

**Universidade Federal do Ceará**  
**Centro de ciências**  
**Departamento de Química Analítica e Físico-Química**  
**Langmuir-Laboratório de Adsorção e Catálise**  
**Programa de Pós Graduação em Química**

**Tiago Pinheiro Braga**

**Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol.**

**Fortaleza**  
**2012**

Tiago Pinheiro Braga

Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol.

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de doutor em química. Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Dr. Antoninho Valentini  
Co-orientadora: Dra. Nadine Essayem

Fortaleza  
2012

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

- 
- B792e Braga, Tiago Pinheiro.  
Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol. / Tiago Pinheiro Braga – 2012.  
63 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2012.  
Área de Concentração: Físico-Química.  
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.  
Coorientação: Profa. Dra. Nadine Essayem.
1. Catálise. 2. Biomassa. 3. Óxidos. I. Título.

---

CDD 547

Tiago Pinheiro Braga

Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol.

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



Tiago Pinheiro Braga

Tese aprovada em: 14/12/2012



Dr. Antoninho Valentini  
(Orientador - UFC)



Dr. Adonay Rodrigues Loliola  
(IFCE)



Dr. Fabiano André Narciso Fernandes  
(UFC)



Dr. Moisés Bastos Neto  
(UFC)



Dr. Pierre Basilio Almeida Fechine  
(UFC)

Fortaleza  
2012

Dedico este trabalho aos meus pais que lutaram durante toda minha vida para me oferecer o melhor, me ensinando a viver com responsabilidade, compromisso e principalmente com honestidade e humildade, contribuindo bastante para minha formação profissional e cidadã. Suas vidas, são para mim, um exemplo de luta e conquistas.

## Agradecimentos

A Deus pela oportunidade.

À Francisca Meire Pinheiro Braga e João Erivan Braga, meus queridos pais, que sempre me apoiaram nos estudos em toda minha vida e me dão forças para estar sempre lutando pelos meus sonhos.

A minha querida esposa Annabel Chalvin Pinheiro pela paciência, apoio e por ter me acompanhado nas diferentes etapas de execução deste projeto.

Aos meus irmãos, Alexandre Pinheiro Braga e Lorena Pinheiro Braga que sempre me apoiaram.

Ao meu orientador e amigo professor Antoninho Valentini pela atenção, pelo aprendizado e por ter me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho.

A minha orientadora estrangeira Nadine Essayem pelo aprendizado e por ter me dado a oportunidade de realizar o estágio em um centro de catálise que é referência mundial.

A todos os integrantes do Lagmuir-Laboratório de Adsorção e Catálise da Universidade Federal do Ceará pela ajuda durante a execução deste trabalho.

A todos os integrantes do grupo Biovert localizado no Institut de Recherches Sur la Catalyse et L'environnement de Lyon na França por ter me recebido de forma calorosa.

Aos meus amigos que fiz durante o mestrado e doutorado, pois contribuíram diretamente ou indiretamente para minha formação profissional e cidadã: Narcísio, Rafael, Adriano, Bárbara, Camila, Erandir, Willian, Assis, Samuel, Hélvio, Regina, Luanna, Mary, Adriana, Rodrigo, Marlon, Cyril e tantos outros que poderia citar.

Todos professores que contribuíram para minha formação durante o mestrado, em especial estes: Elisane, Sasaki, Igor, Audísio, Luizão, Pedro, Diana, Sandra, Idalina, Luisinho, Jackson, pois aprendi muito com todos.

A CAPES pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Enfim, agradeço a todos e todas que contribuíram, diretamente ou indiretamente, para minha formação acadêmica e pessoal.

## Resumo

O glicerol é o principal subproduto obtido no processo de produção do biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais. A sua crescente produção tem provocado queda do preço do glicerol, visto que seu mercado não cresce no mesmo ritmo, porém, isso tem despertado muito interesse no desenvolvimento de pesquisas relacionadas a transformação do glicerol através de processos catalíticos. Diante disso, os métodos dos precursores poliméricos e de impregnação úmida foram utilizados na preparação de amostras compostas dos óxidos de cobre e alumínio, visando aplicá-los como catalisadores na conversão do glicerol em acetol. A tese foi dividida em quatro partes, sendo a primeira dedicada ao estudo da influência do teor de cobre e o efeito do componente usado como suporte no desempenho catalítico. Na segunda, foi observado o efeito do método de preparação nas propriedades estruturais, texturais e morfológicas e como consequência no desempenho catalítico. Na terceira e quarta partes do trabalho foi visto como as propriedades ácido-base afetam a performance dos catalisadores durante a transformação do glicerol. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas: ICP-OES, TGA, DTA, DRX, MEV, MET, microcalorimetria de adsorção de amônia e CO<sub>2</sub> e isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>. Nota-se que a conversão do glicerol e a seletividade para acetol aumentam com o acréscimo da quantidade de cobre e com a elevação da área superficial. Os resultados confirmam que o modo que as amostras são preparadas propicia mudanças nas suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas, que conseqüentemente afetam o desempenho catalítico. Observa-se também que os sítios ácidos ou básicos isolados possuem um papel secundário na reação, entretanto, os catalisadores com cobre mostram que esse metal é o principal sítio ativo no processo de transformação do glicerol. Porém, os sítios de cobre combinados com um sítio ácido ou básico podem ter um papel primordial na atividade, seletividade e estabilidade das amostras. Além disso, foi visto a partir do DRX dos catalisadores utilizados na reação que a formação de uma estrutura de cobre modificada na alumina conduz a um decréscimo na sinterização e correspondentemente melhores propriedades catalíticas.

*Palavras-chave: óxido de cobre; sítio ácido; sítio básico; glicerol; acetol.*

### Abstract

Glycerol is a waste by-product obtained throughout the production of biodiesel by transesterification of vegetable oils. The glycerine prices are falling due to its lack of market. This change in market has attracted much interest in development of research related to the transformation of glycerol by catalytic processes. Thus, polymeric precursor method and wet impregnation route were applied to synthesize copper and aluminum-based catalyst in order to convert glycerol into acetol. The thesis is divided into 4 parts. The first part was studied the influence of copper content and the effect of component used as support in the catalytic performance. In the second part, it was observed the effect of the preparation method in structural, textural and morphological properties and consequently in the catalytic activity. In the third and fourth part, it was investigated how the acid-base properties affect in the catalytic performance during the transformation of glycerol. The samples were characterized by different techniques ICP-OES, TGA, DTA, XRD, SEM, TEM, N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and microcalorimetry of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption. It was note that the glycerol conversion and the acetol selectivity increased with the Cu loading and with the improvement of the specific surface area. The results confirmed that the way of catalyst preparation influences its structure, texture, morphology and subsequently the catalytic performance. It was also observed that acidic or basic sites alone play a secondary role in the reaction; however, copper-based catalysts showed that copper metal provides an active site for the transformation of glycerol. Nevertheless, copper metal sites combined with an acid or base site can play a major role in the activity, selectivity and stability of samples. Furthermore, it is observed by XRD of the spent catalysts that the presence of the copper-modified alumina decreases catalyst sintering and consequently improve the catalytic proprieties.

*keywords: copper oxide; acid site; base site; glycerol; acetol.*



## Résumé

Le glycérol est le principal sous-produit obtenu durant la production de biodiesel à partir de la transtérification d'huiles végétales. La chute du prix du glycérol dû à son manque de marché, a réveillé l'intérêt des chercheurs dans le développement des recherches sur la transformation du glycérol à travers des processus catalytiques. Face à cela, les méthodes des précurseurs polymériques et d'imprégnation humides ont été utilisées durant la préparation d'échantillons, composés d'oxydes de cuivre et d'aluminium, dans le but de les utiliser comme catalyseurs lors de la conversion du glycérol en acétol. La thèse est divisée en quatre parties, la première partie étudie l'influence de la teneur en cuivre et l'effet du composant utilisé comme support dans la performance catalytique. La deuxième partie, observe l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés structurales, textuelles et morphologiques et ses conséquences dans la performance catalytique. La troisième et quatrième partie du travail, montrent comment les propriétés acides et basiques peuvent affecter la performance catalytique pendant la transformation du glycérol. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques ICP-OES, TG, DTA, DRX, MEB, MET, microcalorimétrie d'adsorption d'ammoniac et de CO<sub>2</sub>, et isothermes d'adsorption d'azote. On peut noter que la conversion du glycérol et la sélectivité de l'acétol augmentent avec l'augmentation de la quantité de cuivre et avec l'élévation de la surface spécifique. Les résultats confirment que la façon de préparer les échantillons influence ses propriétés structurales, textuelles et morphologiques et par la suite la performance catalytique. On peut également observer que l'acidité et la basicité isolés ont un rôle secondaire dans la réaction, cependant, les catalyseurs de cuivre montrent que le Cu est le principal site actif durant la transformation du glycérol. Par contre, les sites de cuivre préparés avec un site acide ou basique peuvent jouer un rôle important dans l'activité, la sélectivité et la stabilité des échantillons. De plus, à partir des DRX des catalyseurs utilisés dans la réaction, on a pu noter que la formation d'une structure de cuivre modifié sur l'alumine conduit à une diminution de la syntérisation et en parallèle, à de meilleures propriétés catalytiques.

*Mots-clés: oxyde de cuivre, site acide, site basique, glycérol, acétol.*

### Lista de ilustrações

<b>Esquema 1.</b> Diferentes etapas do trabalho.....	34
<b>Esquema 2.</b> Reações envolvidas na síntese dos materiais baseadas no método dos precursores poliméricos [82]. .....	36
<b>Esquema 3.</b> Fluxograma referente a síntese do método Pechini.....	36
<b>Esquema 4.</b> Representação simplificada do teste catalítico contínuo para transformação do glicerol. ....	45
<b>Esquema 5.</b> Proposta mecanística do glicerol para catalisadores de cobre (desidrogenação e/ou desidratação) [13]. .....	107

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Análise termogravimétrica (TGA) e análise termodiferencial (DTA) dos sólidos antes da calcinação. ....	47
<b>Figura 2.</b> (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos sólidos. ....	49
<b>Figura 3.</b> Difratomogramas dos sólidos após calcinação a 500 °C. ....	51
<b>Figura 4.</b> Curvas de redução termoprogramada dos catalisadores. ....	52
<b>Figura 5.</b> Imagens obtidas por MET dos catalisadores (a), (b) 3CuAl e (c) 7CuAl. ....	53
<b>Figura 6.</b> Desempenho catalítico em função do tempo. (a) conversão do glicerol; (b) seletividade a acetol. ....	55
<b>Figura 7.</b> Calor diferencial de adsorção de NH <sub>3</sub> em função da cobertura de amônia. Os valores do número de moles de amônia foram normalizados: (a) pela massa e (b) pela área. ....	57
<b>Figura 8.</b> FTIR para a amostra 7CuAl depois do teste catalítico. (a) espectro expandido referente aos estiramentos C-H. ....	58
<b>Figura 9.</b> Difratomogramas de Raios-X das amostras após calcinação. Para o sólido Al os valores de intensidade foram multiplicados por 4. ....	62
<b>Figura 10.</b> a) Isoterma da adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores. ....	63
<b>Figura 11.</b> Imagens obtidas por MEV depois do processo de calcinação a) amostra Al; b) catalisador 3CuAl e c) sólido 3CuAl500. ....	65
<b>Figura 12.</b> Difratomogramas de Raios-X das amostras Al800 e 3CuAl800 (neste caso foi usado uma fonte de cobalto). ....	67
<b>Figura 13.</b> Desempenho catalítico das amostras: (a) conversão de glicerol, (b) seletividade a acetol. Condições de reação: T <sub>reação</sub> =250 °C; T <sub>redução</sub> =250 °C; m <sub>catalisador</sub> =200 mg. ....	70
<b>Figura 14.</b> Efeito da temperatura de redução para o catalisador 3CuAl400: (a) conversão de glicerol, (b) seletividade a acetol. ....	72
<b>Figura 15.</b> Difrátograma de Raios-X para os sólidos após os testes catalíticos. ....	74
<b>Figura 16.</b> Difratomogramas de Raios-X das amostras, após a calcinação. (a) sólidos sem cobre; (b) catalisadores com cobre. ....	77
<b>Figura 17.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores. a) amostras sem cobre; b) sólidos com cobre. ....	79
<b>Figura 18.</b> Calor diferencial de adsorção de NH <sub>3</sub> em função da cobertura de amônia. (a e c) amostras sem cobre; (b e d) sólidos com cobre. Normalizados: (a e b) pela massa; (c e d) pela área. ....	82
<b>Figura 19.</b> Imagens obtidas por MEV depois do processo de calcinação das amostras 10ZnAl e 5CuZnAl. ....	85
<b>Figura 20.</b> Desempenho catalítico das amostras ácidas sem cobre. (a) conversão; (b) seletividade. ....	86
<b>Figura 21.</b> Testes catalíticos dos catalisadores ácidos a base de cobre. (a) conversão do glicerol, (b) seletividade a acetol. ....	88
<b>Figura 22.</b> Reusabilidade catalítica para a amostra 5CuFeAl; Valores para 6 h de reação. ....	90
<b>Figura 23.</b> Difratomogramas dos catalisadores ácidos contendo cobre após os testes catalíticos. ....	92
<b>Figura 24.</b> Perfis dos difratogramas de Raios-X das amostras básicas, após a calcinação. (a) sólidos sem cobre; (b) catalisadores com cobre. ....	95
<b>Figura 25.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores básicos. (a) amostras sem cobre; (b) sólidos com cobre. ....	97

<b>Figura 26.</b> Calor diferencial de adsorção de CO <sub>2</sub> em função da cobertura de CO <sub>2</sub> . (a e c) amostras sem cobre; (b e d) sólidos com cobre. Normalizados: (a e b) pela massa; (c e d) pela área. ....	100
<b>Figura 27.</b> Isotermas volumétrica de adsorção de CO <sub>2</sub> . (a) catalisadores sem Cu e (b) sólidos com Cu. ....	101
<b>Figura 28.</b> Desempenho catalítico das amostras básicas sem cobre. ....	102
<b>Figura 29.</b> Testes catalíticos dos catalisadores básicos a base de cobre. (a) conversão do glicerol, (b) seletividade a acetol. ....	103
<b>Figura 30.</b> Difratoogramas dos catalisadores básicos contendo cobre após os testes catalíticos. ....	105

### Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Propriedades texturais dos sólidos.....	50
<b>Tabela 2.</b> Quantidade de coque depositado no processo reacional.....	55
<b>Tabela 3.</b> Diâmetro médio das partículas dos sólidos após o processo de calcinação.....	61
<b>Tabela 4.</b> Propriedades texturais das amostras obtidos pelas isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> . .....	64
<b>Tabela 5.</b> Seletividade observada para os outros produtos identificados e a quantidade de carbono depositado para os catalisadores usados. ....	70
<b>Tabela 6.</b> Diâmetro médio de partículas dos catalisadores após o processo reacional.....	74
<b>Tabela 7.</b> Diâmetro médio das partículas dos sólidos contendo Cu depois da calcinação. .	78
<b>Tabela 8.</b> Propriedades texturais das amostras referente aos catalisadores com propriedades ácidas. ....	80
<b>Tabela 9.</b> Seletividade observada para os outros produtos identificados e quantidade de carbono depositado para os catalisadores após a reação. ....	89
<b>Tabela 10.</b> Diâmetro médio dos cristalitos dos sólidos a base de Cu depois do processo reacional.....	92
<b>Tabela 11.</b> Propriedades texturais das amostras referente aos sólidos com propriedades básicas.....	98
<b>Tabela 12.</b> Análise de TG dos sólidos com propriedades básicas após o teste catalítico..	103

## Sumário

1.0 Introdução.....	17
2.0 Revisão bibliográfica.....	20
2.1 Método dos precursores poliméricos.....	20
2.2 Importância do acetol.....	21
2.3 Conversão do glicerol em acetol.....	22
2.4 Produção industrial do acetol.....	24
2.5 Mercado global do glicerol e acetol.....	24
2.6 Catalisadores a base de cobre na transformação do glicerol.....	25
2.6.1 Catalisadores contendo cobre suportado.....	26
2.6.2 Catalisadores contendo cromita de cobre.....	28
2.6.3 Catalisadores a base de cobre e zinco.....	29
2.6.4 Catalisadores bimetálicos compostos de cobre.....	31
3.0 Objetivos.....	34
3.1 Objetivo Geral.....	34
3.2 Objetivo Específico.....	34
4.0 Procedimento Experimental.....	35
4.1 Preparação dos catalisadores.....	35
4.1.1 Método dos precursores poliméricos.....	35
4.2 Caracterização dos catalisadores.....	37
4.2.1 Espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES).....	37
4.2.2 Análise termogravimétrica e termodiferencial.....	38
4.2.3 Difração de Raios-X (DRX).....	38
4.2.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	39
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	40
4.2.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.2.8 Microcalorimetria de adsorção de amônia e CO <sub>2</sub> .....	41
4.2.9 Redução a temperatura programada (TPR).....	42
4.3 Atividade catalítica.....	43
5.0 Resultados e Discussão.....	46
5.1 Catalisadores sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (Parte A).....	46
5.1.1 Análise térmica.....	46
5.1.2 Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	48
5.1.3 Difração de raios-X.....	50
5.1.4 Redução a temperatura programada.....	51
5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	53
5.1.6 Atividade Catalítica.....	54
5.1.7 Microcalorimetria de adsorção de NH <sub>3</sub> .....	56
5.1.8 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	58
5.2 Catalisadores sintetizados pelo método dos precursores poliméricos seguida de impregnação úmida de nitrato de cobre (Parte B).....	60
5.2.1 Difração de Raios-X.....	60
5.2.2 Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	63
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	65
5.3.4 Caracterizações adicionais.....	66

5.3.5 Atividade catalítica.....	69
5.3 Efeito da mudança de acidez do suporte $M_xO_y/Al_2O_3$ , através da adição dos óxidos dos metais Fe, Zn, W ou Sb sobre o desempenho catalítico (Parte C). .....	75
5.3.1 Difração de Raios-X.....	76
5.3.2 Isoterma de adsorção/dessorção de $N_2$ .....	78
5.3.3 Microcalorimetria de adsorção de $NH_3$ .....	81
5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	84
5.3.5 Atividade catalítica da serie ácida.....	86
5.4 Efeito da adição do óxidos dos metais Ba, Mg, K ou La sobre o desempenho catalítico.....	94
5.4.1 Difração de Raios-X.....	94
5.4.2 Isoterma de adsorção/dessorção de $N_2$ .....	96
5.4.3 Microcalorimetria de adsorção de $CO_2$ .....	98
5.4.4 Atividade catalítica da serie básica.....	101
Figura 28. Desempenho catalítico das amostras básicas sem cobre.....	102
5.5 Mecanismo Reacional.....	106
6.0 Conclusões.....	109
7.0 Perspectivas.....	110
8.0 Publicações durante o período do doutorado.....	111
8.1 Artigos publicados.....	111
8.2 Artigos submetidos.....	112
8.3 Trabalhos/resumos publicados em anais de congresso.....	112
Referências Bibliográficas.....	118

## 1.0 Introdução

O emprego de fontes renováveis, tais como a biomassa, na produção de combustíveis e produtos químicos, tornou-se uma importante linha de pesquisa para geração de produtos voltados ao melhor aproveitamento energético [1]. A utilização da biomassa como fonte renovável em substituição aos combustíveis fósseis é uma das soluções encontradas para mover a economia em direção a um futuro sustentável.

A quantidade de produtos gerados a partir de fontes renováveis, como ésteres metílicos de ácido graxo (biodiesel), vem aumentando a cada ano [2], e paralelamente a produção de glicerol, visto que, este é um subproduto do processo de produção do biodiesel pela transesterificação de óleos vegetais. O aumento demasiado da produção de biodiesel e a falta de mercado para o glicerol, propicia um decréscimo do seu valor de mercado. Por outro lado, o glicerol precisa ser visto como mais uma fonte de produtos químicos, pois o mesmo pode ser convertido em 1,2-propanodiol (propileno glicol), 1,3-propanodiol, 3-hidroxipropanaldeído, 1-hidroxiacetona (acetol) e acroleína na presença de catalisadores; produtos estes que possuem maior valor comercial, e que são usualmente são produzidos por fontes provenientes de combustíveis fósseis [3,4].

Os produtos obtidos a partir do glicerol possuem diversas aplicações. O propileno glicol, por exemplo, pode ser usado como anticongelante, hidratante, em medicamentos, cosméticos, alimentos, creme dental (pasta de dentes), enxaguatórios bucais, fixadores de perfumes e produtos de tabaco [5, 6]. O acetol é uma molécula bastante interessante do ponto de vista astrofísico, além disso, a hidroxiacetona também é bastante conhecida por ser um componente orgânico que pode ser usado na síntese de vários produtos com alto valor agregado, tais como os dióis, acetais e cetais, substâncias bastante usadas na indústria farmacêutica e de perfumes [7, 8].

A síntese do propileno glicol a partir do glicerol se processa através da reação de hidrogenólise, a qual geralmente ocorre em duas etapas: na primeira etapa o glicerol é desidratado e/ou desidrogenado em 1-hidroxipropan-2-ona (acetol) e na segunda etapa há a hidrogenação do acetol para produzir o propileno glicol (1,2-propanodiol) [9, 10].

Apesar da grande importância desse processo, existe somente um limitado número de publicações relacionadas a sistemas envolvendo a transformação do glicerol em acetol, e posteriormente em 1,2-propanodiol em fase gasosa [9]. Desta forma, o desenvolvimento de um sistema contínuo composto de um reator de leito fixo para a conversão do glicerol em outros



produtos químicos de maior valor agregado, tal como o acetol e o 1,2-propanodiol, ainda permanece um tema de pesquisa a ser explorado.

Catalisadores ácidos e/ou básicos são capazes de atuar eficientemente na desidratação de alcoóis, enquanto catalisadores com sítios metálicos apresentam bom desempenho em reações de hidrogenação [2]. Vários catalisadores ácidos e/ou básicos estão sendo estudados na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa [11]. Adicionalmente, materiais compostos de cobre estão sendo usados na reação de conversão do glicerol para acetol e/ou 1,2-propanodiol [2,12]. Sato et al [13] mostraram que catalisadores a base de cobre combinados com um suporte ácido, como a alumina, podem promover a transformação do glicerol a hidroxiacetona com elevada seletividade.

Muitos esforços são realizados no desenvolvimento de pesquisas referentes à exploração das aluminas de transição, tanto do ponto de vista fundamental como prático [14]. Aluminas ou óxidos de alumínio são compostos químicos inorgânicos que são produzidos em larga escala. As aluminas são vastamente utilizadas como catalisadores ou como suportes catalíticos, o qual permite elevada dispersão de espécies ativas, tal como o óxido de cobre [15]. A grande importância dessa classe de materiais é devido a sua versatilidade estrutural, morfológica, textural e suas propriedades químicas, que podem ser obtidas pela calcinação dos óxidos de alumínio cristalino ou amorfo, além da apropriada escolha da metodologia de preparação [16].

Objetivando melhorar o desempenho destes sólidos em diversas aplicações [17], nos últimos anos muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido de desenvolver métodos para a síntese de materiais que apresentem elevada área superficial e estreita distribuição de poros [18]. Dentre as composições estudadas, os óxidos de alumínio e silício têm se destacado pelo seu alto potencial de aplicação como suporte catalítico [19].

Dentre as rotas sintéticas empregadas que apresentam estas propriedades, o método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini, possui estas características. Conseqüentemente, pelo fato de termos obtido resultados interessantes utilizando esse procedimento de síntese [20], esta rota foi aplicada na síntese de catalisadores contendo óxido de cobre, visando a produção de acetol a partir do glicerol. Segundo nosso levantamento bibliográfico nenhum trabalho foi publicado em literatura aberta, que mostre a síntese do acetol a partir do glicerol, usando catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos.

