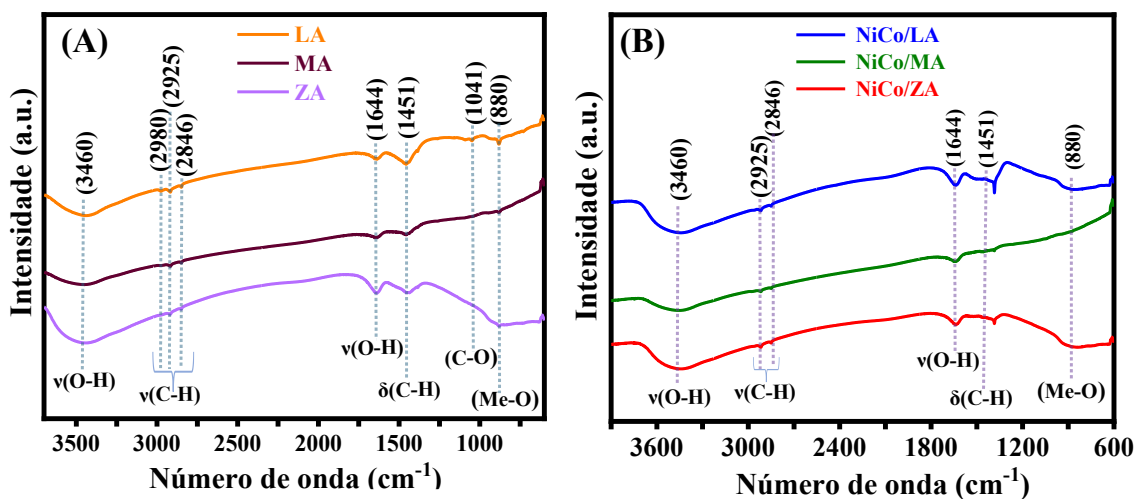
relativamente baixas, na superfície dos suportes binários. Entretanto, há exceção apenas para a amostra suportada NiCo/MA, que apresenta no difratograma reflexões referentes ao MgO cúbico (JCPDS 89-7746) ou MgAl_2O_4 cúbico espinélio (JCPDS9-1627).

As nanopartículas de NiO e Co_3O_4 formadas no processo de impregnação, resultam em uma elevada dispersão das referidas espécies de óxidos, uma vez que os picos de difração dos catalisadores (Figura 13), apresentam intensidades semelhantes aos dos sólidos não suportados (Figura 12). Além disso, os valores relativamente baixos de Ni e Co no suporte, exibem pouca influência nos difratogramas de DRX, devido ao limite de detecção da técnica. No entanto, a existência das fases do tipo espinélio de NiAl_2O_4 e CoAl_2O_4 sob a forma de nanopartículas não pode ser negligenciada, devido à alta dispersão das espécies de Ni^{2+} e Co^{2+} que interagem com a alumina (Aminzadeh, Sarikhani-Fard, 1999; Jindal et al., 2016; Gonçalves et al., 2018; Silva et al., 2018).

4.3.2 FTIR

As medidas de FTIR foram utilizadas para complementar a caracterização estrutural dos sólidos e avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras estudadas. A Figura 14, apresenta os espectros de FTIR obtidos das amostras não suportadas e suportadas.

Figura 14: Espectros de FTIR dos suportes (A) LA, MA e ZA e catalisadores (B) NiCo/LA, NiCo/MA e NiCo/ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Todas as amostras possuem uma ampla banda de absorção em torno de 3460 cm^{-1} , correspondente ao alongamento $\nu(\text{O-H})$ da água fisissorvida. Além disso, esta banda pode ser atribuída aos grupos de hidroxila estruturais presentes nos óxidos, conforme a literatura (CARMO et al., 2018; SILVA et al., 2018). As bandas de absorção fracas mostradas em

aproximadamente 1644 cm^{-1} podem ser relacionadas à vibração de flexão $\delta(\text{O-H})$ de grupos hidroxila (Figura 14A). Observa-se também, um aumento expressivo na intensidade da banda em 1644 cm^{-1} , sugerindo que boa parte dos grupos hidroxila são intensificados nas amostras suportadas (Figura 14B). Tal fato pode indicar um aumento na quantidade de grupos OH na superfície dos sólidos, após a dispersão de metais ativos na alumina.

Os modos vibracionais relativos aos estiramentos dos grupos alquil $\nu(\text{C-H})$ estão localizados em torno de 2980 , 2925 e 2846 cm^{-1} . A banda observada em 1041 cm^{-1} , para os sólidos não suportados, pode ser atribuída ao estiramento C-O dos grupos carbonila que não foram completamente removidos após a calcinação.

A desidroxilação dos suportes após consecutivas etapas de impregnação e calcinação, é um fenômeno bastante comum na obtenção de catalisadores de óxidos suportados (Silva et al., 2018; Aminzadeh; Sarikhani-Fard, 1999). Esta aparente divergência é justificada a partir dos resultados de FTIR, que confirmam um aumento significativo da hidrofiliabilidade através da geração de sítios ácidos superficiais de Brønsted, em função da eficiente síntese de materiais porosos. Na Tabela 2 encontra-se os modos e atribuições dos espectros de FTIR.

Tabela 2: Modos e atribuições dos espectros de FTIR dos sólidos obtidos.

Amostras	LA	MA	ZA	NiCo/ LA	NiCo/ MA	NiCo/ ZA	Intensidade	Atribuições
Número de onda (cm^{-1})	3460	3460	3460	3460	3460	3460	Média	$\nu(\text{O-H})$
	2980	2980	2980	-	-	-	Frac	$\nu(\text{C-H})$
	2925	2925	2925	2925	2925	2925		
	2846	2846	2846	2846	2846	2846		
	1644	1644	1644	1644	1644	1644	Média a Frac	$\delta(\text{O-H})$
	1041	1041	1041	-	-	-		C-O
	-	-	-	1451	1451	1451		$\delta(\text{C-H})$
	880	880	880	880	880	880	Frac	Me-OH Me-O-Me O-Me-O

(Me=La, Mg, Al, Zn, Co ou Ni). Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

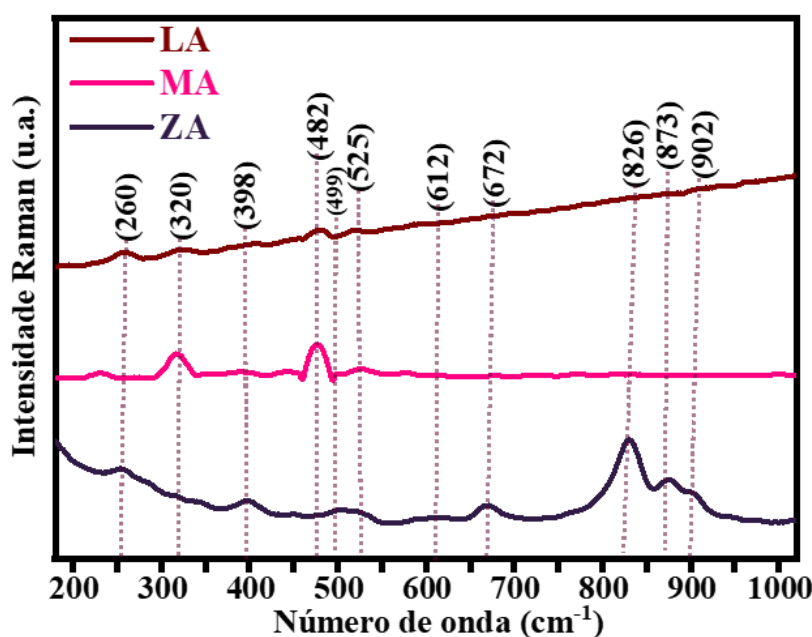
A banda de absorção de média intensidade em 1451 cm^{-1} , para as amostras suportadas, pode ser atribuída às vibrações de flexão $\delta(\text{C-H})$ de compostos orgânicos, como tri-sec-butóxido de alumínio residual (Carmo et al., 2018). No entanto, o desaparecimento ou

diminuição da intensidade destas bandas residuais de absorção de carbono nos espectros, pode ser atribuído às consecutivas etapas de calcinação dos óxidos metálicos, após o processo de impregnação dos sólidos (Figura 14B). Os espectros de FTIR das amostras suportadas (Figura 14B), não exibem bandas representativas em aproximadamente 1041 cm^{-1} , o que indica a remoção dos grupos tri-sec-butóxido remanescentes da calcinação. As vibrações típicas de rede Me-O (Me=La, Mg, Al, Zn, Co ou Ni) dos sólidos são observadas em regiões de baixo número de onda (inferiores a 880 cm^{-1}), devido ao estiramento das ligações Me-OH, Me-O-Me ou O-Me-O (NASCIMENTO Et al., 2020; Silva, et al., 2018; Gonçalves, et al., 2018).

4.3.3 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica apropriada para complementar a investigação estrutural dos sólidos. Para os suportes, os espectros Raman são caracterizados pela presença de quatro modos fracos, localizados, na região de baixa frequência, em torno de 260, 320, 482 e 672 cm^{-1} (Figura 15).

Figura 15: Espectros Raman dos suportes LA, MA e ZA.

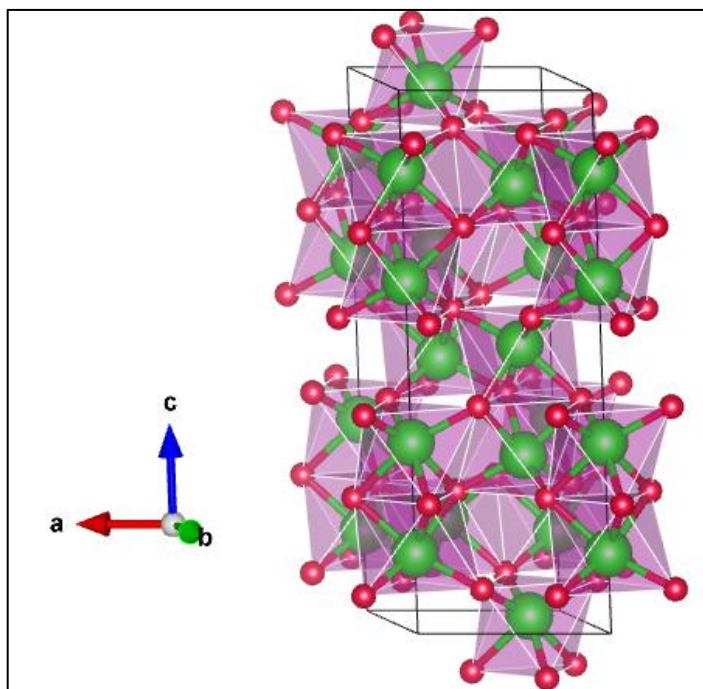


Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

A estrutura do tipo corundum (Figura 16), da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, possui simetria D_{3d}^6 com sete modos de fônon ativos Raman e os sinais atribuídos como aqueles dos modos $2A_g + 5E_g$ são observados em 378, 418, 432, 451, 578, 645 e 751 cm^{-1} (Aminzadeh, Sarikhani-Fard, 1999; Silva et al., 2018). Isto concorda com as bandas observadas nos espectros de FTIR. A banda Raman em 260 cm^{-1} foi levemente deslocada para frequências com valores mais baixos que dentro da faixa de 2-20 cm^{-1} , provavelmente devido as ligações Mg-O das espécies livres de

MgO e MgAl_2O_4 na superfície sólida, como demonstrado por DRX.

Figura 16: Estrutura cristalina da alumina corundum.

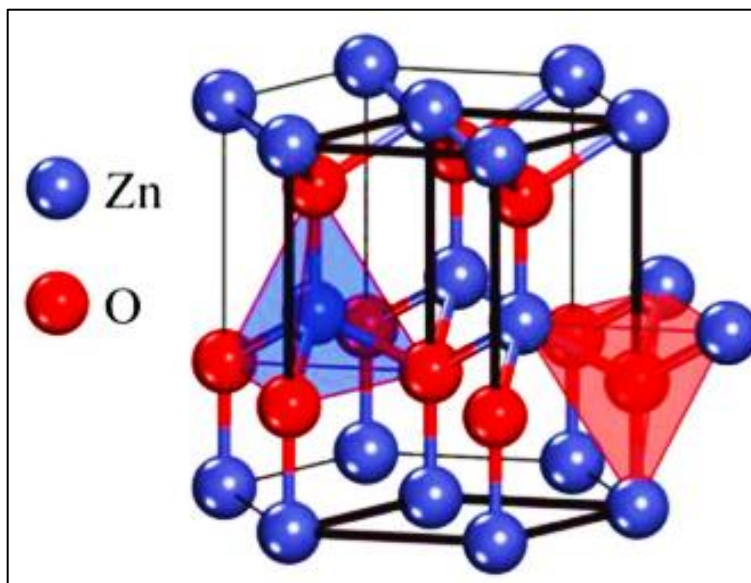


Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Além disso, dependendo da temperatura de calcinação, excitação do laser e fonte de energia usada, a estrutura de corundum pode apresentar fluorescência forte, sem bandas Raman visíveis para a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os longos tempos de exposição como os de 50 *scans* aplicados às amostras, permitiram registrar bandas fracas nos espectros Raman, verificadas para os suportes. Dessa forma, os sinais mencionados anteriormente são consistentes com os modos vibracionais Al-O-Al em octaedros AlO_6 (Aminzadeh, Sarikhani-Fard, 1999; Silva et al., 2018).

Para o suporte ZA (Figura 15), sinais adicionais são facilmente detectáveis por volta de 398, 499, 525, 612, 826, 873 e 902 cm^{-1} . Estes sinais podem ser associados à estrutura hexagonal de ZnO da estrutura da wurtzita (Figura 17), pertencente ao grupo espacial $P63mc$ ($C6v$), principalmente proveniente dos ZnO na superfície do sólido (GONÇALVES et al., 2018). Embora as contribuições de ZnO não sejam observáveis pelos resultados de DRX, a espectroscopia Raman é muito sensível para detectar espécies de superfície. Vale mencionar ainda, que não foram identificadas nos espectros Raman, as contribuições dos promotores MgO ou MgAl_2O_4 e La_2O_3 , indicando que estes óxidos estão inseridos na estrutura da alumina, ratificando as medidas de DRX (Figura 12).

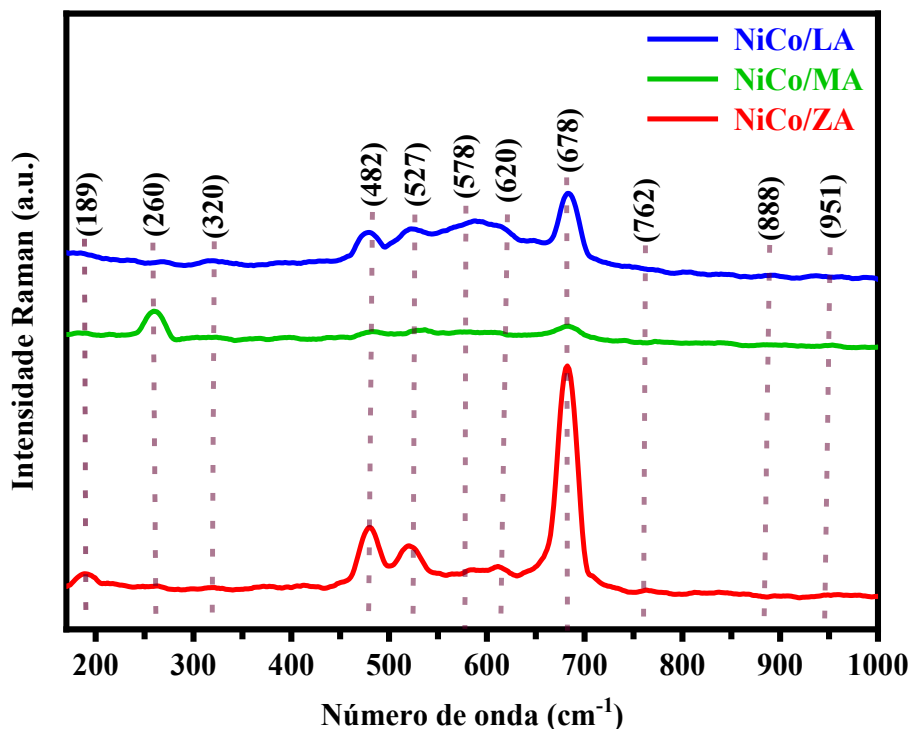
Figura 17: Célula unitária hexagonal da wurtzita (ZnO).



Fonte: (SAMADI et al., 2019).

Para as amostras suportadas, os espectros Raman exibem características distintas, em comparação com os suportes (Figura 18). As bandas de baixa frequência posicionadas em torno de 260, 320, 482 e 678 cm^{-1} atribuíveis à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, permanecem inalteradas, entretanto, a modificação de intensidade de outras ocorreu simultaneamente com o surgimento de uma larga com sinais em 480, 527, 578 e 620 cm^{-1} . De acordo com a literatura, o NiO cristalino possui estrutura do tipo sal-gema cúbica defeituosa (grupo espacial $Fm3m$) com cátions de Ni^{2+} em sítios octaédrico, apresentando bandas Raman expandindo de 460-600 cm^{-1} (Luo et al., 2005; Chan; Wachs, 1987; Escudero et al., 2006).

Figura 18: Medições Raman dos catalisadores NiCo/LA, NiCo/MA e NiCo/ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Nesse sentido, a banda larga detectada entre 480-620 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações Ni-O oriundas das nanopartículas de NiO dispersas nos suportes. Tais observações, estão em conformidade com as medidas de FTIR, as quais demonstraram a presença de vibrações das ligações Me-O na região de altas frequências. Ressalta-se também, que a espectroscopia Raman é capaz de detectar nanopartículas de óxido de níquel na superfície dos sólidos, em comparação com a técnica de DRX, que é sensível a espécies do *bulk* (Luo et al., 2005).

As bandas encontradas em torno de 189, 482, 527, 620 e 678 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos ativos Raman do Co_3O_4 . Assim, o Co_3O_4 cúbico cristaliza na estrutura espinélio normal $\text{Co}_2(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4^{2-}$ pertencente ao grupo espacial $Fd3m (O^7_h)$. Nesse sentido, a rede do espinélio cúbico tem íons Co^{2+} e Co^{3+} localizados em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Os modos Raman ativos da estrutura espinélio são $A1g$, Eg e $3F2g$ em oposição ao modo $4F1_u$, que é infravermelho ativo. Portanto, o modo Raman posicionado em 189 cm^{-1} é atribuível aos modos de fônon $F2g$, enquanto aqueles em 482 e 678 cm^{-1} correspondem aos modos de fônon Eg e $A1g$, respectivamente (ESCUADERO et al., 2006). Como mostra a Figura 18, os espectros Raman da amostra NiCo/MA apresentam bandas em aproximadamente 250($F2g$), 307($F2g$), 410($F2g$), 492($F2g$), 670($F2g$) e 762($A1g$) cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas as vibrações de rede do MgAl_2O_4 , além de bandas em torno de 410,

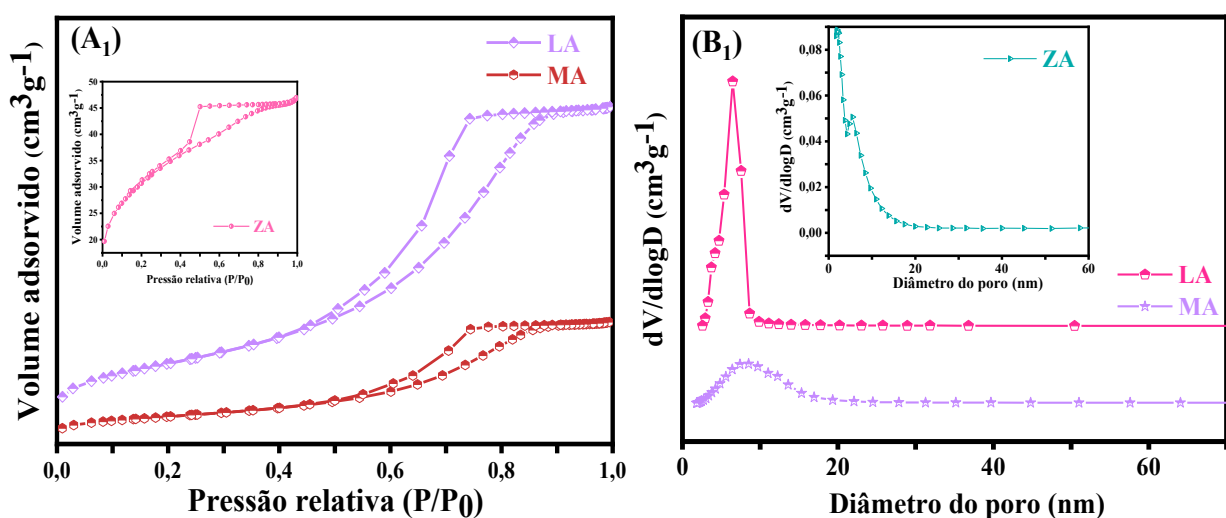
670 e 762 cm^{-1} , as quais podem ser relacionadas ao MgO. Entretanto, a baixa relação sinal/ruído impede a atribuição exata desses modos vibracionais. Embora as técnicas de DRX e FTIR não permitam detectar a fase de espinélio NiAl_2O_4 , no presente caso, a referida estrutura de espinélio retrata bandas Raman em cerca de 200, 370 e 612 cm^{-1} , de acordo com a literatura (Aminzadeh, Sarikhani-Fard, 1999).

Nota-se ainda que estas bandas Raman parecem estar superpostas com as da fase NiO, MgAl_2O_4 , MgO e Co_3O_4 e, portanto, é necessário considerar a presença da estrutura espinélio. Além disso, não são observadas mudanças distintas entre os espectros Raman das amostras suportadas e dos não suportados.

4.3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE NITROGÊNIO

As propriedades texturais dos sólidos foram avaliadas através das isotermas de fisissorção de nitrogênio. As curvas de distribuições de tamanho de poros foram obtidas a partir das curvas de dessorção das isotermas (Figura 19). Os ramos de histerese das isotermas localizam-se em altos valores de pressão relativa (P/P_0). As quais são típicas de isotermas do tipo IV, conforme definido pela classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (Carmo et al., 2018; Silva et al., 2018; Nadeina et al., 2020). As características descritas indicam que o método sol-gel possibilita a obtenção de arranjos com distribuição uniforme na região de mesoporos.

Figura 19: Curvas de fisissorção de N_2 (A₁) e curvas distribuições de tamanho de poros dos sólidos não suportados (B₁).



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

A porosidade das amostras dos suportes é evidenciada pela adsorção de nitrogênio, a qual atinge uma saturação. Adicionalmente, as histereses são semelhantes ao tipo H₄ e H₁

(Figura 19A₁). Para o suporte MA, um aumento na pressão relativa, entre 0,1-0,6 ocorre seguido por uma elevação gradual da adsorção de nitrogênio até o platô de adsorção saturada em valores de P/P_0 próximos a 1. Isso ocorre devido ao fenômeno de condensação capilar em mesoporos com tamanhos maiores que 4 nm (Thommes et al., 2015). As propriedades texturais dos sólidos obtidas a partir das isotermas, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades texturais dos sólidos em estudo.

Amostras	Área Superficial (cm ² g ⁻¹)			^d Volume de Mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	^e Volume Total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	^f Diâmetro do Poros (nm)
	^a BET	^b Externa	^c t-Plot			
γ -Al ₂ O ₃	182	87	23	0,29	0,29	6,1
LA	476	445	31	0,85	0,86	6,7
MA	162	152	9	0,30	0,31	7,5
ZA	109	82	27	0,04	0,05	3,1
NiCo/LA	148	152	0	0,20	0,20	4,1
NiCo/MA	130	125	5	0,17	0,17	5,6
NiCo/ZA	50	48	1	0,08	0,15	5,0

^aÁreas de superfície pelo método de Brunauer–Emmett–Teller. ^bÁrea da superfície externa obtida pelo método *t*-plot. ^cÁrea de superfície do microporo obtida pelo método *t*-plot. ^dVolume de mesoporo e ^eVolume total de poros obtido pelo método de Barrett–Joyner–Halenda. ^fDiâmetro médio dos poros de adsorção derivado do método de Barrett–Joyner–Halenda (4 V/A).

Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

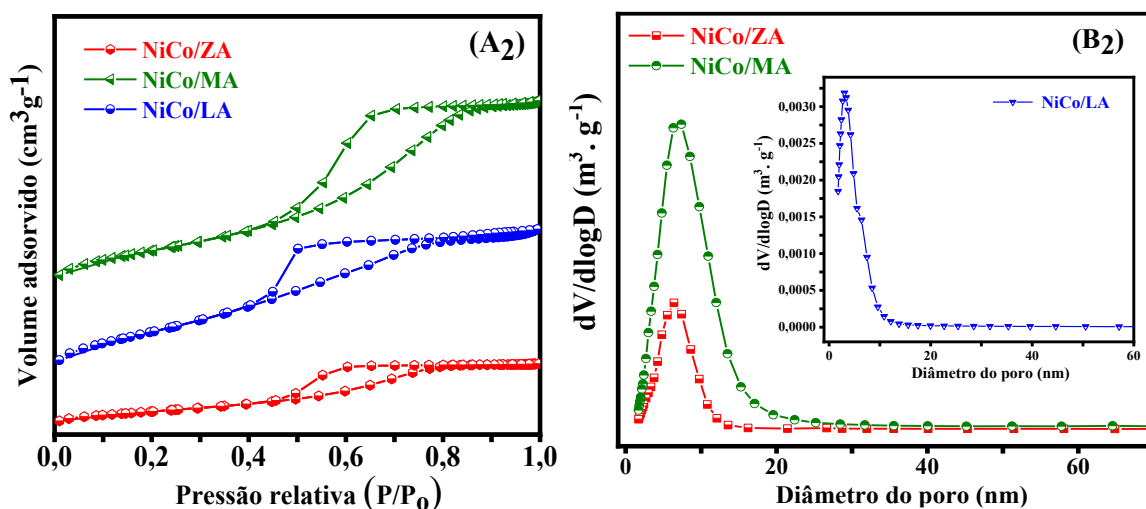
A área superficial BET da amostra γ -Al₂O₃ é de 182 m².g⁻¹ com volume de poros de 0,29 cm³.g⁻¹ sugerindo que o método sol-gel é eficiente para obter óxidos metálicos porosos (Chan, Wachs, 1987; Carmo et al., 2018). Para o sólido LA, a área superficial BET é quase o triplo da γ -Al₂O₃, com tendências semelhantes pelo volume dos poros. Porém, as propriedades texturais diferem significativamente dos suportes ZA e MA, os quais apresentaram áreas de superficiais e volumes de poros menores que as LA e γ -Al₂O₃ (Tabela 3). Assim, a expansão na rede da alumina devido aos cátions La³⁺, tal fato está em conformidade com os parâmetros texturais elevados para LA; ao passo que a contração da rede da alumina com cátions menores como Mg²⁺ e Zn²⁺ justifica os parâmetros texturais mais baixos para MA e ZA. Esses resultados ilustram a rápida difusão dos cátions bivalentes a serem incluídos na estrutura da alumina durante as etapas de peptização e co-condensação ocorridas na síntese. Considera-se também que a aglomeração das partículas, como mostrado em estudos anteriores (Carmo et al., 2018; Nadeina et al., 2020; Núñez et al., 2011).

Destaca-se que os volumes de microporos das amostras dos suportes possuem valores bastante similares, sendo todos menores que os volumes totais de poros, confirmando que a mesoporosidade. Além disso, os valores das áreas de superfície do *t-plot* para microporos foram menores do que os parâmetros texturais que indicam mesoporos e a contribuição da mesoporosidade dos sólidos binários LA e MA (Tabela 3).

O suporte ZA contém a menor área superficial externa, revelando a presença de micro e mesoporosidade, ao passo que as demais amostras possuem, principalmente, estruturas mesoporosas. As curvas de tamanho de poro correspondentes (Figura 19B₁), mostram uma distribuição monomodal de diâmetros de poros, os quais estão entre 3,1 e 7,5 nm (Tabela 3), indicando a prevalência da estrutura mesoporosa nas amostras. Apesar do sólido ZA ter apresentado parâmetros texturais mais baixos dentre as amostras não suportadas, o diâmetro médio dos poros de 3,1 nm confirma a presença de estrutura de mesoporos (Figura 19A₁ inserção), juntamente com alguns microporos (Figura 19B₁ inserção).

As isotermas dos catalisadores têm características semelhantes àsquelas dos suportes, exibindo isotermas do tipo IV, embora sejam observados *loops* de histereses do tipo H₁ e H₂ (Figura 20). Observa-se uma redução nas áreas superficiais e no volume de poros (Tabela 3). Essas mudanças são evidenciadas pelas áreas superficiais BET das amostras NiCo/MA e NiCo/ZA, que diminuem cerca de 15%, quando comprados aos respectivos suportes os volumes totais de poros que decaem para valores abaixo de 20%.

Figura 20: Análises de fisissorção de N₂ (A₂) e as correspondentes distribuições de tamanho de poros dos sólidos suportados (B₂).



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Os resultados podem ser associados às interações cooperativas entre os óxidos metálicos dispersos em sólidos à base de alumina, reduzindo as áreas superficiais e os volumes dos poros

durante os processos de calcinação consecutivas do suporte. Ressalta-se que estes efeitos resultam no alargamento da cobertura superficial, fato demonstrado pelos valores da área externa dos sólidos suportados, os quais são inferiores àqueles dos suportes.

A amostra NiCo/ZA é uma exceção, tendo em vista que o aumento do volume dos microporos indica menor transformação dos mesoporos, em microporos, após a dispersão dos óxidos metálicos seguida das consecutivas etapas de calcinação da amostra. Nesse sentido, uma forte adsorção de nitrogênio no sólido NiCo/ZA, em regiões de baixa pressão relativa, sugere a ocorrência de alguns microporos, enquanto a extensão da adsorção em microporos desaparece nos sólidos NiCo/LA e NiCo/MA.

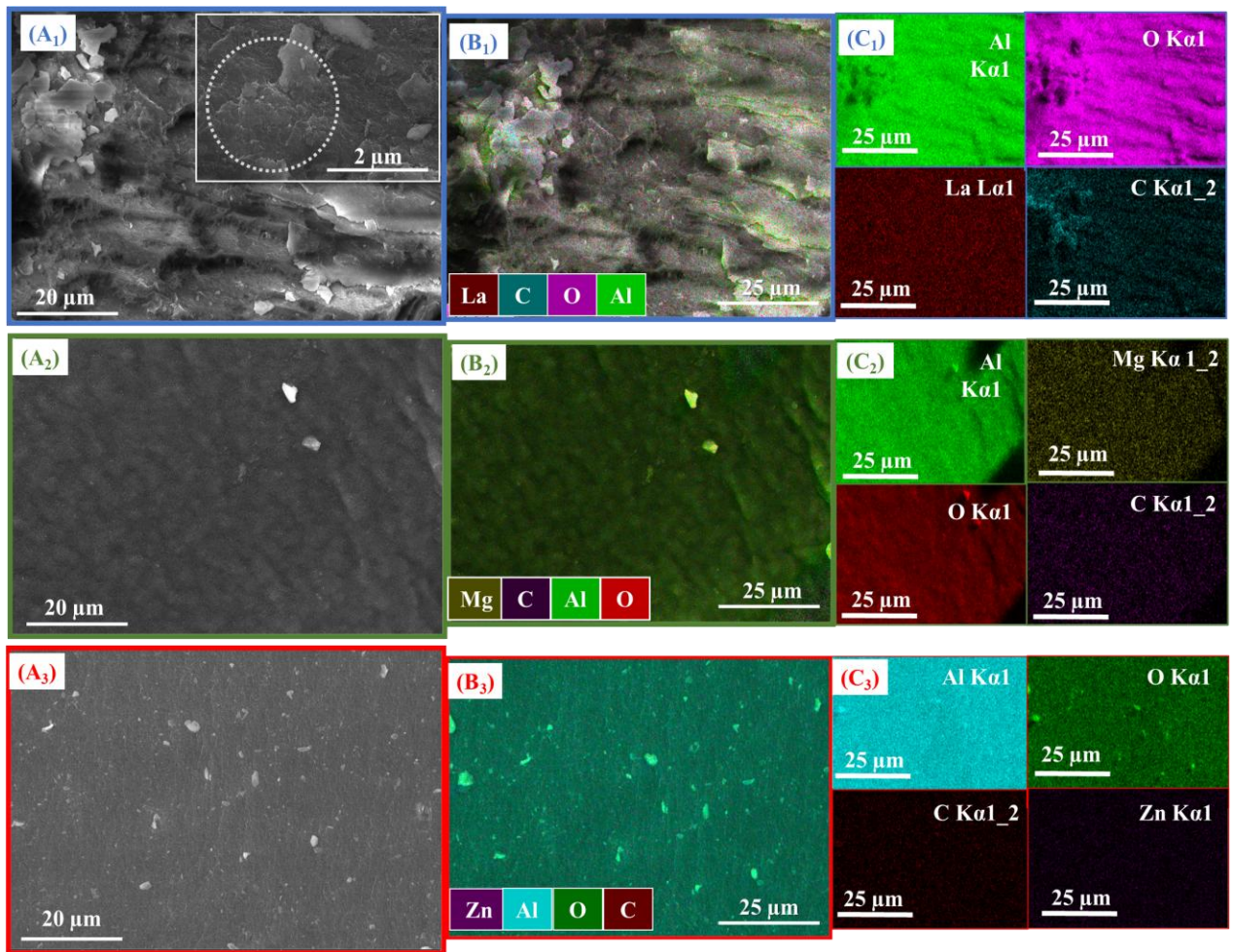
De acordo com a Figura 20B₂, as curvas de distribuição do tamanho dos poros dos sólidos suportados se alargam e os diâmetros médios dos poros variam de 4,1 a 5,6 nm, quando comparados com os respectivos suportes. Além disso, o diâmetro dos poros do sólido NiCo/LA é de 4,1 nm, são ligeiramente inferiores quando comparados aos de NiCo/ZA e NiCo/MA. O colapso dos poros na amostra NiCo/LA pode ocorrer devido a deposição preferencial das partículas de óxidos metálicos nos mesoporos, micro ou macroporos. Nota-se também que há pouco efeito do fenômeno de sinterização das nanopartículas de Ni e Co.

A elevada porosidade das amostras sintetizados foi consistente com as características esperadas para sólidos obtidos pelo método sol-gel. O suporte de alumina limita o aumento das nanopartículas de óxidos metálicos nos sólidos suportados devido à forte interação metal-suporte.

4.3.5 MEV-EDS e TEM

Os aspectos morfológicos e a análise elementar dos sólidos foram investigados através das micrografias de MEV-EDS. As amostras LA, MA e ZA exibem placas densas com partículas específicas, conforme ilustrado na Figura 21. As superfícies dos suportes rugosas, são consistentes com a presença de partículas grandes. Estas, possivelmente, se agregam devido a elevada temperatura empregada durante a etapa de calcinação. Além disso, taxa de evaporação, os processos de condensação e polimerização podem ocorrer durante a síntese gerando a densificação e cristalização do gel para formar estruturas vítreas na calcinação de compostos à base de alumina (Wang et al., 2021).

Figura 21: A) imagens MEV, (B) imagens EDS e (C) mapeamento EDS dos sólidos não suportados. Os números 1, 2 e 3 à direita das letras representam as amostras LA, MA ZA, respectivamente.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Para o suporte LA, partículas na forma de folhas empilhadas são visíveis (Figura 21A₁). Observa-se também a interconectividade das partículas, conforme mostrado pela Figura ampliada (Figura 21A₁, inserção). A superfície externa dos suportes MA e ZA também possuem aspecto denso, enquanto a superfície inferior contém estrutura com características porosas (Figura 21A₂ e 21A₃). Isto sugere que os poros são retraídos durante a transformação do gel amorfo para a estrutura nanoporosa cristalizada (Kunde; Yadav, 2016).

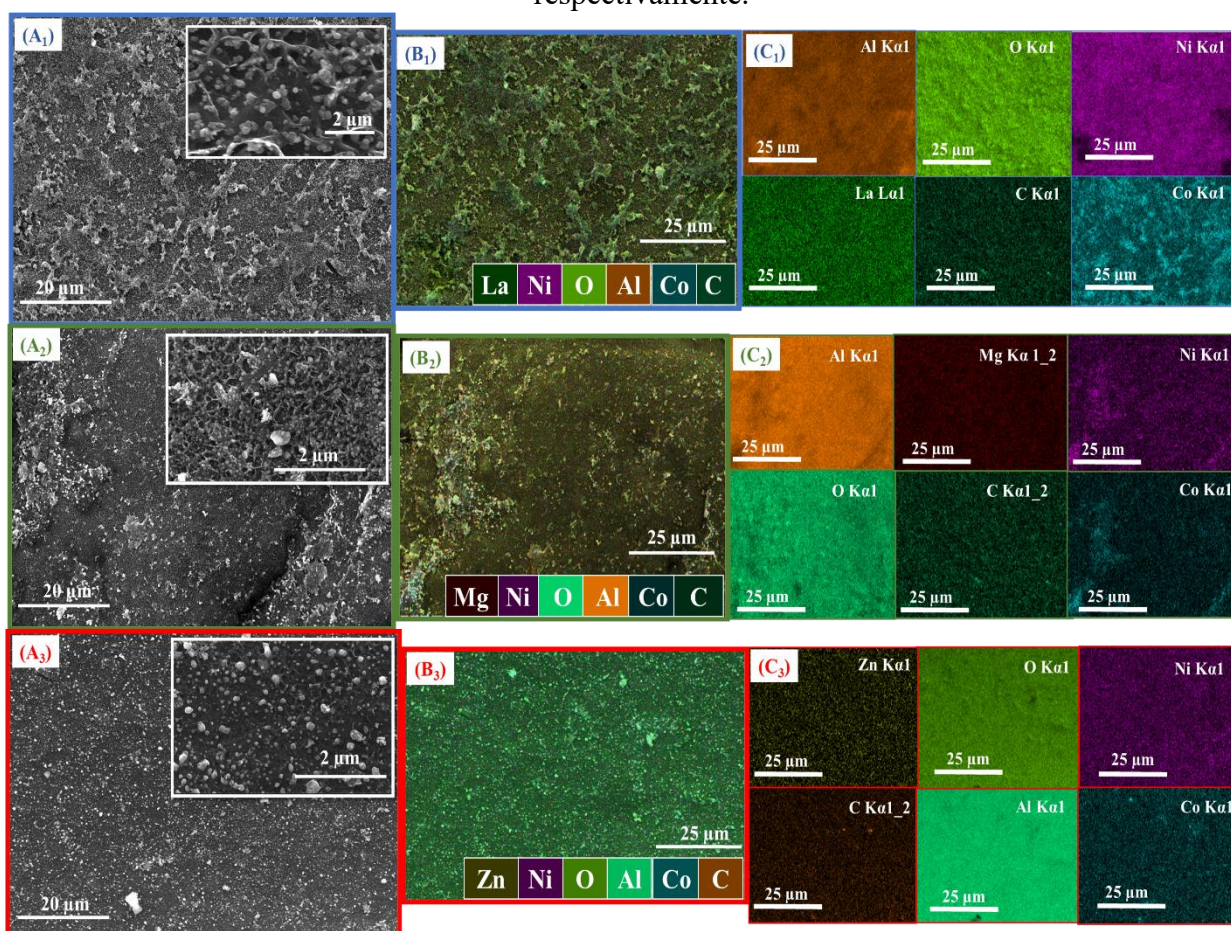
A imagem de EDS do sólido LA revela uma superfície com características arredondadas evidenciando presença dos elementos Al, O, La e C nas percentagens de 45,4, 41,5, 9,5 e 3,5%, respectivamente (Figura 21B₁). Verifica-se também, que os elementos La e Al estão bem

dispersos na superfície do sólido de acordo com o mapeamento EDS (Figura 21C₁). Por outro lado, a amostra MA apresentou baixa quantidade de Mg na superfície, cerca de 1,7%, enquanto os valores de O, Al e C são 51,4, 40,4 e 1,1%, respectivamente (Figura 21B₂). Portanto, os metais Al e Mg não estão bem distribuídos na superfície do sólido (Figura 21C₂). Há um aumento da quantidade do Al na superfície do ZA, de acordo com as quantidades de Al, O, Zn e C de 68,6, 28,0, 1,7 e 1,7%, respectivamente (Figura 21B₃). A presença de Zn em distribuição não homogênea na superfície do sólido foi observada pelos mapas de EDS (Figura 21C₃).

Salienta-se que em todos os casos, o carbono observado foi resultante do suporte utilizado para dispersar as amostras. Os catalisadores apresentam algumas similaridades, quanto às morfologias, em razão das consecutivas calcinações, de modo que a superfície externa é rugosa com morfologia de partículas agregadas (Figura 22).

Figura 22: (A) imagens MEV, (B) imagens EDS e (C) mapas de EDS dos sólidos suportados.

Os números 1, 2 e 3 à direita das letras representam as amostras LA, MA e ZA, respectivamente.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Entretanto, diferenças fundamentais entre partículas são observadas, principalmente aquelas em forma de bastão aglomeradas, são mostrado na Figura 22A₁ ampliadas. As etapas

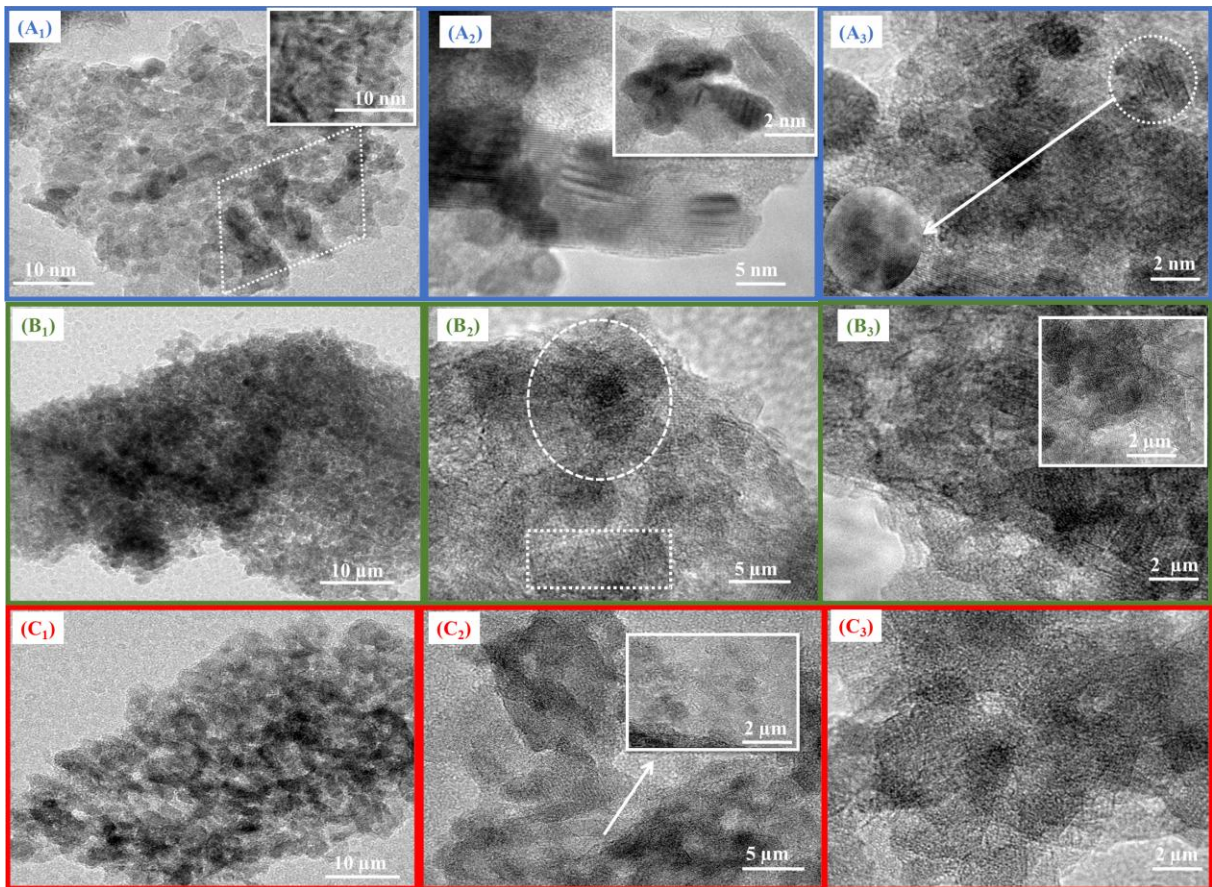
consecutivas de calcinação dos sólidos suportados evidenciam a menor porosidade com a retração dos diâmetros dos poros. As composições elementares dos catalisadores (Figura 22B₁-B₃) revelam pequenas quantidades de Mg (0,7%), La (6,6%) e Zn (1,1%) na superfície dos sólidos, com prevalência de Al (24,4-50,3%) e O (32,8-41,0%).

A alteração na distribuição dos elementos está associada ao tipo de suporte. Apesar dos resultados da análise de fisissorção de nitrogênio e DRX indicarem que as espécies Ni e Co estão bastante dispersas na superfície do suporte LA, o mapeamento de EDS (Figura 22C₁) mostra expressamente, que os metais Ni e Co estão distribuídos de forma heterogênea por toda a superfície dos suportes.

A amostra NiCo/LA apresentou quantidades de Co e Ni em torno de 13,7 e 19,2%, respectivamente. Para as amostras NiCo/MA e NiCo/ZA, baixas quantidades de Co e Ni, cerca de 3,0-3,6 e 4,3-4,6% foram encontradas, sugerindo que dificilmente podem ser visualizados, na maior parte dos sólidos. Desse modo, a composição dos sólidos está em conformidade com a formação dos suportes ZnO-Al₂O₃, MgO-Al₂O₃ e La₂O₃-Al₂O₃ sendo propensos a dispersar os centros ativos nos sólidos. As análises químicas mostram que as amostras possuem quantidades limitadas dos metais Ni e Co, as quais são distintas das nominais, devido ao processo de lixiviação e calcinação.

As características estruturais dos suportes foram examinadas a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 23). O suporte LA consiste em partículas desordenadas, sendo delas aglomeradas, com tamanho variando de 1-10 nm (Figura 23A₁). As regiões claras (Figura 23A₂) retratam geralmente as características observadas em amostras baseadas, na fase da γ -Al₂O₃ (Araujo et al., 2019; Nascimento et al., 2020). A seta na Figura 23A₃ representa uma fronteira entre duas regiões sugestivas do limite de grão.

Figura 23: Imagens TEM dos suportes: (A) LA, (B) MA e (C) ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

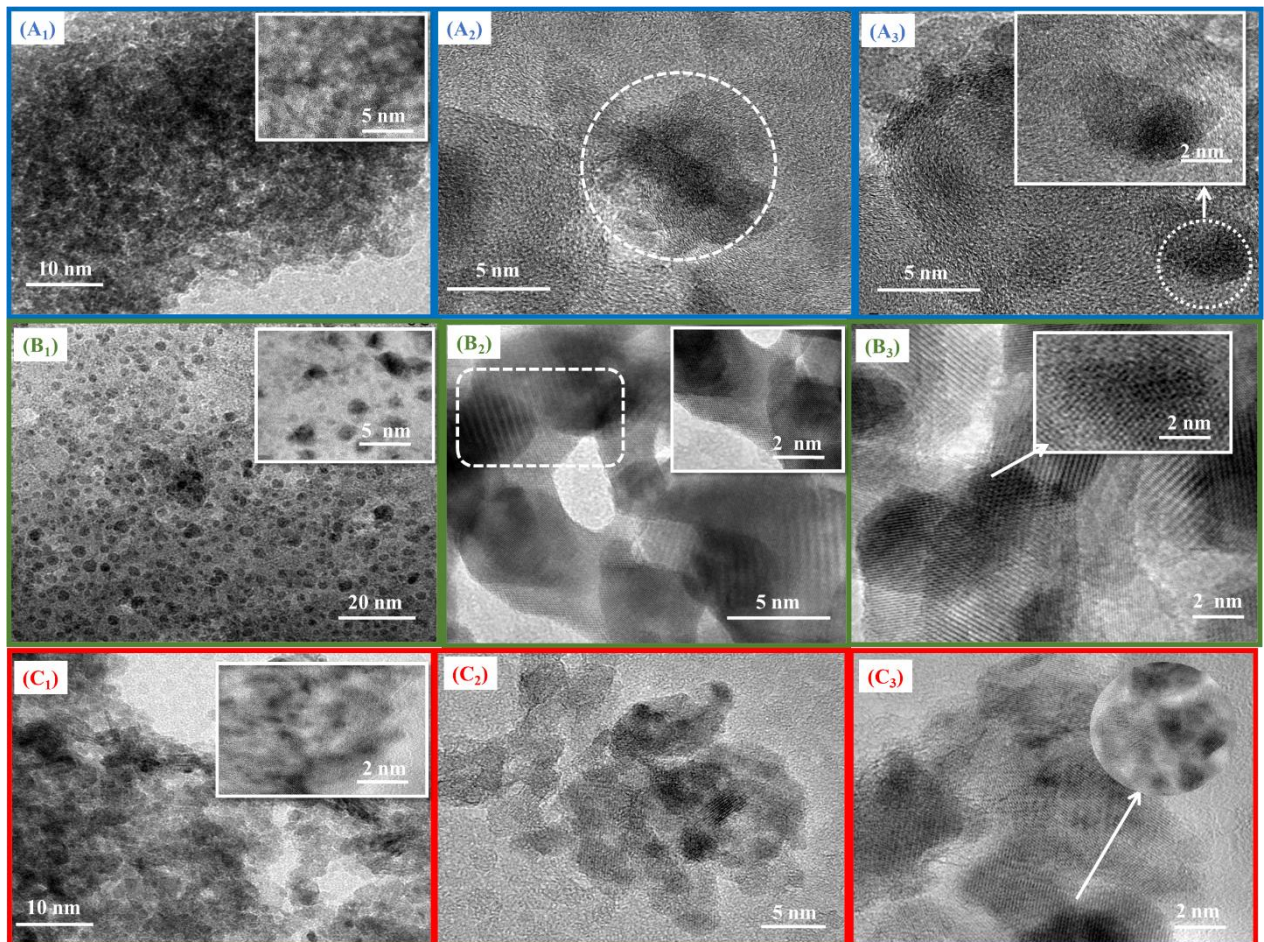
A imagem de TEM sugere espaçamentos de rede de 0,280 e 0,456 nm, os quais são indexados para (022) e (111) planos da γ - Al_2O_3 , conforme a literatura (Wang et al., 2021). Observam-se partículas escuras (Figura 23A₃) a qual compreende segregação do La_2O_3 . No caso do suporte MA, aglomerações de partículas semelhantes, com tamanhos em torno de 16 nm são observadas pela imagem de TEM (Figura 23B₁). Verificam-se também, regiões cristalinas mais evidentes do que as análogas do LA (regiões quadradas e esféricas destacadas na Figura 23B₂), mas diferem na descontinuidade do padrão, isto devido à superposição das fases formadas. Os resultados de DRX e Raman evidenciam que no suporte MA há formação das fases MgO e MgAl_2O_4 , através das distâncias interplanares (Figura 23B₂).

A imagem de TEM, (Figura 23B₃) ilustra as franjas dos reticulados de aproximadamente 0,210 e 0,281 nm, que podem ser atribuídas aos planos (200) e (103) das fases MgO cúbica e MgAl_2O_4 espinélio. O suporte ZA é composto por partículas menores com diâmetros na faixa de 1-7 nm, sendo menos aglomeradas que as das amostras LA e MA (Figura 23C₁). Os domínios cristalinos encontram-se com distância interplanar em torno de 0,247 nm que está associado ao (101) do ZnO cúbico (Jiang et al., 2016). Constatou-se o valor da distância interplanar de 0,280

nm (022), associado a γ -Al₂O₃, e a presença de regiões amorfas (Figura 23C₂). As partículas são significativamente cristalinas, capazes de gerar as franjas das redes (Figura 23C₃) como do MA, o qual é consistente com a formação do suporte binário ZA.

As características estruturais das amostras suportadas foram avaliadas por imagem direta da estrutura através de TEM. Verificou-se que após a dispersão dos metais Ni e Co no suporte LA, as partículas permaneceram desordenadas com algum grau de aglomeração (Figura 24A₁). A área delimitada ampliada, mostra que as partículas agregadas onduladas contêm nanopartículas notáveis dispersas nela (Figura 24A₁). Nestes agregados, a presença de franjas de rede que indica os domínios cristalinos do sólido NiCo/LA (Figura 24A₂).

Figura 24: Imagens TEM das amostras suportadas: (A) NiCo/LA, (B) NiCo/MA e (C) NiCo/ZA. Inserções ilustram partes da imagem em ampliações maiores.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

A imagem de alta magnificação mostra o intercrescimento de partículas aparecendo predominantemente, nas regiões cristalinas (centro superior, Figura 24A₂). Os planos periódicos correspondem às linhas (022), (220) e (11), com espaçamento de 0,280, 0,290 e 0,241 nm, respectivamente. Estes planos sugerem um arranjo regular da γ -Al₂O₃, a presença

das fases de espinélio Co_3O_4 e NiO cúbico, de acordo com a literatura (Wang et al., 2021; Natte et al., 2016). As nanopartículas apresentam tamanhos variando de 1 a 5 nm, sendo finamente dispersas por todo o volume, (Figura 24A₃), incluídos, também, nos grandes poros da amostra, conforme mostrado pela área selecionada (Figura 24A₃). Tais observações concordam com as propriedades texturais da área superficial, superior a $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para NiCo/LA e classificada na região de meso e macroporosidade.