Por outro lado, apesar das propriedades catalíticas interessantes que o método propicia, os catalisadores precisam superar vários problemas, incluindo as drásticas condições reacionais, a rápida desativação catalítica devido à deposição de coque e a formação de produtos indesejados,

assim como o processo de sinterização [21, 22]. Portanto, o desenvolvimento de um catalisador que seja resistente a desativação durante a conversão do glicerol em fase gasosa é um tema de pesquisa que ainda precisa ser bastante explorado.

A forte interação metal-suporte (conhecido como SMSI) entre o Cu e os sítios correspondentes aos defeitos presentes na rede cristalográfica encontrados nas superfícies dos sólidos, tal como a alumina, tem um efeito bastante positivo nas propriedades catalíticas [23].  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  geralmente é formado pela interação do estado sólido entre o CuO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entretanto, sabe-se que a adição de pequenas quantidades de um certo dopante tais como o ZnO e  $\text{CeO}_2$  no sistema, influencia positivamente na interação do estado sólido entre o óxido de cobre e o óxido de alumínio. Além do mais, estes efeitos podem também afetar positivamente nas propriedades catalíticas [24, 25]. Recentemente, estudos mostraram que catalisadores compostos de Cu-ZnO são extremamente eficientes na hidrogenólise catalítica do glicerol [26]. Adicionalmente, outros trabalhos apresentam que amostras contendo Cu-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  induzem a uma elevada estabilidade durante a transformação do glicerol a propilenoglicol [26, 27].

Uma importante classe de materiais óxidos é a que apresenta estrutura do tipo espinélio ( $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ). Tais sólidos possuem um imenso potencial para serem aplicados em processos catalíticos [28]. Especificamente os espinélios compostos de aluminatos constituem uma importante categoria de materiais que possui uma grande variedade de aplicações tecnológicas [29]. Aluminato de cobre (II),  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , é conhecido por apresentar uma estrutura de espinélio invertido, o qual contém íons metálicos  $d^9$  e possui interessantes propriedades catalíticas [30, 31]. Além disso, foi observado que os espinélios compostos de aluminatos podem inibir eficientemente a formação de coque e a sinterização de partículas ativas, itens importantes durante o processo catalítico [32].

Dado o interesse estratégico em desenvolver novas aplicações para o glicerol, é apresentada a síntese e caracterização de sólidos, compostos do óxido de cobre combinados com o óxido de alumínio, óxido de silício e vários outros óxidos metálicos com propriedades ácidas e/ou básicas, bem como a aplicação dos materiais sintetizados na conversão do glicerol em acetol em fase gasosa.

## 2.0 Revisão bibliográfica

### 2.1 Método dos precursores poliméricos

Entre as várias metodologias de síntese sol-gel para preparação de catalisadores, a rota dos precursores poliméricos, destaca-se pela sua simplicidade. Esta síntese foi primeiramente desenvolvida por Pechini para preparação de sólidos e desta forma ficou conhecida como método Pechini [31, 32].

A patente desenvolvida por Pechini descreve um processo, no qual utiliza ácidos  $\alpha$ -hidrocarboxílicos, tal como o ácido cítrico, láctico e glicólico, em combinação com um polihidroxiílico (poliol), tal como o etileno glicol, para a formação de uma resina através de reações de condensação [33].

Os ácidos  $\alpha$ -hidrocarboxílicos atuam como agente quelante que liga quimicamente os cátions que estão dissolvidos em solução aquosa. Os sais precursores podem ser nitratos, cloretos, hidróxidos, carbonatos, entre outros [32-34]. Quando comparado com a maioria dos ácidos, o ácido cítrico é o mais utilizado na síntese de materiais cerâmicos como precursor orgânico. O complexo metal-citrato tende a ser estável devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo três grupos carboxílicos e um grupo hidroxila [35].

A esterificação do ácido cítrico ocorre facilmente na presença do etileno glicol em temperaturas em torno de 100 °C e o contínuo aquecimento faz com que haja a evaporação do solvente (água), promovendo a poliesterificação, ou seja, formação da resina polimérica [36]. No método Pechini os cátions são distribuídos uniformemente na rede polimérica, e por isso, os problemas quanto a não homogeneidade dos sítios encontrados na maior parte das rotas de síntese de materiais óxidos são amenizados [31].

A resina é, então, pré-calcinada para remover parte do material orgânico, pela calcinação da mistura entre 250-350 °C, entretanto, a calcinação após 350°C induz a quebra das cadeias poliméricas e a liberação do restante do material orgânico remanescente. Posteriormente, há uma pequena segregação dos cátions que se mantêm ligados na rede polimérica, e por fim, o aquecimento acima de 400 °C promove a formação dos respectivos óxidos metálicos [37].

O método dos precursores poliméricos vem sendo enormemente estudado na preparação de óxidos metálicos por causa de suas vantagens, tais como: baixa temperatura de síntese, fácil

controle da composição, homogeneidade, obtenção de materiais com elevada área superficial específica, baixo custo e curto ciclo de síntese [38].

Deste modo, considerando esses fatos mencionados, este foi o método escolhido para a preparação dos catalisadores para serem aplicados na reação de transformação do glicerol a acetol.

## **2.2 Importância do acetol**

O acetol é uma cetona e também conhecida como hidroxí-acetona. Sua nomenclatura IUPAC é 1-hidroxí-2-propanona. O acetol é extremamente reativo, pois contém tanto grupos funcionais hidroxila como carbonila. É higroscópico e miscível em etanol e éter etílico. A primeira síntese do acetol foi feita reagindo a bromo-acetona e o formiato ou acetato de sódio ou potássio, seguido da hidrólise do éster pelo álcool metílico. O tratamento do glicerol ou propileno glicol de 200 °C a 300 °C com um catalisador desidrogenante leva a formação do acetol, enquanto que a direta oxidação da acetona com os reagentes de Bayer e Villager (acetona-peróxido) produz o acetol junto com o ácido pirúvico [39].

Alegadamente, o acetol desempenha um papel fundamental como intermediário em síntese orgânica e também como material de partida em algumas reações químicas. O acetol é vastamente utilizado na indústria, pois pode sofrer uma variedade de reações incluindo desidratação, desidrogenação, hidrogenação, oxidação e polimerização. O acetol é principalmente usado para gerar produtos como o propileno glicol através de reações de hidrogenólise e a acroleína por meio de processos de desidratação. É também utilizado na síntese de compostos tais como propanaldeído, acetona e derivados do furano [40].

Na indústria de alimentos, o acetol é extensivamente usado como aromatizante devido ao seu odor característico. Propicia cheiro forte no pão, o qual é quase idêntico ao da valina, isoleucina, prolina, constituintes que são frequentemente empregados para dar sabor diferenciado no pão. Além disso, é também utilizado para induzir o sabor no leite. O gosto do acetol pode ser caracterizado de diferentes maneiras, dependendo do meio que está inserido. Em solução aquosa, é descrito como doce e torrado. Ao contrário, em emulsões é comparado ao iogurte [39].

Entretanto, na indústria têxtil, o acetol pode ser usado como um substituto ao ditonito de sódio que é aplicado como agentes redutores de corantes gerando um composto solúvel em água. Usualmente na indústria têxtil, são empregados os corantes à cuba, que é uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindígóides e antraquinóides. Eles são praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditonito, em

solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar ou peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra. Contudo, estes corantes usualmente apresentam resíduos de enxofre altamente tóxicos. Efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxtil, não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento, sendo uma preocupação ecológica emergente. Na tentativa de superar este problema o acetol pode ser escolhido como um substituto, embora haja certa limitação, visto que, ele pode reduzir somente alguns tipos corantes [41, 42].

Adicionalmente, o acetol é também aplicado como principal constituinte dos agentes de bronzeamento da pele na indústria de cosmético assim como permite o apropriado acesso de carboidratos naturais e compostos poliidroxilados não naturais com aplicação na medicina [43, 44]. Portanto, processos de produção do acetol por vias alternativas a petroquímica tornam-se um tema de pesquisa interessante.

### **2.3 Conversão do glicerol em acetol**

A produção do acetol a partir do glicerol é fortemente influenciada pela presença de catalisadores. Os catalisadores mais comuns são os sólidos contendo sítios metálicos acompanhado de um suporte ácido. Isto é devido a propriedade de os sítios ácidos favorecerem reações de desidratação, enquanto que o metal de transição propicia a reação de carboxilação [39].

As propriedades ácido-base do suporte desempenham um papel fundamental na seletividade catalítica. De acordo com Sato et al, a adição de óxidos ácidos tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  combinados com os sítios de cobre promovem elevada seletividade a acetol, enquanto que suportes básicos mostram baixa seletividade a acetol. Ainda o grupo de Sato estudou a produção de acetol em fase gasosa com reator de leito fixo usando catalisadores de cobre suportados em alumínio (reduzidos e não reduzidos). Em fluxo de nitrogênio, o sólido  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  não reduzido apresentou um decréscimo da conversão e um acréscimo da seletividade a acetol com o tempo. Entretanto, quando o  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  foi reduzido com hidrogênio, observa-se a completa conversão e que a seletividade a acetol aumenta com o tempo após 5 h de reação. Na reação sob fluxo de hidrogênio, a seletividade a acetol diminui, pois o 1,2-propanodiol é produzido durante a hidrogenação do acetol. Foi observado que na temperatura abaixo de 250 °C a seletividade a acetol é maior que 90 %, enquanto que a 300 °C, nota-se a desativação catalítica, e como consequência a conversão diminui com o tempo. Isto indica que a seletividade é favorecida na temperatura de 250 °C [45].

Baseado na pesquisa feita por Suprun et al, o acetol pode ser gerado em presença de catalisadores com suportes de força ácida moderada. Em seus trabalhos preliminares, vários testes foram feitos com selecionadas amostras a 280 °C usando um reator de leito fixo. Os suportes de alumina e titânia pura com baixa acidez mostraram uma baixíssima conversão de glicerol (10–15%) a 280 °C. Ao contrário, os suportes com elevada força ácida conduzem a uma diminuição na seletividade a acetol e aumentam para acroleína. Eles compararam a reatividade catalítica dos suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  com sítios ativos contendo íons  $\text{PO}_4^{3-}$ , alumino-silicato-fosfatados (SAPO-11) e SAPO-34. Com base nesses dados, o melhor catalisador encontrado foi o SAPO-11 com valor de conversão do glicerol de 70% e seletividade a acetol de 65%, enquanto que o menos reativo foi o SAPO-34 com conversão de glicerol em torno de 50% e seletividade a acetol por volta de 50% [46].

Experimentos foram feitos por Kinage et al. empregando reator de leito fixo na presença de catalisadores contendo óxidos metálicos dopados com sódio. Os óxidos metálicos selecionados foram  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , os quais foram dopados com 5% (m.) de sódio. Foi observado que a formação do acetol a partir do glicerol necessita de catalisadores com sítios ácido-base de força moderada. Sólidos com elevada força ácida conduz a produção do álcool alílico, enquanto que o excesso de sítios básicos gera craqueamento adicional do acetol e forma o etileno glicol como subproduto. Os resultados indicaram que o  $\text{CeO}_2$  dopado com Na apresenta a maior seletividade a acetol (68,6%) seguido do  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (57,3%),  $\text{Na}/\text{ZrO}_2$  (49,8%) e  $\text{Na}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  (35,2%) [9].

Um estudo realizado por Chiu et al apresenta um sistema de destilação reativa operando no modo batelada e semi-batelada na presença de catalisadores a base de cromita de cobre. Na avaliação preliminar das amostras foi observado que os sólidos contendo cromita de cobre têm uma seletividade a acetol superior comparado com os materiais de Ru, Pt, Pd e Ni. Foi obtido 90% de seletividade a acetol com a cromita de cobre a 240 °C e 98 kPa. Sabe-se que os materiais contendo cromita de cobre tem baixa atividade hidrogenolítica para ligações C-C e alta atividade em ligações C-O decorrentes de hidro-desidrogenação. Dando continuidade aos estudos no modo batelada e semi-batelada, visando obter a máxima produção de acetol, observou-se que o modo semi-batelada leva a melhores valores de conversão (92,71%) e seletividade a acetol (90,62%). Concluiu-se que a destilação reativa via semi-batelada exhibe elevado rendimento, alta seletividade a acetol e menor formação de resíduos que o sistema em batelada [47].

Em outro trabalho, o mesmo catalisador foi testado com uma nova abordagem usando um reator de leito empacotado. As reações foram conduzidas em fase líquida e em fase gasosa. Os testes em fase vapor foram feitos em tubo de aço inoxidável e o reator foi empacotado com pellets

contendo cromita de cobre. O estudo expôs que a fase vapor conduz a maiores valores de conversão de glicerol (22,1%) e seletividade a acetol (61,99%) e a fase líquida com 20,4% de conversão do glicerol e 29,90% de seletividade a acetol. Justificou-se que o tempo de residência para a fase gasosa é muito menor que a fase líquida. Logo, a densidade do acetol é menor na fase gás, o qual reduz drasticamente as reações de polimerização [48].

## **2.4 Produção industrial do acetol**

Os Estados Unidos é o maior produtor de acetol do mundo desde que o processo foi descoberto por um grupo de pesquisa local em 2006. Os americanos exploraram isso, objetivando ter uma matriz base para a produção do propileno glicol. A Senergy Chemical empresa nos Estados Unidos reivindica que o propileno glicol pode ser produzido sobre novas condições (a baixa temperatura e pressão). Por este processo, o glicerol é primeiro cataliticamente convertido em acetol e subsequentemente hidrogenado em propileno glicol. O processo é eficiente, produzindo apenas pequenas quantidades de substâncias indesejáveis e gera somente produtos químicos não tóxicos derivados de uma matéria-prima natural. Senergy Chemical é a licença global que possui todos os direitos dessa tecnologia [39, 49].

O processo que converte o glicerol em propileno glicol foi desenvolvido primeiramente pelos pesquisadores Suppes e Sutterlin na Universidade de Missouri nos Estados Unidos. Nesta tecnologia o hidrogênio é usado como um coreagente na hidrogelólise para a conversão da glicerina na presença de catalisadores a base de cromita de cobre. Inicialmente, as moléculas de água são removidas da glicerina, e este processo é então seguido pela adição da molécula de hidrogênio. Esta transformação rende dois produtos, sendo estes o acetol e o propileno glicol assim como a água como subproduto. A formação de etileno glicol é indesejável devido sua toxicidade e pelo fato de que cada libra de etileno glicol gerado resulta na formação de 0,5 libras de outros coprodutos. Vale destacar que novas pesquisas precisam ser desenvolvidas na tentativa de encontrar novas composições de catalisadores, pois o cromo é um metal tóxico e causa vários problemas ambientais ao serem descartados [39, 49].

## **2.5 Mercado global do glicerol e acetol**

A economia do biodiesel depende fortemente do mercado do glicerol e dos subprodutos gerados durante a transesterificação de óleos vegetais. No presente, a indústria de biodiesel americana produz 1 bilhão de libras de glicerol adicional, enquanto que o mercado atual necessita somente de 600 milhões de libras. Esses dados mostram que é preciso encontrar outras aplicações de interesse, para o glicerol. Uma das soluções é a produção de acetol seguindo a geração de novos

produtos como o propileno glicol. O propileno glicol produzido a partir do glicerol pode reduzir os custos da fabricação do biodiesel de até \$0,40 por galão [39]. Vale enfatizar que apesar do Brasil não produzir propileno glicol a partir do glicerol comercialmente, o problema do excesso de glicerina gerada durante a produção de biodiesel é similar a situação dos Estados Unidos.

O acetol feito a partir do petróleo custa em torno de 12,5 USD (dólar americano) por quilograma, enquanto que partir da biomassa (glicerol) pode diminuir os custos para 1,25 USD, e desta forma, abrir o mercado para o glicerol e beneficiar a produção do biodiesel. O preço atual do acetol no mercado gerado pela indústria petroquímica é 231,1 USD por quilograma nos Estados Unidos [39, 49].

As margens de lucro do acetol atraem os industriais, pois eles visam principalmente a produção seletiva de propileno glicol. Isto é devido ao fato da produção de propileno glicol a partir do acetol envolver baixo custo. Por exemplo, o preço de venda do acetol na Malásia era em torno de 281 USD por quilograma em 2009 (moeda da Malásia). O preço médio de venda do glicerol na Malásia é por volta de 397-419 USD por tonelada. Portanto, um rendimento de 100% na desidratação do glicerol seria alcançado se 1 quilograma de glicerol formasse um valor máximo de 804 g de acetol. Isto significa dizer que em cada quilograma de glicerol, que custa apenas 0,4 USD, renderia 0,8 kg de acetol que seria vendido a 225 USD no mercado, caso essas condições fossem atingidas. Porém, no presente estudo, a estimativa do perfil de produção excluiu os custos do processo que contém o catalisador e outras fontes [39].

O sistema de destilação reativa desenvolvido pelo professor Suppes é composto de um catalisador a base de cromita de cobre. Segundo estimativa realizada por seu grupo, quando é feito a partir do petróleo o acetol custa 5 USD por libra, tornando completamente inviável seu uso em grande escala. Entretanto, a tecnologia do professor Suppes usa o acetol proveniente do glicerol com um custo de aproximadamente 0,03 USD por libra, fazendo com que as potenciais aplicações e o mercado dos produtos gerados a partir do glicerol sejam viáveis [50].

## **2.6 Catalisadores a base de cobre na transformação do glicerol**

O cobre é um metal bastante interessante em reações que envolvem a transformação do glicerol, pois é bem conhecido por evitar a ruptura das ligações C-C, além disso, tem um alto poder desidrogenante [51, 52]. Além disso, é barato e está entre os metais nobres mais abundantes. O material bulk apresenta uma forma ativa na transformação do glicerol, mas é bem mais eficiente quando é suportado em outro óxido metálico. Na literatura o zinco e cromo são bastante



empregados para esse propósito, visto que, conduzem a excelentes resultados de atividade e seletividade.

### **2.6.1 Catalisadores contendo cobre suportado**

O primeiro trivial catalisador heterogêneo utilizado foi o cobre de Raney, visando a conversão catalítica do glicerol em 1,2-propanodiol [52]. Este sólido é menos eficiente que outros metais (Ir, Rh, Ru) suportados em sílica. Entretanto, ao contrário de todos os outros metais, nenhum produto gasoso foi identificado. Resultados recentes empregando cobre de Raney como catalisador em um reator de leito fixo confirmam a eficiência destes materiais, conduzindo a 94% de rendimento para o 1,2-Propanodiol após cinco dias de reação [53].

Montassier et al também realizaram o processo reacional na presença de cobre suportado em carvão [54]. O carvão foi impregnado com cobre seguido de evaporação, secagem e calcinação. A amostra foi reduzida em atmosfera de hidrogênio a 573 K por 3 h. Uma rápida desativação foi observada devido a sinterização do cobre, levando a um aumento no tamanho das partículas de cobre e como consequência uma redução da área metálica ativa.

Em outro trabalho mais recente, Chen et al desenvolveram um interessante método de preparação com elevada dispersão das nanopartículas de cobre em um suporte de sílica [55]. Após a calcinação a 723 K durante 3 h e redução a 553 K por 3 h, as fases Cu metálico e Cu<sub>2</sub>O foram observadas nos dados DRX. A coexistência das duas fases também foi confirmada por XPS. As análises de MET mostraram uma estreita distribuição do tamanho das partículas com valores bem pequenos variando entre 3 e 8 nm. A quantidade de cobre ideal foi de 31,4 wt%, tendo área superficial específica de 181 m<sup>2</sup>/g e dispersão metálica de 29,4 %. Uma significativa conversão foi obtida com valores entre 73 e 97 % acompanhado de uma elevada seletividade a 1,2-propanodiol (90%). Destacando a remarcável estabilidade dos catalisadores, visto que, foi possível fazer o teste de 200 h sem observar elevada taxa de desativação, mantendo alta conversão, por volta de 80%, e excelente seletividade, em torno de 97%.

O emprego da sílica mesoporosa SBA-15 como suporte foi investigado por Wang et al [56]. As composições contendo 1 wt% e 5 wt% de Cu/SBA-15 e Cu/SiO<sub>2</sub> foram preparados pelo método de troca iônica. O desempenho desses materiais na transformação do glicerol foi avaliado em um sistema contínuo composto de um reator de leito fixo. Para ambos os catalisadores, foi observado uma pequena influência na quantidade de metal na atividade catalítica. A amostra Cu/SBA-15 composta de 1 wt% do metal manteve uma excelente estabilidade com valores de conversão do

glicerol de 96 % e seletividade a 1,2-propanodiol de 92% após 20h de reação, enquanto que a performance do sólido Cu/SiO<sub>2</sub> diminui lentamente ao longo do tempo (95% de conversão e 86% de seletividade após 6 h e 95 % de conversão e 80% de seletividade depois de 20 h) provavelmente devido a sinterização das partículas de Cu.

Claus et al estudaram vários catalisadores a base de Cu/SiO<sub>2</sub>, preparados por impregnação úmida ou troca iônica, incluindo diferentes áreas metálicas de cobre com valores variando entre 1,1 to 3,5 m<sup>2</sup>/g. Eles estabeleceram uma correlação entre a área do Cu e a atividade catalítica [57]. As melhores condições foram 87% de seletividade a 1,2-propanodiol e completa conversão do glicerol. Porém, não foi fornecida nenhuma informação sobre estabilidade catalítica.

Lemonidou et al recentemente investigaram um catalisador a base de cobre suportado em sílica comercial e em sílica mesoporosa com estrutura hexagonal (HMS), respectivamente [58]. A sílica foi impregnada com cobre e o material resultante foi submetido a etapa de calcinação a 723 K por 3 h. Antes de iniciar a reação, os sólidos foram reduzidos em atmosfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 593 K durante 2 h. Para um mesmo teor de Cu (5 wt%), a 513 K e 80 bar de H<sub>2</sub> por 5 h, a conversão do glicerol aumenta um fator de 3, quando se faz uma comparação entre a amostra Cu/SiO<sub>2</sub> (10%) e o material Cu/HMS (28,5%), considerando que a seletividade foi levemente afetada com valores de 84% e 91%, respectivamente. A maior atividade foi relacionada com a maior área do cobre para o catalisador Cu/HMS (32,5 m<sup>2</sup>/g) relativo o Cu/SiO<sub>2</sub> (17,4 m<sup>2</sup>/g). Os autores estabeleceram uma relação entre a conversão/rendimento e área metálica do Cu. O estudo cinético mostrou que os catalisadores se desativam após 3 h de reação, e os testes de reciclagem indicam uma perda de 50% na atividade, enquanto que a seletividade é preservada. Esta desativação foi atribuída a vários fatores: decréscimo da área ativa e aumento do tamanho das partículas provocado pelo colapso da estrutura mesoporosa, a forte adsorção dos reagentes e a deposição de carbono decorrente da reação de oligomerização.

Zhang et al testaram uma diversidade de possíveis suportes para os catalisadores a base de cobre como sítio ativo [59]. As zeólitas HY, 13X, HZSM-5 e H $\beta$  foram impregnadas com 14,6 wt% do metal e testadas na hidrogenólise do glicerol. Curiosamente, estes materiais foram inativos na reação, exceto a amostra Cu/HY, o qual apresentou baixa conversão (4%). Contudo, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi ativo (35% de conversão em 10 h) e bastante seletivo (94%) para a formação do 1,2-propanodiol. Quando a reação foi conduzida em um longo período a seletividade a 1,2-propanodiol se mantém constante.