As nanopartículas de NiO ou Co_3O_4 estão bem dispersas e de acordo com a imagem TEM da amostra NiCo/MA, com a maior dispersão dessas entidades, por exemplo, 83,2% detectado para NiCo/MA (centro-direita, Figura 24B₁) contra 21% para NiCo/LA. Deste modo, constata-se uma distribuição uniforme e perceptível das nanopartículas na superfície do suporte de MA, com tamanhos que se estendem de 1 a 13 nm (inserção, Figura 24B₁). A clara porosidade do suporte MA por meio da estrutura meso e macroporosa é verificada na Figura 23B₂, meio superior. A exemplo, o crescimento de interpartículas é observado pelo retângulo destacado na Figura 24B₂ inserida. É importante destacar que o espaçamento de rede de 0,280(022), 0,290(220), 0,241 (111), 0,210(200) e 0,281(103) nm correspondem ao Co_3O_4 , NiO , Al_2O_3 , MgO e MgAlO_4 , respectivamente. Além disso, a amostra NiCo/ZA exibe uma plaqueta de partículas (parte superior inferior, Figura 24C₁) com uma uniformidade de distribuição em comparação com NiCo/LA.

A partir da imagem ampliada, nota-se que as partículas menores estão dispostas sobre o suporte cristalino ZA (Figura 24C₁). Os tamanhos das nanopartículas de NiO e Co_3O_4 estão dentro da faixa de 5-19 nm, sendo relativamente menor que aqueles presentes no sólido NiCo/LA. A imagem de alta magnificação no centro inferior Figura 24C₂, apresenta um arranjo reticular bem-organizado, correspondente as fases Al_2O_3 , Co_3O_4 e NiO . O espaçamento em 0,247 nm, (101) é atribuído ao ZnO na fase cúbica. A Figura 24C₃ ilustra o arranjo porosidade regular juntamente com a estrutura cristalina das partículas, através das distâncias interplanares. Por fim, a visão ampliada da Figura mostra a presença de nanopartículas dentro dos poros (Figura 24C₃).

4.3.6 TPD-NH₃

A acidez dos sólidos sintetizados foi medida através de TPD-NH₃ e os resultados estão resumidos na Tabela 4. De acordo com a literatura, os sítios ácidos medidos por TPD-NH₃ são de força fraca, em temperaturas inferiores a 250 °C, enquanto os de força média retêm amônia mostrando picos de dessorção próximos da faixa de 250-350°C (Nguyen et al., 2022; Carmo et al., 2018; Ju et al., 2016). Os sítios ácidos característicos com força forte, apresentam picos

largos localizados na faixa de 500-700 °C (Tsiotsias et al., 2022; Carmo et al., 2018; Ju et al., 2016).

Tabela 4: Medidas de acidez por TPD-NH₃ dos sólidos suportados.

Catalisadores	Quantidade de Ácido mmol NH ₃ g _{cat} ⁻¹ a 150–250 °C	Quantidade de Ácido mmol NH ₃ g _{cat} ⁻¹ a 250–400 °C	Quantidade de Ácido mmol NH ₃ g _{cat} ⁻¹ a T > 500 °C	Total mmol NH ₃ g _{cat} ⁻¹
NiCo/MA	0,13	0,10	0,02	0,25
NiCo/LA	0,14	0,12	-	0,26
NiCo/ZA	0,07	0,11	0,01	0,19

Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

As curvas de TPD-NH₃ da alumina pura compreendem picos localizados em 150-250°C os quais relacionam-se aos ácidos de força fraca e os de moderada na faixa de 250-400 °C (Tabela 4), os resultados estão em consonância com os dados da literatura (Carmo et al., 2018; Yamamoto et al., 2003). Dessa forma, a amostra γ -Al₂O₃ apresenta acidez total de 0,187 mmol.NH₃.g⁻¹ (Carmo et al., 2018). Os sítios ácidos estão presentes na γ -Al₂O₃ estão localizados em temperaturas inferiores a 300 °C, sendo associados aos sítios ácidos de Lewis, por outro lado, os picos de dessorção em temperaturas superiores a 500 °C são atribuíveis tanto aos sítios ácidos de Brønsted como aos sítios ácidos de Lewis (Nikolova et al., 2006).

Com a adição dos promotores básicos à alumina, os suportes de óxido binários preparados em sol-gel, reduzem as quantidades de sítios ácidos superficiais, permanecendo apenas sítios ácidos fracos a médios. Segundo a literatura as espécies MgO, ZnO e La₂O₃ são consideradas óxidos básicos e, portanto, a ausência de sítios ácidos não é esperada. Por outro lado, a alumina possui sítios ácidos e básicos característicos de um óxido anfotérico (Tsiotsias et al., 2022; Nguyen et al., 2022).

A acidez dos suportes foi ajustável a partir do promotor adicionado. Verificou-se que a adição de Zn na alumina acarreta uma diminuição considerável na acidez total para 0,19mmol.NH₃.g⁻¹, enquanto a modificação com Mg aumenta a acidez total para 0,25mmol.NH₃.g⁻¹ e a adição de La provoca um ligeiro aumento da acidez total para 0,26mmol.NH₃.g⁻¹. Ao examinar as distribuições de força, nota-se que praticamente todas as amostras encontram-se em regiões de acidez fraca a moderada, com ausência de sítios ácidos de forte força (Ju et al., 2016; Charisiou et al., 2020).

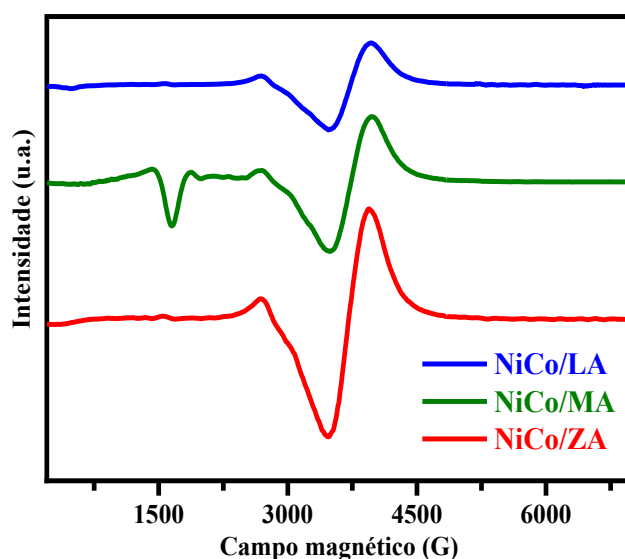
A quantidade de sítios ácidos para as amostras suportadas tem deslocamentos distintos para temperaturas mais altas devido às fases NiO e Co₃O₄ dispersas nos suportes, tornando a acidez total consideravelmente maior que a do γ -Al₂O₃, exceto para NiCo/ZA. Notavelmente, a boa dispersão de NiCo nos suportes fornece um aumento evidente das forças dos sítios ácidos com similaridade em termos de distribuições, apesar das grandes diferenças na acidez superficial devido ao Ni e Co atuarem como sítios ácidos de Lewis. Portanto, os sólidos suportados têm valores de acidez total muito mais elevados do que os não suportados, seguindo a ordem: NiCo/LA \cong NiCo/MA > NiCo/ZA.

Todas essas propriedades sugerem que os promotores estão incluídos na estrutura da alumina, modulando suas propriedades de textura, morfologia e acidez para favorecer a interação de Ni e Co em contato próximo com o suporte. Isso resultará em um número muito alto de sítios ativos possuindo acidez fraca a moderada para promover a reação AG, como mostrado posteriormente.

4.3.7 EPR

As medidas de EPR visam a determinação dos estados de oxidação dos óxidos de metais de transição, bem como, a presença de possíveis defeitos nos sólidos suportados. Conforme esperado, fase γ -Al₂O₃ não exibe sinais EPR, fato que indica a ausência de impurezas paramagnéticas na estrutura do referido sólido. Esses resultados estão em consonância com dados da literatura para compostos a base de óxido de alumínio (Niklova, 2006). Por outro lado, os espectros de EPR das amostras suportadas revelam sinais de ressonância com picos assimétricos situados em duas regiões distintas (Figura 25).

Figura 25: Medidas EPR para sólidos suportados.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

O sinal ressonante localizado em valores de campo magnético na faixa de 2400-5000 Gauss descreve as espécies paramagnéticas dos íons Ni^{2+} presentes nas partículas de NiO (Zhu, 2021; Zhang 2010). O valor de G calculado é próximo a 2,2, o qual está relacionado às espécies ferromagnéticas de Ni ou aos íons de Ni^{2+} com simetria cúbica substitucionais na matriz de óxidos (Zhu, 2021; Zhang 2010). O teor das espécies de Ni^{2+} revelado por EDS é muito baixo, sugerindo que NiO encontra-se interagindo fortemente com a alumina. Tal assertiva foi demonstrada posteriormente através dos resultados de XPS.

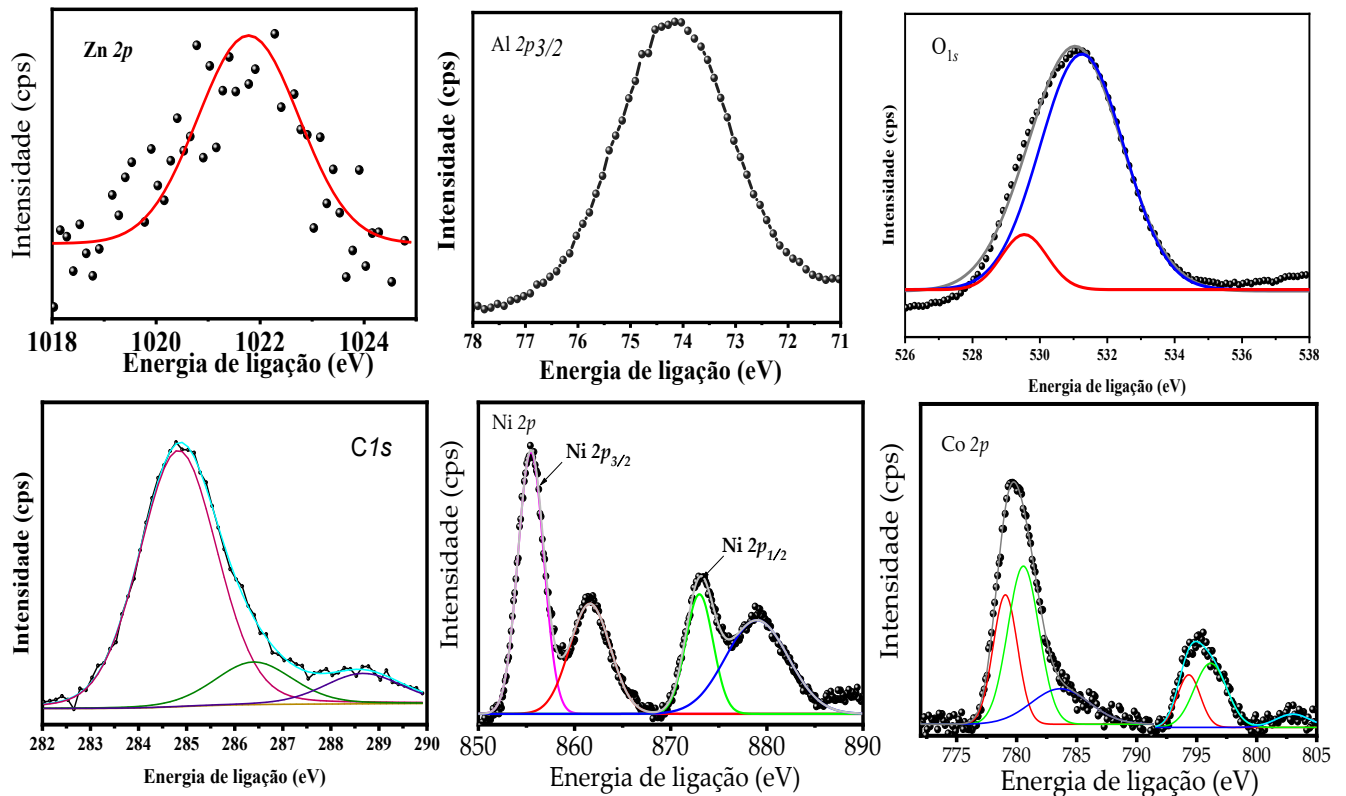
O segundo pico assimétrico, na faixa de 2400-5000 Gauss, sobrepõe-se a outro pico anisotrópico com valor g de 2,10, relativo aos íons Co^{2+} derivados do Co_3O_4 (Natte, 2016). Esses resultados corroboram com as análises de TEM, as quais ilustraram a presença da fase cúbica de óxido de espinélio em todos os sólidos. O valor g calculado compreende 2,00-2,12, indicando que os elétrons aprisionados nas vacâncias de oxigênio (Silva-Calpa, 2016). Outra proposta seria a presença de átomos de oxigênio superficiais que provavelmente estão interagindo com as vacâncias; as primeiras espécies podem mascarar as próprias vacâncias, ou até mesmo interagir gerando os sinais ferromagnéticos observados em torno 2900 Gauss (Silva-Calpa, 2016).

Ressalta-se que as espécies de La, Mg e Zn incorporadas na estrutura da alumina contribuem para os sinais ressonantes dos espectros de EPR. Contudo, as amostras suportadas têm curvas de EPR semelhantes, independentemente dos suportes da LA, MA e ZA. Portanto, a influência dos íons mencionados não é detectada, devido às baixas concentrações ou sobreposição dos espectros de EPR das espécies de Ni e Co.

4.3.8 XPS

Os estados de oxidação, bem como, as composições de superfície dos sólidos suportados são avaliados através das análises XPS. Os níveis de energia correspondentes a Al 2p, Zn 2p, O 1s, C 1s, Ni 2p e Co 2p são observados na amostra NiCo/ZA (Figura 26).

Figura 26: Espectros de XPS representativos para o sólido suportado por NiCo/ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Além dos elementos acima mencionados, os espectros XPS de amostras de NiCo/MA e NiCo/LA possuem sinais adicionais relativos aos subníveis Mg 1s e La 3d_{5/2}. O pico dominante relativo ao subnível Al 2p aparece na faixa de 73,8–74,1 eV (Tabela 5). Isso sugere a presença de Al(III) oriundos das ligações Al-O e Al-OH existentes na fase γ -Al₂O₃ (Silva Neto et al., 2020).

A formação de óxidos binários nas amostras dos suportes são evidenciadas através dos espectros de subnível Zn 2p_{3/2} em NiCo/ZA (Figura 26) correspondente a espécies de Zn (II) de ZnO (Carmo et al., 2022). Adicionalmente, o teor de Zn na superfície é bastante baixo (cerca de 0,46% em peso), enquanto o teor de Al é de 28,59% em peso. Esse resultado sugere que a maior parte do óxido de ZnO encontra-se no *bulk* do suporte ZnO-Al₂O₃, corroborando com os resultados de DRX, Raman e TEM que indicam a existência do suporte binário ZnOAl₂O₃.

Na amostra NiCo/LA, o subnível La 3d_{5/2} revela um pico intenso característico em 834,9 eV, bem como, La(III) oriundo de La₂O₃ (Araujo et al., 2019). Nota-se também que o teor de La na superfície é de 0,39% (em peso) em relação ao de Al que apresenta cerca de 25,66% em peso de composição superficial. Isso indica que o lantânio está principalmente incluído no suporte La₂O₃-Al₂O₃. Para NiCo/MA, o pico de Mg 1s ocorreu em 1303,4 eV, o qual se refere a espécie Mg(II) oriunda das fases MgAl₂O₄ e MgO (Liang et al., 2022).

O teor de Mg é cerca de aproximadamente 0,35% em peso, enquanto a quantidade de Al é de 22,44% em peso devido a formação do óxido de alumínio no *bulk*. Em consonância, os resultados de DRX que sugerem a presença da fase MgO, além da alumina. Com base no fato de que os teores de Mg, Zn e La no *bulk* são de 12,0% em peso, pode-se inferir que as contribuições de superfície dessas espécies são muito baixas na superfície do sólido. Portanto, grande parte destas espécies localiza-se principalmente no *bulk*.

Adicionalmente, o ajuste da curva, em alta resolução, relativa ao subnível de C 1s mostra três contribuições em todos os sólidos. Os valores de energias de ligação de 284,8, 286,8 e 288,9 eV são atribuídos ao carbono adventício, bem como as ligações C-C/-C=C-, C-OH e C=O, respectivamente (Araujo et al., 2019; Mota et al., 2022). Essas espécies de carbono surgem, provavelmente, devido à presença de alguns contaminantes orgânicos adsorvidos na superfície do sólido, embora represente apenas 6–7% em peso.

Tabela 5: Valores das energias de ligação (eV) e razões Ni/Al e Co/Al obtidos dos espectros XPS dos catalisadores.

Amostras	Al 2p	Mg 1s	Zn 2p _{3/2}	La 3d _{5/2}	C 1s	Co 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	O 1s	Ni/Al	Co/Al
NiCo/LA	73,8	-	-	834,9	284,9 286,9 288,9	780,3 795,0 802,3	855,6 861,1 872,6 878,2	530,6 531,2	0,44	0,57
NiCo/MA	74,2	1303,4	-	-	284,7 286,8 288,8	780,6 795,1 802,4	855,8 861,1 872,3 878,5	530,4 531,3	0,78	0,45
NiCo/ZA	74,1	-	1022,1	-	284,8 286,4 288,7	780,2 795,0 802,3	855,4 861,5 872,5 878,8	530,4 531,0	0,31	0,47

Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

O espectro de alta resolução do subnível de O 1s mostra duas espécies distintas de oxigênio em 530,6 e 531,3 eV, o que é consistente com o oxigênio quimisorvido na superfície e presença das ligações O-H oriundas de água adsorvido na superfície e/ou vacância de oxigênio e espécies O²⁻ da rede em Me-O (ARAÚJO et al., 2019; CARMO et al., 2021; Mota et al., 2022). De fato, as espécies de oxigênio que possuem energia de ligação de 530,6 eV são acompanhadas por grupos hidroxila, os quais possuem energia de ligação de 532,3 eV. Essas últimas espécies encontram-se presentes em quantidades relativamente alta na amostra NiCo/ZA, enquanto NiCo/LA e NiCo/MA possuem quantidades menores. Assim, NiCo/MA

possui a maior quantidade de vacâncias de oxigênio entre os sólidos, o que é consistente com a presença destas espécies através das medidas de EPR.

A deconvolução do espectro do subnível Co $2p$ sugere contribuições com energias de ligação em 780,3 e 795,0 eV, as quais estão associadas ao duplete Co $2p_{3/2}$ -Co $2p_{1/2}$. O pico satélite com intensidade fraca surge em aproximadamente 802,1 eV em todos os espectros. Os picos em 780,3 e 795,0 eV são atribuídos à presença simultânea de Co(III) e Co(II), oriundos de Co_3O_4 na superfície do sólido (Carmo et al., 2021; Nascimento et al., 2020). As análises de EDS revelaram que uma grande quantidade de espécies de Co estão presentes na superfície do sólido.

A literatura relata que ausência de picos satélites de intensidade forte pode estar associada à presença de Co_3O_4 (Chan, 1987; Nascimento et al., 2020). As relações Co/Al de 0,57, 0,45 e 0,47 foram obtidas para NiCo/ZA, NiCo/MA e NiCo/LA, sugerindo uma menor quantidade dessas espécies nestes últimos sólidos. O duplete Ni $2p_{3/2}$ -Ni $2p_{1/2}$ aparece em 855,6 e 878,2 eV, enquanto dois outros picos satélites surgem em 861,1 e 872,6 eV na amostra NiCo/LA (Tabela 5). Os espectros do subnível Ni $2p$ para amostras NiCo/LA e NiCo/MA têm valores de energia de ligação semelhantes. Esses componentes são atribuídos ao Ni(II) oriundo de NiO superficial (Carmo et al., 2021; Nascimento et al., 2020). As razões Ni/Al são 0,44, 0,78 e 0,31 respectivamente, para as amostras NiCo/LA, NiCo/MA e NiCo/ZA. Isso sugere uma maior cobertura da superfície NiCo/MA pelo NiO, conforme observado pelas medições TEM e análises EDS.

4.3.9 Desempenho catalítico na acetilação do glicerol

O desempenho catalítico dos sólidos sintetizados foi avaliado através da reação de esterificação do glicerol na presença de ácido acético. A reação foi conduzida com diferentes catalisadores (Tabela 6). Verificou-se que as conversões do glicerol sobre as amostras não suportadas são baixas, de modo que MA apresenta conversão em torno de 4,5%, enquanto os sólidos LA e ZA exibem apenas 3,6 e 2,3%, respectivamente.

Tabela 6: Conversões de glicerol, taxas de reação e seletividades de produto para os catalisadores avaliados em 1h de reação de EG.

Amostras	X (%)	Taxas de reação (mmol _{glicerol} g ⁻¹ cat h ⁻¹)	Seletividades (%)		
			Monoacetina	Diacetina	Triacetina
Branco	1,7	0,01	-	-	-
LA	4,5	0,05	-	9,0	23,0
MA	3,6	0,04	-	12,0	12,1
ZA	2,3	0,02	-	15,0	17,4
NiCo/LA	11,0	0,31	-	7	18,0
NiCo/MA	7,0	0,17	-	-	14,0
NiCo/ZA	5,0	0,14	-	-	16,0
^aγ-Al₂O₃	80	0,80	84	10	0,8

^aCondições de reação: glicerol/ácido acético (proporção molar) = 1:9, temperatura de reação = 100 °C, tempo de reação = 6 h, peso do catalisador = 0,50 g. Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

Destaca-se ainda que a γ-Al₂O₃ mostrou conversão de glicerol três vezes maior, em comparação aos suportes binários mais ativos. A incorporação de promotores básicos na estrutura da alumina reduz significativamente a acidez; esta característica apresenta-se à primeira vista, desvantajosa na conversão do glicerol. Como mencionado anteriormente, a alumina possui sítios ácidos de força fraca à média (Carmo et al., 2018). Desse modo, espera-se que a conversão e seletividade sejam elevadas, sob as condições de reação em estudo. Entretanto, o catalisador de alumina necessita de altas temperaturas, por exemplo 110 °C, e longos tempos de duração de reação (6 h) para converter o glicerol, além de baixa seletividade a triacetina.

Segundo as considerações mecanísticas (Mou et al., 2021), a reação de esterificação do glicerol com ácido acético implica na protonação do grupo carbonila da molécula de ácido acético sobre catalisadores ácidos de Brønsted que possuem fortes forças. Sequencialmente, o grupo carbonila ativado formado na etapa anterior reage com um grupo hidroxila do glicerol, via ataque nucleofílico, para formar um intermediário ligado C-O (Araujo et al., 2019; Mota et al., 2022). A reação ocorre através da eliminação da molécula de água na etapa de formação do intermediário e da formação de isômeros de acetina, como 1-monoacetina e 2- monoacetina (Silva Neto et al., 2020; Mota et al., 2022; Tentor et al., 2016). O mecanismo em série da reação das monoacetinas e das moléculas de ácido acético resulta em diacetinas (1,2-diacetina e 1,3-

diacetina), e a reação adicional das últimas moléculas com ácido acético produz triacetina (Malaik et al., 2021).

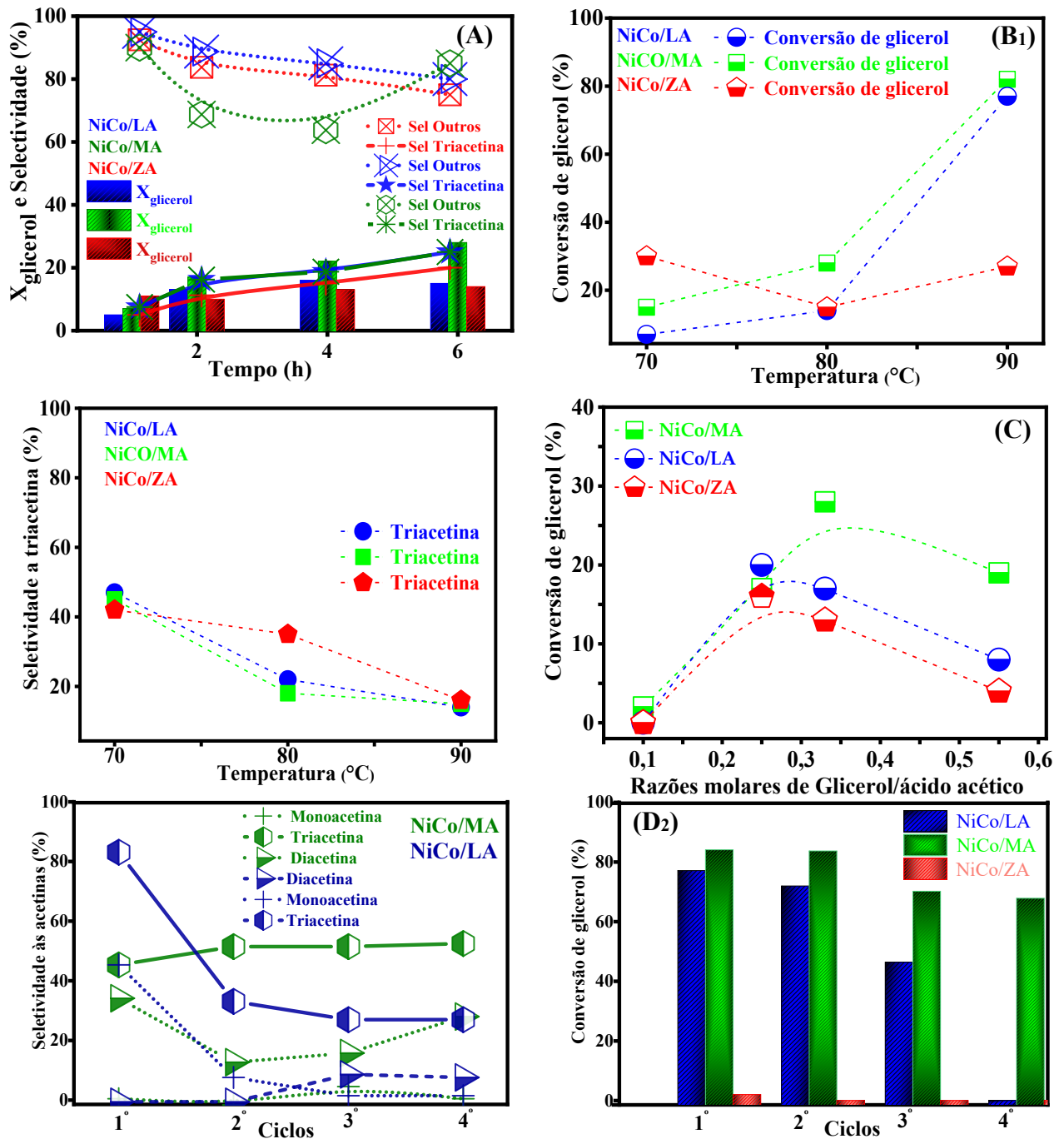
Nota-se que as razões atingem valores mais altos para os sólidos suportados, em comparação aos não-suportados (Tabela 6), devido à baixa quantidade de sítios ácidos presentes nestes últimos (Tabela 4). No caso das amostras suportadas, as conversões de glicerol são semelhantes, ao respectivo tipo de suporte, apresentando valores superiores aos dos catalisadores binários.

A amostra NiCo/MA apresentou conversão de aproximadamente 28%, enquanto os sólidos NiCo/LA e NiCo/ZA atingiram valores acima de 13%. Destaca-se que este efeito é encontrado em nanopartículas de Ni e Co dispersas nos suportes, tendo em vista que as próprias nanopartículas exercem função de quimiossorver o glicerol e trabalham sinergicamente como promotores básicos para adsorver o ácido acético. Além disso, nesses sistemas as nanopartículas dispersas nos suportes não são afetadas pela formação de água que leva à desativação dos sítios ácidos durante a reação de EG, como já encontrado (Mota et al., 2022). Quanto à seletividade a triacetina, constatou-se que não há mudanças significativas para os sólidos suportados, ao passo que a monoacetina e diacetina não são produzidas. Tal fato pode ser justificado devido à alta quantidade de subprodutos observado, após a condução da reação nas condições adversas (Tabela 6).

Estudos adicionais sobre a atividade foram realizados sobre os sólidos suportados com o intuito de examinar os efeitos da estrutura no desempenho catalítico. A Figura 27 mostra um aumento gradual na conversão de glicerol ao decorrer da reação para catalisadores suportados. Este efeito é atribuído às concentrações dos componentes, as quais não se encontram no equilíbrio, nos estágios iniciais da reação; portanto, o sistema se aproxima do equilíbrio com o progresso da reação.

Dessa forma, as tendências quanto as atividades são resumidas na Figura 27A. Os suportes binários contribuem para conversões de glicerol com valores superiores a 13% em pouco tempo de reação.

Figura 27: (A) Testes de atividade catalítica na reação de acetilação em função do tempo de reação. (B) Influência da temperatura nas propriedades catalíticas das amostras. (C) Razões molares de glicerol/ácido acético (D) Estudos de reutilização.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023).

O aumento do tempo de reação para 4h possibilita uma conversão para amostra NiCo/ZA, à medida que se observa um aumento na conversão do glicerol sobre o sólido NiCo/LA. Isto pode provocar a agregação das partículas do suporte e, conseqüentemente, a instabilidade do catalisador em até 4 h, como demonstrado mais adiante nos dados de

reciclabilidade. O sólido NiCo/MA exibe um aumento na conversão do glicerol em tempos longos de reação, mantendo valores superiores a 28% após 6 h de reação. Tal fato foi atribuído a existência de sítios ácidos no sólido, além das partículas de Ni e Co expostas na superfície do suporte, o qual resulta em elevada disponibilidade de sítios ativos capazes de melhorar o desempenho catalítico. Desse modo, a dispersão de nanopartículas de Ni e Co no suporte MA, a baixa acidez e o efeito sinérgico são fatores que colaboram para a atividade catalítica do sólido. Adicionalmente, o melhor desempenho catalítico para NiCo/MA devido à porosidade.

Embora o sólido NiCo/LA apresente alta porosidade em relação ao NiCo/ZA e NiCo/MA, o desempenho catalítico da primeira amostra é atribuído à baixa interação entre as nanopartículas de Ni e Co e o suporte de LA. Isso facilita a lixiviação das partículas durante a reação, promovendo o declínio da atividade catalítica em 6 h de reação, como exposto pela tendência das curvas (Figura 27A). A NiCo/ZA possui menor acidez, fato que conduz a desativação dos sítios ácidos pela presença de água em comparação com o catalisador NiCo/MA. A seletividade à triacetina aumenta à medida que a reação prossegue, embora dificilmente se altere em 6 h em todos os sólidos (Figura 27A). De maneira oposta, a seletividade para os subprodutos da reação aumenta significativamente durante todos os intervalos de tempo atingindo valores próximos a 70% em 6 h, devido à formação de outros subprodutos representado por oligômeros de triacetina (Figura 27A).

A Figura 27B₁ ilustra a dependência da temperatura sobre conversão do glicerol e a Figura 27B₂ seletividade para triacetina. Inicialmente, os sólidos apresentaram conversão do glicerol abaixo de 10% a 70 °C, revelando a necessidade de aquecimento para aprimorar o desempenho catalítico. A conversão do glicerol aumenta na temperatura de 80 °C em decorrência ao fornecimento de calor à reação (Rane et al., 2016). No entanto, NiCo/ZA mostra a redução na conversão do glicerol sugerindo que os subprodutos são formados, enquanto os oligômeros são irreversivelmente adsorvidos sobre os sítios ativos a 90 °C, atingindo 27% de conversão e 16% de seletividade para triacetina (Figura 27B₂). Tais efeitos de temperatura são típicos na redução da conversão do glicerol com o aumento da temperatura devido à exotermicidade geral da reação (Mou et al., 2021).

Por outro lado, a conversão de glicerol das amostras NiCo/LA e NiCo/MA são distintas do sólido NiCo/ZA. Constatou-se que a conversão do glicerol para os catalisadores NiCo/LA e NiCo/MA é 3 vezes maior do que NiCo/ZA a 90 °C (Figura 27B₁). Isso significa que a conversão do glicerol sobre NiCo/ZA permanece constante na faixa de temperatura investigada. Nesse caso, a temperatura causa variações nos calores específicos, quando o grupo hidroxila do glicerol é substituído por grupos acetil do ácido acético até atingir um patamar constante (Mou

et al., 2021; Manríquez-Ramírez et al., 2020). A energia de ativação calculada para NiCo/MA é de $18,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, assumindo que a reação obedece a cinética de pseudo-segunda ordem. Este valor é inferior ao observado para alumina sulfatada cerca de 70 kJ mol^{-1} (Rane et al., 2016).

Os resultados demonstram ainda, uma redução na seletividade para monoacetina e diacetina com o aumento da temperatura. Portanto, os catalisadores mostram seletividade alta para triacetina e subprodutos na faixa de temperatura investigada (Figura 27B₂). Além disso, as conversões aumentam acentuadamente para NiCo/MA e NiCo/LA, em toda a faixa de temperatura avaliada; entretanto, a seletividade para triacetina se aproxima de valores baixos em altas temperaturas, devido à produção de oligômeros.

Nesse sentido, o aumento da temperatura de 70 para 90 °C resulta na queda da seletividade para triacetina de 47% para 13% em todos os sólidos. Visto que há fornecimento de calor ao sistema, elevadas temperaturas contribuem para esterificação da monoacetina em triacetina, pois a reação trata-se de um processo altamente endotérmico (Mou et al., 2021). Por outro lado, NiCo/MA apresenta acidez e porosidade distintas, em comparação com as demais amostras de modo que altas temperaturas melhoram a produção de triacetina. Os desempenhos catalíticos são significativos a 80 °C, portanto, os estudos de atividade catalítica são continuados nesta temperatura.

A dependência da conversão do glicerol com a razão molar é mostrada na Figura 27C. O aumento considerável da atividade catalítica dos sólidos ocorre com a variação das razões molares de glicerol/ácido acético de 0,10 a 0,33, ao passo que a conversão do glicerol na razão molar 0,55 de glicerol/ácido acético é reduzida para todos os sólidos (Figura 27C). Tal efeito ocorre devido às altas concentrações de glicerol viscoso na mistura reacional, limitando, possivelmente, o acesso dos reagentes as partículas de Ni e Co ativas na superfície do suporte ou os sítios ácidos do suporte podem ser restritos.

O sólido NiCo/MA atinge conversões de glicerol em torno de 2 a 28%, quando a razão molar de glicerol/ácido acético é alterada de 0,10 para 0,33, representando 16 e 22% da triacetina. Uma avaliação mais detalhada do comportamento da amostra NiCo/ZA evidencia a desativação do sólido por lixiviação dos sítios ativos, o que explica a baixa atividade catalítica variando as razões molares entre glicerol e ácido acético. Além disso, as conversões do glicerol decaem de 20% para 8% sobre NiCo/LA, quando ocorre o aumento das razões molares de 0,25 para 0,55. Ressalta-se que todos os sólidos suportados com razões molares acima de 0,55 não sofreram modificações aparentes na seletividade da triacetina. Dessa forma, a literatura revela que a alteração da acidez e porosidade dos sólidos exerce um papel importante na determinação da eficiência de difusão dos reagentes e produtos, melhorando a seletividade a triacetina (Perez

et al., 2022; Mota et al., 2022; Tentor, et al., 2016). A triacetina possui um diâmetro molecular de aproximadamente 4,5 nm e, portanto, requer espaço para se difundir nos poros do catalisador; caso os sítios ativos estiverem na superfície, limitaria a obtenção da triacetina sobre os catalisadores estudados.

Os estudos de reciclo dos catalisadores mais ativos são mostrados na Figura 18D₁ e 18D₂. A conversão do glicerol e seletividade de triacetina na razão molar de 0,33 de glicerol/ácido acético e temperatura de 80 °C são conduzidas em condições otimizadas de 1 a 4 ciclos de uso de 24 h cada. Conforme descrito nas Figuras 27D₁ e 27D₂, a amostra NiCo/LA apresenta redução na conversão de glicerol de 8% do 1º ciclo para o 2º ciclo de uso. Isso se deve ao aumento simultâneo na concentração dos subprodutos e lixiviação dos sítios ativos. Deste modo, os valores da seletividade para triacetina sobre o catalisador NiCo/LA declinam de 84% para 35%, enquanto monoacetina e diacetina seguem tendências semelhantes de decaimento. Dentre os catalisadores testados, NiCo/ZA é o menos ativo e seletivo as acetinas, em virtude da inevitável lixiviação das nanopartículas ativas e da forte adsorção de subprodutos atingindo a desativação completa no primeiro uso na reação.

Quando a reação de esterificação atingiu as 48 h, no 2º ciclo de uso, a conversão do glicerol sobre o catalisador NiCo/LA atingiu uma redução contínua, alcançando conversão e seletividade de monoacetina de 77 e 10%, respectivamente. Ao passo que a amostra NiCo/MA apresentou maior estabilidade durante o reuso, a conversão apresentada variou de entre 84 e 70%, no 2º e 3º ciclos de uso. Tal fato é justificado pela presença dos sítios ativos de Ni e Co, associado à fase estável do espinélio de MgAl₂O₄, a qual atua como um componente ativo adicional para melhorar o desempenho catalítico. A produção das acetinas segue as mesmas tendências com conversões do glicerol de modo que cerca de 53% de triacetina, 29% de diacetina e 4% de monoacetina são formados, além de 14% de subprodutos de condensação.

No 4º ciclo, em 78 h de reação, o sólido NiCo/LA não apresenta conversão do glicerol, e, portanto, a lixiviação das nanopartículas é considerado fator de desativação mais importante para sua baixa reutilização. Após três usos repetidos, NiCo/MA mostra cerca de 67% da atividade catalítica inicial, com 53% de seletividade para triacetina tendo pouca desativação nos demais ciclos. Estudos anteriores sobre a reação de esterificação realizada com catalisadores à base de Ni e Co suportados, confirmaram que a forte adsorção de subprodutos, que permanecem principalmente na superfície dos sítios ácidos dos óxidos do suporte, e a lixiviação das nanopartículas metálicas estão entre as principais causas que leva a desativação dos catalisadores (Mota et al., 2022).

A partir dos resultados obtidos, a atividade catalítica da amostra NiCo/MA é mantida por até quatro ciclos, de acordo com teste de reutilização. Dessa forma, o sólido é mais resistente à desativação, em comparação com os outros catalisadores suportados. Tal fato provém do efeito sinérgico intrínseco entre suporte e as nanopartículas de Ni e Co. Além disso, a presença da fase estável do espinélio de MgAl_2O_4 , possuindo espécies de oxigênio da rede, atua como componente ativo adicional para aprimorar a atividade do catalisador NiCo/MA e a seletividade na esterificação do glicerol. Portanto, o desempenho catalítico dos sólidos suportados corrobora com a estabilidade estrutural, porosidade e acidez dos catalisadores.

4.4 Conclusão

Suportes porosos de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ com acidez controlável foram modificados com nanopartículas de Ni e Co bem dispersas. Os resultados de DRX, Raman e FTIR demonstraram a prevalência de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com porosidade e acidez moduladas.

As análises EPR e XPS também confirmaram a existência de espécies de oxigênio da rede, bem como espécies ativas de Ni^{2+} e $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, melhorando o desempenho catalítico. Isso foi atribuído a um efeito sinérgico entre as nanopartículas e o suporte poroso, em vez de a acidez melhorar a atividade dos sólidos na reação de EG.

Os efeitos da temperatura, proporções molares de glicerol para ácido acético e estudos de reutilização certamente demonstraram que as nanopartículas de Ni e Co interagiram fortemente com o suporte e promoveram o melhor desempenho de $\text{NiCo/MgO-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiCo/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ em comparação com $\text{NiCo/ZnO-Al}_2\text{O}_3$.

Nesse contexto, a presença de sítios ativos de Ni e Co, apoiados pela fase espinélio MgAl_2O_4 , que possui alta estabilidade e uma significativa quantidade de espécies de oxigênio da rede, conferiu ao catalisador $\text{NiCo/MgO-Al}_2\text{O}_3$ um desempenho catalítico superior em diferentes condições reacional. O catalisador teve uma boa durabilidade após ser reutilizado quatro vezes, revelando uma excelente atividade catalítica para a produção de acetinas.

**5 CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DE
NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO-ALUMINA COMO CATALISADORES PARA
A PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE GLICEROL**

5.1 Introdução

As cerâmicas porosas de alumina, sejam em massa ou suportadas, têm sido amplamente estudadas devido às suas propriedades notáveis (Trueba, Trasatti, 2005; Dehkordi et al., 2023). Entre as diversas fases de transição da alumina, a fase da γ - Al_2O_3 destaca-se por suas características únicas e superiores, como poros mesoestruturados, grande área de superfície e propriedades ácido/base (Mukhamed'yarova et al., 2021; Carmo et al., 2022; Zolghadri et al., 2023; Wang et al., 2022).

Apesar de sua versatilidade em aplicações catalíticas, a forte acidez superficial da γ - Al_2O_3 limita sua eficiência em algumas reações, particularmente na produção de biocombustíveis catalisada por ácido-base (Evangelista et al., 2016; Bezerra et al., 2022; Kim, Kim Lee, 2014). Além disso, a baixa estabilidade química e hidrotérmica da alumina, bem como a limitada acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos da γ - Al_2O_3 microporosa, são desafios que precisam ser superados para desenvolver alumina mesoporosa com propriedades personalizadas para aplicações catalíticas específicas (Trueba, Trasatti, 2005; Zolghadri et al., 2023; Nascimento et al., 2020).

Para mitigar o problema da alta acidez, óxidos básicos foram adicionados à alumina como promotores, resultando em concentrações ótimas de sítios ácidos (Zolghadri et al., 2023; Bezerra et al., 2022; Kim, Kim Lee, 2014; Gonçalves et al., 2018). Diversas rotas sintéticas foram desenvolvidas para melhorar a estabilidade química da alumina porosa, incorporando grafeno e nanofolhas de carbono na estrutura da alumina, formando excelentes compósitos de matriz de óxido metálico (Liang et al., 2022; Hussainova et al., 2017; Filiciotto et al., 2022).

A estrutura de rede de favo de mel com hibridização sp^2 do grafeno e seus derivados, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido, fazem do grafeno uma excelente matriz para compósitos com outros materiais (Meng et al., 2015; Fan et al., 2012). O GO, em particular, possui uma estrutura multicamada bidimensional com grupos laterais funcionalizados com oxigênio. Esses grupos funcionais tornam o GO mais dispersível em solventes orgânicos polares e em água, sendo uma matriz base ideal para a funcionalização de componentes ativos de catalisadores suportados (Hussainova et al., 2017; Masteri-Farahani, Hosseini, Forouzeshf, 2020).

Os avanços nas rotas sintéticas para a fabricação de nanocompósitos baseados em óxidos metálicos e grafeno demonstraram que a estratégia de nanomoldagem resulta em materiais com propriedades morfológicas, ácidas, texturais e estruturais personalizadas (Hussainova et al., 2017; Meng et al., 2015; Fan et al., 2012). Os nanocompósitos

nanomoldados aproveitam as características químicas multifacetadas do grafeno, resultando em mesoestruturas robustas que são de particular interesse em reações catalíticas ácido-base, devido à sua menor suscetibilidade à desativação, o que limita o acesso dos reagentes aos sítios ativos.

Neste trabalho, nanocompósitos de grafeno à base de alumina, possuindo variados atributos estruturais e morfológicos, foram sintetizados através de uma abordagem de nanomoldagem. Devido a menores limitações de difusão em seus sistemas de poros em comparação aos óxidos metálicos convencionais, os nanocompósitos obtidos são aplicáveis à esterificação do glicerol, demonstrando boa seletividade para ésteres de glicerol.

A esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois tem ganhado significativa atenção nos últimos anos devido à importância comercial dos ésteres como produtos químicos finos, aditivos e solventes (Hosseini, Masteri-Farahani, Shahsavari, 2019; Malaika, Mesjasz, Kozłowski, 2023; Wolska, Stawicka, Walkowiak-Kulikowska, 2021; Zhou, Al-Zain, 2013). Especificamente, a esterificação do glicerol com ácido acético é uma rota alternativa para a produção de ésteres de glicerol, como monoacetina, diacetina e triacetina. Diversos catalisadores ácido-base e redox foram explorados para essa reação (Zhou, Al-Zain, 2013; Silva et al., 2020). No entanto, os catalisadores ácido-base sofrem de lixiviação de sítios ativos e desativação pela água produzida durante a reação (Zhou, Al-Zain, 2013; Bezerra et al., 2022).

Por outro lado, os catalisadores redox ainda necessitam de uma análise sistemática mais aprofundada de suas propriedades catalíticas, considerando a análise extensiva dos óxidos metálicos como sítios ativos. Tentativas de utilizar materiais à base de carbono como catalisadores na esterificação do glicerol com ácido acético têm sido feitas devido às suas características únicas, como porosidade e resistência a meios ácidos e básicos, embora esses materiais apresentem baixa reciclabilidade (Malaika, Ptaszynska, Kozłowski, 2021).

Dessa forma, pode-se supor que as nanofolhas de grafeno compostas por epóxidos e hidroxilatos em seus planos basais e carboxilatos em suas bordas podem melhorar a hidrofobicidade do compósito contra a desativação pela água (Krishnamoorthy Et Al., 2012; Wang Et Al., 2010; Akhavan, Ghaderi, Esfandiar, 2011). Além disso, nanocompósitos de óxidos à base de carbono, especialmente aqueles compostos por GO, podem ser quimicamente estáveis, econômicos e mecanicamente resistentes (Hussainova et al., 2017; Wang et al., 2010). As nanofolhas de GO podem ainda prender as nanopartículas de óxidos metálicos ativos dentro da matriz, protegendo-as dos efeitos de lixiviação. Assim, o desempenho catalítico dos nanocompósitos foi avaliado através da esterificação do glicerol na presença de ácido acético.

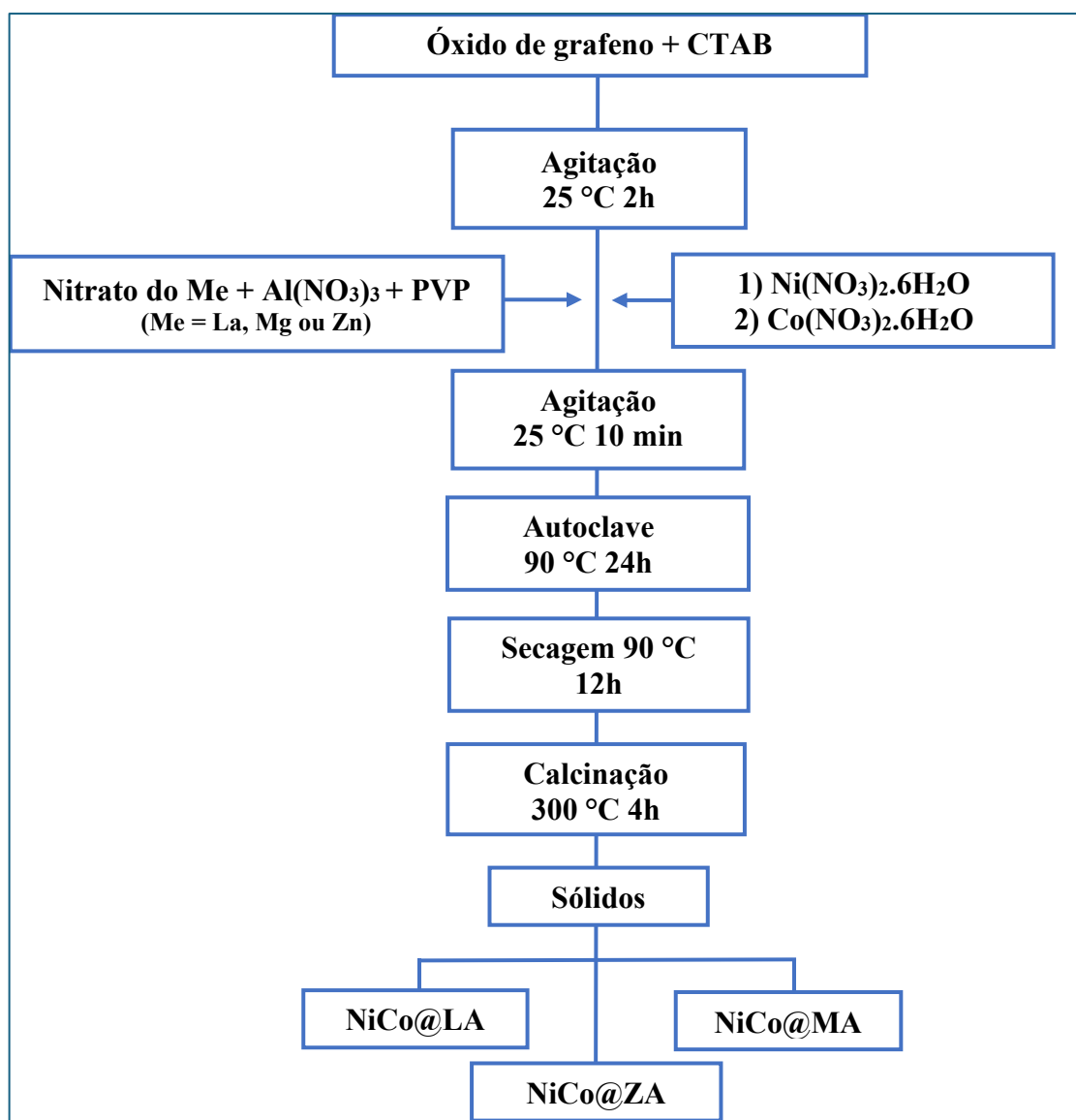
As metodologias de nanomoldagem e tratamento hidrotérmico permitem alcançar um curto tempo de nucleação e cristalização, resultando em nanocompósitos de óxidos metálicos com morfologia e estrutura controladas e estabilidade ampliada. A inovação desta abordagem reside na obtenção de partículas de NiCo de pequeno tamanho, uniformemente dispersas com alta dispersão na alumina e melhor estabilidade química, correlacionando essas características com propriedades catalíticas para a produção de ésteres de glicerol.

5.2 Procedimento experimental

5.2.1 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores baseados em alumina nanoestruturadas foram sintetizados através do método de nanomoldagem, de acordo com a literatura (Alves et al., 2016), com algumas alterações. As etapas de preparação dos sólidos estão descritas no fluxograma ilustrado na Figura 28.

Figura 28: Fluxograma do procedimento de síntese das amostras baseadas nos nanocompósitos óxido metálico-grafeno.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Sucintamente, em um béquer foram adicionados 3,25 mL da suspensão de óxido de grafeno e 2,73 g de CTAB (C₁₉H₄₂BrN), que ficou sob agitação durante 2h, à temperatura

ambiente. Em seguida, foram adicionados ao sistema 0,074 g de polivinilpirrolidona, 12 mL de uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 mol.L⁻¹ e 12 mL de uma solução $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ 0,1 mol.L⁻¹ e agitou-se até completa homogeneização. Para obtenção de cargas metálicas de 1% em massa, foram adicionadas soluções de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e a mistura permaneceu em agitação durante 10 min. Sequencialmente, a mistura resultante foi submetida a tratamento hidrotérmico em autoclave contendo um copo de teflon revestido com aço inoxidável e aquecido em estufa a 90 °C, durante 24 h. Após secagem, o material foi calcinado a 300 °C por 4 h, sem fluxo de ar sintético. A amostra obtida foi designada de NiCo@LA. Outros sólidos foram obtidos através do método acima, utilizando-se $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursores, para produção de sólidos que foram nomeados de NiCo@MA e NiCo@ZA, respectivamente.

5.2.2 Caracterizações dos catalisadores

5.2.2.1 Propriedades morfológicas

As micrografias dos sólidos foram adquiridas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando um microscópio eletrônico FEI, Quanta 200 FEG. O equipamento MEV foi acoplado a um sistema de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) operando a 2 kV de voltagem de aceleração. Antes das análises, a superfície das amostras foi revestida com uma fina camada de Ag/Au para melhorar a condutividade.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução foram realizadas com um instrumento modelo FEI TECNAI G2 20 operado a uma voltagem de aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas suspendendo os nanocompósitos em etanol e agitando a mistura em um banho de ultrassom. Uma gota das suspensões de amostra foi deixada para secar e depois colocada em uma grade de cobre revestida com um filme de carbono forte.

5.2.2.2 Propriedades estruturais

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram registrados em um espectrômetro *Bruker Vertex 70 V FT-IR*. As amostras foram diluídas em KBr seco usando uma proporção de 1:100 para amostra. Em seguida, os sólidos foram prensados em pellets e colocados em uma célula de quartzo com janelas KRS-5 para realizar as medições. Os espectros foram obtidos em um intervalo de número de onda de 4000-400 cm⁻¹ com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

A cristalinidade e a composição de fase dos nanocompósitos foram investigadas por Difração de Raios-X (DRX) usando um difratômetro *DMAXB Rigaku* equipado com radiação

Cu-K α (1,5406 Å). A voltagem e a corrente do feixe foram de 40 kV e 25 mA, respectivamente. As amostras foram escaneadas em um intervalo de 2θ de 10–70° com uma taxa de varredura de 0,02° por 100 s usando a geometria de Bragg-Brentano. Os padrões de difração foram analisados usando o *Joint Committee of Powder Diffraction Standard* (JCPDS).

As medições de espectroscopia Raman foram realizadas com um espectrômetro *LabRAM HR Horiba Scientific*. O sistema Raman foi combinado com um diodo laser de 785 nm como fonte de excitação. A linha laser foi aplicada nos sólidos para excitar o espectro Raman a 2 mW. Os espectros Raman foram registrados usando luz visível focada por um objetivo de 50 vezes. A luz espalhada foi coletada pelo mesmo objetivo em configuração de retro espalhamento, dispersa por um monocromador para ser detectada por um dispositivo acoplado por carga (CCD). Pelo menos oito acumulações por segundo para coletar cada espectro foram realizadas com uma resolução de 4 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos no intervalo de 200–1800 cm⁻¹.

5.2.2.3 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos sólidos foram analisadas por meio de isotermas de fisissorção de nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido, utilizando um analisador ASAP 2420 (Micromeritics). Antes das análises, as amostras foram submetidas a um processo de dessorção a 150 °C por 8 horas para remover quaisquer adsorvatos presentes. As áreas de superfície específica e as distribuições de tamanho de poro das amostras foram estimadas aplicando os modelos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

5.2.2.4 Propriedades eletrônicas

As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foram realizadas usando uma Microsonda de Varredura XPS *Versaprobe II* da *Physical Electronics*. A radiação Al K α (1486,6 eV) foi utilizada como fonte de excitação de raios-X. Um neutralizador de carga foi operado em um vácuo melhor que 10⁻⁷ Pa. Os efeitos de carregamento da amostra foram corrigidos utilizando a referência de carga contra carbono adventício (C 1s a 284,8 eV). Foi considerado um erro estimado de $\pm 0,1$ eV para todas as análises. Os espectros Auger registrados para Zn e La foram muito fracos.