Sun e coautores avaliaram a capacidade catalítica de materiais que foram obtidos através da impregnação do ácido silicotúngstico ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ , STA) na alumina [60]. Posteriormente, os sólidos foram calcinados a 623 K por 5 h e em seguida foi realizada a deposição do cobre, e logo após, o metal foi reduzido sob atmosfera de hidrogênio a 573 K por 5 h. Foi empregado um reator de leito fixo para avaliação dos catalisadores. No presente estudo, o teor de cobre foi mantido fixo, mas foi variada a quantidade de STA. A impregnação do STA implicou em um decréscimo no volume de poros e na área superficial, entretanto, conduziu a um aumento da atividade catalítica e uma melhor redutibilidade das espécies de cobre. A 513 K e 60 bar de hidrogênio, a conversão foi extremamente melhorada, comparando o catalisador  $Cu/Al_2O_3$  (61%) com o  $Cu-STA/Al_2O_3$  (90%), enquanto que a seletividade aumentou de forma menos expressiva, variando de 85% para 90%, respectivamente. Além disso, nenhuma desativação foi notada durante 250 h.

Chen e colaboradores também desenvolveu um novo tipo de catalisador para a transformação do glicerol usando MgO como suporte básico [61]. 15 wt% do material  $CuO/MgO$  foi preparado pelos métodos de impregnação e coprecipitação. O sólido sintetizado por coprecipitação foi bastante ativo na reação, obtendo 72 % de conversão em 20 h, além de uma excelente seletividade a 1,2-propanodiol com valores por volta de 98%. O diâmetro das partículas de MgO influenciou no desempenho catalítico. Foi observado que superior atividade catalítica foi apresentada pelas amostras com menor tamanho de partículas.

### **2.6.2 Catalisadores contendo cromita de cobre**

Suppes et al originalmente descobriram o desempenho catalítico da cromita de cobre na hidrogenólise do glicerol em fase líquida [62]. Os autores patentearam um trabalho enfatizando o uso comercial de catalisadores contendo 45 wt%  $CuO$ , 47 wt%  $Cr_2O_3$ , 3,5 wt%  $MnO_2$  e 2,7 wt%  $BaO$  (Süd Chemie), no qual foi usado em um estudo adicional na transformação do glicerol a acetol em fase gás [63]. Com baixa pressão de hidrogênio (14 bar) e a 473 K, foi obtida uma conversão de 55% e 85% de seletividade a 1,2-propanodiol com 24 h de reação [64].

Liang et al focaram na preparação de um catalisador a base de  $Cu-Cr$  com elevada área superficial (acima de 88  $m^2/g$ ) usando um molde de carbono [65]. Os autores variaram a relação molar entre  $Cu/Cr$  de 0,2 a 5. Foi observado, para os sólidos com relação molar de  $Cu/Cr$  menor que 0,5 alta conversão (>50% em 10h) e seletividade a 1,2-propanodiol maior que 96%. Consequentemente, neste caso, a área superficial aparentemente não é um parâmetro primordial, visto que, as amostras com relação molar entre  $Cu/Cr$  de 0,2 e 0,5 tem área BET de 33 e 88  $m^2/g$ , respectivamente. Yi et al realizaram um estudo similar [66] e dentro de todas as condições

trabalhadas, como no caso anterior, a relação Cu/Cr de 0,5 foi a mais eficiente. Partindo do glicerol puro, eles obtiveram 80% de conversão e seletividade a 1,2-propanodiol de 84% depois de 12 h de reação. Os excelentes resultados foram atribuídos principalmente a grande quantidade da fase  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  nos materiais reduzidos.

Rode et al compararam a performance dos catalisadores contendo Cu-Cr para um sistema em batelada ou contínuo e avaliaram a influência do tipo de processo usando o 2-propanol como solvente [67]. As amostras foram obtidas pela rota de coprecipitação e na tentativa de melhorar as propriedades catalíticas diferentes promotores (Al, Zn ou Ba) foram adicionados durante a preparação. Todos os promotores levaram a um aumento na conversão e na seletividade comparado com o Cu-Cr puro, mas particularmente o Ba foi o mais eficiente, pois o bário conduz a formação da fase  $\text{BaCrO}_4$ , além de sua presença elevar a acidez do material e isso acabou favorecendo a primeira etapa reacional de desidratação do glicerol em acetol [68]. No sistema em batelada foi obtido 34 % de conversão e 84% de seletividade após 5 h. No entanto, no sistema contínuo foi alcançado 74% de conversão e 91% de seletividade a 1,2-propanodiol. Os sólidos foram bastante estáveis durante um longo período de reação.

Os mesmos autores também prepararam por coprecipitação nanoestruturas contendo Cu:Al e compararam com as amostras, como no trabalho anterior, a base de Cu-Cr, ambas sintetizada pelo mesmo método [69]. A amostra Cu:Al foi mais ativa e mais seletiva que o sólido Cu-Cr. A conversão do glicerol depois de 5 h mostrou ser dependente do solvente empregado (47% em isopropanol e 38% em água), enquanto que a seletividade foi de 90% para os dois casos. Esta melhor atividade foi relacionada com a maior quantidade de sítios ácidos, e isso faz com que a desidratação do glicerol a acetol ocorra de forma mais rápida, além disso, a presença das espécies de  $\text{Cu}^+$  inibe a sinterização do Cu e como consequência estabiliza as nanopartículas.

### **2.6.3 Catalisadores a base de cobre e zinco**

Uma das primeiras menções do uso de catalisadores contendo Cu e Zn para serem aplicados na transformação do glicerol foi feito por Chaminand et al [70]. Neste trabalho foi observada apenas uma moderada conversão do glicerol (19%) após 90 h de reação, apesar de a seletividade ser de 100%.

Liu et al desenvolveram uma serie de catalisadores, preparados por coprecipitação, variando a relação molar entre Cu/Zn de 0,6 a 2,0 [71]. O CuO Bulk apresentou baixa atividade, mas elevada seletividade na conversão do glicerol a 1,2-propanodiol. Interessantemente, a fase ZnO não permitiu

a obtenção de produtos de hidrogenólise. A desidratação do glicerol em acetol foi atribuída a presença dos sítios ácidos, embora as propriedades hidrogenantes sejam associadas a superfície de Cu. As análises de DRX indicaram a presença de CuO e ZnO, mas cristaltos de Cu<sup>0</sup> foi observado após a reação referente a redução do CuO. A redução do cobre antes do processo reacional para a amostra com relação molar Cu/Zn=1 acarretou em aumento na seletividade a 1,2-propanodiol de 29 a 84%, enquanto que a conversão permaneceu inalterada depois de 12 h de teste.

Lingaih et al também estudaram catalisadores compostos de Cu-ZnO com várias relações molares entre Cu/Zn preparadas por coprecipitação (Cu-Zn 40:60, 50:50, 60:40 e 70:30) [72]. A relação ideal encontrada foi de 50:50, o qual mostrou os melhores resultados na reação. O desempenho deste sólido (37% de conversão em 16 h, 92% de seletividade) foi similar ao da amostra preparada por Liu et al [71] no estudo anterior, comparando a mesma relação molar. Os autores também sugerem que a desidratação do glicerol em acetol é a etapa determinante da reação. A elevada atividade foi relacionada com pequeno tamanho de particular do cobre metálico (33 nm para a amostra Cu-Zn 50:50). Eles também estabelecem uma relação entre a dispersão do cobre e a atividade catalítica, embora enfatizem que a natureza dessa relação ainda não está muito clara, visto que, a maior atividade não foi obtida com a maior dispersão do Cu.

Dalai et al focaram no estudo de óxidos mistos obtidos a partir dos precursores da hidrocalcita e preparados pela substituição dos íons magnésio com os cátions de cobre e zinco [73]. Os materiais foram preparados por coprecipitação, e reduzidos antes de conduzir a reação. Praticamente nenhuma conversão foi observada na presença dos óxidos contendo Mg/Al e Zn/Al e somente traços de acetol foi detectado. Porém, a introdução do cobre permite a conversão do glicerol com valores variando de 48 a 69%, e com seletividade a 1,2-propanodiol entre 45 e 94% em 24h. Os melhores resultados obtidos foram para a relação Cu:Zn:Al de 1:1:4, indicando 48% de conversão em 24 h e 94% de seletividade. Este último sólido foi o que apresentou a maior área superficial pelo fato de conter a maior quantidade do suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, as análises das propriedades ácido-base indicam a presença de sítios ácidos fortes acompanhados de sítios básicos fracos. A reusabilidade das amostras foi também avaliada. No segundo teste de reciclagem, a conversão foi reduzida pela metade, mas a seletividade foi mantida constante. Os autores sugerem que a perda da atividade é causada pelo bloqueio dos poros nos catalisadores usados.

De forma similar, Zhou et al avaliaram o desempenho de catalisadores a base de Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por coprecipitação com várias relações molares entre Cu:Zn:Al na conversão do glicerol [74]. A relação molar de 1:1:0,5 foi a mais ativa, com valores de conversão de 81,5% e

seletividade de 93%. Yin et al complementaram esta investigação usando outros óxidos metálicos ( $ZrO_2$  e  $TiO_2$ ) e prepararam vários outros materiais também por coprecipitação e os mesmos foram denominados de  $Cu/ZnO/MO_x$ . Em seguida, foram testados na hidrogenólise do glicerol [75]. Foi obtida a completa conversão partindo de 20 wt% de glicerol e 1 bar de hidrogênio. Nestas condições de reação, foi obtida alta seletividade a acetol (por volta de 80%) a 513 K usando a relação  $Cu:Zn:M$  de 1:2:2 para qualquer que seja o óxido escolhido ( $M = Zr, Ti$ ), enquanto que a seletividade a 1,2-propanodiol foi menor que 20%.

Claus et al desenvolveram um novo método de preparação de catalisadores de  $CuO/ZnO$  através da rota denominada gel-oxalato [76]. Estes sólidos foram tão seletivos (90%) quanto os referenciados pelo método de coprecipitação, entretanto, foram mais ativos, 46% de conversão partindo do reagente puro. A área superficial do cobre foi dobrada por esta rota ( $30,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) comparando com o material citado anteriormente ( $16,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ), o que justifica o resultado obtido [57]. Apesar do excelente desempenho inicial, os experimentos de reciclagem desviabilizam este material, pois somente 10% de glicerol foi convertido. A elevada perda da atividade é relacionada com o significativo aumento no tamanho do cristalito de 6,3 para 38,2 nm (e como consequência diminuição da área metálica para  $5,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) acompanhado do crescimento das partículas de  $ZnO$  após a reação.

Desta forma, os autores elaboraram uma nova estratégia para prevenir a desativação. Os catalisadores a base de cobre-zinco preparados por coprecipitação foram dopados com óxido de gálio, visando evitar o crescimento das partículas de cobre durante o processo reacional [77]. Nenhuma diferença na morfologia foi observada nas análises de MEV das amostras após a reação, indicando o efeito positivo do  $Ga_2O_3$ . Também foi visto a influência do Ga na reação de hidrogelólise do glicerol. Comparando com a amostra  $Cu/ZnO$  pura, eles obtiveram um aumento de 84 para 96% na conversão após 6 h a 493 K. A seletividade ficou torno de 80% para ambos os casos. A brusca desativação mostrada nos experimentos de reciclagem para o material  $Cu/ZnO$ , não foi mais observado no  $Cu/ZnO/Ga_2O_3$ . Os autores assumem que a estabilidade no tamanho dos cristalitos é devido a separação das partículas de cobre pelo óxido de gálio, agindo como uma barreira física para impedir o processo de sinterização.

#### **2.6.4 Catalisadores bimetálicos compostos de cobre**

Em alguns estudos o cobre é combinado com outro sítio metálico. Os primeiro catalisador bimetálico contendo cobre para ser aplicado na transformação do glicerol foi elaborado por Montassier et al em 1991 [78]. Por outro lado, este catalisador de Raney modificado com rutênio foi

cinco vezes menos ativo que a amostra antes da adição do segundo sítio metálico (Ru). Os autores não descreveram nenhum efeito positivo na atividade e seletividade catalítica.

Diante disso, essa estratégia estava até recentemente abandonada. Contudo, Zhang et al desenvolveram um sólido a base de Cu-Ru suportada em nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNTs) [79]. O material Cu/MWCNTs foi primeiro obtido por mistura mecânica do precursor de cobre e do nanotubo e posteriormente tratado sob atmosfera de argônio a 573 K durante 3 h. O rutênio foi em seguida adicionado por troca iônica e logo após a preparação foi reduzido sob fluxo de H<sub>2</sub>/Ar a 573 K por 1 h. A 473 K e pressão de H<sub>2</sub> a 40 bar, a amostra Cu/MWCNTs conduziu ao clássico resultado para os catalisadores contendo cobre (31% de conversão e 91% de seletividade). Porém, neste caso, o efeito da adição do Ru foi mais pronunciado, visto que, foi obtida a completa conversão e elevada seletividade (86%). O aumento da atividade catalítica é devido o efeito spillover do hidrogênio nas partículas de Ru em direção aos sítios ativos de Cu.

Baseado nos materiais compostos de cromita de cobre, Marinoiu et al prepararam catalisadores bimetálicos de Ni-Cu. O níquel foi adicionado por mistura mecânica ou por impregnação úmida [80]. Na relação molar entre Ni/Cu abaixo de 0,03 a seletividade a 1,2-propanodiol aumentou (87 e 94% para mistura mecânica e impregnação, respectivamente) comparado com o catalisador comercial de cromita de cobre (67%), mas a conversão foi similar para a rota de impregnação (32%). Entretanto, os sólidos preparados por mistura mecânica exibiram uma conversão menor (23%) que o comercial (34%).

Seguindo a linha dos trabalhos anteriores dos catalisadores contendo Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zhang et al tinha um desafio de obter um material altamente seletivo a 1,2-propanodiol sem nenhuma etapa de redução prévia sob atmosfera de H<sub>2</sub> [81]. Diante disso, várias amostras bimetálicas foram preparadas por impregnação a partir do suporte de alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os diferentes sólidos testados (CuCr, CuNi e CuCo) mostraram baixíssima atividade, sendo considerados praticamente inativos. O CuZn foi levemente ativo (6% de conversão em 10 h), e somente o CuAg foi relativamente ativo com 27 % de conversão em 10 horas e elevada seletividade a 1,2-propanodiol. O Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8% de conversão) foi surpreendentemente mais ativos que o Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2% de conversão). O efeito sinérgico entre o cobre e a prata foi evidenciado. A partir das análises de TPR foi demonstrado que a prata tem um papel de diminuir a temperatura de redução do cobre, e desta forma, permitindo que a sua redução seja facilmente realizada in situ. Além disso, as análises de XPS das espécies de Cu confirmam a presença do cobre metálico nos catalisadores usados. Adicionalmente, a prata desempenha um segundo papel de promover a dispersão das partículas de cobre nos suportes.

Outros suportes ácidos também foram testados (zeólitas HT, HZSM-5 e H $\beta$ ), mas foi obtida uma conversão muito baixa (2%).

Desta forma, diante dos interessantes resultados apresentados na literatura concernente a utilização de catalisadores contendo cobre na transformação do glicerol, foram preparados sólidos contendo cobre dispersos em suportes ácidos e/ou básicos para serem aplicados na conversão do glicerol em acetol.



## **3.0 Objetivos**

### **3.1 Objetivo Geral**

Sintetizar, caracterizar e avaliar as propriedades catalíticas de catalisadores heterogêneos contendo cobre na reação de desidratação/desidrogenação do glicerol em fase gasosa.

### **3.2 Objetivo Específico**

1 – Síntese de catalisadores mesoporosos pelo método dos precursores poliméricos e impregnação úmida;

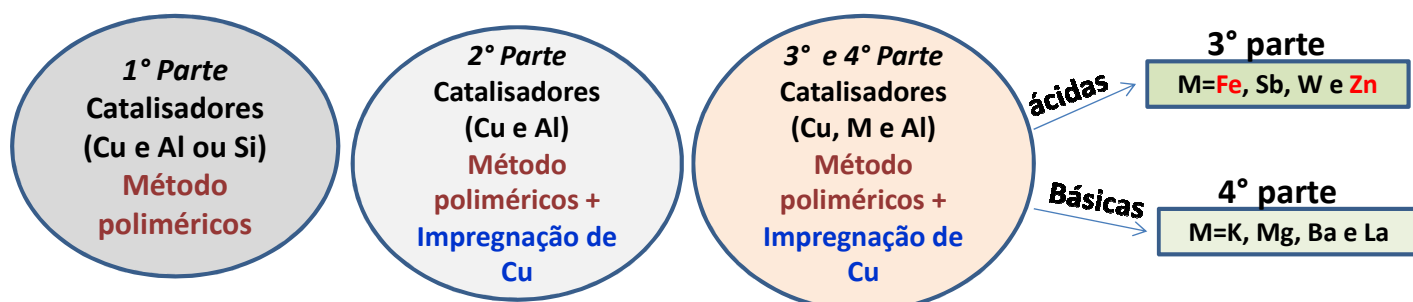
2 – Verificar o efeito da adição de CuO na composição do catalisador, através de impregnação úmida de Cu<sup>2+</sup> no sólido mesoporoso e/ou diretamente pelo método dos precursores poliméricos;

3 – Síntese e caracterização de óxidos ácidos e/ou básicos dispersos nos óxidos de alumínio e/ou silício;

4 – Avaliar a influência das propriedades estruturais, texturais, morfológicas bem como ácidas e/ou básicas dos sólidos, na reação de desidratação/desidrogenação do glicerol.

## 4.0 Procedimento Experimental

Como ilustra a o Esquema 1 abaixo, o trabalho foi dividido em quatro partes, sendo que a primeira consiste na síntese de catalisadores compostos de óxido de cobre disperso em óxido de alumínio ou silício, utilizando (somente) a rota dos precursores poliméricos (parte A). Posteriormente, em um segundo momento, catalisadores foram preparados a base de cobre e alumínio, empregando a rota dos precursores poliméricos na síntese do óxido de alumínio, seguida de impregnação úmida do  $\text{Cu}^{2+}$  (parte B). Na terceira parte (parte C), realizou-se a síntese de sólidos compostos de  $\text{Cu-M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados pela rota de impregnação úmida de cobre sobre as amostras a base de  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{W}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Fe}$  e  $\text{Zn}$ ) sintetizadas pela rota dos precursores poliméricos. Por fim, a quarta parte (parte D), é referente a preparação de materiais a base de  $\text{Cu-M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintetizados pelo método de impregnação úmida de cobre sobre os catalisadores a base de  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$  e  $\text{La}$ ) preparados pela rota dos precursores poliméricos. Deste modo, nas partes C e D, buscou-se verificar a influência da acidez e/ou basicidade dos suportes sobre o desempenho catalítico.

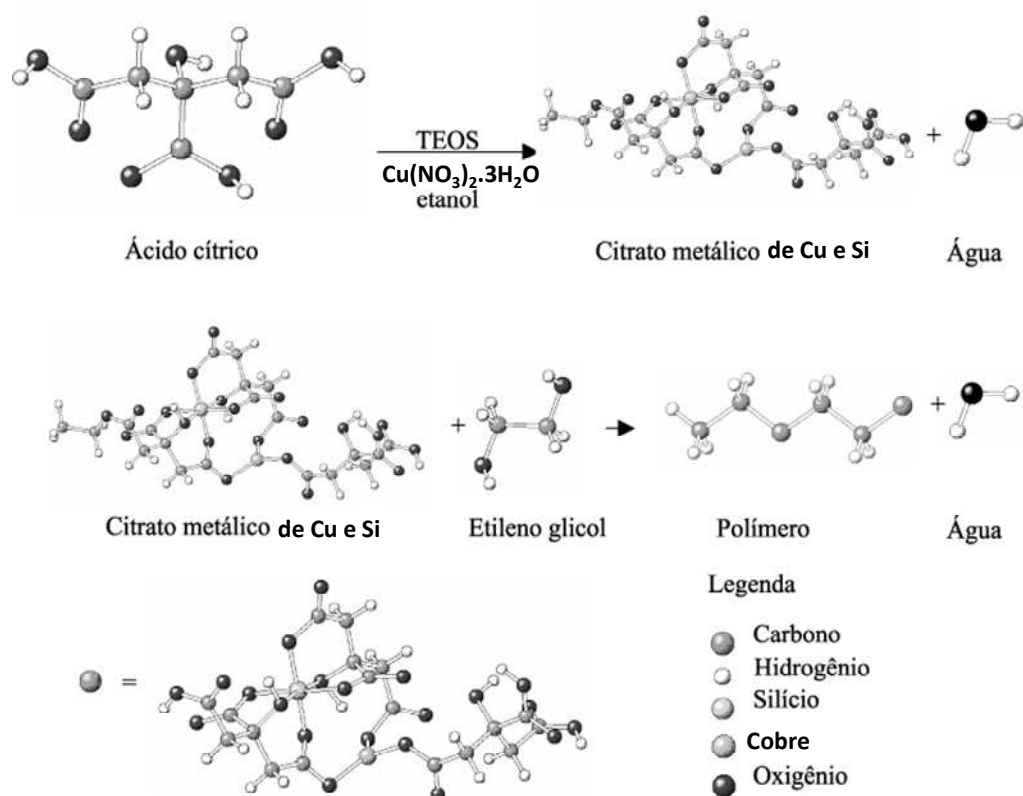


Esquema 1. Diferentes etapas do trabalho.

### 4.1 Preparação dos catalisadores

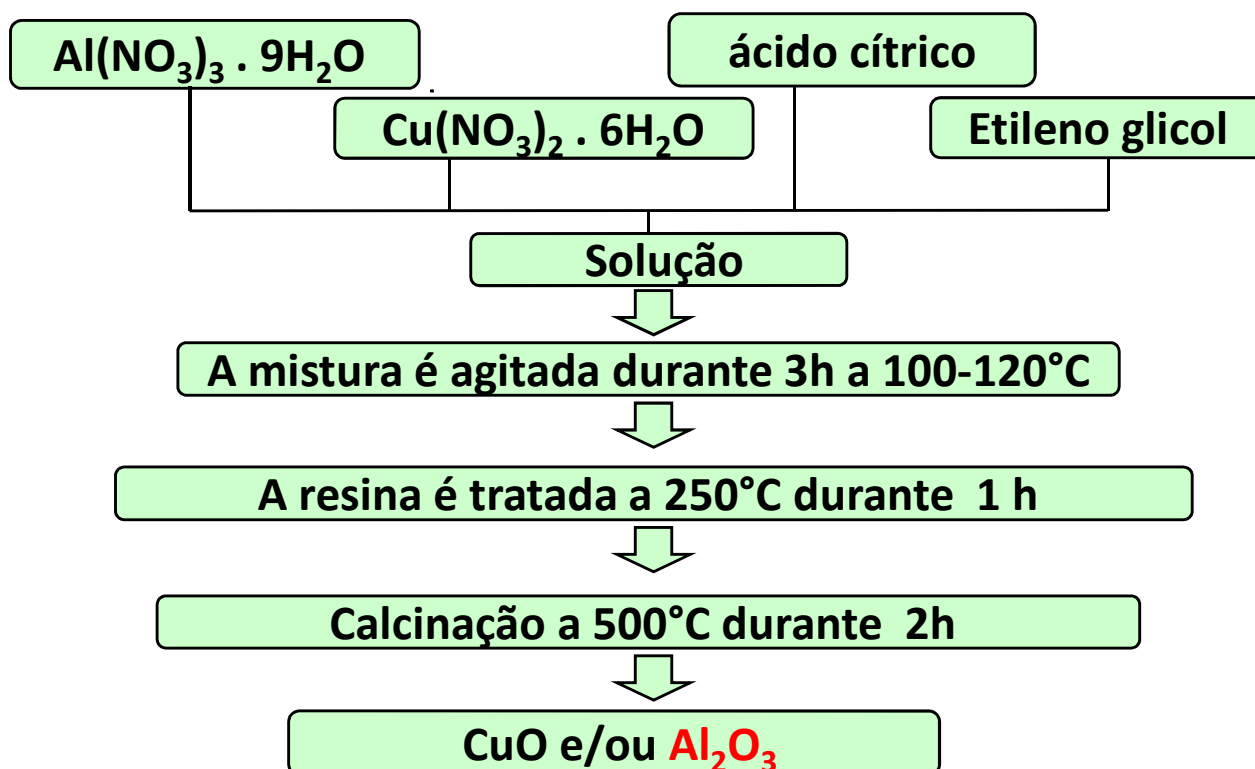
#### 4.1.1 Método dos precursores poliméricos

Como já mencionado a metodologia consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos, dissolvidos em meio aquoso, com ácido carboxílico (AC - ácido cítrico) e posterior polimerização a partir de reação de poliesterificação com um poliálcool (EG- etilenoglicol), como ilustra o Esquema 2 [82].