As medições de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas em um espectrômetro *Bruker* a temperatura ambiente, utilizando o equipamento de banda X com uma frequência de operação de 9,5 GHz. A modulação de amplitude foi de 5 G e a modulação de frequência de 100 kHz. Espectros de alta frequência, com valores de g correspondentes ao elétron livre, foram obtidos. Os sólidos foram previamente embalados em tubos para EPR

equipados com válvulas de controle, para permitir o tratamento necessário antes das medições.

5.2.3 Desempenho catalítico

A atividade catalítica dos sólidos foi avaliada na reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético. Os testes foram conduzidos em um reator em batelada, monitorado por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama. O reator de quartzo foi carregado com 50 mg de catalisador e uma razão molar de glicerol/ácido acético de 1:3. A mistura reacional foi agitada magneticamente por 6 horas a 80 °C, como demonstrado na Figura 11. Em intervalos regulares de 60 min, alíquotas foram retiradas do reator e analisadas imediatamente com o cromatógrafo *Shimadzu GC*, com detector de ionização por chama.

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores, foi conduzido um estudo de reciclagem ao longo de quatro ciclos de 24 horas cada. Após a primeira execução, foram adicionados de 1 a 2,5 mg de catalisador no meio reacional. Todos os experimentos catalíticos foram realizados em duplicata.

A Equação IV usadas para calcular a conversão de glicerol e a seletividade dos produtos estão detalhadas a seguir.

$$X_{gli} = \frac{(\%gli_{entrada}) - (\%gli_{saida})}{(\%gli_{entrada})} \times 100 \quad (IV)$$

Em que:

X_{gli} = conversão de glicerol;

$\%gli_{entrada}$ = porcentagem em massa da concentração de glicerol na entrada;

$\%gli_{saida}$ = porcentagem em massa da concentração de glicerol na saída no tempo t (h).

A seletividade (S), aos produtos foi determinada com base na Equação V. A taxa inicial de reação de todos os sólidos, após 0,5 h de reação, foi calculada de acordo com a Equação VI.

$$S = \frac{(\% \text{ produto desejado})}{(\sum \% \text{ dos produtos formados})} \times 100 \quad (V)$$

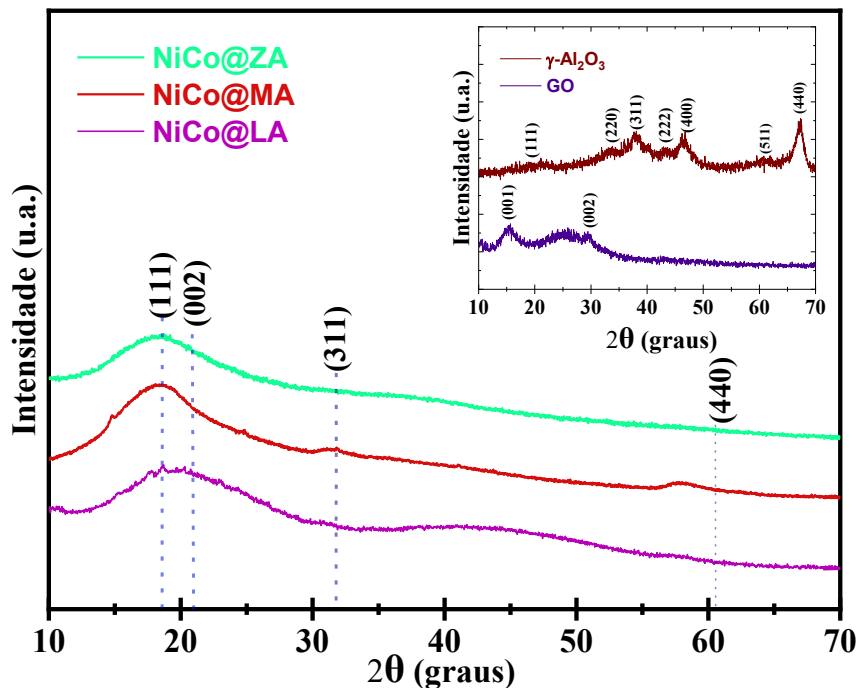
$$\text{Taxa inicial (\%)} = \frac{(\text{massa do glicerol convertido})}{(\text{massa do catalisador} \times \text{tempo})} \times 100 \quad (VI)$$

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Difração de Raios X

As estruturas cristalinas dos nanocompósitos foram investigadas utilizando a técnica de Difração de Raios X (DRX). Os padrões de difração (Figura 29), revelaram que todos os sólidos apresentam picos largos de difração, com predominância de óxido de grafeno (OG) em $2\theta = 26,5^\circ$.

Figura 29: : Difrátogramas dos sólidos NiCo@LA, NiCo@ZA e NiCo@MA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

A estrutura cristalina do OG é evidenciada por picos em $2\theta = 11,8^\circ$ (001) e $26,5^\circ$ (002), compatíveis com o grafite, conforme o padrão JCPDS 41-1487. O pico de difração em $26,5^\circ$ está associado ao espaçamento das camadas de OG de 0,33 nm, enquanto a reflexão (002) possui uma distância interlamelar de aproximadamente 0,6–1,0 nm, dependendo do grau de oxidação do grafite e das moléculas de água intercaladas no espaçamento interlamelar (Iqbal, Sajjad, Leghari, 2018; Hao et al., 2023; Georgakilas et al., 2016).

Embora os picos de difração largos indicarem a baixa cristalinidade do OG, a estrutura em favo de mel semelhante ao grafeno é preservada nos nanocompósitos. Além disso, a ausência do pico de difração em torno de $2\theta = 10^\circ$, junto com a presença do pico em $2\theta = 26^\circ$, indica a formação de grafeno reduzido (Krishnamoorthy et al., 2012). Isso corrobora as hipóteses formuladas neste estudo sobre os nanocompósitos.

Adicionalmente, o mecanismo de nanomoldagem sugere que as bordas hidrofílicas carregadas negativamente e o plano basal hidrofóbico do OG interagem com moléculas surfactantes catiônicas de CTAB, adsorvidas na superfície do OG, formando agregados de micelas em forma de bastão. A subsequente adição de PVP solúvel em água, sob sonicação, resulta na adsorção do polímero à superfície do surfactante montada nas folhas e bordas de grafeno, formando um revestimento uniforme na superfície do OG. Isso é consistente com a síntese de compósitos poliméricos contendo OG intercalado com CTAB (Georgakilas et al., 2016; Fan et al., 2012; Meng et al., 2015).

De acordo com os padrões de DRX dos nanocompósitos (Figura 29), uma pequena quantidade de grafite não oxidado permanece em todos os sólidos, através da reflexão característica (002) do material grafitizado, com um deslocamento para regiões de menor grau 2θ , em comparação ao OG (inserção na Figura 29). Essas alterações nos nanocompósitos podem indicar a presença de OG com uma estrutura multicamada e dimensões de rede aumentadas (Georgakilas et al., 2016; Guo et al., 2023).

Além disso, o padrão de DRX de uma amostra de alumina exibe picos largos típicos da fase γ - Al_2O_3 . Os reflexos ocorrem em valores de 2θ de $19,9^\circ$, $33,0^\circ$, $38,6^\circ$, $40,0^\circ$, $46,7^\circ$, $61,5^\circ$ e $68,1^\circ$, correspondendo aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440), respectivamente, indexados à estrutura cúbica de face centrada $Fd-3m$ de γ - Al_2O_3 . Os picos de difração dos nanocompósitos em $2\theta = 23,0^\circ$, $34,1^\circ$ e $60,5^\circ$ são atribuídos aos planos (111), (311) e (440) da γ - Al_2O_3 , respectivamente (Bezerra et al., 2022; Gonçalves et al., 2018; Iqbal, Sajjad, Leghari, 2018).

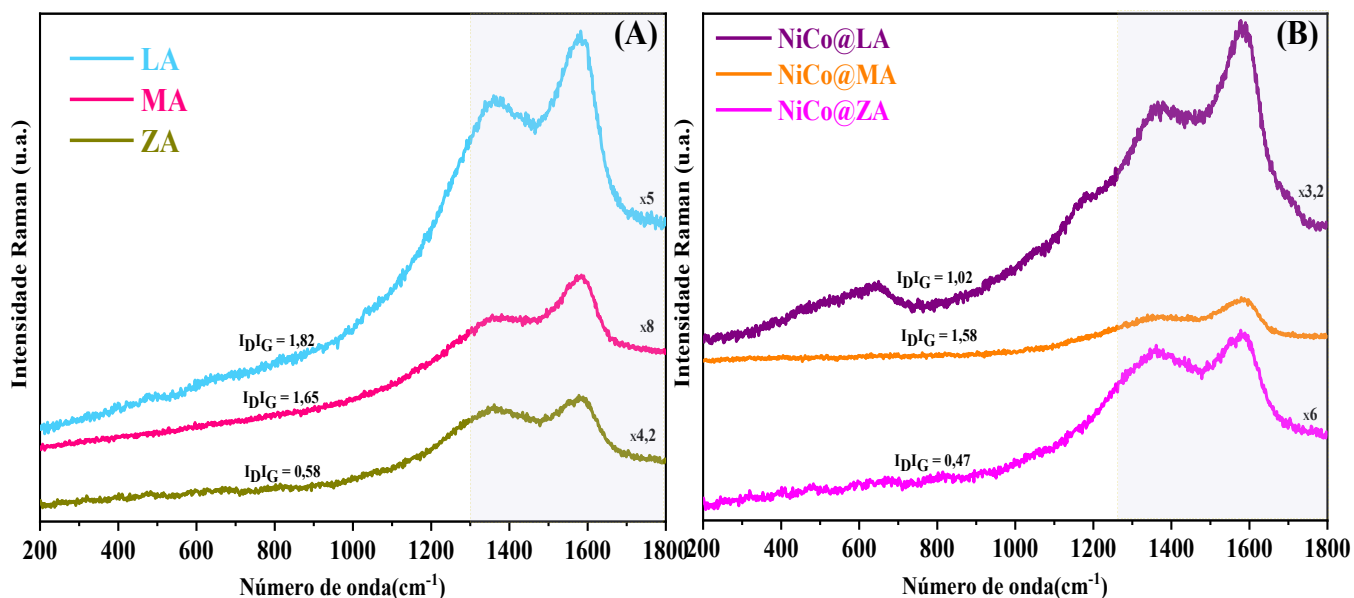
A adição de sais catiônicos, como Al^{3+} , La^{3+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , ao OG parcialmente reduzido intercalado com CTAB e PVP durante a síntese dos nanocompósitos, forma uma nanoestrutura lamelar auto-organização dos cátions de óxido metálico. Durante a sonicação e operações de micro-ondas, o aumento localizado da temperatura favorece a redução parcial do OG e dos precursores de óxido metálico. A cristalização de nanopartículas de óxido metálico entre as camadas de grafeno ou folhas de grafeno, como resultado do tratamento hidrotérmico, degrada a ordem de longo alcance produzida pela abordagem de auto-organização. A calcinação final causa a remoção do CTAB e o crescimento adicional das nanopartículas de γ - Al_2O_3 , formando uma camada interconectada nanocristalina de γ - Al_2O_3 entre as pilhas de grafeno, evidenciada pela DRX e confirmada pela TEM (Georgakilas et al., 2016; Oubraham et al., 2023).

Os picos de outras fases de óxido metálico, como ZnO, MgO, NiO, Co₃O₄ e La₂O₃, não foram detectados, sugerindo que essas fases estão presentes em tamanhos cristalinos pequenos ou em quantidades abaixo do limite de detecção da técnica de DRX. Após a calcinação dos nanocompósitos, os padrões de DRX mostram γ -Al₂O₃ sem indicações da presença de outras fases. Assim, a análise DRX confirma que, embora os nanocompósitos tenham uma cristalinidade baixa, eles mantêm a estrutura fundamental do grafeno. Além disso, o processo de nanomoldagem com CTAB e PVP desempenha um papel crucial na formação da estrutura e nas propriedades dos nanocompósitos, contribuindo para a compreensão de como os materiais híbridos podem ser desenvolvidos e otimizados para aplicações específicas.

5.3.2 Espectroscopia Raman

Para evidenciar a eficácia da síntese dos sólidos, foram obtidos espectros Raman das amostras (Figura 30). Nas regiões de baixas frequências, não foram observados modos externos de óxidos metálicos ou precursores de sais metálicos, tipicamente localizados entre 200 e 900 cm⁻¹. Isso sugere uma prevalência das ligações do óxido de grafeno sobre as metálicas ou uma forte interação entre o OG e os óxidos metálicos presentes nos nanocompósitos sintetizados pelo método de nanomoldagem.

Figura 30: Medições Raman dos sólidos (A) LA, MA e ZA (B) NiCo@LA, NiCo@MA e NiCo@ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Conforme a Figura 30, todos os espectros Raman das amostras exibem duas bandas assimétricas em torno de 1350 e 1590 cm⁻¹, correspondendo às bandas D e G, respectivamente. A banda D representa os modos de respiração radial (A_{1g}) dos anéis de seis átomos, além de

defeitos ou desordens, como aqueles encontrados nas bordas das placas de grafite e grafeno. Já a banda G está associada ao modo de alongamento tangencial do fônon (E_{2g}) da estrutura grafitizada sp^2 . (Ferrari, Robertson, 2000; Kudin et al., 2008). Vale ressaltar que a amplificação das intensidades Raman foi necessária devido às baixas intensidades das amostras.

Nos nanocompósitos funcionalizados com OG e contendo óxidos metálicos (Figura 30B), a presença de OG causa um alargamento da banda em 1590 cm^{-1} , devido às contribuições combinadas da vibração do anel de PVP e dos óxidos metálicos. A intensidade da banda D é superior à da banda G, indicando uma grande quantidade de carbono amorfo sp^3 , resultante das bordas e defeitos da rede. A Figura 30A mostra que as amostras ZA, MA e LA possuem bandas D centradas em 1358 cm^{-1} , enquanto as bandas G estão centradas entre 1550 e 1590 cm^{-1} . A amostra ZA apresenta uma banda D de baixa intensidade em comparação com os outros nanocompósitos, e a banda G desloca-se para valores mais altos de número de onda, o que pode indicar a amorfização do grafite durante a síntese (Kudin, Ozbas, Schniepp, 2008).

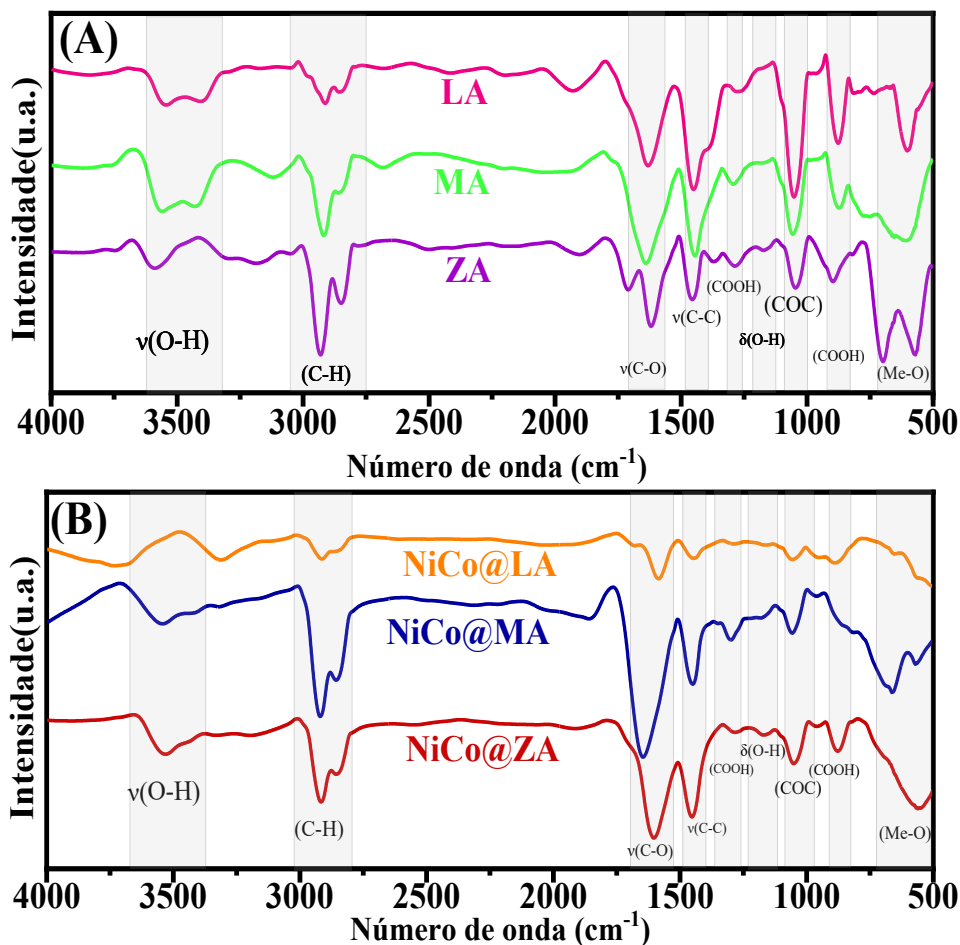
A razão de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G) é um indicador do grau de desordem e do tamanho médio dos domínios sp^2 . As razões de intensidade do pico I_D/I_G são inversamente proporcionais à perfeição da rede de favo de mel do grafeno. Como mostrado na Figura 30, os maiores valores de I_D/I_G são 1,82, 1,65 e 1,58 para LA, MA e NiCo@MA, respectivamente, sugerindo uma melhoria na estrutura grafitizada sp^2 das folhas devido à redução parcial do OG nesses sólidos, como evidenciado por TEM.

Em contraste, as menores razões de pico I_D/I_G foram 0,47, 0,58 e 1,02 para NiCo@ZA, ZA e NiCo@LA, respectivamente, indicando uma baixa presença de defeitos/desordens em uma estrutura grafitizada, especialmente nas amostras NiCo@ZA e ZA. O valor mais alto de I_D/I_G para NiCo@LA sugere a existência de numerosos defeitos superficiais, também confirmados pelo TEM. Enquanto as menores razões I_D/I_G de aproximadamente 0,47 e 0,58 para NiCo@ZA e ZA são consistentes com a interação das nanopartículas metálicas com a rede de carbono sp^2 do OG, posicionadas como dopantes substitucionais ou intersticiais, formando heteroestruturas de "vacância metálica" (GUO et al., 2023). O aumento das razões I_D/I_G nas demais amostras é atribuído à redução dos domínios grafiticos, resultante da funcionalização das folhas de OG com nanopartículas de óxido metálico.

5.3.3 FTIR

Os espectros FTIR dos sólidos são apresentados na Figura 31. Para todas as amostras, são observadas bandas de absorção atribuídas às vibrações de alongamento O-H de moléculas de água fisicamente adsorvidas e espécies hidroxila no óxido de grafeno em 3351 cm^{-1} (Choi, Choi, Lee, 2013).

Figura 31: Espectros de FTIR (A) LA, MA e ZA (B) NiCo@LA, NiCo@ZA e NiCo@MA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Como mostrado na Figura 31, entre 3000-2700 cm^{-1} , surgem dois ombros de baixa intensidade em torno de 2920 e 2854 cm^{-1} , associados às bandas de absorção dos grupos de alongamento C-H (Bezerra, et al., 2022; Nascimento et al., 2014). Além disso, bandas comuns de absorção visíveis em todas as amostras em 1703 e 1614 cm^{-1} são consideradas características do óxido de grafeno (OG) (Zhou, Al-Zain, 2013; Georgakilas et al., 2016; Guo, et al., 2023). As bandas em 1703 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento do grupo carboxila do OG puro, enquanto a banda em 1614 cm^{-1} refere-se ao alongamento C-C das vibrações esqueléticas dos domínios grafíticos não oxidados (Krishnamoorthy et al., 2012).

As bandas estreitas em 1506, 1200 e 1058 cm^{-1} são atribuídas aos modos de alongamento dos grupos carboxila, epóxi e carbonila (Krishnamoorthy et al., 2012; Choi et al., 2013). Essas bandas estão deslocadas para números de onda mais baixos em comparação com o OG puro, possivelmente devido à formação de ligações amida entre o ácido carboxílico no OG e os grupos terminais do PVP e das nanopartículas. A presença de grupos C-N é posteriormente confirmada pela análise de XPS.

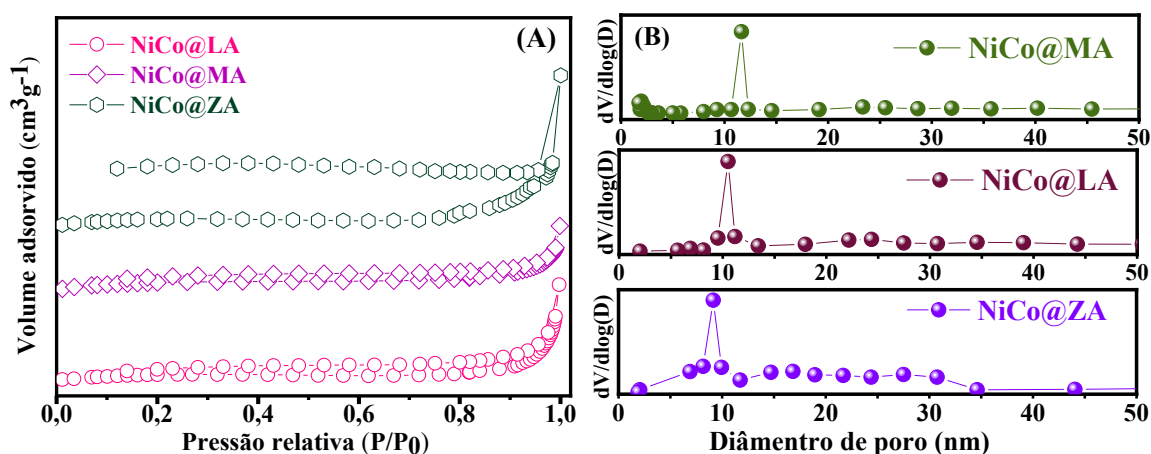
Além disso, a maioria das bandas do OG são deslocadas para números de onda mais baixos em comparação com o OG puro, provavelmente devido à redução da estrutura de camada única nas nanofolhas do óxido de grafeno, resultando na agregação do OG entre as nanopartículas de óxido metálico (Oubraham et al., 2023). Os grupos funcionais oxigenados, como carboxila, hidroxila, epóxi e carbonila, tiveram suas intensidades diminuídas ou até desapareceram nos nanocompósitos, devido à transformação do GO em grafeno reduzido.

Contudo, os dados de FTIR confirmam que as nanofolhas de OG foram modificadas com sucesso por PVP e nanopartículas de óxidos metálicos, corroborando os resultados de DRX e Raman. Adicionalmente, as várias bandas fracas de absorção na faixa de 900 a 500 cm^{-1} em todos os espectros de FTIR revelam modos vibracionais típicos das ligações metal-oxigênio, semelhantes à fase *bulk* de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Nascimento et al., 2020; Mota et al., 2022). É importante destacar que essas bandas apresentam baixa intensidade em comparação com os óxidos *bulk*, sugerindo que há menos ligações Me-O livres, pois elas estão interagindo com o OG. Essas observações são consistentes com os resultados de Raman e DRX.

5.3.4 Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio

As propriedades texturais dos sólidos são apresentadas na Figura 32, revelando áreas de superfície e volumes de poros muito baixos para todos os sólidos. Isso é atribuível à presença de folhas de grafite empilhadas que permanecem como resíduos na superfície sólida, mesmo após a calcinação.

Figura 32: Análises de fisissorção de N_2 (A) e as correspondentes distribuições de tamanho de poros (B).



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

A isoterma da amostra NiCo@LA exibe um comportamento característico de materiais mesoporosos. Observa-se um aumento gradual no volume adsorvido em baixas pressões relativas, seguido por um aumento significativo próximo a $P/P_0 = 1$, indicando a capilaridade

dos poros. A amostra NiCo@MA mostra um perfil isotérmico semelhante, indicando uma estrutura mesoporosa, mas com um volume de adsorção ligeiramente menor. A isoterma da amostra NiCo@ZA revela um volume adsorvido significativamente maior, sugerindo uma maior área superficial específica e volume de poros comparado às outras amostras.

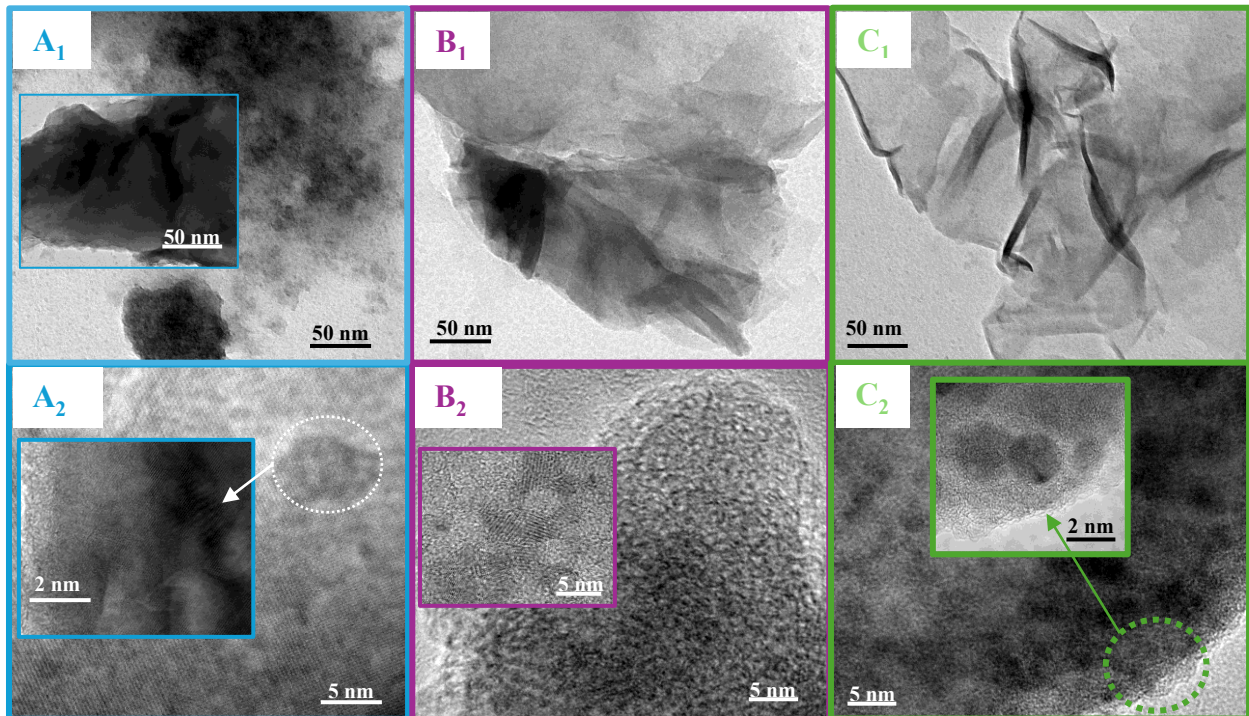
A distribuição de tamanho de poros da amostra NiCo@MA exibe um pico significativo em torno de 10-15 nm, sugerindo a predominância de mesoporos com esses diâmetros. A distribuição da amostra NiCo@LA é mais ampla e dispersa, indicando uma maior diversidade de tamanhos de poros, com picos menores variando principalmente entre 10 e 30 nm. A amostra NiCo@ZA apresenta uma distribuição concentrada em um intervalo estreito com um pico acentuado próximo a 10-15 nm, similar à NiCo@MA, mas com maior intensidade, corroborando os resultados das isotermas que indicam um maior volume de adsorção.