**Esquema 2.** Reações envolvidas na síntese dos materiais baseadas no método dos precursores poliméricos [82].

Diante disso, como mostra o esquema 3 abaixo, os sais de nitrato de cobre trihidratado  $\{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\}$ , nitrato de alumínio nanohidratado  $\{Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O\}$ , ácido cítrico monohidratado (AC) $\{C_6H_8O_7 \cdot H_2O\}$ , e etilenoglicol  $\{C_2H_6O_2\}$  foram utilizados como material de partida. A razão AC/metálico de 2:1 (mol) foi usada para todas as amostras. A quantidade de metal é a soma de Cu e Al. A razão em massa entre AC/EG foi mantida em 2 para 3. As diferentes amostras referentes à parte A foram denominadas XCuAl ou XCuSi, sendo X a percentagem em massa de cobre presente, a qual foi determinada por ICP-OES (1CuAl, 3CuAl, 7CuAl e 8CuSi). Além disso, foi também preparada uma amostra contendo apenas óxido de alumínio designada Al. As amostras relativas à terceira e quarta parte foram denominadas de XMAI, no qual X é referente a razão em massa entre M/Al e M é o metal empregado (10FeAl, 10ZnAl, 10SbAl e 10WAl para parte ácida e 10MgAl, 10BaAl, 10KAl e 10LaAl para a básica).



**Esquema 3.** Fluxograma referente a síntese do método Pechini.

Por exemplo, para o processo de síntese da amostra 3CuAl (no qual 3 foi a relação mássica entre Cu /Al), 0,0038 e 0,11 mol de cobre e alumínio, respectivamente, foram dissolvidos em água destilada a temperatura ambiente e o AC foi dissolvido em etanol. Posteriormente, a solução aquosa dos metais foi adicionada a solução de AC-etanol e agitada durante 60 min a 50°C em um agitador magnético. Em seguida, o EG foi adicionado e a mistura foi agitada por 3 h a 100°C até ser obtida uma resina polimérica viscosa. A resina foi tratada a 250°C por 1 h sob atmosfera de ar em um forno mufla. O composto precursor resultante foi moído e tratado a 500°C sob atmosfera de ar por 2h para propiciar a formação dos óxidos metálicos.

#### 4.1.2 Método de impregnação úmida

Catalisadores também foram preparados pelo método de impregnação úmida a partir do suporte contendo alumina hidratada sintetizada pela rota dos precursores poliméricos (amostra Al, como descrito anteriormente), assim como a partir dos materiais 10MAI citados anteriormente (parte C e D). Portanto, foi adicionado aos sólidos Al, 10MAI uma solução aquosa de nitrato de cobre trihidratado  $\{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\}$  em um evaporador rotativo. Após a evaporação do solvente, o sólido Al contendo o sal de cobre  $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$  adsorvido foi subdividido em três amostras e cada uma delas calcinada em diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C) em um forno mufla durante 1 h (5 °C/min). As três diferentes amostras correspondentes a parte B do trabalho foram

denominadas XCuAlY, no qual X representa a relação em massa entre Cu e Al determinada por ICP-OES e Y simboliza as três distintas temperaturas de calcinação empregadas (3CuAl300, 3CuAl400, 3CuAl500).

Entretanto, os catalisadores 10MAI, após impregnação do  $\text{Cu}^{2+}$ , foram calcinados apenas a 500 °C (única temperatura) em um forno mufla durante 1 h (5 °C/min). As diferentes amostras foram designadas por XCuMAI, no qual X representa a percentagem em massa de cobre usada, e M, como mencionado anteriormente, o metal ácido e/ou básico escolhido (5CuFeAl, 5CuZnAl, 5CuSbAl, 5CuWAl para parte C e 5CuBaAl, 5CuMgAl, 5CuKAl e 5CuLaAl referente a parte D).

## **4.2 Caracterização dos catalisadores**

O processo de caracterização físico-química dos materiais é fundamental para a catálise heterogênea, visto que, deste modo é que se obtêm informações de suas propriedades: estruturais, texturais, morfológicas e ácido-base. Desta forma, é possível explicar e/ou prever algumas das suas propriedades catalíticas: atividade, seletividade e estabilidade.

### **4.2.1 Espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES)**

O ICP tem-se tornado a fonte espectroscópica de emissão mais utilizada. Seu sucesso deriva de sua alta estabilidade, baixo ruído, baixa intensidade de emissão de fundo e imunidade a muitos tipos de interferências. Contudo, o ICP é relativamente caro para se adquirir e operar. A determinação simultânea multielementar empregando fontes de plasma têm se tornado popular. Essas determinações torna possível estabelecer correções e obter conclusões que são impossíveis com a avaliação de um único elemento. Por exemplo, após a preparação de um catalisador é extremamente necessário conhecer a sua composição química para saber se a quantidade de um determinado componente ativo em relação ao seu suporte influência na atividade catalítica [83].

Por conseguinte, os sólidos foram analisados por ICP-OES após abertura em meio ácido com o objetivo de saber a quantidade de cada elemento presente. A relação molar Cu/Al e suas respectivas percentagens em massa foram determinadas por espectrometria de emissão atômica com um plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Espectrômetro modelo Horiba JOBIN YVON, utilizando-se as respectivas linhas de emissão mais sensíveis e de acordo com as outras recomendações do fabricante e da literatura. As amostras foram digeridas, para serem lidas no equipamento, utilizando uma mistura ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e HF.

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica e termodiferencial

A análise térmica é vastamente utilizada em várias áreas científicas, destacando a química e a engenharia de materiais para caracterização do sólido por uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a variações de temperatura. Os métodos termoanalíticos podem ser empregados para estudos detalhados da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas; reações do estado sólido; determinação de umidade e degradação térmica oxidativa de polímeros. No caso específico da caracterização de catalisadores, através de análises térmicas, os métodos mais comuns são termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA), os quais permitem determinar a perda de massa em função da temperatura (via TG), as faixas de temperaturas ótimas onde ocorrem um determinado fenômeno (via DTG) e a natureza endotérmica e exotérmica do processo (via DTA) [84].

Portanto, as etapas de pirólise foram seguidas por análise termogravimétrica (TG) e análise termodiferencial (DTA). As amostras foram analisadas por termogravimetria com auxílio de uma termobalança Thermo Analyst 2100 para obter informações das condições ideais de calcinação. Para obter informações das possíveis transições térmicas com o aumento da temperatura, utilizou-se a análise termodiferencial (DTA) no mesmo equipamento acoplado a TG. Nos ensaios utilizou-se massa de amostra na ordem de 30 mg, cadinho de platina, atmosfera dinâmica de ar (40 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### 4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Conhecida a composição química dos vários elementos do catalisador é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. Estas determinações, se os compostos forem cristalinos, são analisados pela técnica de difração de Raios-X. A técnica de DRX está baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo plano cristalino [84-86].

Desde os primeiros estudos deste fenômeno, determinou-se a relação entre a radiação utilizada com o comprimento de onda  $\lambda$ , e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância  $d$  funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem  $n$  para os ângulos  $\theta$  que satisfaçam a relação de Bragg (Equação 1) [84-86].

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

**Equação 1**

Com esta equação pode-se conhecer a distância entre planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente, o tipo de átomo ou de molécula responsável pelo espalhamento do feixe que são fundamentais para a identificação das diferentes fases cristalinas [84-86].

As análises por difração de raios X dos catalisadores previamente calcinados foram realizadas para elucidar as prováveis fases cristalinas das amostras com um difratômetro para amostras policristalinas modelo Bruker D5005 constituído de um tubo de raios-X (40kV e 25 mA), usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , intervalo angular  $2\theta$  de 10 a 80 com uma velocidade de varredura de  $0,5^\circ/\text{min}$ . Utilizando a equação de Scherrer foi possível estimar o diâmetro médio das partículas para as fases identificadas.

#### **4.2.4 Isoterma de Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$**

Muitos catalisadores industriais são materiais porosos, em que a maior parte da superfície é interna. A estrutura do catalisador é definida pela distribuição espacial dos átomos ou íons que constituem o sólido. Entretanto, a textura é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos e determina sua porosidade. A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético do catalisador (características difusionais), e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área superficial, volume específico de poros e distribuição de tamanhos dos poros. Estes parâmetros são normalmente determinados a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona a temperatura constante, a quantidade da substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa [84-86].

Diante disso, as áreas superficiais específicas e porosidades foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura de 77K ( $-196^\circ \text{C}$ ), em um analisador por adsorção gasosa modelo ASAP 2020 Micromeritics, utilizando-se os modelos propostos por BET (Brunauer- Emmett- Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda) durante a análise dos dados. Previamente, as amostras (80 mg) foram tratadas sob vácuo a  $200^\circ \text{C}$  durante 2h. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras foram obtidas variando  $P/P_0$  de 0,02 a 0,99.

#### **4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é indiscutivelmente uma das ferramentas mais importantes para visualizar a morfologia de catalisadores heterogêneos. O avanço da técnica em obter melhor resolução permite obter imagens cada vez mais próximas de materiais noestruturados.

As análises espectroscópicas permitem fazer a análise elementar, obter informação das ligações, além de ser possível fazer o mapeamento, o qual é possível obter indiretamente informações da dispersão dos átomos [84, 86].

Sendo assim, a influência da rota de síntese e da fase cristalina formada na morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura, usando-se o equipamento modelo FEI ESEM-XL30, com uma tensão de 20 kV e aumento de 2000 vezes.

#### **4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A observação de partículas metálicas dispersas em um determinado suporte por microscopia eletrônica de transmissão tem a vantagem de nos dar uma imagem da realidade, permitindo determinar a distribuição dos tamanhos das diferentes partículas. Os aparelhos modernos de MET têm um elevado poder de resolução, possibilitando distinguir partículas com dimensões da ordem de 0,2 nm [84, 86].

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada com o intuito de conhecer a dispersão das partículas de cobre no suporte composto de óxido de alumínio. As análises foram realizadas em microscópio de transmissão da marca JOEL, modelo 2010-FEG, operando a 200 kV, com resolução de 0,19 nm.

#### **4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia de infravermelho pode ser considerada como a primeira e mais importante das técnicas de espectroscopia moderna, o qual é bastante aplicado na área de catálise. É uma técnica barata comparada às outras técnicas físico-químicas e de fácil operação e manutenção, além do grande número de informações que ela pode trazer. O emprego mais comum da espectroscopia infravermelho em catálise é na identificação de espécies adsorvidas e na maneira que as espécies são quimissorvidas nas superfícies dos sólidos. Além disso, a técnica é bastante usada na identificação de fases (indiretamente) que estão presentes nos precursores durante sua preparação e podem também trazer informações sobre o tipo de carbono depositado durante a reação. Algumas vezes a adsorção de uma molécula sonda seguido de infravermelho tais como o CO e NO dão informações dos sítios de adsorção que estão presentes nos materiais [84-86].

No domínio do infravermelho normalmente cobre uma faixa de 10000 e 50  $\text{cm}^{-1}$ , mas é mais comum utilizar um intervalo entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Este intervalo corresponde as transições entre os estados de energia rotacional e vibracional das moléculas, estados que às vezes dependem da



geometria da molécula e das forças de ligação. Isto permite obter valiosas informações que estão frequentemente correlacionadas as características físicas do material estudado [84-86].

Os estiramentos referentes aos óxidos metálicos e os grupos funcionais presentes nos depósitos de carbono formado foram confirmadas por análises de espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Bruker Vector 22, na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Foram misturadas mecanicamente 2 mg das amostras com 200mg de KBr para fazer a leitura no equipamento.

#### **4.2.8 Microcalorimetria de adsorção de amônia e $\text{CO}_2$**

Sabendo que durante a adsorção a interação de uma espécie A com outro componente B para formação do complexo AB é um processo exotérmico ( $\Delta H < 0$ ), a quantidade de calor gerado durante a reação é uma boa medida da força de interação entre os compostos A e B. O calor de adsorção ou o calor envolvido na formação do aduto AB pode ser diretamente medido por calorimetria, e essa interação entre A e B nada mais é do que a interação entre o adsorvente e o adsorbato. Durante estes experimentos é bastante comum utilizar sucessivas doses de moléculas sondas ácidas como o  $\text{CO}_2$  ou básicas como a  $\text{NH}_3$  na superfície de catalisadores para realizar as medidas das isotermas de adsorção e do calor de adsorção, sendo possível fazer uma medida indireta da força e distribuição dos sítios ácidos ou básicos dos sólidos [87].

O microcalorímetro é constituído de duas células idênticas, colocadas em duas cavidades gêmeas, dispostas simetricamente num bloco isotérmico de grandes dimensões. O material em estudo encontra-se em uma das células e a outra serve de referência. O sinal físico medido é a diferença de potencial entre as células, o qual resulta nas diferenças de potenciais geradas nos sistemas de termopares da célula de experiência e da célula de referência. O sinal está diretamente relacionado com o desequilíbrio térmico entre as duas células [87].

Sendo assim, as propriedades ácidas e básicas foram obtidas por adsorção química da amônia a 80 °C e dióxido de carbono a 30° C, respectivamente, usando um calorímetro TianCalvet acoplado a um equipamento volumétrico. Os sólidos (0,1 g) foram primeiramente tratados sob vácuo a 400 °C por 2 h. Após o pré-tratamento, a célula foi introduzida no calorímetro e o experimento foi então realizado. O calorímetro é conectado a um sistema de vidro contendo alto vácuo que permite determinar simultaneamente a quantidade da molécula sonda adsorvida ( $n\text{NH}_3$  ou  $n\text{CO}_2$ ) e o calor de adsorção envolvido ( $Q\text{NH}_3$  ou  $Q\text{CO}_2$ ). Ambos, a quantidade de amônia/dióxido de carbono adsorvida e o calor de adsorção da amônia/dióxido de carbono serão

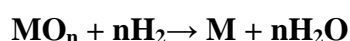
relatados (por unidade de massa ou área) como uma função da pressão de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato. O contido das amostras de óxido com o  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  foi feito através da introdução de pequenas doses de molécula sonda até que o equilíbrio seja atingido e paralelamente a entalpia de adsorção seja registrada.

#### 4.2.9 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Existe uma grande variedade de medidas experimentais que são denominados de métodos térmicos que tem como princípio a medida da variação de alguma propriedade física ou química da amostra em estudo, por uma temperatura variável de acordo com uma programação preestabelecida.

Dentre os diferentes métodos que utilizam esse princípio, destaca-se aqueles que são denominados de reação a temperatura programada, o qual a propriedade medida está relacionada com a ocorrência de uma reação química entre a amostra e a atmosfera circundante. Estas técnicas experimentais têm sido aplicadas com frequência na caracterização de catalisadores heterogêneos, tanto como uma forma indireta do conhecimento da estrutura e distribuição das espécies no sólido, como no estudo da sua reatividade e redutibilidade [84-86].

A redução é uma etapa inevitável na preparação de catalisadores contendo um sítio metálico. Muitas vezes é também uma etapa crítica, pois se não for feito corretamente, os materiais podem sinterizar ou ainda não alcançar o estado ótimo de redução. A redução de um óxido metálico  $\text{MO}_n$  pelo  $\text{H}_2$  é descrito pela seguinte reação (Equação 2) [84-86].



**Equação 2**

A técnica de redução a temperatura programada consiste na medida do consumo de hidrogênio (agente redutor) associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento através de uma temperatura programada. Em geral, a técnica utiliza uma mistura hidrogênio-gás inerte como agente redutor, o qual permite realizar a medida do consumo de  $\text{H}_2$  mediante um detector de condutividade térmica [84-86].

Visando obter as condições ideais de redução do óxido de cobre, para os ensaios de redução a temperatura programada (TPR) as amostras previamente calcinadas foram introduzidos em um reator de quartzo, o qual foi alimentado por uma mistura gasosa (8% em vol. de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$ ), a uma vazão de aproximadamente 30 mL/min. O aumento da temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 930 °C. Ao longo da análise foi registrado o consumo de hidrogênio, utilizando um detector de

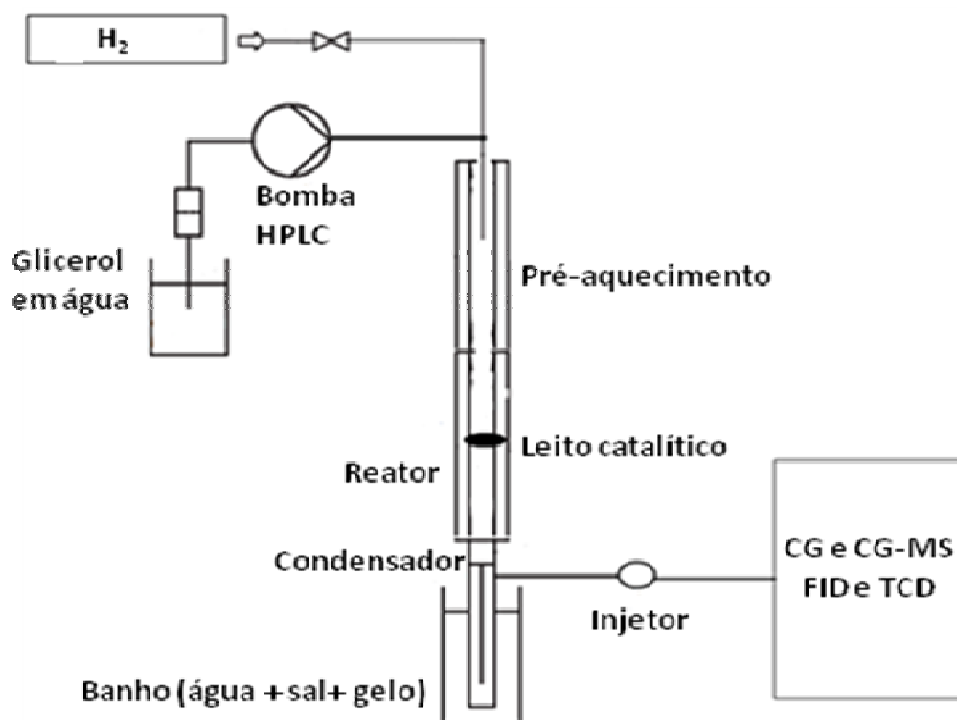
condutividade térmica, tendo em vista que estes gases passam antes pelo “trap” para remover possíveis resquícios de água.

### **4.3 Atividade catalítica**

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, usando 200 mg de amostra. Todos os catalisadores foram primeiramente reduzidos em atmosfera de H<sub>2</sub> (25 mL/min) a 250°C-350 °C por 1 h antes da reação. Após a temperatura das amostras no leito catalítico ser mantida a 250 °C com um fluxo de hidrogênio durante 1 h, uma solução aquosa de glicerol contendo 10 wt.% alimentou o topo do reator com o auxílio de uma micro-bomba HPLC utilizando um fluxo de 1,8 mL/h, o qual corresponde a 0,06 mols de glicerol por hora, além disso, em conjunto ao fluxo líquido foi adicionado um fluxo de H<sub>2</sub> equivalente a 25 mL/min. Os reagentes e produtos líquidos foram coletados utilizando um sistema de condensação refrigerado com água-gelo-sal para serem analisados a cada hora com auxílio de um cromatógrafo para gás conectado a um detector de ionização de chamas (FID-GC), usando uma coluna capilar Varian, CP 9048 (comprimento: 30 m, diâmetro: 0,32 mm, espessura da fase estacionária de 0,1 mm). Os produtos formados foram identificados por CG-MS.

O condensado foi injetado com auxílio de uma microseringa, aproximadamente 2 microlitro. O solvente e o padrão interno utilizados foram o THF e o hexano, respectivamente. As condições de análise foram: temperatura do injetor a 225 °C, temperatura do detector a 250 °C, a programação da coluna foi de 30 °C até 220 °C com uma taxa de 8 °C/min com um patamar de 10 minutos seguido de um resfriamento brusco até 30°C com uma taxa de 30 °C/min. O fluxo dos gases foram 25 ml/min para o He, 30 mL/min para o H<sub>2</sub> e 300 mL/min para o ar. O hélio foi utilizado como gás de arraste.

O Esquema 2, abaixo, mostra o sistema reacional utilizado para fazer os testes catalíticos. A linha é composta de uma bomba HPLC para que o glicerol líquido seja levado até o topo do reator. São necessários dois fornos, o primeiro para permitir a vaporização do glicerol (300 °C) e o segundo para impor a temperatura de interesse da reação (250 °C). Para facilitar o contato do glicerol gasoso com o catalisador, no leito catalítico, é utilizado um gás de arraste como mostra o desenho abaixo. Na saída do reator é preciso utilizar um sistema de condensação por meio de um banho de água, gelo e sal para favorecer a condensação dos produtos gasosos e que os mesmos possam ser analisados por CG-MS.



**Esquema 4.** Representação simplificada do teste catalítico contínuo para transformação do glicerol.

## 5.0 Resultados e Discussão

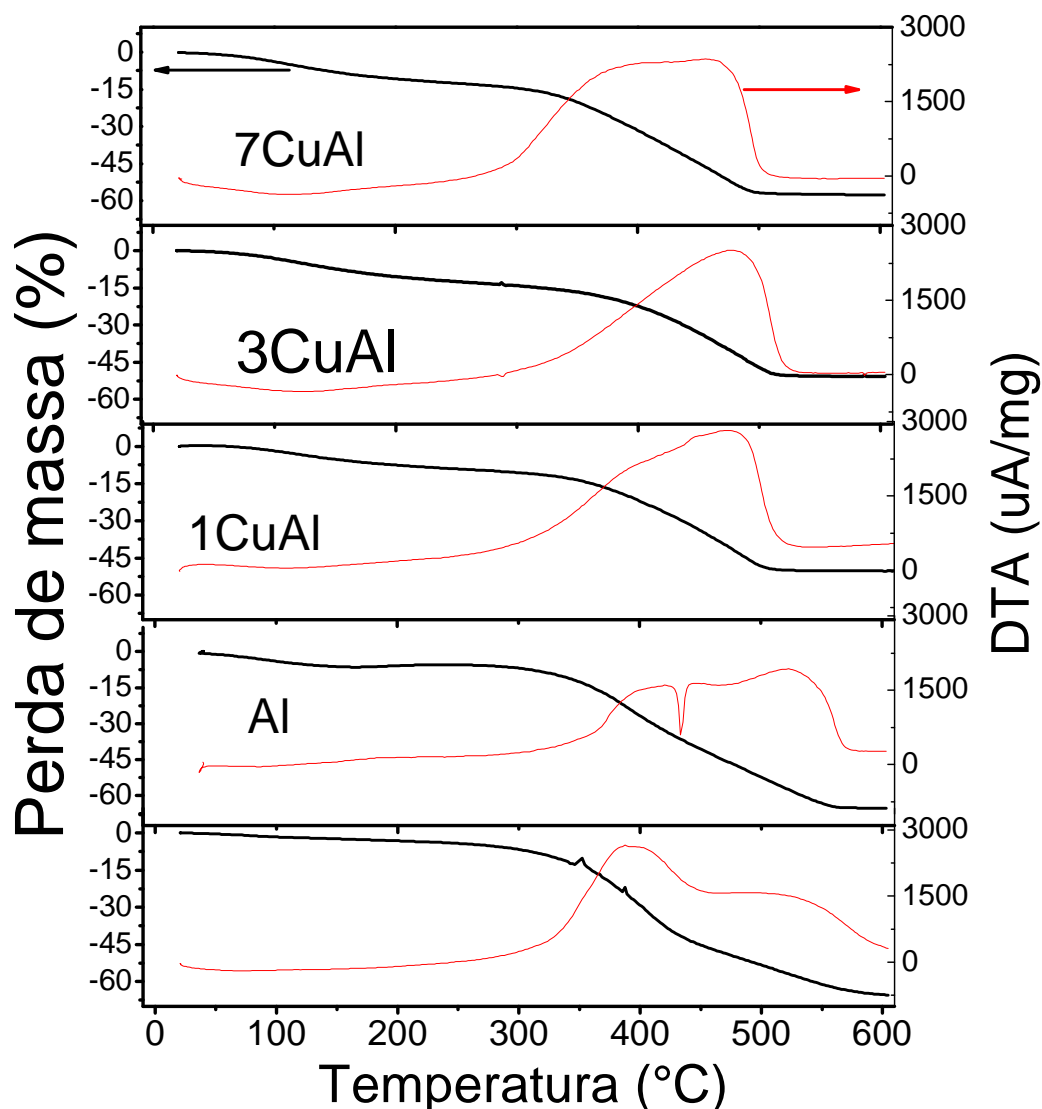
### 5.1 Catalisadores sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (Parte A)

A seguir são apresentados os resultados obtidos das caracterizações e dos testes catalíticos referentes à primeira parte da tese, a qual é referente às amostras 1CuAl, 3CuAl, 7CuAl e 8CuSi que foram preparadas utilizando apenas o método dos precursores poliméricos (rota Pechini), tal como foi descrito anteriormente no procedimento experimental.

#### 5.1.1 Análise térmica

A Figura 1 mostra as curvas de TGA/DTA que foram obtidas após tratamento da resina a 250°C. O perfil obtido pode ser dividido em duas regiões, abaixo de 300°C e acima de 300°C. A primeira região, a qual apresenta eliminação de baixa quantidade de massa entre 100 e 150°C, se relaciona a evaporação da água adsorvida. Este evento é observado nos perfis de DTA como um processo endotérmico de baixa intensidade.

Na segunda região encontram-se os eventos mais significativos, relacionados à eliminação de massa e/ou formação de fases. Entre 300°C e 450°C observa-se um evento exotérmico com eliminação da matéria, o qual é devido à oxidação do material orgânico residual, sendo correspondente a quebra da cadeia polimérica formada pela reação de esterificação [88, 89], não podendo descartar a decomposição de resíduos de nitrato (formação de NO<sub>x</sub>) excedente. Este processo ocorre exotermicamente, pois se tem a queima de carbono residual.



**Figura 1.** Análise termogravimétrica (TGA) e análise termodiferencial (DTA) dos sólidos antes da calcinação.

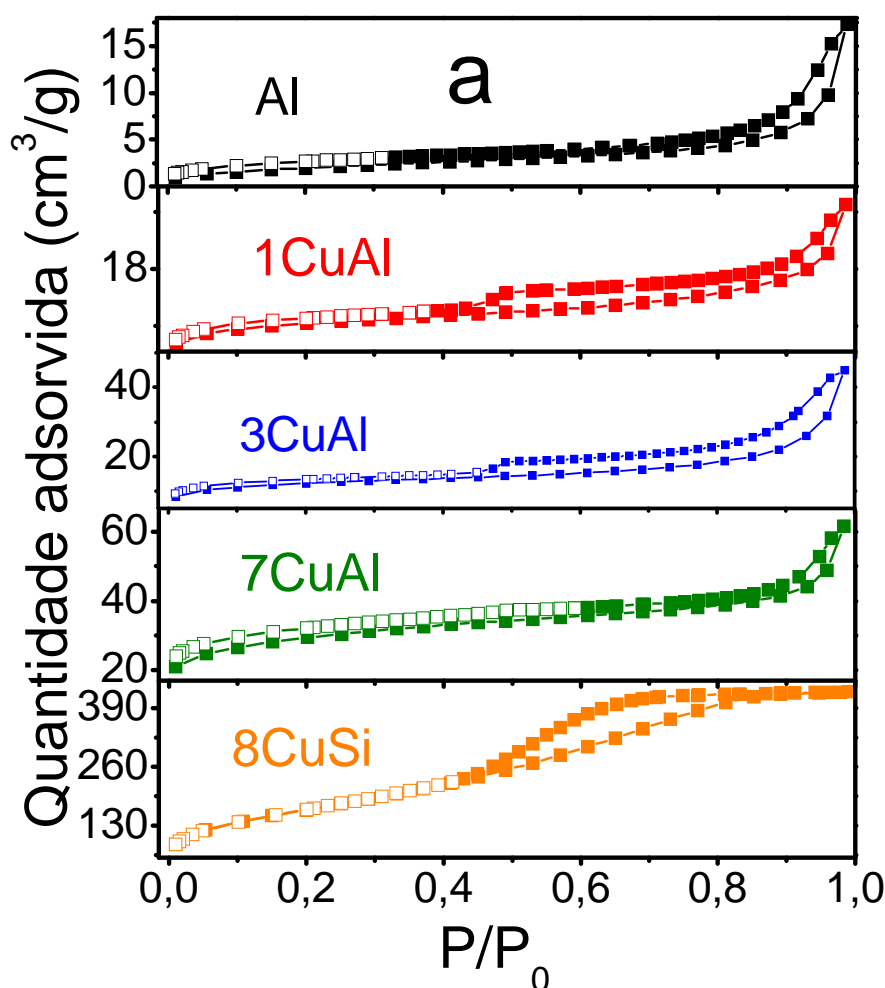
Entretanto, em temperaturas acima de 450°C observa-se outro evento exotérmico, o qual está provavelmente relacionado a combustão do resíduo orgânico remanescente no interior dos poros do material, portanto de mais difícil acesso ao oxigênio. Nesta faixa de temperatura também ocorre a cristalização dos óxidos de cobre e alumínio conforme evidenciado por difração de Raios-X.

A partir dos resultados de análise térmica, para a série contendo óxido de alumínio como suporte, podemos notar um deslocamento para menor temperatura, dos eventos de perda de massa, devido a presença do óxido de cobre. Sendo assim, isso sugere que o cobre está agindo como catalisador nas reações que envolvem a eliminação dos precursores orgânicos. Além disso, a natureza do componente usado como suporte (se for Al ou Si) também pode propiciar diferenças nos perfis de TGA e DTA, Figura 1.

A pequena diferença na temperatura dos eventos de eliminação de matéria residual para as diversas amostras pode propiciar a obtenção de catalisadores com diferentes propriedades texturais ou morfológicas. A utilização dos componentes orgânicos (ácido cítrico e etilenoglicol) na preparação dos óxidos metálicos, os quais são eliminados como material volátil durante a etapa de pirólise, propicia a formação de cavidades e paralelamente no rearranjo do sólido, sendo esse provavelmente o principal fator responsável pelas propriedades morfológicas e texturais apresentadas pelos materiais (área superficial, diâmetro e volume dos poros).

### *5.1.2 Isoterma de adsorção/dessorção de $N_2$*

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio estão presentes na Figura 2. As amostras Al, 1CuAl, 3CuAl e 7CuAl mostram isotermas com perfis similares, e característicos de materiais mesoporosos (tipo II de acordo com a classificação da IUPAC). Por outro lado, a amostra 8CuSi apresenta isoterma do tipo IV, também característico de sólidos mesoporosos (H2 histerese loop). O tipo H2 loop indica que a estrutura do poro é complexa e tende a ser composta de uma rede de poros interligados de diferentes tamanhos e formas [90]. Estas informações foram confirmadas pelas curvas de distribuição de diâmetro de poros (método BJH) apresentados na Figura 2(b).



**Figura 2.** (a) Isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  dos sólidos.

A Tabela 1 lista os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ), volume total de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) dos catalisadores. O aumento do teor de cobre na composição dos catalisadores gera amostras com diferentes propriedades texturais, sendo assim, podemos dizer que estes valores são dependentes da quantidade de cobre presente. Além disso, a natureza do componente usado como suporte também influencia nas propriedades texturais, visto que, o sólido 8CuSi possui a maior área superficial ( $604 \text{ m}^2/\text{g}$ ), diâmetro de poros ( $40.0 \text{ \AA}$ ) e volume total de poros ( $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), quando comparado aos demais catalisadores, compostos de óxido de alumínio (Al, 1CuAl, 3CuAl e 7CuAl).

Os efeitos na porosidade dos materiais sintetizados, devido ao acréscimo do teor de cobre, podem estar relacionados com as informações evidenciadas nas análises TG e DTA (Figura 1), visto que, o suporte escolhido assim como o teor de cobre empregado, propicia mudanças nas temperaturas de perda de massa. Após o processo de calcinação, de acordo com o perfil das isothermas, isto pode propiciar diferenças nas características dos poros formados, as quais podem ser perceptíveis através dos valores de área superficial, volume, diâmetro dos poros e nas mudanças observadas nos loops de histerese, Figura 2 e Tabela 1.



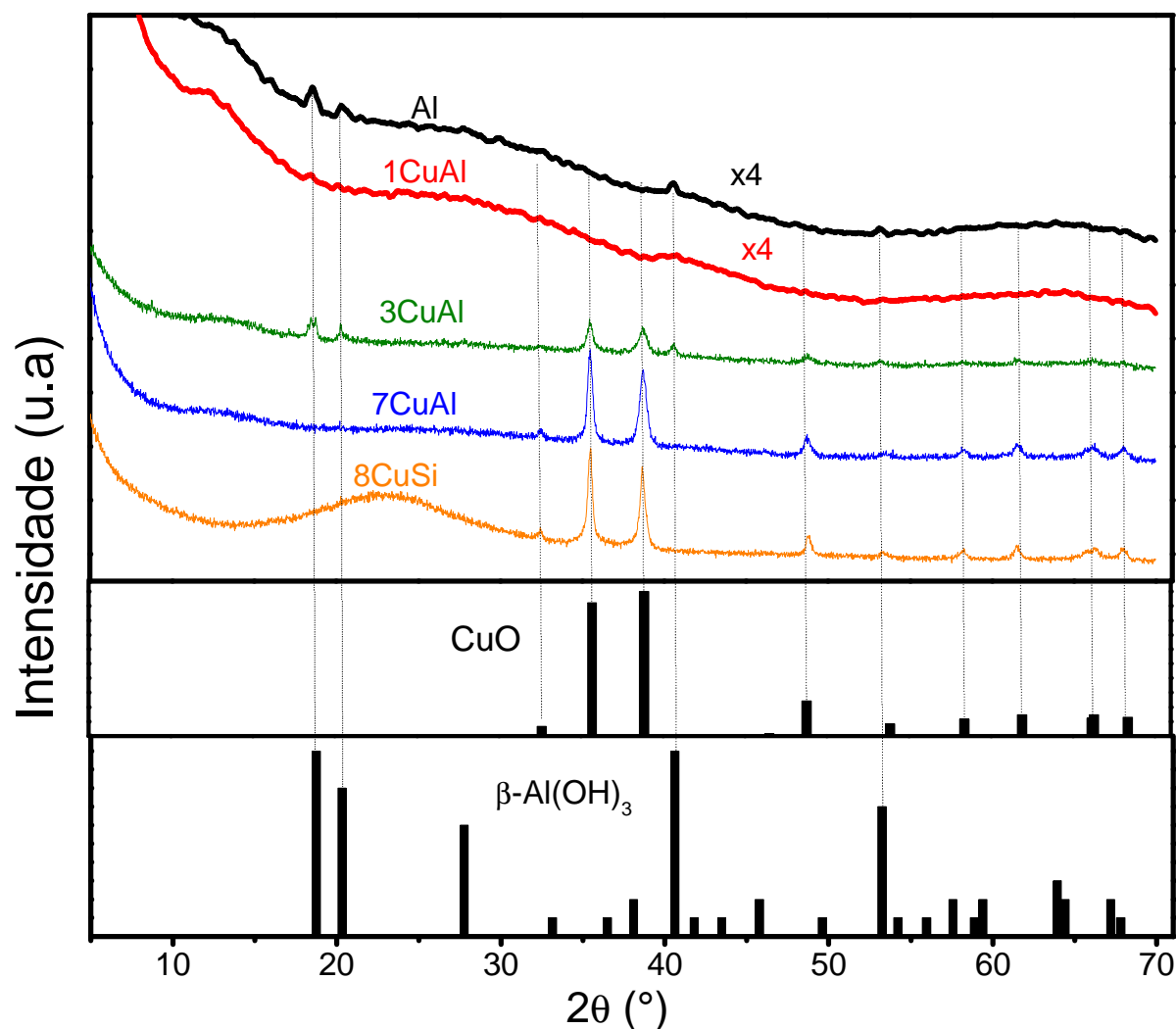
**Tabela 1.** Propriedades texturais dos sólidos.

Amostras	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)
Al	7	0,03	15,3
1CuAl	32	0,04	8,5
3CuAl	41	0,06	10,6
7CuAl	99	0,06	8,2
8CuSi	604	0,6	4,0

O surpreendente aumento da área superficial com o acréscimo do teor de cobre dentro da serie de catalisadores suportados em óxido de alumínio pode ser explicado a partir dos resultados de TG (Figura 1), pois com o aumento da quantidade de cobre em massa de 1 para 7 houve uma perda mais rápida do material orgânico (menor temperatura de decomposição), indicando que o cobre age como um catalisador na decomposição do ácido cítrico e do etileno glicol utilizados na síntese e isso acaba conduzindo a maiores valores de área superficial específica como observado na Tabela 1. Outros trabalhos na literatura com rota sintética similar mostram que adição de pequenas quantidades de outros metais pode promover o aumento da área superficial específica [20, 96]

### 5.1.3 Difração de raios-X

Os padrões de difração para os diferentes sólidos são apresentados na Figura 3. Pode-se observar que as amostras Al e 1CuAl são catalisadores pobres em cristalinidade, ou seja, apresentam padrões de difração característicos de materiais amorfos. No entanto, em  $2\theta$  igual a 18, 21 e 41 observa-se a presença de picos que indicam a presença da fase  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>, correspondente a alumina hidratada (JCPDS 00-008-0096). Esta fase [ $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>] é também detectável para a amostra 3CuAl. Por outro lado, os perfis das amostras 3CuAl, 7CuAl e 8CuSi apontam claramente para a formação da fase CuO (JCPDS 04-006-2679).



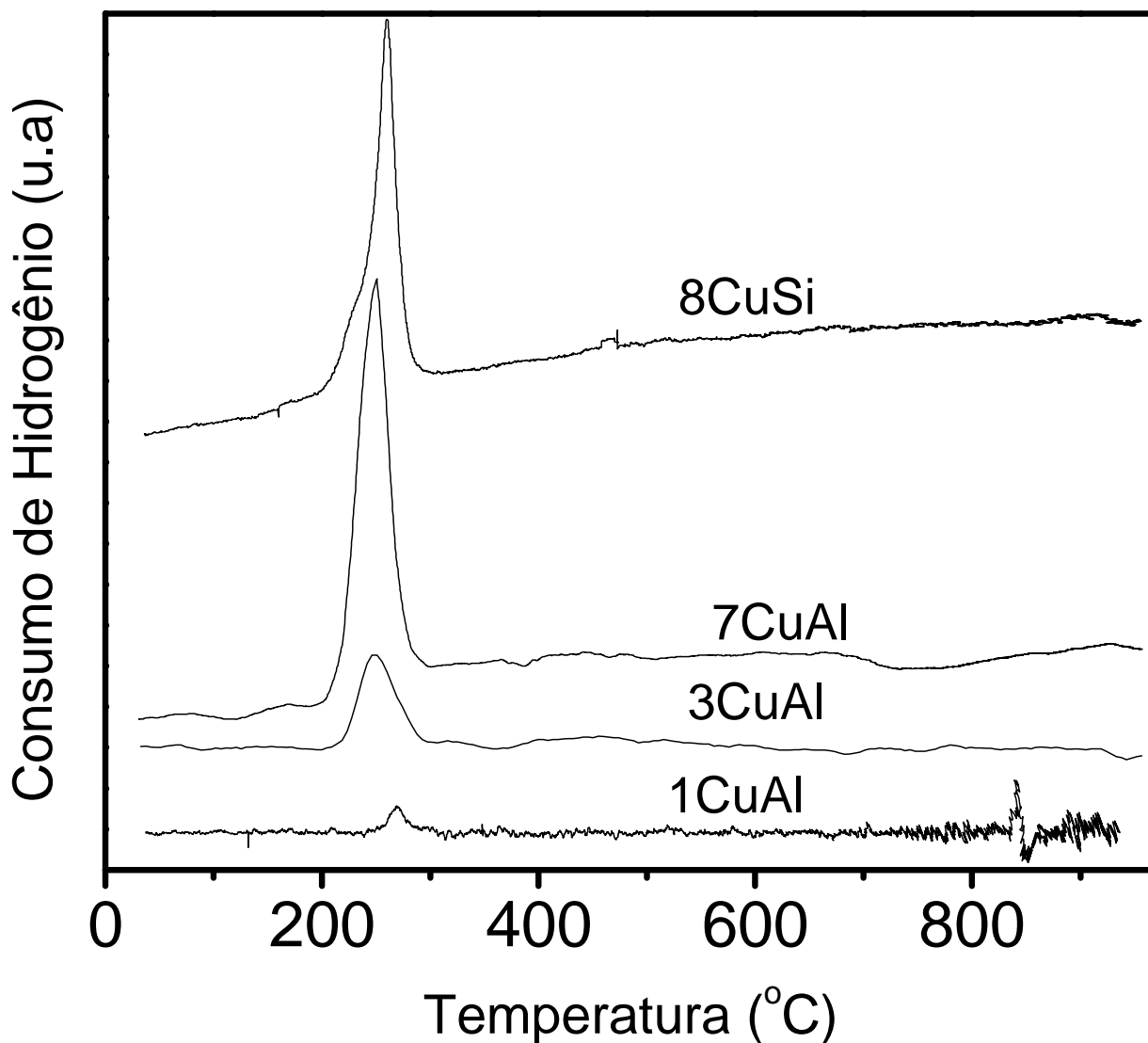
**Figura 3.** Difratomogramas dos sólidos após calcinação a 500 °C.

O diâmetro de partícula (CuO) presente nas amostras foram calculados a partir dos picos presentes nos difratogramas usando a equação de Scherrer. Os dados calculados indicam que as partículas estão na escala nanométrica, com diâmetro médio de 24,6, 23,5 e 26,1 nm para os catalisadores 3CuAl, 7CuAl e 8CuSi, respectivamente. Portanto, as análises de DRX indicam que a variação de 3 para 8% de CuO não acarreta em aumento do diâmetro de partícula, ou seja, até 8% de CuO; portanto, o óxido de alumínio e/ou de silício desempenham de modo satisfatório a função de impedir o crescimento demasiado das partículas de CuO.

#### 5.1.4 Redução a temperatura programada

Os perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras apresentaram uma banda de consumo de H<sub>2</sub>, Figura 4. Os resultados de TPR mostram a influência do suporte sobre a redutibilidade do óxido de cobre, a qual é evidenciada para baixos teores de CuO. A amostra 1CuAl com menor quantidade do óxido de cobre possui maior temperatura de redução comparado ao catalisador 7CuAl. Tal superior

temperatura de redução, provavelmente seja devido a maior interação entre óxido de cobre com o suporte. Além disso, como esperado, a intensidade dos picos de redução do  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta com o acréscimo da quantidade de cobre, confirmando que o pico formado é referente a redução do  $\text{CuO}$ , como visto nos difratogramas de Raios-X (Figura 3).



**Figura 4.** Curvas de redução termoprogramada dos catalisadores.

Por outro lado, o sólido 8CuSi evidencia a formação de um ombro por volta de 220 °C e uma banda intensa em 255 °C. O ombro a 220 °C pode indicar a presença do  $\text{Cu}^{1+}$ , enquanto que a segunda deve ser devido à redução da espécie  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^0$ ;  $\text{CuO}$  observado nos resultados de difração de raios X.

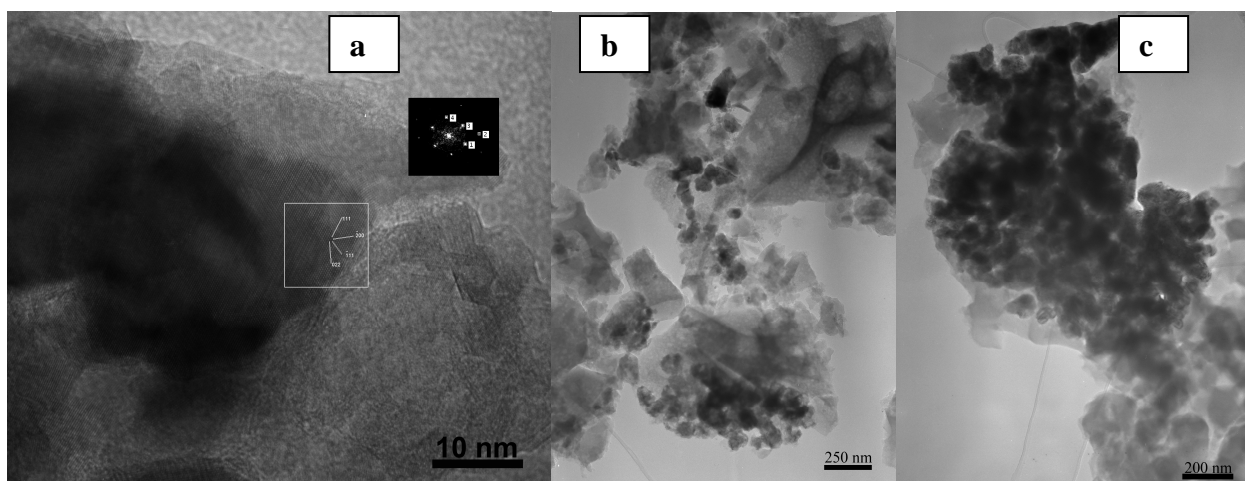
Todavia, tendo como base trabalho publicado [91] e considerando que houve a formação de nanopartículas de óxido de cobre como observado nos resultados de raios X, não se pode descartar a possibilidade de que o ombro observado seja referente à espécie  $\text{CuO}$  altamente dispersa e o

segundo pico seja concernente a redução da estrutura cristalina CuO relacionado ao bulk, ao volume da fase. Adicionalmente, sabe-se que uma partícula de óxido de cobre posicionado no interior dos poros do suporte mostra um processo de redução mais difícil, se comparado a uma partícula situada na superfície externa. Desta forma, isso pode também estar ligado com as propriedades texturais (Figura 2).