Smith et al. (2023), demonstram que catalisadores mesoporosos frequentemente apresentam áreas de superfície específicas e volumes de poros reduzidos devido à presença de folhas de grafite empilhadas na superfície do material, mesmo após a calcinação. Esses resíduos de grafite obstruem a acessibilidade do nitrogênio aos poros, limitando a capacidade de adsorção.

5.3.5 TEM e MEV-EDS

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das amostras LA, MA e ZA são apresentadas na Figura 33. A micrografia do nanocompósito LA (Figura 33A₁) revela que numerosas nanopartículas, algumas aglomeradas, estão completamente envoltas por folhas de grafeno de camada única e multicamada (Song et al., 2012).

Figura 33: Imagens TEM dos sólidos A) LA, B) MA e C) ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Essas folhas de grafeno estão orientadas de forma aleatória e com alta densidade, conforme mostrado na inserção da Figura 33A₁. A imagem de alta resolução de LA (Figura 33A₂) demonstra que os domínios cristalinos são devidos à formação de γ -Al₂O₃, em concordância com os resultados de difração de raios X (DRX). Além disso, o espaçamento entre camadas de aproximadamente 0,41 nm pode ser atribuído ao arranjo turbostático de folhas empilhadas de óxido de grafeno reduzido (inserção da Figura 33A₂), como observado em estudos anteriores (Song et al., 2012).

A interação entre as nanopartículas e as folhas de grafeno parece ser significativa, possivelmente devido à redução parcial do óxido de grafeno durante a síntese do material. Esta hipótese é confirmada posteriormente pela Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). Na amostra MA, folhas de grafeno densamente empilhadas com rugas são claramente visíveis na Figura 33B₁. Tais folhas de grafeno estão dobradas de maneira não uniforme, com pequenas partículas representadas como pontos pretos com diâmetro médio de 75 nm, sobre essas folhas dobradas (Figura 33B₂). Além disso, domínios altamente cristalizados com franjas de rede de aproximadamente 0,28 e 0,45 nm são observados (inserção da Figura 33B₂), atribuíveis aos planos (022) e (111) da γ -Al₂O₃. Esses domínios cristalizados também podem ser atribuídos ao grafite, com uma distância interlamelar entre 0,33 e 0,41 nm, relacionada ao espaçamento d do plano cristalino (002) do grafite *bulk*, com ligeira distorção.

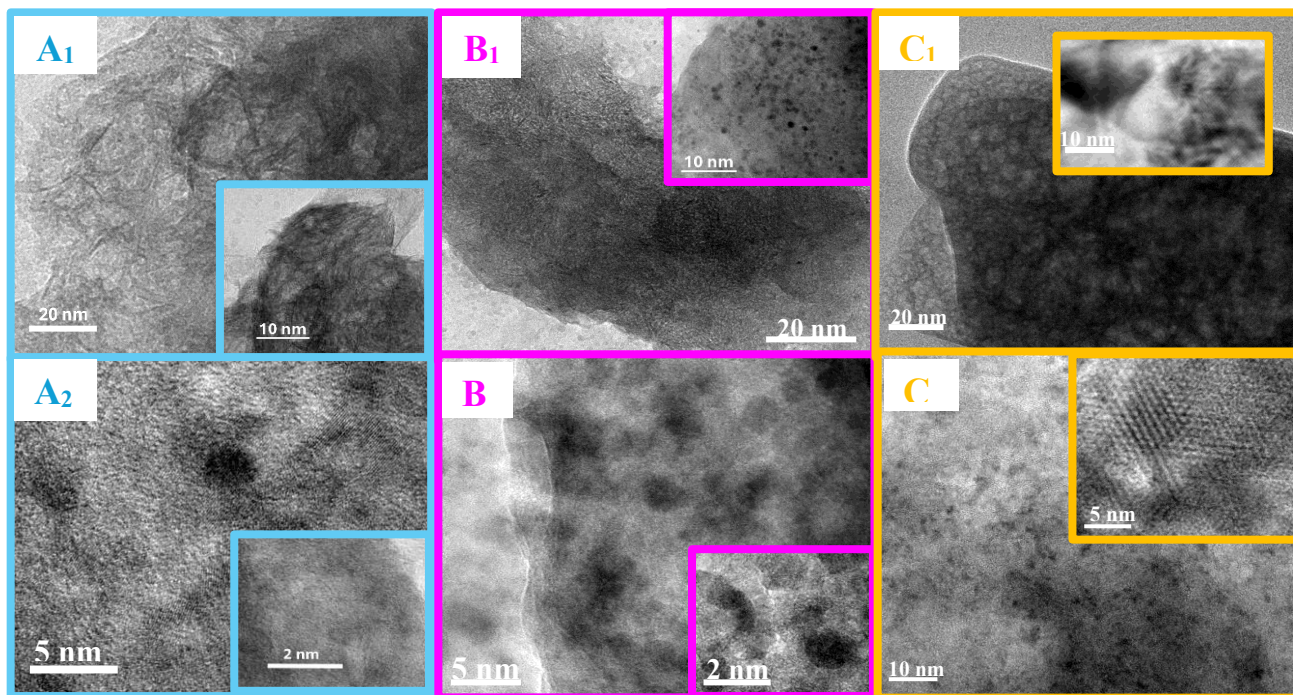
É importante notar que o processo de síntese seguido de calcinação do nanocompósito pode formar essa estrutura de carbono, como evidenciado pela espectroscopia Raman e FTIR. De acordo com a literatura, nanocompósitos à base de grafeno e óxido metálico apresentaram planos de grafite semelhantes quando sintetizados por nanomoldagem (Akhavan, Ghaderi, Esfandiar, 2011). Simultaneamente, a amostra ZA é composta por ondulações bidimensionais ultrafinas e transparentes (Figura 33C₁). A imagem de HRTEM (Figura 33C₂) mostra que as nanopartículas estão envoltas pelas folhas de grafeno. As nanopartículas na amostra ZA têm diâmetros na faixa de 1 a 6 nm, sendo menores do que as encontradas nas amostras MAG e LAG.

Portanto, a estratégia de síntese utilizada permite ajustar as propriedades morfológicas e estruturais dos nanocompósitos ao combinar folhas de grafeno com nanopartículas de óxido metálico, criando materiais com características otimizadas para diversas aplicações tecnológicas. Esta síntese controlada possibilita a obtenção de nanocompósitos com diferentes tamanhos de nanopartículas e arranjos estruturais específicos, adequando-os a diversas aplicações tecnológicas. A combinação de técnicas avançadas de caracterização, como TEM, DRX, Raman e FTIR, fornece uma compreensão abrangente da estrutura e morfologia desses materiais, confirmando a eficácia da abordagem de síntese adotada.

A análise da morfologia dos nanocompósitos, realizada por meio de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (Figura 34A₁-C₁), revelou características onduladas pouco definidas do grafeno, atribuídas às suas nanofolhas. Além das corrugações heterogêneas do óxido de grafeno, as imagens de TEM mostraram nanopartículas de óxido metálico decorando aleatoriamente as camadas amassadas (Figura 34A₁-C₁, inserção) (Bezerra, et al., 2022).

As imagens ampliadas de TEM (Figura 34A₂-C₂) evidenciam regiões cristalinas com distâncias de plano de rede de aproximadamente 0,4 nm, atribuídas à rede hexagonal do grafeno, enquanto espaçamentos de aproximadamente 0,22 nm correspondem a γ -Al₂O₃ (Bezerra, et al., 2022). Essa estrutura foi confirmada em todos os sólidos pelas medições de DRX e Raman.

Figura 34: Imagens TEM dos sólidos A)NiCo@LA, B)NiCo@ZA e C)NiCo@MA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

É importante notar que a morfologia de superfície do nanocompósito NiCo@LA consiste em regiões de grafeno rugosas e dobradas de forma não uniforme (Figura 34A₁), com pequenas partículas encontradas aderidas em ambos os lados das folhas de grafeno (Figura 34A₁, inserção). Por outro lado, as nanopartículas de NiCo@ZA mostram-se distantes entre si, criando espaços perceptíveis entre as folhas de grafeno (Figura 34B₁). Esta amostra também revela áreas escuras, sugerindo uma agregação severa das nanopartículas (Figura 34B₁, inserção). Além disso, a morfologia característica em forma de ondas suaves ainda é evidente, com os diâmetros das nanopartículas variando aproximadamente entre 2 e 40 nm.

Por outro lado, uma alta opacidade da morfologia das folhas de grafeno é observada no nanocompósito NiCo@MA (Figura 34C₁). Além disso, as folhas de grafeno estão montadas em ondulações que contêm predominantemente nanopartículas bem distribuídas. Ao ampliar essas imagens (Figura 34C₂), os tamanhos das nanopartículas variam de cerca de 2 a 27 nm, com um número significativo das maiores. Além disso, a imagem de TEM de alta resolução mostra domínios cristalinos originários da alumina (Figura 34C₂, inserção). Isso é consistente com o espaçamento d (001) de 2,3 nm das mesofases lamelares em nanocompósitos de grafeno (Wang et al., 2010).

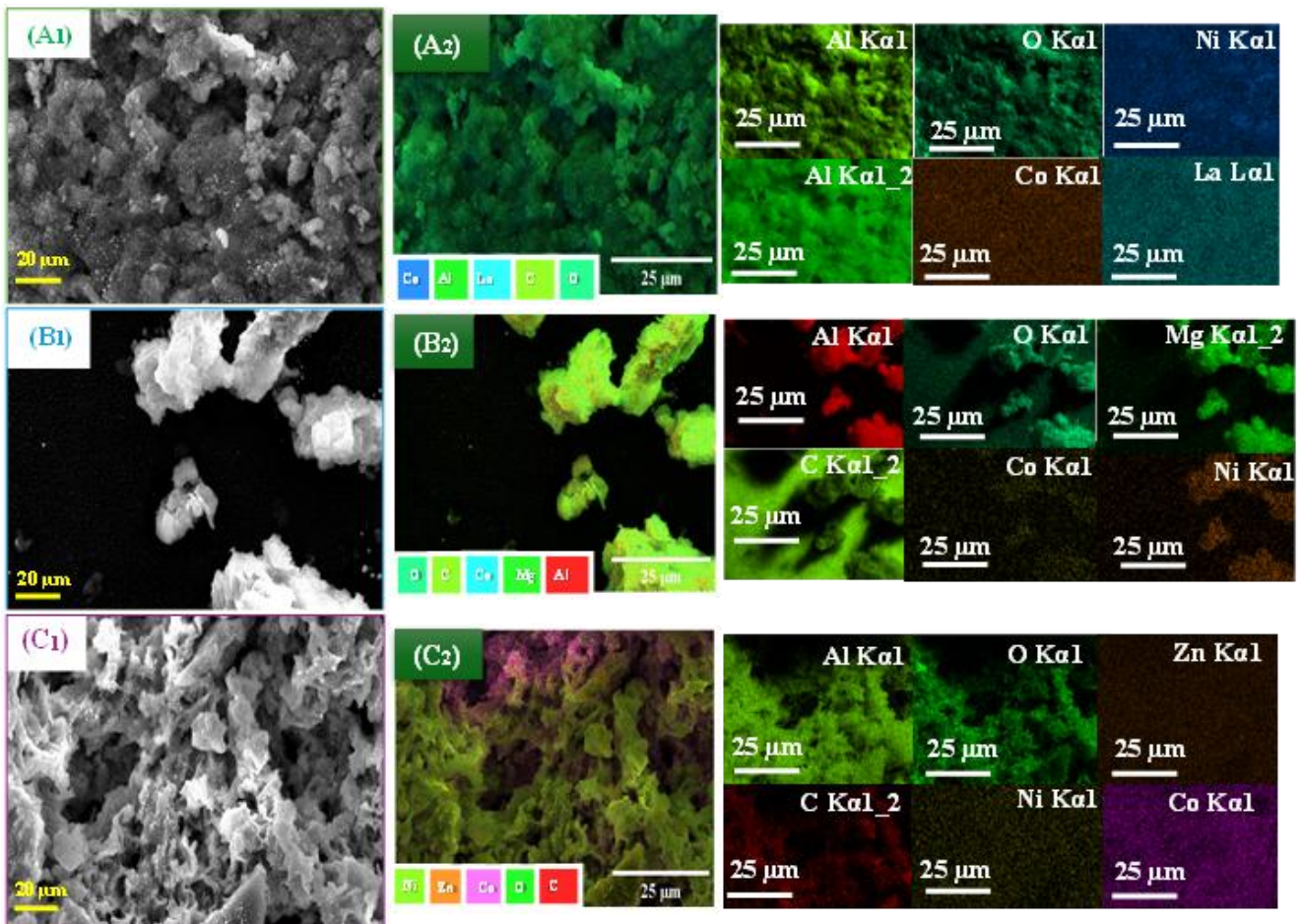
Com base na análise de TEM, pode-se confirmar que a cristalização da alumina ocorre entre as camadas de óxido de grafeno ou nas pilhas de grafeno, acompanhada pela presença de nanoestruturas lamelares. Notavelmente, as espécies de MgO, La₂O₃ e ZnO não foram

detectadas nas investigações de TEM, sugerindo que esses óxidos estão finamente dispersos e misturados com a alumina nos materiais catalíticos. Essa dispersão explica a acidez reduzida dos sólidos à base de alumina, conforme demonstrado em estudos anteriores (Bezerra et al., 2022).

Outro aspecto importante é que, durante a preparação das amostras, a redução parcial do óxido de grafeno promove uma forte interação entre as folhas de grafeno e as nanopartículas de Ni e Co nas amostras NiCo@LA e NiCo@MA. Tais interações resultam em uma notável melhoria na atividade catalítica dessas amostras, como será demonstrado posteriormente.

As análises morfológicas e de composição dos nanocompósitos à base de NiCo são ilustradas na Figura 35. As imagens de mapeamento elemental confirmam a presença dos elementos C, O, Al, Ni e Co em todas as amostras, evidenciando a formação bem-sucedida dos nanocompósitos.

Figura 35: Análises de superfície, composição e morfologia dos nanocompósitos: (A) NiCo@LA, (B) NiCo@ZA e (C) NiCo@MA. Os números 1 e 2 correspondem às imagens de MEV e ao mapeamento EDS e das amostras, respectivamente.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

A composição elementar revela que o alumínio é o principal componente entre os metais, com teores de 38,4% e 42,9% em peso nas amostras NiCo@LA e NiCo@ZA, respectivamente (Tabela 7). Esses resultados estão de acordo com os dados de DRX, que indicam a presença de alumina nas amostras.

Tabela 7: Composição elementar dos nanocompósitos por análises de EDS.

Composição (%)	Amostras		
	NiCo@LA	NiCo@MA	NiCo@ZA
Al	38,4	13,5	42,9
La	9,5	-	-
Mg	-	2,2	-
Zn	-	-	16,2
Co	8,6	0,1	15,6
Ni	2,9	0,8	4,5
C	34,9	73,3	11,4
O	6,3	10	9,4

Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Conforme a Tabela 7, a amostra NiCo@MA contém cerca de 13,5% em peso de alumínio na superfície do sólido, um valor significativamente menor em comparação com as demais amostras. As análises de EDS confirmam a presença dos elementos La, Mg e Zn nas superfícies das amostras NiCo@LA, NiCo@MA e NiCo@ZA, respectivamente (Figura 35A₂–C₂). Os teores de La, Mg e Zn são 9,5%, 2,2% e 16,2% em peso, respectivamente, sugerindo a predominância das espécies de La e Zn na superfície do sólido, como também verificado por XPS.

A análise de composição também indica que o carbono é o componente minoritário nas amostras NiCo@LA e NiCo@ZA, enquanto NiCo@MA apresenta 73,3% em peso de carbono na superfície do sólido. Esses resultados mostram que os efeitos sinérgicos do carbono e do alumínio durante a montagem resultam na formação das nanoestruturas em NiCo@LA (Figura 35^a₁) e NiCo@ZA (Figura 35C₁), como evidenciado posteriormente por HRTEM e XPS. Em contraste, o carbono reveste completamente a alumina e as outras nanopartículas na amostra NiCo@MA (Figura 35B₁). A presença dos elementos Ni e Co está localizada em algumas áreas da superfície de NiCo@MA (inserção da Figura 35B₁).

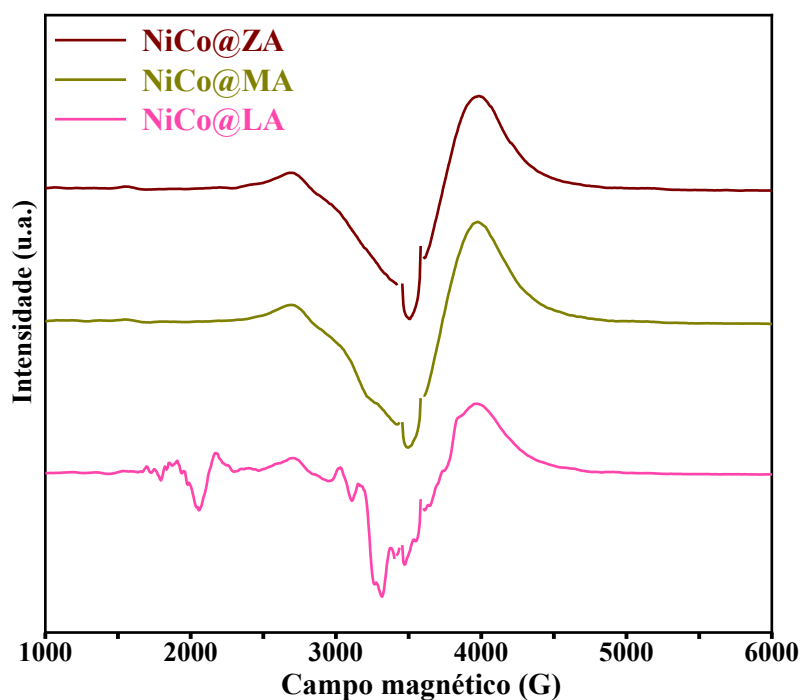
Além disso, a distribuição de Ni e Co na superfície da alumina em NiCo@LA é homogênea, conforme evidenciado pelos pequenos pontos nas partículas (inserção da Figura

35A₁). Entretanto, a amostra NiCo@ZA apresenta altos teores de Ni e, especialmente, Co, com uma distribuição não homogênea, indicando uma aglomeração desses elementos na superfície do sólido (inserção da Figura 35C₁). Vale destacar que o bromo aparece em quantidades muito baixas em todas as amostras, como um resíduo do CTAB utilizado durante a síntese.

5.3.6 EPR

As propriedades eletrônicas dos compósitos foram investigadas por meio de medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). A EPR é uma ferramenta útil para explorar as interações de spins localizados e itinerantes em sólidos à base de carbono (Wang, Likodimos, Fielding, 2020; Wang, Likodimos, Fielding, 2019; Tadyszak et al., 2020). A Figura 36 apresenta os espectros de EPR dos sólidos.

Figura 36: Espectros de EPR das amostras NiCo@ZA, NiCo@MA e NiCo@LA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Os espectros de EPR das amostras NiCo@ZA, NiCo@MA e NiCo@LA exibem linhas de ressonância largas, além de sinais extremamente estreitos distribuídos ao longo de toda a faixa do campo magnético investigado. Em todos os espectros, são visíveis duas componentes principais em torno de 2500–4000 G, acompanhadas por um pequeno ombro nas curvas Lorentzianas. As linhas Lorentzianas largas e assimétricas são típicas de amostras que possuem elétrons de condução (Tadyszak et al., 2020; Tampieri et al., 2014). Essas características são comuns em materiais semelhantes ao grafeno, representadas pelas componentes em forma de

linha Lorentziana devido à distribuição homogênea de espécies radicais (Tadyszak et al., 2020; TAMPIERI et al., 2014; Kausteklis et al., 2011).

As linhas de ressonância adicionais podem ser atribuídas a impurezas de metais de transição, conforme observado em outros estudos (Tadyszak et al., 2020; Compton et al., 2011). Destaca-se que a componente larga apresenta um valor g baixo, próximo de 2,002, atribuído à ressonância de portadores π condutivos que se propagam na estrutura aromática estendida, semelhante ao grafite. Esses resultados indicam que a origem dessas linhas está na suscetibilidade de *spin* tipo Curie, relacionada a estados de defeito, como spins de defeitos de borda ou vacância incluídos em domínios aromáticos estendidos de óxido de grafeno reduzido (Wang, Likodimos, Fielding, 2020). No caso da linha estreita, é provável a presença de *spins* relacionados a defeitos decorrentes de espécies radicais centradas em oxigênio, resultantes da reação redox de grupos funcionais oxigenados (Wang, Likodimos, Fielding, 2019).

Esses alargamentos das linhas de sinal anisotrópico para outras espécies paramagnéticas, como as espécies de Ni^{2+} e Co^{2+} , parecem estar sobrepostos aos sinais do grafeno. Especificamente, as nanopartículas de NiO e Co_3O_4 presentes em todas as amostras são identificadas em valores g de aproximadamente 2,2 e 2,10, respectivamente (Bezerra et al., 2022). Devido às interações eletrônicas entre esses componentes e os óxidos de grafeno, os sinais de RPE das espécies Ni^{2+} e Co^{2+} apresentam intensidades fracas. Notavelmente, o sinal de EPR da fase $\gamma-Al_2O_3$ é silencioso, enquanto as contribuições dos íons Mg^{2+} , La^{3+} e Zn^{2+} presentes nos nanocompósitos não podem ser descartadas. Além disso, os espectros de EPR das amostras apresentam características semelhantes, indicando que suas propriedades magnéticas não sofrem mudanças significativas.

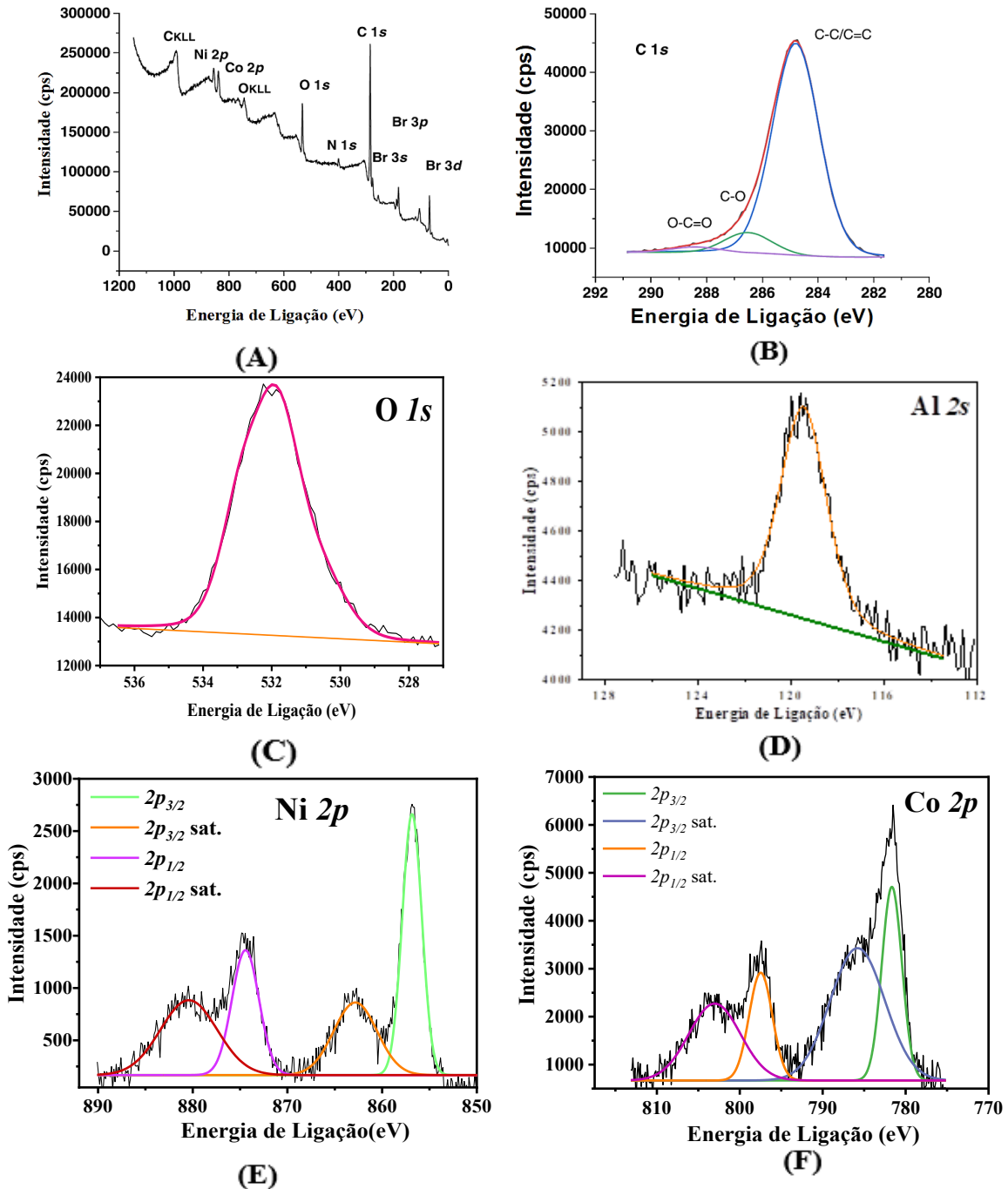
Esses alargamentos das linhas de sinal anisotrópico para outras espécies paramagnéticas, como as espécies de Ni^{2+} e Co^{2+} , sobrepõem-se aos sinais do grafeno. Especificamente, as nanopartículas de NiO e Co_3O_4 presentes em todas as amostras são identificadas em valores g de aproximadamente 2,2 e 2,10, respectivamente (Bezerra et al., 2002). Devido às interações eletrônicas entre esses componentes e os óxidos de grafeno, os sinais de EPR das espécies Ni^{2+} e Co^{2+} apresentam intensidades reduzidas. Notavelmente, o sinal de EPR da fase $\gamma-Al_2O_3$ é ausente, enquanto as contribuições dos íons Mg^{2+} , La^{3+} e Zn^{2+} presentes nos nanocompósitos não podem ser descartadas. Além disso, os espectros de EPR das amostras mostram características semelhantes, indicando que suas propriedades magnéticas não sofrem alterações significativas.

5.3.7 XPS

As análises de XPS foram realizadas para confirmar os estados de valência e as

concentrações atômicas superficiais dos nanocompósitos estudados. O espectro de levantamento representativo de XPS para NiCo@LA (Figura 37A) mostra sinais de O 1s, C 1s, Ni 2p, Co 2p e Al 2s, com predominância dos picos estreitos de O 1s e C 1s.

Figura 37: XPS dos nanocompósitos: (A) Espectro de levantamento de XPS NiCo@LA; (B) Espectro de C 1s NiCo@LA; (C) Espectro de O 1s NiCo@LA; (D) Espectro de Al 2s NiCo@LA; (E) Espectro de Ni 2p NiCo@ZA; (F) Espectro de Co 2p NiCo@ZA.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Os espectros de alta resolução de C 1s de todos os nanocompósitos foram ajustados com três contribuições principais, com máximos em 284,8, 286,2 e 288,2 eV (Figura 37B). A energia de ligação de 284,8 eV é a principal componente da área total do pico C 1s, sendo atribuída à presença de ligações C-C/C=C e C-H na superfície das folhas de grafeno (Compton et al., 2011; Tang, Paul, Chung, 2014; Akhavan, Ghaderi, 2010). Os valores das energias de ligação para todos os nanocompósitos estão listados na Tabela 8. Além disso, a contribuição das ligações C-O de grupos álcool e éter (C-OH/-C-O-C) está localizada em 286,2 eV, enquanto os grupos carboxila (C(O)-OH) aparecem em 288,2 eV (Tang, Paul, Chung, 2014; Zhou et al., 2022). Esses resultados são consistentes com os dados de FTIR que sugerem a presença de grupos C-H (alongamento em torno de 2920 e 2854 cm^{-1}), grupos hidroxila (alongamento OH em 3400 cm^{-1}) e grupos carbonila e carboxila (alongamento C=O em 1614 cm^{-1} e alongamento C(O)-O em 1703 cm^{-1}) nas folhas de grafeno.

Tabela 8: Valores de energias de ligação (eV) e relações atômicas O/C e Co/Al obtidas a partir de espectros XPS dos nanocompósitos.

Amostras	C 1s	O 1s	Al 2s	Mg 2p	Br 3d _{5/2}	N 1s	Zn 2p _{3/2}	La 3d _{5/2}	Co 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	O/C	Ni/Al	Co/Al
NiCo@LA	284,8 286,5 288,4	532,2	119,6	-	68,4	400,0	-	834,8	780,8	855,9	0,12	0,37	0,29
NiCo@MA	284,8 286,2 288,2	532,0	119,0	50,5	68,4	400,0	-	-	781,0	855,7	0,21	1,65	1,11
NiCo@ZA	284,7 286,2 287,9	532,3	74,7*	-	68,6	-	1022,2	-	781,5	855,8	0,19	0,48	0,41

*A energia de ligação tomada é para o pico do nível central do Al 2p. Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Todas as espécies de carbono representam aproximadamente 70–79% da porcentagem atômica superficial nos sólidos, embora haja uma perda esperada de grupos oxigenados nos nanocompósitos. Além disso, o satélite $\pi \rightarrow \pi^*$ do carbono aromático sp^2 , localizado em torno de 291,5 eV, também é observado em algumas amostras. A presença dessa contribuição é consistente com as interações não covalentes esperadas do óxido de grafeno, envolvendo interações de Van der Waals e empilhamento π - π . De acordo com a literatura, a presença dessas espécies é provável em materiais à base de grafeno (Akhavan, Ghaderi, 2010). Adicionalmente, o espectro de alta resolução do nível de núcleo O 1s (Figura 37C) aparece como um sinal intenso em 532,2 eV, indicando a presença de oxigênio de grupos O=C-O, C-OH, C-O-C e espécies de oxigênio metálico (Bezerra et al., 2022; Nascimento et al., 2020).

Não há diferenças significativas nos valores das energias de ligação para os níveis de núcleo C 1s e O 1s nos nanocompósitos, sugerindo que a superfície dos compósitos possui funcionalidades semelhantes, embora diferentes compostos básicos tenham sido incorporados às amostras. Ressalta-se que as razões atômicas superficiais O/C são 0,12, 0,21 e 0,19 para NiCo@LA, NiCo@MA e NiCo@ZA, respectivamente (Tabela 8). A existência de menos grupos funcionais oxigenados, como álcool, éter e carboxila, nas bordas e superfícies dos nanocompósitos explica claramente as quantidades reduzidas desses grupos nas superfícies sólidas, confirmando a redução parcial das folhas de óxido de grafeno.

Outras contribuições nos espectros de XPS em 68,4 e 400,0 eV são atribuíveis aos níveis de núcleo Br 3d_{5/2} e N 1s, respectivamente. Essas contribuições indicam a presença de grupos pirrólicos C-N e, provavelmente, ligações C-Br de resíduos de brometo de cetiltrimetilamônio que não foram completamente removidos durante síntese (Wang, Likodimos, Fielding, 2019; Ali, Choi, Muhammad, 2014). Apenas a amostra NiCo@ZA não apresenta contribuição de N 1s.

Como o sinal do nível de núcleo Al 2p (Figura 37D) estar sobreposto aos sinais de Br 3d nas amostras NiCo@ZA e NiCo@MA, o sinal Al 2s foi registrado em torno de 119 eV, indicando a presença de espécies Al³⁺ da γ -Al₂O₃ (Shyu, Otto, 1988). A energia de ligação do nível de núcleo Al 2s a 119,0 eV é amplamente aceita como referência interna para verificar a presença da fase γ -Al₂O₃ (Shyu, Otto, 1988). Para a amostra NiCo@ZA, o sinal do nível de núcleo Al 2p é observado com uma energia de ligação de 74,4 eV (Tabela 8), também sugerindo a presença de alumina.

Os níveis de núcleo Zn 2p_{3/2} e Mg 2p para as amostras NiCo@ZA e NiCo@MA são observados em 1022,2 e 50,5 eV, respectivamente. Esses picos correspondem ao Zn²⁺ em ZnO e ao Mg²⁺ nas espécies de MgO (Bezerra et al., 2022; Kim, Jeong, Han, 2012). Para NiCo@LA, o nível de núcleo La 3d_{5/2} surge em 834,8 eV, evidenciando a presença de espécies La³⁺ no nanocompósito, conforme encontrado em outros estudos (Nascimento et al., 2020). Além disso, a porcentagem atômica de Mg de 2% sugere que o magnésio se fixa na superfície carregada negativamente do grafeno e da alumina. Da mesma forma, o teor atômico de Zn na superfície de NiCo@ZA é de 1%, juntamente com uma pequena quantidade de 0,71% de La em NiCo@LA. Com condições de síntese semelhantes, essas porcentagens diferem consideravelmente do *bulk*, o que pode ser atribuído ao efeito sinérgico eletrônico de La, Mg ou Zn resultante da montagem dessas espécies nanométricas com grafeno e alumina.

A Figura 37D, mostra o espectro de alta resolução do nível de núcleo Ni 2p com o duplete Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2} em 855,9 e 873,2 eV, respectivamente. Esses picos estão associados

às espécies Ni^{2+} , conforme encontrado em outros estudos (MOTA et al., 2022). Isso é consistente com os resultados obtidos por EPR, que sugerem a presença de NiO em todos os sólidos. As posições das energias de ligação correspondentes às contribuições Ni $2p_{3/2}$ não apresentam deslocamentos significativos, indicando que as espécies Ni^{2+} estão presentes em todos os nanocompósitos com interações semelhantes. Além disso, a composição atômica superficial determinada por XPS indica que Ni^{2+} em NiCo@LA é de 1,31%, enquanto os valores de NiCo@MA e NiCo@ZA são comparativamente menores, por exemplo, 0,71 e 0,60%, respectivamente. Esses resultados indicam que o NiO existe como uma espécie isolada em estado altamente disperso nos nanocompósitos.

O espectro de Co $2p$ para NiCo@ZA (Figura 37F) é descrito por um duplete Co $2p_{3/2}$ e Co $2p_{1/2}$ em 781,5 e 796,2 eV. As energias de ligação Co $2p_{3/2}$ para as outras amostras estudadas apresentam valores semelhantes e são típicas para a presença de espécies Co^{3+} e Co^{2+} , como em Co_3O_4 (Bezerra et al., 2022; Khan, 2021; Abarca et al., 2020). É interessante notar que os valores de energia de ligação de Co $2p_{3/2}$ são constantes para os nanocompósitos, indicando que o Co está presente nos estados de oxidação (III) e (II) como em Co_3O_4 (Mota et al., 2022; Khan, 2021; Abarca et al., 2020). Uma explicação plausível pode ser que a dispersão do óxido de grafeno seja parcialmente reduzida juntamente com as espécies de Co, formando as nanopartículas de Co_3O_4 , que são envoltas pelas folhas de grafeno. Assim, a ausência de deslocamento relativo das energias dos níveis de núcleo sugere que o procedimento de síntese permite a montagem de folhas de GO com nanopartículas de óxido de cobalto interagindo com outras espécies. A composição superficial revela uma contribuição muito maior de espécies de Co na superfície em NiCo@LA do que em NiCo@ZA e NiCo@MA. Esses resultados estão de acordo com as análises de EDS discutidas anteriormente, que mostram uma grande quantidade de Co na amostra NiCo@LA.

A amostra NiCo@MA apresenta os maiores valores das razões Ni/Al e Co/Al, de aproximadamente 1,65 e 1,11, respectivamente, possivelmente devido à forte interação do Ni e Co com a superfície da alumina. Isso é particularmente importante para ilustrar o NiO e Co_3O_4 como fases ativas altamente dispersas e o desempenho catalítico na reação de esterificação do glicerol com ácido acético, que será discutido na seção seguinte.

5.3.8 Desempenho catalítico na reação de acetilação do glicerol

A atividade catalítica dos nanocompósitos foi avaliada na esterificação do glicerol na presença de ácido acético. A reação foi conduzida sob condições sem solvente, o que é altamente desejável para evitar operações secundárias de separação do catalisador e do produto

da reação. Ensaios em branco, realizados na ausência de catalisador, confirmaram que não ocorre produção de ésteres de glicerol sem a presença do catalisador.

Entre as amostras avaliadas, os nanocompósitos LA, ZA e MA apresentaram as menores conversões de glicerol, variando de 2,5% a 7,0%, com até 87,0% de seletividade para outros subprodutos (Tabela 9). Como a reação de acetilação é catalisada por ácidos (Zhou, Al-Zain, Adesina, 2013; Silva Et Al., 2020; Vasudevan et al., 2021), todos esses materiais mostraram baixa atividade devido à insuficiente acidez para a protonação do grupo carboxila do ácido acético, necessária para formar o produto intermediário durante a reação (Bezerra et al., 2022; Mota et al., 2022).

Tabela 9: Conversão de glicerol e seletividade dos produtos formados durante 6 h de reação.

Amostras	Conversão do Glicerol (%)	Seletividades (%)			
		Monoacetina	Diacetina	Triacetina	Outros
LA	4	-	-	3,0	97
MA	7	-	-	5,6	94,4
ZA	2,5	-	-	8,2	91,8
NiCo@LA	21	-	18	20	62
NiCo@MA	36	-	15	25	60
NiCo@ZA	12	-	20	29	51

Condições de reação: glicerol/ácido acético (1:3), temperatura de reação = 80 °C, massa do catalisador = 0,50 g.

Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

É importante notar que a presença de promotores básicos como La, Mg ou Zn visa diminuir a acidez da alumina. No entanto, essas espécies podem ser lixiviadas dos sólidos, de maneira semelhante aos catalisadores de Al_2O_3 contendo La, Mg ou Zn (Bezerra et al., 2022). Além disso, as amostras LA, ZA e MA são altamente seletivas para os subprodutos da reação consecutiva de esterificação do glicerol. A seletividade para monoacetina e diacetina é nula, enquanto a de triacetina é muito baixa, favorecendo a formação de oligômeros (Mota et al., 2022). Esses catalisadores exibem seletividade semelhante para oligômeros, indicando que reações secundárias ocorrem em detrimento da esterificação do glicerol com ácido acético.

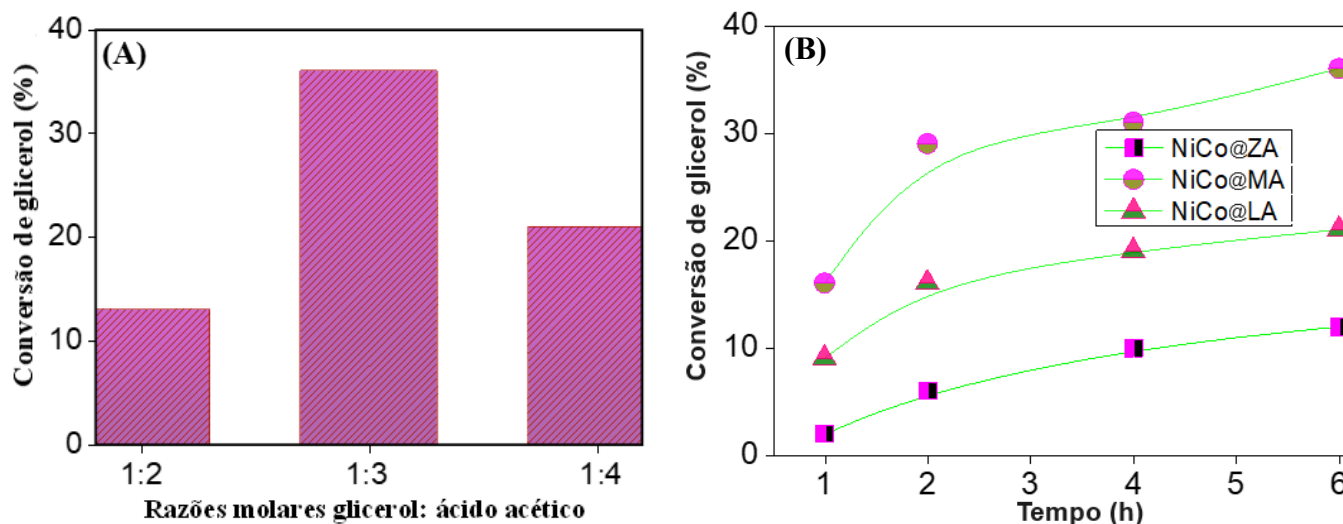
Nas mesmas condições, os catalisadores à base de NiCo mostraram-se mais ativos para a esterificação do glicerol, com conversões de glicerol alcançando 12–36% (Tabela 9). Apenas a dispersão do óxido de grafeno não é ativa na reação, sendo a atividade relacionada às propriedades redox de NiCo e à acidez superficial moderada desses catalisadores. Portanto, é

possível que os catalisadores NiCo, que exibem acidez superficial moderada ao adicionar promotores básicos Mg e La à alumina, apresentem alta atividade catalítica em comparação com a contraparte NiCo@ZA.

A análise das seletividades após 6 horas de testes catalíticos indica que quantidades de diacetina (18–20%) e triacetina (20–29%) são observáveis, sendo os principais produtos outros subprodutos, independentemente do nanocompósito à base de NiCo investigado. Isso está de acordo com o mecanismo de reação geral, anteriormente proposto para a esterificação de álcoois catalisada por Ni e Co, que descreve uma reação sequencial de glicerol para formar monoacetina, diacetina e sua posterior conversão em triacetina (Bezerra et al., 2022; Malaika, Ptaszynska, Kozłowski, 2021; Tentor et al., 2020). A transformação de triacetina em oligômeros é favorecida pelas condições de reação aplicadas devido à presença de uma via competitiva envolvendo a reação consecutiva de triacetina com a monoacetina restante, levando à formação de outros subprodutos. Esses compostos incluem subprodutos da oligomerização de triacetina com diacetina e monoacetina (Mota et al., 2022).

Exames subsequentes foram conduzidos com catalisadores à base de NiCo para melhorar seu desempenho reacional. Ao investigar a reação em função do tempo sobre NiCo@LA, NiCo@ZA e NiCo@MA, observou-se um aumento gradual na conversão de glicerol de 2% até 12% em todos os sólidos até um tempo de reação de 1 hora, estabilizando-se durante o curso da reação dentro de 6 horas (Figura 38B). Verificou-se também que a seletividade para triacetina e outros produtos aumentou ligeiramente, enquanto a seletividade para diacetina diminuiu ligeiramente com a reação prolongada, com ambos os ésteres de glicerol atingindo um platô em 6 horas (Tabela 9). Além disso, a monoacetina foi observada em quantidade insignificante desde o estágio inicial até o final da reação.

Figura 38: (A) Variações das razões molares de glicerol para ácido acético durante a esterificação do glicerol na presença de ácido acético (B) Dependência do tempo na esterificação do glicerol com ácido acético.

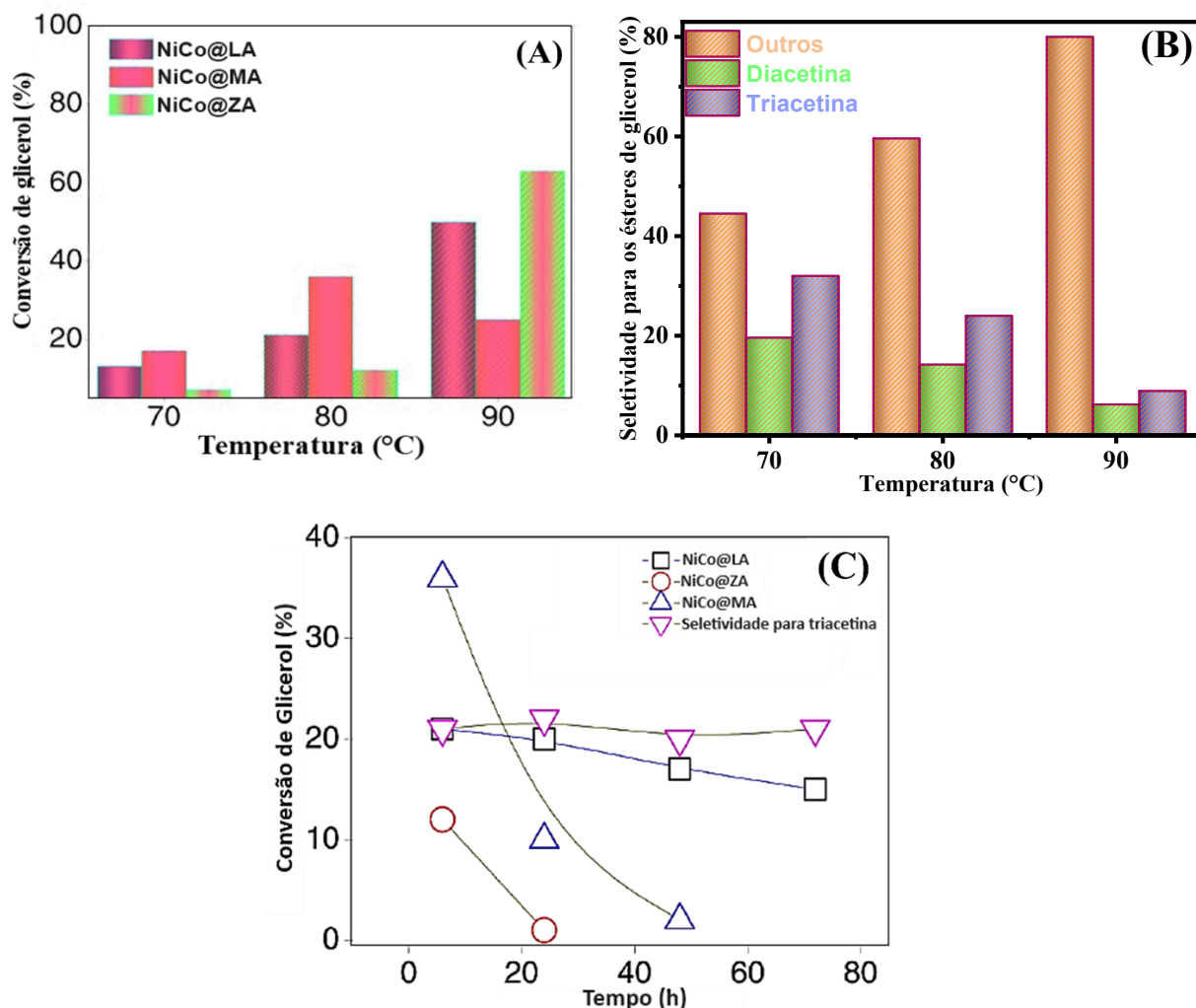


Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Vale destacar que variações das razões molares de glicerol para ácido acético de 1:2 para 1:4 (Figura 38A) não melhoraram a conversão de glicerol. Em baixas razões molares de glicerol para ácido acético, de aproximadamente 1:2, a esterificação do glicerol com ácido acético é limitada pela viscosidade do glicerol, enquanto pequenos incrementos na razão molar de 1:3 alcançaram boas atividades. Assim, a razão molar ótima de glicerol para ácido acético foi determinada como 1:3. Isso é consistente com trabalhos da literatura, que relatam que as melhores performances catalíticas dos sólidos são alcançadas usando razões molares de glicerol para ácido acético de 1:3 (Mota et al., 2022).

Como os nanocompósitos à base de NiCo mostraram boa atividade e seletividade para triacetina, foram selecionados para investigações adicionais. Os efeitos da temperatura de reação no desempenho catalítico dos sólidos são apresentados na Figura 39A. A variação das temperaturas de reação de 70 a 90 °C resulta em uma mudança esperada na atividade dos catalisadores. Geralmente, altas temperaturas promovem conversões elevadas de glicerol devido às altas taxas de reação, e a formação de triacetina ocorre preferencialmente sobre catalisadores ácidos (Zhou, Al-Zain, Adesina, 2013; Silva et al., 2020; Mota et al., 2022).

Figura 39: (A) Conversão do glicerol em função da temperatura, (B) seletividade para os produtos durante 6 h da esterificação do glicerol com ácido acético. (C) Estudos de reciclabilidade dos nanocompósitos à base de NiCo em quatro ciclos de 24 h cada.



Fonte: (Elaborado pela autora, 2024).

Adicionalmente, a 70 °C, os sólidos NiCo@LA, NiCo@MA e NiCo@ZA são ativos, alcançando conversões de glicerol de 13%, 17% e 7%, respectivamente. Na ausência dos catalisadores ou utilizando LA, MA e ZA sem sítios ativos de NiCo a 70 °C, não foi observada conversão de glicerol, confirmando que a presença de NiCo é essencial para converter glicerol em temperaturas moderadas. As seletividades para diacetina e triacetina são altas a 70 °C, embora a formação de outros subprodutos prevaleça sobre o nanocompósito NiCo@LA (Figura 39B). Em todos os casos, a monoacetina é formada como um produto minoritário, sugerindo que a monoacetina reage com triacetina para formar outros produtos.

Essas seletividades permaneceram substancialmente semelhantes para todos os sólidos investigados. Ao aumentar a temperatura para 80 °C, as conversões de glicerol aumentam para

valores superiores a 12%, com tendências semelhantes para a seletividade para o principal produto, a triacetina. Em contrapartida, a produção de diacetina diminui a 80 °C, enquanto subprodutos ainda são observados. As conversões catalíticas dos nanocompósitos aumentaram consideravelmente quando os sólidos foram utilizados a 90 °C (Figura 39A). Nessa temperatura, podem ocorrer mudanças significativas nas propriedades de superfície dos sólidos, provavelmente devido à produção excessiva de outros subprodutos (Figura 39B).

A Figura 39A mostra que os nanocompósitos NiCo@LA e NiCo@MA apresentam as maiores atividades em todos os testes catalíticos. Isso pode ser atribuído à dispersão das nanopartículas de NiCo interagindo fortemente com a alumina embutida no grafeno. Consequentemente, a lixiviação das nanopartículas ativas de NiCo na solução de reação líquida para a esterificação de glicerol é improvável a 80 °C. Portanto, as reações são realizadas na temperatura otimizada de 80 °C para investigações adicionais.

Os estudos de reciclabilidade na Figura 39C, demonstram que as atividades dos catalisadores dependem fortemente da natureza dos óxidos nos nanocompósitos. Em quase todos os experimentos, os nanocompósitos são completamente desativados no final desse período de reação, embora a seletividade para triacetina seja predominante em todos os sólidos.

Após realizar a reação por 24 horas, a amostra NiCo@ZA desativa-se no primeiro uso, provavelmente devido à lixiviação das nanopartículas de NiCo. Conforme observado nos resultados de MEV-EDS, não ocorreu uma distribuição homogênea dessas partículas na superfície sólida, que poderiam ser lixiviadas após a reação. No caso de NiCo@MA, uma perda de atividade é observada apenas no segundo ciclo, ou seja, após 48 horas de reação. Isso indica que a adição de promotores básicos Mg e Zn também tem um efeito prejudicial na atividade do catalisador, reduzindo as conversões de glicerol para valores abaixo de 5% em tempos de reação prolongados. No entanto, a presença de La favoreceu a estabilidade de NiCo@LA em tempos de reação mais longos, já que o catalisador manteve uma conversão de 16% em quatro ciclos consecutivos de uso em 72 horas.

Nesse sentido, nanopartículas metálicas incorporadas em uma estrutura de camadas de grafeno compacta, pode atuar como uma barreira à lixiviação das nanopartículas, estabilizando as nanopartículas de NiCo durante os testes de reciclabilidade. Consequentemente, o glicerol pode reagir com ácido acético na superfície de sítios expostos de Ni^{2+} e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ nas formas de NiO e Co_3O_4 , conforme observado por XPS, Raman e TEM. Ainda que os catalisadores não

sejam porosos, as propriedades redox dessas espécies correlacionam-se com a atividade catalítica em temperaturas relativamente baixas, em condições sem solvente. Além disso, a baixa acidez superficial da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, potencializada pela presença de lantânio (La), desempenha um papel crucial na ativação do glicerol em comparação com o ácido acético na produção de ésteres de glicerol, contribuindo para a estabilidade do catalisador. O desempenho catalítico dos sólidos em estudo é comparável aos relatados na literatura (Mota et al., 2022; Tentor, et al., 2020). A elevada estabilidade do catalisador NiCo@MA evidencia seu potencial de reutilização em pelo menos quatro ciclos consecutivos na produção de ésteres de glicerol, mantendo desempenho eficaz ao longo dos processos.

5.4 Conclusão

A síntese de nanocompósitos à base de grafeno usando o método de auto-organização mostrou-se eficaz na criação de óxidos metálicos nanoestruturados com a fase γ - Al_2O_3 entre nanofolhas de grafeno. A adição de promotores básicos, como La, Mg e Zn, embora tenha sido projetada para ajustar a acidez dos nanocompósitos, demonstrou resultados variados. Especificamente, a incorporação de La favoreceu a estabilidade e reutilização dos catalisadores, enquanto Mg e Zn resultaram em menor estabilidade, provavelmente devido à lixiviação das espécies metálicas durante a reação.

Os nanocompósitos contendo Ni e Co mostraram-se significativamente mais ativos na reação de esterificação do glicerol com ácido acético, graças às propriedades redox de Ni^{2+} e $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ e à acidez superficial moderada desses catalisadores. As nanopartículas de NiCo fortemente interagindo com a alumina e o grafeno resultaram em uma excelente estabilização dos sítios ativos, prevenindo a lixiviação e aumentando a eficiência catalítica.