Uma forte evidência da influencia do óxido de alumínio sobre as propriedades do óxido de cobre é destacada pelas amostras 1CuAl e 3CuAl. O máximo do pico de consumo de H<sub>2</sub> se encontra em 270 °C para a amostra 1CuAl, com o aumento do teor de óxido de cobre (3CuAl), apesar de o máximo do pico de consumo de H<sub>2</sub> se encontrar em 250 °C, ainda observa-se um ombro localizado em 270 °C. Este pico de redução em 270 °C sugere a presença de nanopartículas de óxido de cobre de dimensões abaixo do limite de detecção da DRX.

#### 5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 5 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 5-a indica a presença da fase CuO, como foi observado na Figura 3. Além disso, as Figuras 5-b e 5-c sugerem que as partículas de CuO, de coloração mais escura, não estão muito bem dispersas no suporte de óxido de alumínio representado pela coloração cinza.



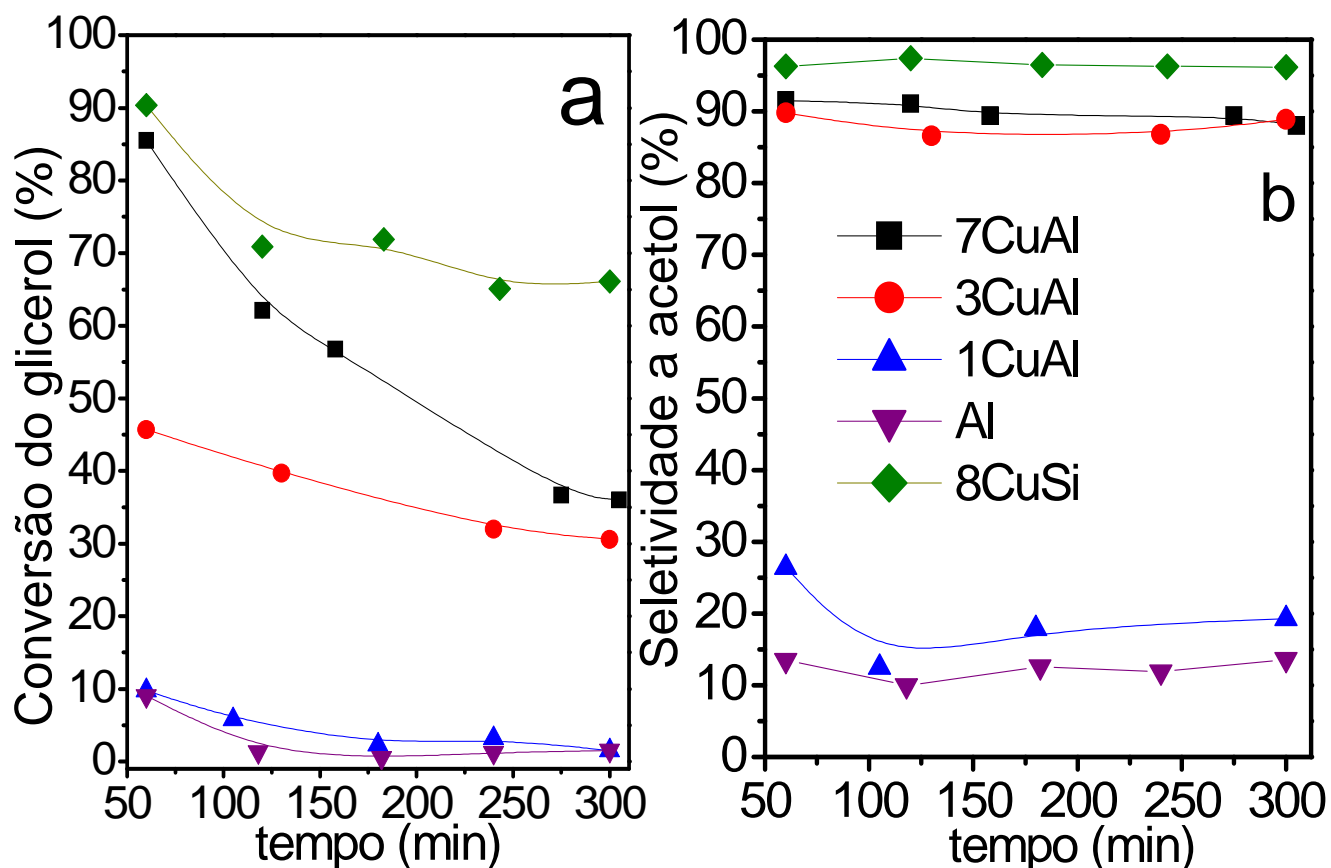
**Figura 5.** Imagens obtidas por MET dos catalisadores (a), (b) 3CuAl e (c) 7CuAl.

Portanto, as imagens expostas na Figura 5 sugerem que o diâmetro de partículas de óxido de cobre pode ser diferente dos valores obtidos pelos padrões de difração de Raios-X apresentados na Figura 3. Por outro lado, os pontos mais escuros (pretos) podem se tratar, na verdade, de uma região da amostra com maior proximidade das partículas de óxido de cobre, separados fisicamente pelo suporte, que devido a amplificação utilizada não permite esclarecer quanto a essa possibilidade, ou

ainda são partículas com elevado grau de defeitos, como visto no resultado de difração de Raios-X, Figura 3. Este grande aglomerado de partículas está possivelmente relacionado ao processo de sinterização das partículas durante a calcinação. Entretanto, a menor quantidade de clusters (aglomerado de partículas) para o catalisador 3CuAl comparado com o sólido 7CuAl é provavelmente devido a maior dispersão do óxido de cobre e/ou a menor quantidade de CuO. Desta forma, os resultados mostram que é necessário trabalhar com menor temperatura de calcinação para evitar a sinterização térmica ou ainda empregar outra rota sintética para a adição do óxido de cobre, tal como o método de impregnação úmida, o qual normalmente permite uma excelente dispersão dos sítios ativos na superfície do sólido.

#### *5.1.6 Atividade Catalítica*

O desempenho catalítico, das diferentes amostras, está apresentado na Figura 6-a (conversão de glicerol) e Figura 6-b (seletividade a acetol). Todas as amostras se apresentaram ativas na conversão de glicerol. No entanto, observa-se que os sólidos com maior teor de cobre são mais ativos e seletivos na presente reação, ou seja, diferenças na atividade, seletividade e estabilidade podem ser observadas.



**Figura 6.** Desempenho catalítico em função do tempo. (a) conversão do glicerol; (b) seletividade a acetol.

A amostra 8CuSi possui maior conversão de glicerol e seletividade a acetol, paralelo a melhor estabilidade, seguido dos catalisadores 7CuAl, 3CuAl, 1CuAl e finalmente Al. A conversão de glicerol e a seletividade a acetol para o sólido 8CuSi alcançam valores de 66% e 96%, respectivamente. Outros produtos são observados, tais como 1,2-propanodiol e pequenas quantidades de ácido acético e ácido propanóico. Por exemplo, a amostra 7CuAl apresenta seletividade a 1,2-propanodiol, ácido propanóico e ácido acético de 6,4, 5,5 e 0,1 % respectivamente, após 5 h de reação.

A elevada seletividade a acetol, apresentada pelos catalisadores contendo 3% ou mais de CuO, destaca a capacidade do cobre em promover a reação de desidrogenação e desidratação de alcoóis.

Sabe-se que para a maioria dos processos quanto maior for a área superficial do catalisador, superior será a atividade catalítica por massa do catalisador. No entanto, a superior capacidade de conversão apresentada pela amostra 8CuSi, em relação as demais, não pode ser atribuída apenas a sua maior área superficial, visto que os sólidos 7CuAl e 8CuSi possuem teores similares de CuO, cujos valores de área superficial são bem distintos, 99 e 604 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Vale destacar que as capacidades de conversão na primeira hora de reação são similares para os sólidos 7CuAl e

8CuSi. Estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que quando o teor de cobre aumenta de 1 para 7 wt.%, usando o mesmo suporte, o número de sítios ativos de cobre por grama de catalisador, disponíveis ao reagente, aumenta. Adicionalmente, vale ressaltar que o óxido de alumínio puro é praticamente inativo e menos seletivo a hidroxiaçetona. Desta forma, estes resultados sugerem que o metal cobre é provavelmente a espécie ativa para a conversão de glicerol a acetol, e que a superior área superficial, a qual propicia maior dispersão, afeta na estabilidade catalítica.

A principal desvantagem com relação à reação de transformação do glicerol em fase gasosa é a desativação catalítica devida à extensiva deposição de coque na superfície do catalisador [19].

Desta forma, apesar dos elevados valores de conversão inicial de glicerol apresentados pela amostra 7CuAl (86%), comparável ao catalisador 8CuSi (90%), o sólido 7CuAl mostra menor estabilidade durante os 300 min de reação. Por isso, a progressiva desativação catalítica observada na Figura 6-a, principalmente para a amostra 7CuAl, é provavelmente causada pela acidez do suporte contendo alumínio, comparado a sílica e conseqüentemente a possibilidade de maior deposição de coque na superfície do catalisador, Tabela 2.

**Tabela 2.** Quantidade de coque depositado no processo reacional.

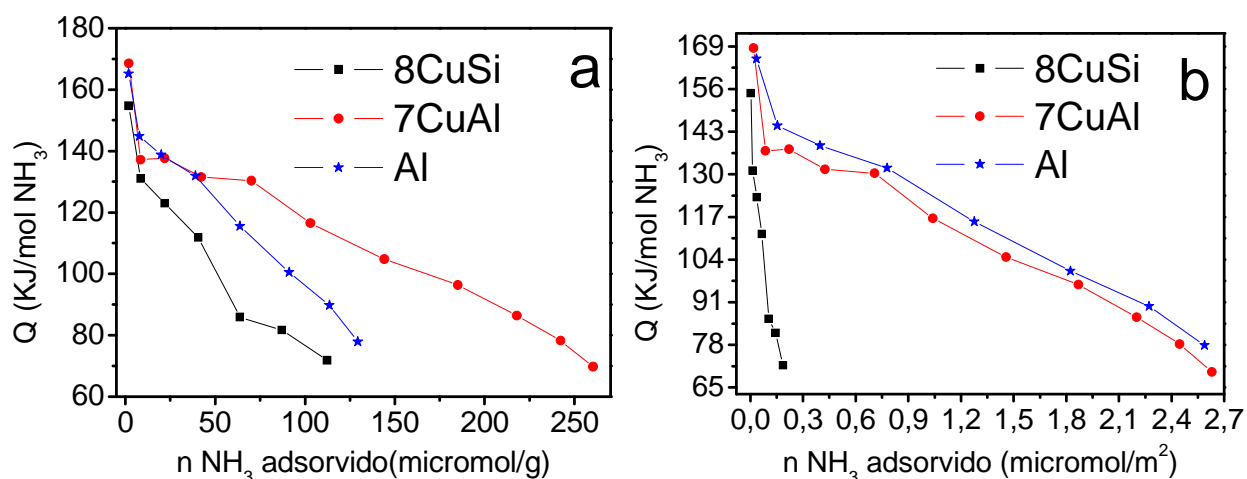
Amostras	Al	1CuAl	3CuAl	7CuAl	8CuSi
C (wt%)	4,2	6,5	5,3	20,6	7,0

C: Quantidade de carbono depositado após 5h de reação obtida por análises de TG

Considerando a conversão obtida para cada amostra (Figura 6), e o teor de material depositado na superfície do catalisador, devido a reação, percebe-se que a taxa de material (coque) depositado é superior para as amostras Al e 1CuAl seguida de 7CuAl, 3CuAl e 8CuSi. Deste modo, se for atribuída à acidez do material a superior deposição de coque, percebe-se que a adição de cobre promove um decréscimo da acidez (Al > 1CuAl > 7CuAl > 3CuAl), fato este que deve ser confirmado através de análises de microcalorimetria de adsorção de amônia.

### 5.1.7 Microcalorimetria de adsorção de NH<sub>3</sub>

A microcalorimetria é uma ferramenta muito utilizada para caracterizar as propriedades ácidas dos sólidos. Portanto, para confirmar se a elevada desativação catalítica referente à amostra 7CuAl em relação ao sólido 8CuSi pode ser devido a maior acidez do suporte [ $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>] comparado ao suporte sílica (SiO<sub>2</sub>), os catalisadores Al, 7CuAl e 8CuSi foram analisados por microcalorimetria de adsorção de NH<sub>3</sub>, cujos os resultados podem ser vistos na Figura 7.



**Figura 7.** Calor diferencial de adsorção de  $\text{NH}_3$  em função da cobertura de amônia. Os valores do número de moles de amônia foram normalizados: (a) pela massa e (b) pela área.

Os resultados presentes nas Figuras 7-(a) e 7-(b) confirmam que as amostras compostas de óxido de alumínio hidratado (Al e 7CuAl) apresentam maior acidez em relação a amostra composta de óxido de silício, pois inicialmente as amostras Al (165 kJ/mol) e 7CuAl (168 kJ/mol) apresentam maior calor de adsorção relacionado ao sólido 8CuSi (155 kJ/mol). Além disso, o rápido decréscimo do calor de adsorção da amônia para o material com silício confirma a existência de um número inferior de sítios ácidos. Por outro lado, para os catalisadores compostos de alumínio observa-se maior número de sítios de força média a forte e maior homogeneidade destes sítios.

A Figura 7-a sugere que a adição de cobre ao suporte, óxido de alumínio, promove um acréscimo da acidez, porém, ao analisar os resultados considerando-se a área superficial (Figura 7-b), observa-se que a superior capacidade de adsorção de amônia apresentada pela amostra 7CuAl é devido a sua superior área superficial. A adição de cobre contribuiu para um pequeno decréscimo da intensidade da acidez.

Desta forma, para entender a causa da desativação catalítica, a qual pode ser devido a deposição de coque, os catalisadores usados foram analisados por TG e os resultados são apresentados na Tabela 2 (página anterior).

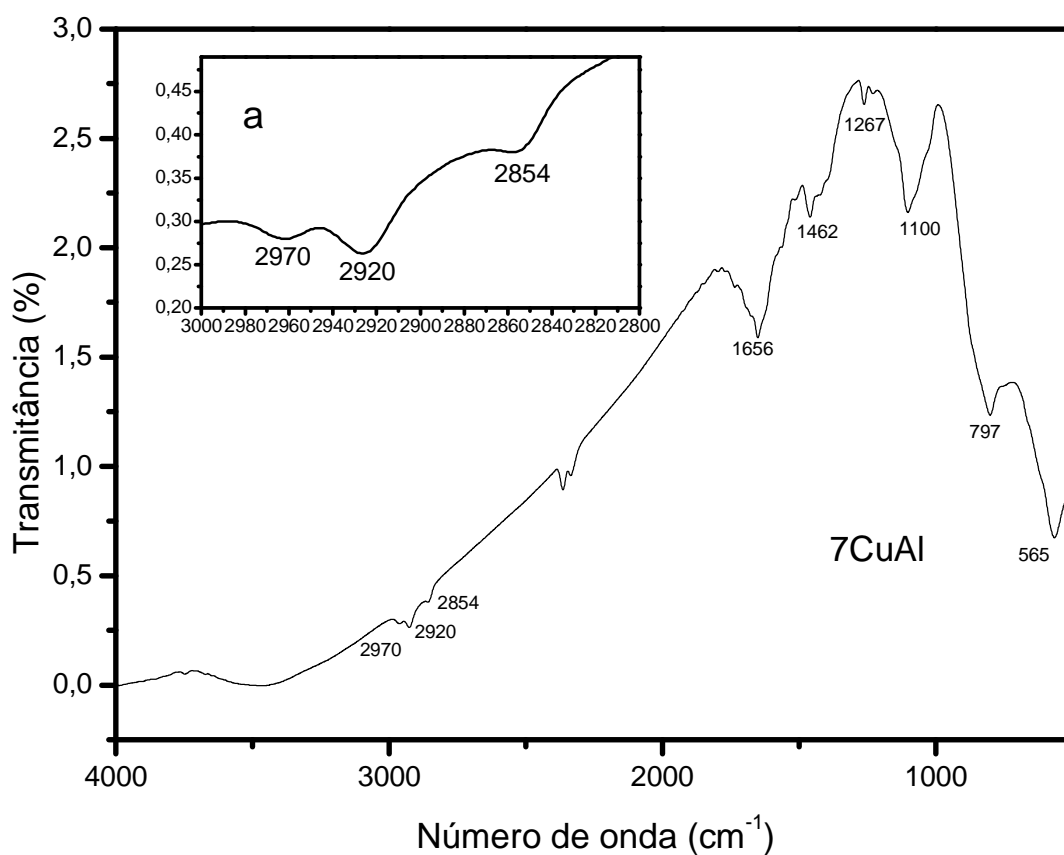
As análises termogravimétricas dos catalisadores usados foram realizadas para estimar a quantidade depositada de material considerado como coque (C), pela redução da massa devido à reação de oxidação. Considerando que a eliminação do coque ocorre entre 300 e 600°C, podemos perceber que os dados da Tabela 2 apontam para menor deposição de coque para a amostra 8CuSi comparado ao catalisador 7CuAl. Portanto, a maior quantidade de coque depositado, a qual pode ser



atribuída a maior acidez do sólido 7CuAl, relativo ao catalisador 8CuSi, Figura 7 e Tabela 2, pode justificar os resultados observados na Figura 6, ou seja, maior taxa de desativação da amostra 7CuAl.

### 5.1.8 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Foram também realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o intuito de verificar a presença de grupos funcionais (C=O, C-O, O-H, C=C) no coque depositado durante a reação para a amostra 7CuAl; visto que, tais informações podem ser úteis para a análise das características do material depositado. O resultado obtido é mostrado na Figura 8.



**Figura 8.** FTIR para a amostra 7CuAl depois do teste catalítico. (a) espectro expandido referente aos estiramentos C-H.

O espectro revela a presença de grupos C-H (2854, 2920 e 2962 cm<sup>-1</sup> com bandas de baixa intensidade), além disso, outra banda em 1656 cm<sup>-1</sup> indicando a existência de um estiramento vibracional C-O, e isso pode ser um indício da presença do dioxano [92], entretanto, esta banda pode ser também referente ao radical C=O da acroleína e/ou hidroxiacetona [93]. Deve ser

destacado que a presença de CO<sub>2</sub> adsorvido na superfície das amostras não pode ser negligenciada, visto que, tal amostra foi exposta ao ar após o processo de síntese e depois do teste catalítico. Além disso, os cromatogramas CG-MS mostram que o coque é provavelmente originado de algumas espécies cíclicas derivados do glicerol, pois foram observadas pequenas quantidades de 3-hidroxi-1,3-dioxano e 2-etil-1,3-dioxan-4-metanol (derivados das dioxanas), assim como a acroleína, principalmente na reação realizada a 350 °C.

Yoda et al [4] obtiveram espectros bastante similares a partir de amostras analisadas após o processo de desidratação do glicerol; tendo sido utilizada a zeolita H-MFI como catalisador. Desta forma, a fraca banda a 1462 cm<sup>-1</sup> pode também ser atribuída a frequência da acroleína e/ou acetol adsorvido na superfície do catalisador. A presença da larga banda em torno de 3500 cm<sup>-1</sup> é atribuída aos grupamentos OH que podem ser provenientes de estruturas tal como dos derivados de dioxanos, acroleína e/ou acetol e glicerol adsorvidos na superfície do sólido, mas a presença de água nos catalisadores não pode ser descartada [4, 93].

Adicionalmente, uma banda associada a estiramentos O-H foi observado a aproximadamente 1100 cm<sup>-1</sup>, além de ligações M-O e M-O-M na faixa de 800-450 cm<sup>-1</sup> referentes a estiramentos vibracionais dos óxidos metálicos e isso pode também sugerir uma interação dos grupos funcionais oxigenados dos derivados do glicerol presentes na estrutura do coque com os óxidos metálicos [94].

Portanto, o carbono depositado durante a transformação do glicerol é composto principalmente de hidrocarbonetos alifáticos e estruturas cíclicas provenientes de reações consecutivas do glicerol, tal como oligomerização, condensação ou dimerização na superfície catalítica entre produtos de desidratação/desidrogenação como o acetol, acroleína ou 3-hidroxi-pranaldeído [4, 22]. Por outro lado, como é passível de previsão, o resultado de espectroscopia na região do infravermelho revela que o depósito gerado na superfície do catalisador possui oxigênio em sua estrutura, e isso corrobora com o perfil de análise termogravimétrica, no qual foi observada a eliminação do coque na faixa entre 300 e 600 °C. Sendo uma faixa extensa com temperatura relativamente baixa.

Vale ressaltar que as propostas apresentadas, tratam-se apenas de suposições de como o glicerol e seus derivados interagem com o sólido para gerar os resíduos de carbono, e necessita de estudos mais detalhados para serem feitas afirmações.

## **5.2 Catalisadores sintetizados pelo método dos precursores poliméricos seguida de impregnação úmida de nitrato de cobre (Parte B).**

Durante a exposição dos resultados referentes a parte A foi observado que a maioria dos catalisadores a base de cobre e/ou alumínio mostraram uma baixa área superficial e provavelmente uma baixa exposição superficial do óxido de cobre na matriz de óxido de alumínio, além de baixa estabilidade durante a transformação do glicerol. Portanto, encontrar estratégias para solucionar estes problemas torna-se necessário.

Sabe-se que o método de impregnação úmida a partir do suporte pré-formado é uma rota bastante utilizada para a preparação de catalisadores e normalmente oferece uma elevada exposição dos sítios ativos na superfície, o que geralmente permite obter elevada atividade catalítica.

Desta forma, a seguir serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações e testes catalíticos referente à segunda parte da tese, a qual está relacionada aos dados das amostras 3CuAl300, 3CuAl400 e 3CuAl500 que foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (rota Pechini) em combinação com o método de impregnação úmida, como foi descrito anteriormente no procedimento experimental. Durante a apresentação dos resultados, para fins comparativos, os catalisadores Al e 3CuAl, presentes na primeira parte, serão também mostrados na segunda parte para conferir o efeito do método de preparação nas propriedades físico-químicas e catalíticas. A escolha da amostra 3CuAl está relacionado ao fato da mesma conter o mesmo teor de cobre que os sólidos 3CuAl300, 3CuAl400 e 3CuAl500.

### *5.2.1 Difração de Raios-X*

Os difratogramas de Raios-X são apresentados na Figura 9. As fases cristalinas foram identificadas comparando os resultados obtidos com os arquivos ICDD. Como já mencionado, a amostra Al é um material de baixa cristalinidade, ou seja, apresenta perfil característico de sólido amorfo. Entretanto, depois de multiplicar os sinais de intensidade por 4, é possível visualizar alguns picos pouco intensos e largos (18,6, 20,4, 40,6 e 53,3 graus  $2\theta$ ) relacionado a formação da fase  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> (baierita, JCPDS 00-008-0096). No entanto, o catalisador 3CuAl aponta claramente para a formação do óxido de cobre (CuO, JCPDS 04-006-2679) assim como valores relacionados a fase  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> (baierita), como mostrado anteriormente.