Testes de reação mostraram que os catalisadores à base de NiCo atingiram conversões de glicerol entre 12% e 36%, com alta seletividade para triacetina. A estabilidade dos catalisadores de NiCo, especialmente os promovidos por La, foi destacada pela capacidade de reutilização em múltiplos ciclos de reação sem perda significativa de atividade.

Em temperaturas de reação elevadas, até 90 °C, observou-se um aumento considerável nas conversões catalíticas, embora também tenha havido a formação de subprodutos indesejados. A razão molar ótima de glicerol para ácido acético foi determinada como 1:3, corroborando com estudos anteriores que indicam esta proporção como ideal para o melhor desempenho catalítico.

Os estudos de reciclabilidade indicaram que os nanocompósitos à base de NiCo, especialmente aqueles promovidos por La, mantiveram boa atividade e estabilidade em ciclos reacionais prolongados, com destaque para a excelente reutilização do catalisador NiCo@MA, que pode ser reutilizado pelo menos quatro vezes para a produção de ésteres de glicerol.

Desse modo, a combinação de grafeno, alumina e metais de transição como Ni e Co, promovida por elementos como La, oferece uma abordagem promissora para o desenvolvimento de catalisadores eficientes e estáveis para a esterificação do glicerol. Esses resultados destacam o potencial dos nanocompósitos à base de grafeno para aplicações catalíticas avançadas, proporcionando uma base sólida para futuras pesquisas e desenvolvimento tecnológico.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores nanoestruturados baseados em γ -alumina, modificados com promotores básicos (ZnO , MgO , La_2O_3) e impregnados com Ni e Co, demonstraram alta eficiência na reação de acetilação do glicerol. Os resultados deste estudo indicaram que a modificação da estrutura da γ -alumina é uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência catalítica, reduzindo a formação de subprodutos e aumentando a seletividade para a produção de acetinas.

O catalisador $\text{NiCo/MgO-Al}_2\text{O}_3$ destacou-se entre os demais, apresentando alta conversão de glicerol e seletividade para triacetina. A caracterização físico-química dos catalisadores revelou que a incorporação de promotores básicos na estrutura da γ -alumina resultou em materiais com propriedades texturais e morfológicas superiores, facilitando a dispersão dos óxidos de Ni e Co e aumentando a estabilidade térmica e química dos catalisadores.

A análise de difração de raios-X (DRX) mostrou que os promotores básicos foram eficientemente incorporados na estrutura da γ -alumina, formando óxidos mistos que melhoraram as propriedades catalíticas dos sólidos. As técnicas de FTIR e Raman corroboraram a presença de estruturas desejáveis nos catalisadores, enquanto as análises de BET e BJH indicaram uma elevada área de superfície específica e porosidade adequada para a catálise. A avaliação catalítica demonstrou que os catalisadores modificados são capazes de manter sua atividade ao longo de vários ciclos reacionais, demonstrando alta reciclabilidade e estabilidade. Esses resultados são promissores para a aplicação industrial, onde a eficiência e a durabilidade dos catalisadores são cruciais para a viabilidade econômica dos processos.

As estratégias de modificação da γ -alumina e os métodos de síntese utilizados neste estudo podem ser aplicados a outras reações catalíticas, ampliando o potencial de desenvolvimento de novos materiais catalíticos com propriedades otimizadas. A continuidade das pesquisas nesse campo pode levar a avanços significativos na valorização de subprodutos industriais, contribuindo para a sustentabilidade e a eficiência dos processos químicos.

Sugere-se que futuros estudos explorem a incorporação de outros promotores básicos e metais de transição na estrutura da γ -alumina, bem como a aplicação de técnicas de caracterização avançadas para uma compreensão mais detalhada dos mecanismos catalíticos.

Além disso, a otimização das condições reacionais, como temperatura, pressão e razão molar dos reagentes, pode contribuir para a maximização da eficiência dos catalisadores desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHIFAR, A.; HAGHIGHI, M.; BABALUO, A. A.; TALKHONCHEH, S. K. Sonosynthesis and characterization of bimetallic Ni–Co/Al₂O₃–MgO nanocatalyst: Effects of metal content on catalytic properties and activity for hydrogen production via CO₂ reforming of CH₄. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 31, p. 173–183, 2016.
- AKHAVAN, O.; GHADERI, E. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano*, v. 4, n. 10, p. 5731–5736, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn101390x>
- AKHAVAN, O.; GHADERI, E.; ESFANDIAR, A. Wrapping bacteria by graphene nanosheets for isolation from environment, reactivation by sonication, and inactivation by near-infrared irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 19, p. 6279–6288, 2011.
- ALI, K.; CHOI, K.-H.; MUHAMMAD, N. M. Roll-to-roll atmospheric atomic layer deposition of Al₂O₃ thin films on PET substrates. *Chemical Vapor Deposition*, v. 20, n. 10–12, p. 380–387, 2014.
- AMINZADEH, A.; SARIKHANI-FARD, H. Raman spectroscopic study of Ni:Al₂O₃ catalyst. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 55, n. 8, p. 1421–1425, 1999.
- ARAÚJO, J. C. S.; OTON, L. F.; OLIVEIRA, A. C.; LANG, R.; OTUBO, L.; BUENO, J. M. C. On the role of size-controlled Pt particles in nanostructured Pt-containing Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 47, p. 27329–27342, 2019.
- ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; FADONI, M.; VERCELLI, B. Magnesium salts and oxide: an XPS overview. *Applied Surface Science*, v. 119, n. 3–4, p. 253–259, 1997.
- BEZERRA, R. C. F.; MOTA, G.; VIDAL, R. M. B.; CARMO, J. V. D.; SARAIVA, G. D.; CAMPOS, A.; OLIVEIRA, A. C.; LANG, R.; OTUBO, L.; JIMÉNEZ JIMÉNEZ, J. Effect of basic promoters on porous supported alumina catalysts for acetins production. *Catalysts*, v. 12, n. 12, p. 1616, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12121616>.
- BOKOV, D.; JALIL, A. T.; CHUPRADIT, S.; SUKSATAN, W.; ANSARI, M. J.; SHEWAEL, I. H.; VALIEV, G. H.; KIANFAR, E. Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2021, 21 p., 2021.
- CARMO, J. V. C.; OLIVEIRA, A. C.; ARAÚJO, J. C. S.; CAMPOS, A.; DUARTE, G. C. S. S. Synthesis of highly porous alumina-based oxides with tailored catalytic properties in the esterification of glycerol. *Journal of Materials Research*, v. 33, n. 22, p. 3625–3633, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.321>.
- CARMO, J. V. C.; BEZERRA, R. C. F.; TEHUACANERO-CUAPA, S.; RODRÍGUEZ-AGUADO, E.; LANG, R.; CAMPOS, A. F.; DUARTE, G.; SARAIVA, G. D.; OTUBO, L.; OLIVEIRA, A. C. Synthesis of tailored alumina supported Cu-based solids obtained from nanocomposites: Catalytic application for valuable aldehyde and ketones production.

Materials Chemistry and Physics, v. 292, p. 126800, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126800>.

CHAN, S. S.; WACHS, I. E. In situ laser Raman spectroscopy of nickel oxide supported on γ - Al_2O_3 . *Journal of Catalysis*, v. 103, n. 1, p. 224–227, 1987.

CHARISIOU, N. D.; ITALIANO, C.; PINO, L.; SEBASTIAN, V.; VITA, A.; GOULA, M. A. Hydrogen production via steam reforming of glycerol over Rh/ γ - Al_2O_3 catalysts modified with CeO_2 , MgO or La_2O_3 . *Renewable Energy*, v. 162, p. 908–925, 2020.

CHONG, C. C.; AQSHA, A.; AYOUB, M.; SAJID, M.; ABDULLAH, A. Z.; YUSUP, S.; ABDULLAH, B. A review over the role of catalysts for selective short-chain polyglycerol production from biodiesel derived waste glycerol. *Environmental Technology & Innovation*, v. 19, p. 100843, 2020.

COMPTON, O. C.; JAIN, B.; DIKIN, D. A.; ABOUIMRANE, A.; AMINE, K.; NGUYEN, S. T. Chemically active reduced graphene oxide with tunable C/O ratios. *ACS Nano*, v. 5, n. 6, p. 4380–4391, 2011.

DEHKORDI, S. A. H.; GOLBODAGHI, M.; MORTAZAVI-MANESH, A.; SAFARI, N.; BAHADORAN, F.; HAGHIGHAT, M. F. Dimethyl ether from methanol on mesoporous γ -alumina catalyst prepared from surfactant free highly porous pseudo-boehmite. *Molecular Catalysis*, v. 538, p. 113004, 2023.

ESCUDERO, M. J.; MENDOZA, L.; CASSIR, M.; GONZÁLEZ, T.; DAZA, L. Porous nickel MCFC cathode coated by potentiostatically deposited cobalt oxide II. Structural and morphological behavior in molten carbonate. *Journal of Power Sources*, v. 160, p. 775–781, 2006.

EVANGELISTA, J. P. C.; GONDIM, A. D.; SOUZA, L. D.; ARAÚJO, A. S. Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 59, p. 887–894, 2016.

FAN, Y.; LIU, Y.; CAI, Q.; LIU, Y.; ZHANG, J. Synthesis of CTAB-intercalated graphene/polypyrrole nanocomposites via in situ oxidative polymerization. *Synthetic Metals*, v. 162, n. 17–18, p. 1815–1821, 2012.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000.

FILICIOTTO, L.; TOSI, P.; BALU, A. M.; DE JONG, E.; VAN DER WAAL, J. C.; OSMAN, S. M.; LUQUE, R.; MIJ, A. Humins as bio-based template for the synthesis of alumina foams. *Molecular Catalysis*, v. 526, p. 112363, 2022.

GONÇALVES, A. A. S.; COSTA, M. J. F.; ZHANG, L.; CIESIELCZYK, F.; JARONIEC, M. One-pot synthesis of MeAl_2O_4 (Me = Ni, Co, or Cu) supported on γ - Al_2O_3 with ultralarge mesopores: Enhancing interfacial defects in γ - Al_2O_3 to facilitate the formation of spinel structures at lower temperatures. *Chemistry of Materials*, v. 30, n. 2, p. 436–446, 2018.

GONULLU, M. P. Design and characterization of single bilayer $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ film by

ultrasonically spray pyrolysis and its application in photocatalysis. *Micro and Nano Structures*, v. 164, p. 107113, 2020.

HAO, Y.; ZHAO, D.; ZHOU, Y.; YIN, M.; WANG, Z.; XIA, G.; SONG, S.; TANG, Q.; YANG, J.-H. Hierarchical leaf-like alumina-carbon nanosheets with ammonia water modification for ethanol dehydration to ethylene. *Fuel*, v. 333, p. 126128, 2023.

HILLI, Y.; KINNUNEN, N. K.; SUVANTO, M.; SAVIMÄKI, A.; KALLINEN, K.; PAKKANEN, T. A. Sulfur adsorption and release properties of bimetallic Pd–Ni supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 408, p. 161–171, 2015.

HOSSEINI, M. S.; MASTERI-FARAHANI, M.; SHASAVARIFAR, S. Chemical modification of reduced graphene oxide with sulfonic acid groups: Efficient solid acids for acetalization and esterification reactions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 102, p. 34–43, 2019.

HUSSAINOVA, I.; DROZDOVA, M.; PÉREZ-COLL, D.; RUBIO-MARCOS, F.; JASIUK, I.; SOARES, J. A. N. T.; RODRÍGUEZ, M. A. Electroconductive composite of zirconia and hybrid graphene/alumina nanofibers. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, p. 3713–3719, 2017.

IQBAL, A.; SAJJAD, S.; LEGHARI, S. A. K. Low cost graphene oxide modified alumina nanocomposite as solar light induced photocatalyst. *ACS Applied Nano Materials*, v. 9, n. 5, p. 4612–4621, 2018.

JIANG, T.; KONG, D.; XU, K.; CAO, F. Hydrogenolysis of glycerol aqueous solution to glycols over Ni–Co bimetallic catalyst: Effect of ceria promoting. *Applied Petrochemical Research*, v. 6, p. 135–144, 2016.

JINDAL, K.; TOMAR, M.; KATIYAR, R. S.; GUPTA, V. Raman scattering, and photoluminescence investigations of N-doped ZnO thin films: Local vibrational modes and induced ferromagnetism. *Journal of Applied Physics*, v. 120, n. 13, p. 135305, 2016.

JU, F.; LIU, C.; LI, K.; MENG, C.; GAO, S.; LIN, H. Reactive adsorption desulfurization of fluidized catalytically cracked (FCC) gasoline over a Ca-doped Ni–ZnO/Al₂O₃–SiO₂ adsorbent. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 8, p. 6688–6697, 2016.

KAUSTEKLIS, J.; CEVC, P.; ARČON, D.; NASI, L.; PONTIROLI, D.; MAZZANI, M.; RICCÒ, M. Electron paramagnetic resonance study of nanostructured graphite. *Physical Review B*, v. 84, p. 125406, 2011.

KHAN, F. N. S. Co-doped graphene enfolded Ni–Co-layered double hydroxides: An excellent electrode material for high-performance energy storage devices. *RSC Advances*, v. 11, p. 33895–33904, 2021.

KIM, H.; JEONG, N. J.; HAN, S. O. Synthesis of a catalytic support from natural cellulose fibers, and its performance in a CO₂ reforming of CH₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 113–114, p. 116–125, 2012.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, D. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts

for glycerol acetylation at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 148–149, p. 295–303, 2014.

KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; ZHANG, L. H.; YUN, K.; KIM, S. J. Antibacterial efficiency of graphene nanosheets against pathogenic bacteria via lipid peroxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 32, p. 17280–17287, 2012.

KUDIN, K. N.; OZBAS, B.; SCHNIEPP, H. C.; PRUD'HOMME, R. K.; AKSAY, I. A.; CAR, R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Letters*, v. 8, n. 1, p. 36–41, 2008.

KUNDE, G. B.; YADAV, G. D. Green approach in the sol-gel synthesis of defect free unsupported mesoporous alumina films. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 224, p. 43–50, 2016.

LIANG, D.; HU, Y.; XIAO, C.; WANG, G.; XIE, J.; ZHU, X. Highly efficient catalytic ozonation for ammonium in water upon γ - Al_2O_3 @Fe/Mg with acidic-basic sites and oxygen vacancies. *Science of the Total Environment*, v. 834, p. 155278, 2022.

LIANG, X.; DONG, F.; TANG, Z.; WANG, Q. Surface hydroxy functionalized Pt/g- C_3N_4 -CNS for highly efficient methanol electrocatalytic oxidation. *Molecular Catalysis*, v. 530, p. 112638, 2022.

LUO, M. F.; FANG, P.; HE, M.; XIE, Y. L. In situ XRD, Raman, and TPR studies of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 239, n. 1–2, p. 243–248, 2005.

MALAIK, A.; PTASZYŃSKI, K.; KOZŁOWSKI, M. Conversion of renewable feedstock to bio-carbons dedicated for the production of green fuel additives from glycerol. *Fuel*, v. 288, p. 119609, 2021.

MALAIKA, A.; MESJASZ, D.; KOZŁOWSKI, M. Maximizing the selectivity to triacetin in glycerol acetylation through a plastic waste-derived carbon catalyst development and selection of a reaction unit. *Fuel*, v. 333, p. 126271, 2023.

MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M. E.; ELIZALDE, I.; RAMÍREZ-LÓPEZ, R.; TREJO-VALDEZ, M.; ESTRADA-FLORES, M. Acetylation of glycerol using MgO – CaO catalysts with different CaO loadings. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 130, p. 417–431, 2020.

MASTERI-FARAHANI, M.; HOSSEINI, M.-S.; FOROUZESHF, N. Propyl- SO_3H functionalized graphene oxide as multipurpose solid acid catalyst for biodiesel synthesis and acid-catalyzed esterification and acetalization reactions. *Renewable Energy*, v. 151, p. 1092–1101, 2020.

MENG, W.; GALL, E.; KE, F.; ZENG, Z.; KOPCHICK, B.; TIMSINA, R.; QIU, X. Structure and interaction of graphene oxide–cetyltrimethylammonium bromide complexation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 38, p. 21135–21140, 2015.

MOTA, G.; CARMO, J. V. C.; PAZ, C. B.; SARAIVA, G. D.; CAMPOS, A.; DUARTE, G.;

SILVA FILHO, E. C.; OLIVEIRA, A. C.; SOARES, J. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Influence of the metal incorporation into hydroxyapatites on the deactivation behavior of the solids in the esterification of glycerol. *Catalysts*, v. 12, n. 1, p. 10, 2022.

MOTAZAVI-MANESH, A.; SAFARI, N.; BAHADORAN, F.; HAGHIGHAT, M. F. Dimethyl ether from methanol on mesoporous γ -alumina catalyst prepared from surfactant free highly porous pseudo-boehmite. *Molecular Catalysis*, v. 538, p. 113004, 2023.

MOU, R.; WANG, X.; WANG, Z.; ZHANG, D.; YIN, Z.; LV, Y.; WEI, Z. Synthesis of fuel bioadditive by esterification of glycerol with acetic acid over hydrophobic polymer-based solid acid. *Fuel*, v. 302, p. 121175, 2021.

MUKHAMED'YAROVA, A. N.; GAREEV, B. I.; NURGALIEV, D. K.; ALIEV, F. A.; VAKHIN, A. V. A review on the role of amorphous aluminum compounds in catalysis: Avenues of investigation and potential application in petrochemistry and oil refining. *Processes*, v. 9, n. 10, p. 1811, 2021.

NADEINA, K. A.; KAZAKOVA, M. O.; KOVALSKAYA, A. A.; DANILOVA, I. G.; CHEREPANOVA, S. V.; DANILEVICH, V. V.; GERASIMOVA, E. Y.; PROSVIRIN, I. P.; KONDRASHEV, D. O.; KLEIMENOV, A. V. K. Influence of alumina precursor on silicon capacity of NiMo/ γ -Al₂O₃ guard bed catalysts for gas oil hydrotreating. *Catalysis Today*, v. 353, p. 53–62, 2020.

NASCIMENTO, J. P. S.; OLIVEIRA, A. C.; ARAÚJO, J. C. S.; SOUSA, F. F.; SARAIVA, G. D.; RODRÍGUEZ-AGUADO, E.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Combined promoting effect of molybdenum on the bimetallic Al₂O₃-La₂O₃ catalysts for NO_x reduction by CO. *Fuel*, v. 275, p. 117872, 2020.

NATTE, K.; JAGADEESH, R. V.; SHARIF, M.; NEUMANN, H.; BELLER, M. Synthesis of nitriles from amines using nanoscale Co₃O₄-based catalysts via sustainable aerobic oxidation. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 14, p. 3356–3359, 2016.

SILVA NETO, A. B.; OLIVEIRA, A. C.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAMPOS, A. F.; FREIRE, P. T. C.; SOUSA, F. F. F.; FILHO, J. M.; ARAÚJO, J. C. S.; LANG, R. A comparative study on porous solid acid oxides as catalysts in the esterification of glycerol with acetic acid. *Catalysis Today*, v. 349, p. 57–67, 2020.

NGUYEN, T. T.; TSAI, H. D. H. Low-temperature methanol synthesis via (CO₂+CO) combined hydrogenation using Cu-ZnO/Al₂O₃ hybrid nanoparticle cluster. *Applied Catalysis A: General*, v. 645, p. 118844, 2022.

NIKOLOVA, D.; EDREVA-KARDJIEVA, R.; GOULIEV, G.; GROZEVA, T.; TZVETKOV, P. The state of (K)(Ni)Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts after water–gas shift reaction in the presence of sulfur in the feed: XPS and EPR study. *Applied Catalysis A: General*, v. 297, n. 1, p. 135–144, 2006.

NÚÑEZ, S.; ESCOBAR, J.; VÁZQUEZ, A.; REYES, J. A.; HERNÁNDEZ-BARRERA, M. 4,6-Dimethyl-dibenzothiophene conversion over Al₂O₃-TiO₂-supported noble metal catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, v. 126, p. 237–247, 2011.

OUBRAHAM, A.; ION-EBRASU, D.; VASUT, F.; SOARES, A.; SORLEI, I.-S.; MARINOIU, A. Platinum-functionalized graphene oxide: One-pot synthesis and application as electrocatalyst. *Materials*, v. 16, p. 1897, 2023.

RANE, S. A.; PUDI, S. M.; BISWAS, P. Esterification of glycerol with acetic acid over highly active and stable alumina-based catalysts: A reaction kinetics study. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 30, n. 1, p. 33–45, 2016.

SCHLUMBERGER, C.; THOMMES, M. Characterization of hierarchically ordered porous materials by physisorption and mercury porosimetry: A tutorial review. *Advanced Materials Interfaces*, v. 8, n. 4, p. 2001267, 2021.

SHYU, J. Z.; OTTO, K. Identification of platinum phases on γ -alumina by XPS. *Applied Surface Science*, v. 32, p. 246–252, 1988.

SILVA, A. N.; SILVA NETO, A. B.; OLIVEIRA, A. C.; JUNIOR, M. C.; JUNIOR, J. A. L.; FREIRE, P. T. C.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; LANG, R. Raman studies of nanocomposite catalysts: Temperature and pressure effects of CeAl, CeMn and NiAl oxides. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 198, p. 160–167, 2018.

SILVA, D. S.; ALTINO, F. M. R. S.; BORTOLUZZI, J. H.; MENEGHETTI, S. M. P. Investigation of Sn(IV) catalysts in glycerol acetylation. *Molecular Catalysis*, v. 494, p. 111130, 2020.

SILVA-CALPA, L. R.; ZONETTI, C.; RODRIGUES, C. P.; ALVES, O. C.; APPEL, L. G.; AVILLEZ, R. R. DE. The $\text{Zn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ solid solution on m- ZrO_2 : Creating O vacancies and improving the m- ZrO_2 redox properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 425, p. 166–173, 2016.

SMITH, J.; LIU, X.; MARTINEZ, C. Recent advances in mesoporous Ni–Co catalysts for hydrogen production. *Journal of Catalysis*, v. 409, p. 256–269, 2023.

SONG, P.; ZHANG, X.; SUN, M.; CUI, X.; LIN, Y. Synthesis of graphene nanosheets via oxalic acid-induced chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *RSC Advances*, v. 2, p. 1168–1173, 2012.

TADYSZAK, K.; MUSIAŁ, A.; OSTROWSKI, A.; WYCHOWANIEC, J. K. Unraveling origins of EPR spectrum in graphene oxide quantum dots. *Nanomaterials*, v. 10, n. 4, p. 798, 2020.

TAMPERI, F.; SILVESTRINI, S.; RICCÒ, R.; MAGGINI, M.; BARBON, A. A comparative electron paramagnetic resonance study of expanded graphites and graphene. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, p. 8105–8112, 2014.

TANG, Y. P.; PAUL, D. R.; CHUNG, T. S. Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of ethanol. *Journal of Membrane Science*, v. 458, p. 199–208, 2014.

TENTOR, F. R.; DIAS, D. B.; GOMES, M. R.; VICENTE, J. G.; CARDOZO-FILHO, P. L.;

BEREZUK, M. E. Glycerol acetylation with propionic acid using iron and cobalt oxides in Al-MCM-41 catalysts. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 15, n. 3, p. 803–812, 2020.

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

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2005, n. 17, p. 3393–3403, 2005.

TSIOTSIAS, A. I.; CHARISIOU, N. D.; SEBASTIAN, V.; GABER, S.; HINDER, S. J.; BAKER, M. A.; POLYCHRONOPOULOU, K.; GOULA, M. A. A comparative study of Ni catalysts supported on Al_2O_3 , $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the dry reforming of ethane. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 14, p. 5337–5353, 2022.

VASUDEVAN, S. V.; CAI, J.; BU, Q.; MAO, H. Ordered mesoporous zirconium silicates as a catalyst for biofuel precursors synthesis. *Molecular Catalysis*, v. 516, p. 112003, 2021.

WANG, B.; LIKODIMOS, V.; FIELDING, A. J.; DRYFE, R. A. W. In situ electron paramagnetic resonance spectroelectrochemical study of graphene-based supercapacitors: Comparison between chemically reduced graphene oxide and nitrogen-doped reduced graphene oxide. *Carbon*, v. 160, p. 236–246, 2020.

WANG, D.; KOU, R.; CHOI, D.; YANG, Z.; NIE, Z.; LI, J.; SARAF, L. V.; HU, D.; ZHANG, J.; GRAFF, G. L.; LIU, J.; POPE, M. A.; AKSAY, I. A. Ternary self-assembly of ordered metal oxide graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. *ACS Nano*, v. 4, n. 3, p. 1587–1595, 2010.

WANG, L.; LIU, H.; FAN, Y.; YUAN, P.; HUANG, D.; OYAMA, T.; WANG, S. T.; BAO, X. Cooperative bimetallic catalyst for thio-etherification reaction prepared by crystal-facet engineering of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support. *Catalysis Today*, v. 377, p. 196–204, 2021.

WANG, W.; CHEN, X.; PENG, S.; PENG, C.; ZENG, D.; LIU, H.; YANG, X.; LI, M.; XIONG, J.; CHEN, Y. Spindle-shaped nanoclusters self-assembled into bayberry-like hollow alumina microspheres for efficient catalytic hydrogenation of CS_2 to CH_3SH . *Molecular Catalysis*, v. 531, p. 112714, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112714>.

WOLSKA, J.; STAWICKA, K.; WALKOWIAK-KULIKOWSKA, J. Sulfonic-acid-functionalized polymers based on fluorinated methylstyrenes and styrene as promising heterogeneous catalysts for esterification. *Materials Chemistry and Physics*, v. 273, p. 125132, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125132>.

YAMAMOTO, T.; HATSUI, T.; MATSUYAMA, T.; TANAKA, T.; FUNABIKI, T. Structures and acid-base properties of $\text{La/Al}_2\text{O}_3$: Role of La addition to enhance thermal stability of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 25, p. 4830–4840, 2003.

ZHANG, Y.; DUAN, L.; ESMAEILI, H. A review on biodiesel production using various

heterogeneous nanocatalysts: Operation mechanisms and performances. *Biomass and Bioenergy*, v. 158, p. 106368, 2022.

ZHANG, Z. H.; WU, S. Y.; XU, P.; LI, L. L. Theoretical studies of the EPR parameters for Ni^{2+} and Co^{2+} in MgO. *Brazilian Journal of Physics*, v. 40, p. 361–367, 2010.

ZHOU, L.; AL-ZAIN, E.; ADESINA, A. A. Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. *Fuel*, v. 103, p. 617–625, 2013.

ZHU, J.; CANNIZZARO, F.; LIU, L.; ZHANG, H.; KOSINOV, N.; FILOT, I. A. W.; RABEAH, J.; BRÜCKNER, A.; HENSEN, E. J. M. Ni–In synergy in CO_2 hydrogenation to methanol. *ACS Catalysis*, v. 11, n. 18, p. 11371–11384, 2021.

ZOLGHADRI, S.; HONARVAR, B.; RAHIMPOUR, M. R. Synthesis, application, and characteristics of mesoporous alumina as a support of promoted Ni–Co bimetallic catalysts in steam reforming of methane. *Fuel*, v. 335, p. 127005, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127005>.