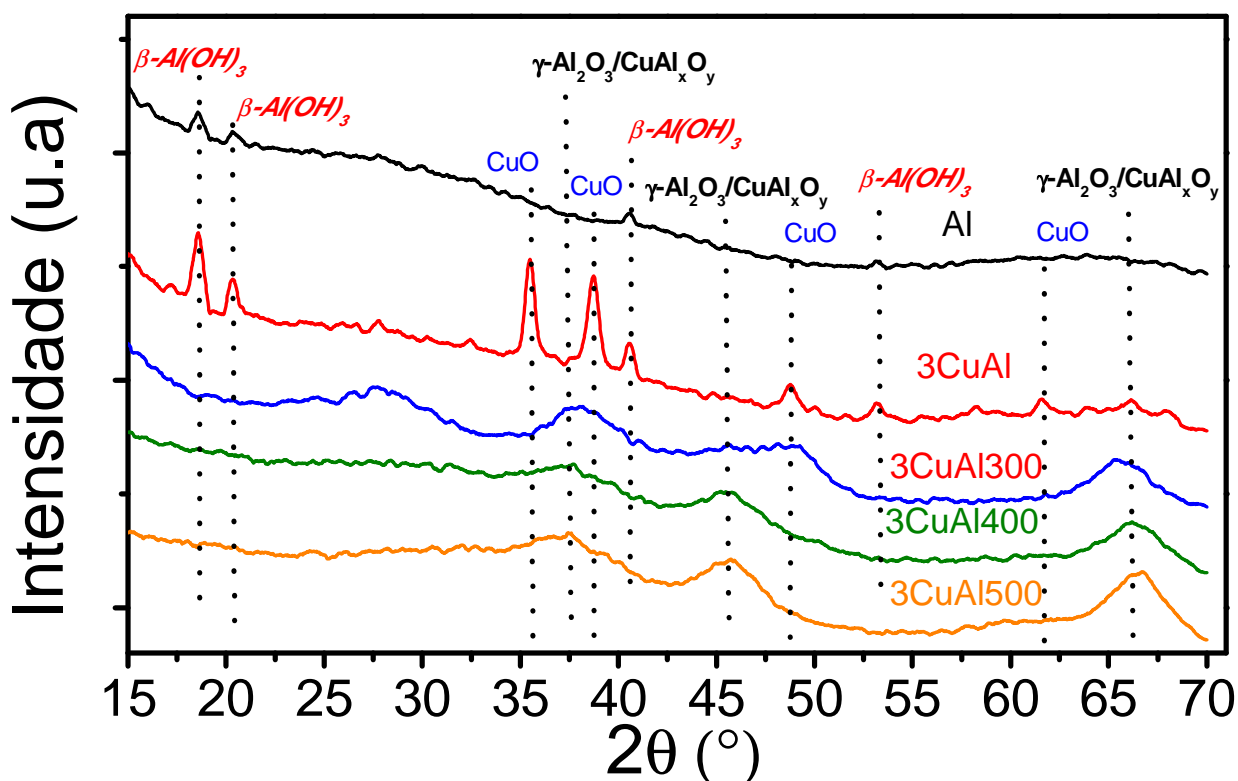
Por outro lado, as amostras preparadas por impregnação úmida (3CuAl300, 3CuAl400, 3CuAl500) mostram perfil de DRX relativo a formação de material com pobre organização estrutural ou com pequeno tamanho de partículas ou ainda com alto nível de microdeformação em sua estrutura. Apesar disso, os difratogramas sugerem a formação de uma fase contendo estrutura de Cu modificada na alumina ( $\text{CuAl}_x\text{O}_y$ , JCPDS 00-002-1414) e/ou da gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS 00-04-0858).

Portanto, a partir destes resultados pode-se perceber que a síntese pelo método de impregnação úmida (3CuAl400, 3CuAl500) favorece a formação da fase de cobre modificado na alumina e/ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comparado com o catalisador 3CuAl que foi preparado usando somente a rota dos precursores poliméricos, no qual não foi observado a presença do cobre modificado e da alumina, apresentado apenas a fase CuO simples.

Geralmente, a síntese de aluminas de transição consiste em dois processos: primeiramente ocorre a preparação da alumina hidratada, tal como baierita [ $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ] e em um segundo momento a transformação da alumina hidratada em aluminas [15]. Desta forma, este resultado indica que a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi formada a partir da baierita observada na amostra Al durante o processo de impregnação e recalcinação para obtenção dos sólidos 3CuAl300, 3CuAl400 e 3CuAl500.

Sabe-se que a fase  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  é provavelmente formada a partir de uma reação térmica no estado sólido conforme mostra a seguinte transformação:  $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuAl}_2\text{O}_4$  [95], o qual indica que o CuO difunde nos defeitos presentes na estrutura da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Portanto, a interação entre o CuO e a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provavelmente ocorre nas amostras sintetizadas pelo método de impregnação úmida e não é favorecida para os catalisadores que foram preparados usando somente a rota dos precursores poliméricos. Então, a presença das fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuAl}_x\text{O}_y$  (cobre modificado) para as amostras preparadas por impregnação úmida fortalece a proposição de que está ocorrendo uma transição de fase para uma estrutura similar ao aluminato de cobre ( $\text{CuAl}_x\text{O}_y$ ) devido a interação entre o CuO e os possíveis defeitos presentes na fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esta fase ainda não foi bem detalhada em outros trabalhos na literatura, portanto, como já mencionado anteriormente, esta fase de transição foi designada de cobre modificado na alumina.

Adicionalmente, a partir dos difratogramas das amostras preparadas por impregnação, pode-se perceber que tais sólidos possuem defeitos em sua estrutura cristalina e tais defeitos podem ser bastante interessantes para a utilização desses materiais em processos catalíticos.



**Figura 9.** Difratomogramas de Raios-X das amostras após calcinação. Para o sólido Al os valores de intensidade foram multiplicados por 4.

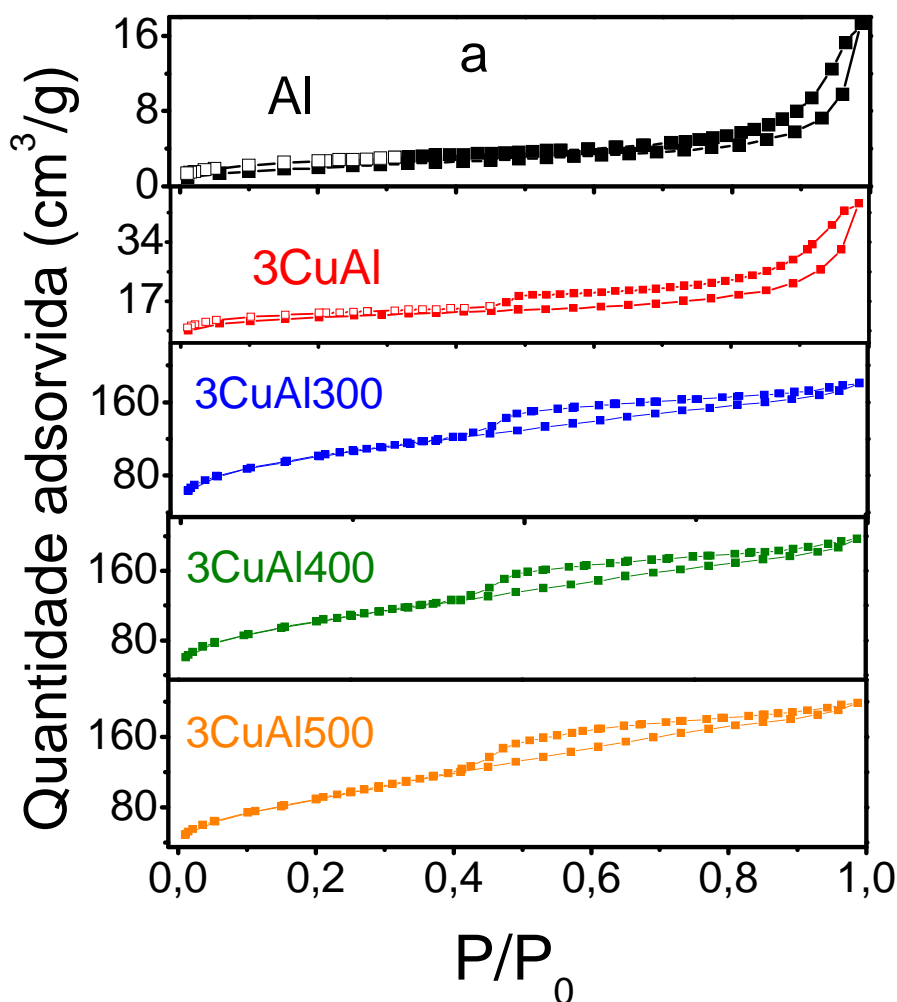
O diâmetro médio dos cristalitos foi determinado pela aplicação da equação de Scherrer a partir dos dados presentes nos difratogramas, Tabela 3. Os diâmetros médios das partículas de  $\text{CuAl}_x\text{O}_y$  e/ou alumina variam entre 4 e 5,2 nm. Além disso, o diâmetro médio dos cristalitos de CuO sintetizados somente pelo método Pechini foi de 24,8 nm para o catalisador 3CuAl. As reflexões bastante largas referente a estrutura da alumina indicam que provavelmente ocorre a formação de nanoestrutura. Portanto, o método de impregnação úmida a partir da  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  sintetizada pela rota dos precursores poliméricos é um método bastante promissor para preparação de materiais compostos de cobre inserido na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e da própria alumina contendo partículas na escala nanométrica.

**Tabela 3.** Diâmetro médio dos cristalitos dos sólidos após o processo de calcinação.

Amostras	Diâmetro dos cristalitos (nm)		
	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	CuO	$\text{CuAl}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
3CuAl	24,2	24,8	-
3CuAl300	-	-	3,4
3CuAl400	-	-	4,0
3CuAl500	-	-	5,2

5.2.2 Isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$ 

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras calcinadas e preparadas pela rota de síntese descrita acima são apresentadas na Figura 10 e as propriedades texturais obtidas são indicadas na Tabela 4.



**Figura 10.** a) Isoterma da adsorção/dessorção de  $N_2$  dos catalisadores.

Os sólidos Al e 3CuAl referentes a primeira parte do trabalho e preparados somente pelo método Pechini, como descrito anteriormente, mostram perfis de isotermas análogos, e característico de materiais mesoporosos (isotermas tipo IIB). Por outro lado, os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação úmida a partir da  $\beta$ -Al(OH) $_3$  preparada pela rota dos precursores poliméricos, exibem perfil de isoterma tipo IV e com loop de histerese tipo H2, que também é característico de material mesoporoso, conforme a classificação da IUPAC. Todas as isotermas mostram um perfil típico de material que conduz a condensação capilar do nitrogênio dentro dos mesoporos, no qual a posição  $P/P_0$  no ponto de inflexão está correlacionada ao diâmetro

dos mesoporos. Estas observações foram confirmadas através das curvas de distribuição do diâmetro dos poros presente na Figura 10-b.

A Tabela 4 ilustra os valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total dos poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio dos poros ( $D_p$ ) dos diferentes sólidos. É interessante notar que a área superficial e o volume total dos poros da amostra Al, preparada pelo método Pechini, aumentam exorbitantemente após adição do cobre pela rota de impregnação úmida. Por exemplo, a área superficial do catalisador 3CuAl400 comparado com o sólido Al mostra um aumento de 7 para 360  $\text{m}^2/\text{g}$  e o volume total de poros aumenta de 0,03 para 0,30  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Em contrapartida, o material 3CuAl (41  $\text{m}^2/\text{g}$ ) contendo óxidos de cobre e alumínio que foi preparado somente pelo método dos precursores poliméricos apresenta área superficial específica não muito distante ao do catalisador Al (7  $\text{m}^2/\text{g}$ ) também preparado da mesma maneira.

**Tabela 4.** Propriedades texturais das amostras obtidos pelas isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ .

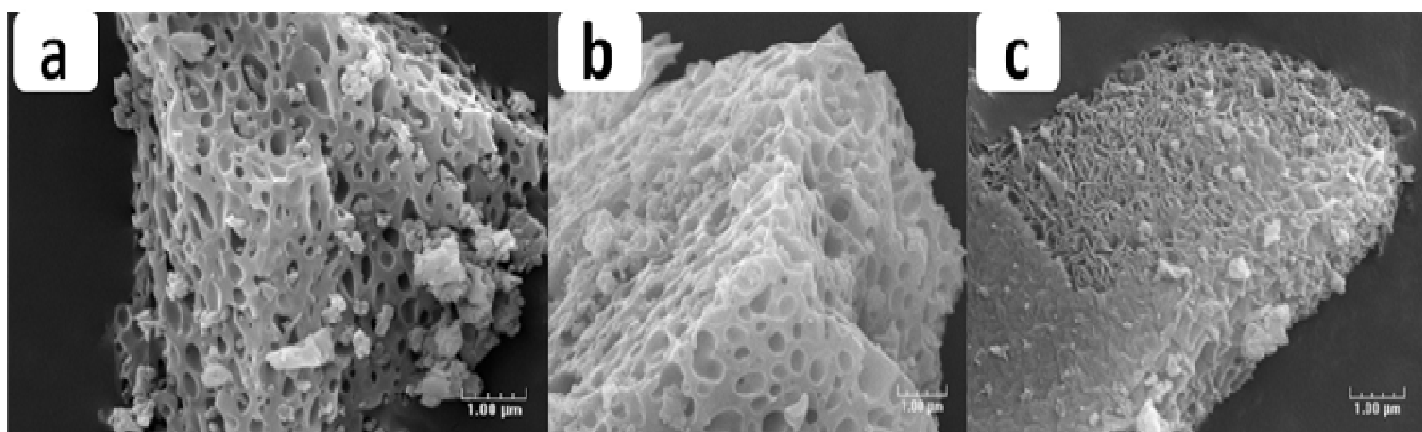
Amostras	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
Al	7	0,03	15,3
3CuAl	41	0,06	10,6
3CuAl300	353	0,27	3,8
3CuAl400	360	0,30	4,1
3CuAl500	328	0,31	3,9

Portanto, estes efeitos na porosidade final dos sólidos podem estar relacionados com as informações evidenciadas pelas análises de DRX (Figura 9). Tais efeitos podem ser manifestados através das interações químicas oriundas da agregação das fases assim como das transformações polimórficas do suporte alumina, tal como visto nos dados de DRX (transição da fase  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Além disso, as interações dos defeitos presentes na fase alumina com o óxido de cobre conduzem a formação da estrutura de cobre modificada na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuAl}_x\text{O}_y$ ; e isso também pode explicar esta significativa mudança nas propriedades texturais. Entretanto, o aumento da  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  das amostras preparadas por impregnação úmida podem também ser atribuído a formação de poros a partir da liberação dos gases oriundos dos óxidos de nitrogênio durante a decomposição térmica do  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  utilizado para impregnação do  $\text{Cu}^{2+}$ .

Desta maneira, o modo de preparação dos catalisadores influencia indiscutivelmente na sua estrutura e textura, como pode ser observado nas Figuras 9 e 10 assim como nas Tabelas 3 e 4. Deste modo, a força e o grau de interação do CuO e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende da forma que as amostras foram sintetizadas (escolha da rota de síntese) e da temperatura de calcinação empregada.

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os aspectos morfológicos das amostras preparadas pelos diferentes métodos foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura, Figura 11. Os catalisadores sintetizados usando somente o método dos precursores poliméricos (Al e 3CuAl) mostram morfologia tipo esponja, que se trata de um material com elevada porosidade. Este tipo de morfologia é provavelmente resultante da decomposição térmica dos componentes orgânicos (ácido cítrico e etilenoglicol) utilizados na síntese durante o processo de calcinação, o qual induz a abertura de canais através da matriz dos óxidos [96]. Relacionado ao tipo de morfologia, pode-se dizer que não existem, praticamente diferenças entre as imagens dos sólidos Al e 3CuAl, Figura 11-a e 11-b.



**Figura 11.** Imagens obtidas por MEV depois do processo de calcinação a) amostra Al; b) catalisador 3CuAl e c) sólido 3CuAl500.

Por outro lado, o catalisador 3CuAl500 sintetizado pela rota de impregnação úmida a partir da alumina hidratada preparada pelo método Pechini apresenta morfologia tipo folheada, Figura 11-c, o qual está provavelmente relacionado a formação da estrutura de cobre modificada na alumina e/ou da alumina de transição na superfície do sólido, tal como foi visto nos difratogramas de DRX, Figura 9. Portanto, a escolha da metodologia de preparação das amostras também influencia incontestavelmente na morfologia dos catalisadores, Figura 11.



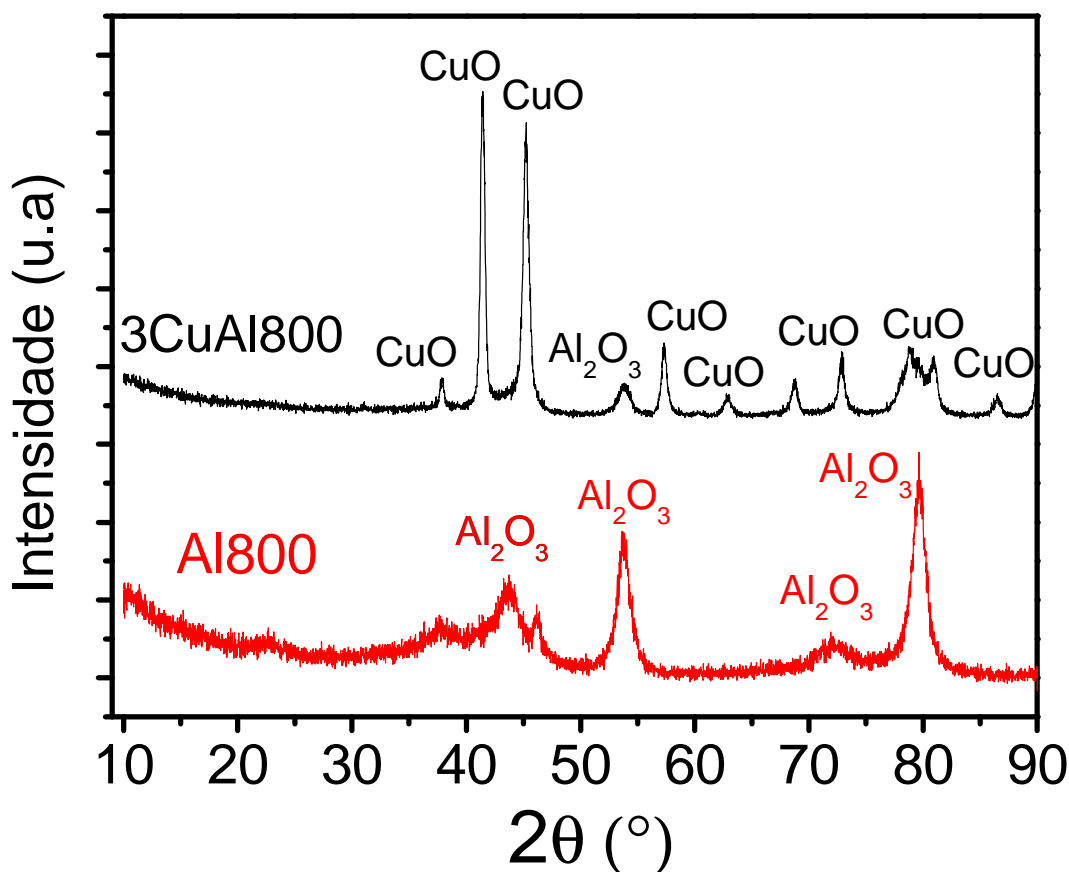
Este resultado sugere que (provavelmente), durante o processo de impregnação úmida do nitrato de cobre, ocorra a redissolução do hidróxido de alumínio e posteriormente sua recristalização durante a recalcinação. Após tratamento térmico (300, 400 e 500°C) forma-se preferencialmente  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e não  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>, tal como visto na Figura 9. Tal processo pode justificar a elevada dispersão obtida para o cobre em tais amostras, resultado sugerido pelos difratogramas de Raios-X e o significativo acréscimo da área superficial e volume de poros, Tabela 3.

#### 5.3.4 Caracterizações adicionais

Foram realizados experimentos e caracterizações adicionais no intuito de confirmar que a maneira de preparar os catalisadores conduz a uma transformação estrutural do óxido de alumínio e que o cobre encontra-se comprometido com a estrutura da alumina na rede cristalina (cobre modificado) e isso leva também a mudança na textura e morfologia do catalisador, tal como foi observado nos resultados anteriores.

Primeiramente, a amostra Al (parte A), o qual conduziu a formação da  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>, foi calcinada a 800 °C na tentativa de promover a formação de óxido de alumínio. Posteriormente, após calcinação a 800 °C o sólido contendo óxido de alumínio (nomeado de Al800) foi submetido ao processo de impregnação úmida para adição do cobre e, por fim, o material foi calcinado mais uma vez a 500 °C de forma semelhante a rota de preparação da amostra 3CuAl500. Neste caso, o catalisador foi denominado de 3CuAl800, sendo 3 o teor em massa de cobre empregado e 800 a temperatura (°C) de calcinação usada para preparação do suporte contendo óxido de alumínio.

Foram realizadas análises de DRX para as duas novas amostras Al800 e 3CuAl800 no intuito de confirmar as fases cristalinas obtidas nestes experimentos extras, Figura 12. Esses dois materiais serão comparados com os sólidos Al e 3CuAl500 mostrados anteriormente (Figura 9) para verificar a influência da metodologia de preparação na estrutura obtida.



**Figura 12.** Difratogramas de Raios-X das amostras Al800 e 3CuAl800 (neste caso foi usado uma fonte de cobalto).

A partir da Figura 12, como esperado, percebe-se que a amostra Al após calcinação a 800 °C propiciou a transformação de fase da  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> para gamma-alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 00-04-0858). A Figura 12 também mostra que após a adição do cobre por impregnação a partir da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3CuAl800) observa-se a formação do óxido de cobre (CuO, JCPDS 00-003-0867) e da própria alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 00-04-0858), diferentemente do catalisador 3CuAl500, o qual apresentou a fase de cobre modificado e da gamma-alumina (Figura 9).

Portanto, no caso do material 3CuAl500, o cobre encontra-se comprometido com a estrutura da alumina em uma estrutura similar a de um espinélio (Figura 9), não sendo possível visualizar por DRX a formação do óxido de cobre simples (CuO), apesar de ambos os casos a temperatura de calcinação empregada, depois da impregnação, ser de 500 °C, modificando apenas a fase cristalina do suporte base utilizado ([ $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>] ou  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para impregnação do cobre. Logo, as propriedades físico-químicas dos materiais são favorecidas quando a impregnação é feita sobre o suporte  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>, porém, o mesmo não é observado quando a impregnação é realizado no suporte gamma-alumina.

Além disso, também foi visto que quando a impregnação do cobre é feita partindo da  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> e calcinada a 500 °C a área superficial aumenta por um fator de aproximadamente quarenta vezes como pode ser observado na Tabela 4. No intuito de ter um resultado adicional que confirme os fatores responsáveis por este elevado aumento de área superficial, as amostras Al800 e 3CuAl800 foram também submetidas a análise de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>. O resultado mostrou que o valor da área superficial da amostra Al800 (8 m<sup>2</sup>/g) foi praticamente o mesmo quando comparado a ao catalisador Al (7 m<sup>2</sup>/g). Portanto, o resultado confirma que a transformação da alumina hidratada ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizando somente a rota dos precursores poliméricos devido a mudança da temperatura de calcinação (500 para 800 °C) não propicia uma aumento da área superficial, logo, o método de impregnação úmida tem um papel primordial nas mudanças observadas nas propriedades texturais.

Adicionalmente, o catalisador 3CuAl800 exibiu uma área superficial específica de 92 m<sup>2</sup>/g. Portanto, isso indica que a impregnação do nitrato de cobre partindo do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não conduz a um aumento de área tão significativo quando comparado ao sólido 3CuAl500 (328 m<sup>2</sup>/g), para o qual a impregnação do nitrato de cobre foi feito no suporte  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>.

A variação da temperatura de calcinação, de 500 °C para 800 °C, do suporte promoveu um pequeno acréscimo no valor da área superficial (7 para 8 m<sup>2</sup>/g). Porém, tal diferença se encontra dentro da faixa de erro experimental da técnica.

Por outro lado, o difratograma apresentado na Figura 12 é notoriamente distinto do obtido para a amostra Al (Figura 9, pg 56). No entanto, se realizarmos ampliação do sinal de  $2\theta$  entre 15 e 25, ainda é possível se observar a presença da fase  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>. A persistência da fase  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> mesmo após calcinação a 800 °C pode ser atribuída ao método de síntese empregado. A rota sintética escolhida faz uso de matéria orgânica (ácido cítrico e etileno glicol), a qual sofre decomposição térmica, sendo então eliminada. Porém, conforme evidencia a Figura 11 em escala microscópica, o processo de eliminação e/ou decomposição da matéria orgânica dá origem aos poros, ou seja, a matéria orgânica como um espaçador, uma barreira física, que depois de eliminada, dificulta o processo de sinterização da fração inorgânica.

Apesar de sua inferior intensidade, o acréscimo de área superficial, devido processo de impregnação úmida do nitrato de cobre é ainda observado no sólido 3CuAl800. Isso sugere que tal processo ocorre também para a fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sabe-se que o diâmetro de poros observado por MEV (Figura 11) se encontra acima dos determinados via isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (Tabela 4). Porém, a Figura 11 sugere que o processo de impregnação de nitrato de cobre promove o processo de redissolução de parte do suporte, e que

por sua vez devido ao novo processo de calcinação propicia a formação da fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  com elevada dispersão do cobre; conforma aponta o resultado de DRX (Figura 9).

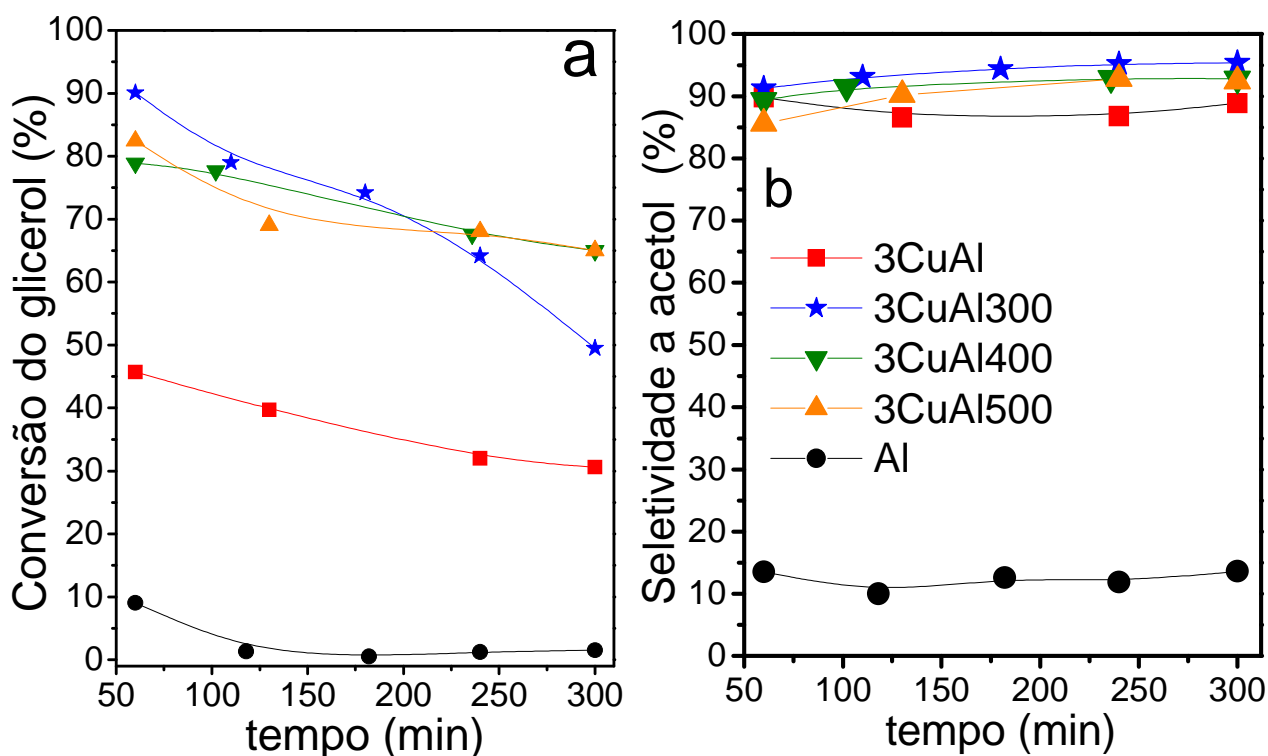
Considerando a ocorrência da redissolução de parte do suporte, este processo deve ocorrer preferencialmente com a fase  $\beta$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a qual é mais sensível a PHs ácidos. Portanto, mesmo em PH próximo a 5 esta reação pode ocorrer.

Deste modo, a presença da fase  $\beta$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , em menor extensão, mesmo após calcinação em  $800\text{ }^\circ\text{C}$  pode explicar porque houve um acréscimo de 11,5 vezes no valor da área ao se impregnar cobre. Enquanto que para a amostra calcinada em  $500\text{ }^\circ\text{C}$  houve um aumento de 46,8 vezes no valor da área superficial.

No processo de recristalização a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  observa-se a formação da fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e não da  $\beta$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  novamente devido ao fato de não se fazer mais presente a matéria orgânica que atuou como uma barreira física, impedindo ou dificultado a sua sinterização. Sendo assim, no novo processo de calcinação percebe-se a sequência normal de cristalização das aluminas de transição.

### 5.3.5 Atividade catalítica

Para observar se a maneira de preparar os catalisadores também influenciará no desempenho catalítico a série de amostras foi também testada na transformação do glicerol. A conversão do glicerol e a seletividade a acetol, em função do tempo de reação para os dois diferentes métodos, estão presentes na Figura 13.



**Figura 13.** Desempenho catalítico das amostras: (a) conversão de glicerol, (b) seletividade a acetol. Condições de reação:  $T_{\text{reação}}=250\text{ °C}$ ;  $T_{\text{redução}}=250\text{ °C}$ ;  $m_{\text{catalisador}}=200\text{ mg}$ .

A partir da Figura 13 é possível observar que as amostras sintetizadas pelo método de impregnação úmida (3CuAl300, 3CuAl400 e 3CuAl500) apresentam maior atividade e seletividade comparado ao catalisador 3CuAl que foi preparado somente pelo método dos precursores poliméricos. Entretanto, o sólido Al, contendo apenas óxido de alumínio, como visto antes, é praticamente inativo e bem menos seletivo a formação da hidroxiacetona, portanto, isso sugere que as fases ativas são espécies contendo cobre derivada das fases  $\text{CuAl}_x\text{O}_y$ , CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e Cu, os quais estão presentes antes, durante e após reação, como observado nos dados de DRX.

Adicionalmente, os catalisadores 3CuAl400 e 3CuAl500 possuem a mais elevada atividade catalítica paralelo a uma melhor estabilidade em comparação a amostra 3CuAl300 durante os 300 min de reação. Por outro lado, as três amostras (3CuAl300, 3CuAl400, 3CuAl500) exibem similares valores de seletividade a acetol. Estes resultados podem ser atribuídos a presença da fase contendo cobre modificada na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CuAl}_x\text{O}_y$ ) e/ou gamma-alumina, considerando que os sólidos 3CuAl400 e 3CuAl500 mostram picos melhor definidos relacionados a fase cobre modificado na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /alumina comparado ao material 3CuAl300, o qual apresentou picos de difração mais largos e menos definidos, como observado nos resultados de DRX, Figura 9.

Portanto, a partir dos resultados apresentados, pode-se notar que as propriedades estruturais e texturais e correspondentemente o desempenho catalítico, indubitavelmente dependem da maneira que os catalisadores são preparados e da temperatura de calcinação empregada. Este fato é confirmado, pois as amostras preparadas por impregnação úmida apresentaram uma estrutura de cobre modificada e uma alumina de transição assim como uma elevada área superficial e subsequentemente melhor conversão e estabilidade durante a transformação do glicerol em acetol.

A seletividade para os outros produtos (1,2-propanodiol, ácido propanóico e ácido acético) é apresentada na Tabela 5. Por exemplo, a amostra 3CuAl mostra seletividade a 1,2-propanodiol, ácido propanóico e ácido acético de 6,0, 4,9 e 0,1 %, respectivamente.

Os resultados relacionados à seletividade mostram que em uma superfície contendo óxido de cobre ocorre principalmente a reação de desidrogenação, o qual favorece a formação do acetol, enquanto que a desidratação é promovida pelo óxido de alumínio, que também pode favorecer a formação do acetol.

**Tabela 5.** Seletividade observada para os outros produtos identificados e a quantidade de carbono depositado para os catalisadores usados.

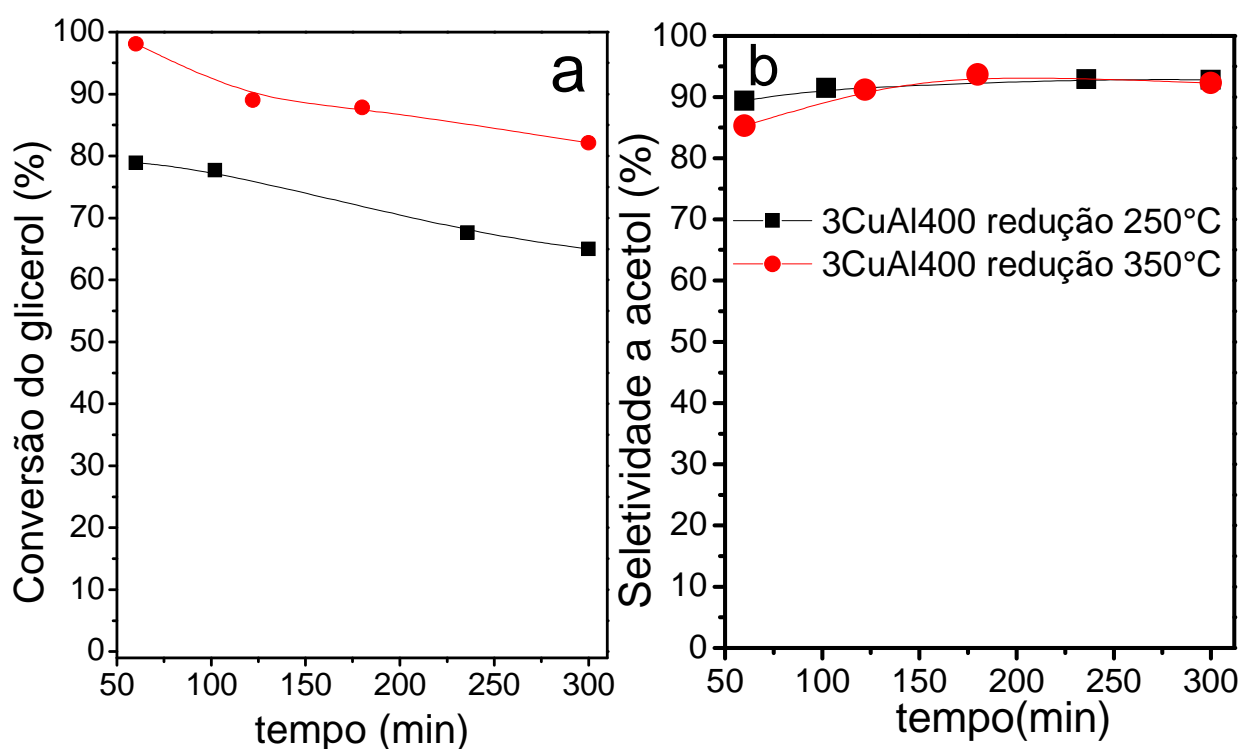
Amostras	Seletividade (%)*			
	1,2-propanodiol	Ácido propanoico	Ácido acético	C (wt%)
Al	41,7	44,0	1,0	4,2
3CuAl	6,0	4,9	0,1	6,5
3CuAl300	4,4	1,7	0,04	15,5
3CuAl400	8,5	1,2	0,05	15,0
3CuAl500	5,7	1,8	0,06	11,3

\*Valores referentes a 300 min de reação. C: Quantidade de carbono depositado na superfície dos catalisadores durante a reação analisados por TG.

Através da impregnação úmida de cobre na superfície da alumina obtêm-se maior exposição do cobre ao reagente (glicerol), quando comparada com a amostra preparada exclusivamente via precursores poliméricos (3CuAl). Via precursores poliméricos, certa fração do cobre tende a ficar recoberta por óxido de alumínio, ou envolvido pelo suporte. Em se tratando de amostras com mesmo teor total de cobre é natural que este fenômeno propicie menor exposição superficial. Considerando esta diferença fundamental entre a amostra 3CuAl e as demais da Tabela 5, pode-se concluir que o cobre é o principal componente responsável pela seletividade ao acetol, visto que este metal (cobre) possui boa capacidade desidrogenante (para álcoois) [13].

Por outro lado, o acréscimo de conversão do glicerol observado na Figura 13, não pode ser atribuído exclusivamente a maior exposição do cobre, visto que o acréscimo de área superficial, devido a impregnação do cobre foi acima de oito vezes (relativamente a amostra 3CuAl).

No entanto, a Figura 14 apresenta os resultados relacionados a conversão do glicerol ao acetol para o catalisador 3CuAl400 reduzido em duas diferentes temperaturas. Tal como pode ser visto na Figura 14, a temperatura de redução afeta significativamente o desempenho catalítico da amostra 3CuAl400. O aumento da temperatura de redução de 250 para 350 °C conduz a um acréscimo na conversão de glicerol de 65 para 82 % para um período de reação de 300 min. Entretanto, não existe praticamente diferença na seletividade para o acetol com a mudança na temperatura de redução. É bastante conhecida a capacidade do hidrogênio em reduzir o metal na estrutura de catalisadores óxidos. Deste modo, este deve ser o principal motivo que explica o porquê do sólido reduzido a temperatura de 350 °C ser mais ativo durante a conversão do glicerol a acetol.



**Figura 14.** Efeito da temperatura de redução para o catalisador 3CuAl400: (a) conversão de glicerol, (b) seletividade a acetol.

A temperatura de redução de 250°C é correspondente ao máximo do pico de consumo de H<sub>2</sub> observado no TPR, isso pode acarretar em redução de apenas uma fração do óxido de cobre presente na amostra. Quando a redução é conduzida a 350 °C, temperatura acima da banda de consumo de H<sub>2</sub>, pode-se assumir que a totalidade do óxido de cobre presente foi reduzida. Levando

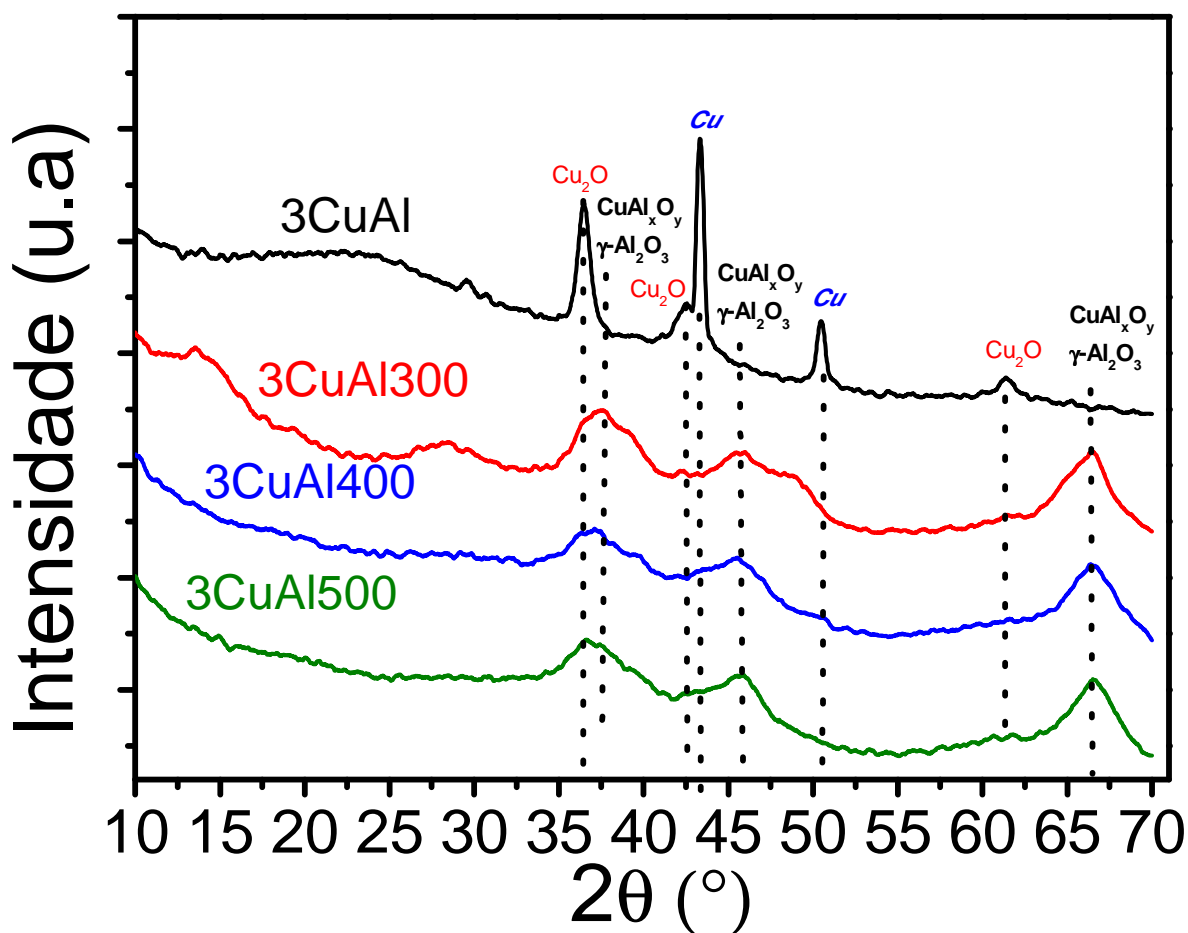
isso em consideração, para a mesma amostra (mesma área total), confirma-se que o acréscimo do teor de cobre exposto ao reagente contribui para o aumento da capacidade de conversão.

Visando obter informações relacionadas ao decréscimo da conversão do glicerol durante o período reacional, tal como visto na Figura 13, principalmente para a amostra 3CuAl300, foram feitas análises de TG e DRX para todos os catalisadores após os testes catalíticos.

Considerando que a eliminação de massa entre 300 e 600 °C é decorrente ao depósito de carbono na superfície dos sólidos durante a reação, pode-se observar uma relação entre a taxa de conversão de glicerol e o depósito de carbono, assim como mostra os dados de TG presentes na Tabela 5. Por outro lado, se fizermos uma comparação entre as três amostras sintetizadas pelo método de impregnação úmida (3CuAl300, 3CuAl400, 3CuAl500), percebe-se que o catalisador 3CuAl500 tem menor quantidade de carbono comparativamente aos sólidos 3CuAl300 e 3CuAl400. Desta forma, as amostras com picos de difração melhores resolvidos, para o  $\text{CuAl}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostraram menor quantidade de carbono depositado, como visto na Figura 9 e na Tabela 5.

Além disso, outro aspecto que pode contribuir para a desativação catalítica é a sinterização térmica durante o período reacional. Sendo assim, os sólidos utilizados na reação foram analisados por DRX e os resultados estão presentes na Figura 15; o diâmetro médio dos cristalitos foi estimado a partir dos dados presentes nos difratogramas usando a equação de Scherrer, Tabela 6.





**Figura 15.** Difratoograma de Raios-X para os sólidos após os testes catalíticos.

O resultado apresentado na Figura 15 para a amostra 3CuAl aponta para a não oxidação do cobre (Cu), durante o processo reacional. O difratograma para o catalisador 3CuAl indica a presença do óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , JCPDS 00-003-0867) e do cobre metálico (Cu, JCPDS 00-001-1242). Porém, a presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não pode ser atribuída unicamente ao processo reacional, pois 250 °C (temperatura de ativação) corresponde ao máximo de consumo de  $\text{H}_2$  (Figura 4). Portanto, pode haver permanecido uma fração de cobre não reduzido.

Os padrões de difração sugerem que o cobre se encontra com elevada dispersão, visto que, os sólidos 3CuAl300, 3CuAl400 e 3CuAl500 não apresentaram picos de difração de  $\text{Cu}^0$ . Por outro lado, os difratogramas das amostras 3CuAl300, 3CuAl400 e 3CuAl500 sugerem que a estrutura referente ao cobre modificado na alumina ( $\text{CuAl}_x\text{O}_y$ , JCPDS 00-002-1414) e/ou gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS 00-04-0858) foram mantidas mesmo após a amostra ter sido submetida a processo de transformação do glicerol. Adicionalmente, observa-se que os perfis de DRX para os catalisadores 3CuAl400 e 3CuAl500 após reação (Figura 15) são bastante similares aos difratogramas dos sólidos antes da reação (Figura 9), o que pode justificar a melhor estabilidade catalítica e respectivamente a menor quantidade de carbono depositado comparado a amostra 3CuAl300, Figura 9-a e Tabela 5.

**Tabela 6.** Diâmetro médio dos cristalitos das fases identificadas nos catalisadores após o processo reacional.

Amostras	Diâmetro dos cristalitos (nm)			
	Cu <sub>2</sub> O	Cu	CuO	CuAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3CuAl	15,1	30,8	-	-
3CuAl300	-	-	-	7,2
3CuAl400	-	-	-	4,3
3CuAl500	-	-	-	5,9

A Tabela 6 apresenta os valores referentes ao diâmetro médio dos cristalitos calculado a partir da equação de Scherrer. O cobre metálico foi observado no sólido 3CuAl depois da reação, mostrando elevado diâmetro, com valores em torno de 30,8 nm. Por outro lado, a fase CuAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as amostras 3CuAl400 e 3CuA500 sugerem uma elevada resistência ao processo de sinterização, visto que, o diâmetro dos cristalitos antes e depois da reação são muito similares, como pode ser observado ao se comparar os dados da Tabela 3 (pg 61), com os da Tabela 6. Como já mencionado acima, a interação entre a espécie CuO com os defeitos da fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação úmida, principalmente para os sólidos 3CuAl400 e 3CuAl500, pode ser responsável pela provável formação do CuAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (cobre modificado) e também pela sua resistência em sofrer o processo de sinterização.

### **5.3 Efeito da mudança de acidez do suporte M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, através da adição dos óxidos dos metais Fe, Zn, W ou Sb sobre o desempenho catalítico (Parte C).**

Em catálise heterogênea é bastante comum, assim como é interessante e necessária, a adição de dopantes e/ou promotores em combinação com a fase ativa/suporte com a finalidade de melhorar as propriedades catalíticas (atividade, seletividade e estabilidade). Os promotores e/ou dopantes podem desempenhar diferentes funções nos sólidos. Dentre os diferentes tipos, podemos citar os promotores estruturais, texturais, eletrônicos, além daqueles que promovem mudanças na acidez e/ou basicidade do material.

Desta forma, a seguir estão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações e testes catalíticos referente à terceira parte da tese, a qual está relacionada a síntese do suporte de óxido de alumínio em combinação com diferentes óxidos metálicos (óxidos de Fe, Zn, Sb e W). As amostras 10FeAl, 10ZnAl, 10SbAl e 10WAl, que foram sintetizadas pelo método dos precursores

poliméricos, também foram submetidas ao processo de impregnação de cobre, obtendo-se os sólidos 5CuFeAl, 5CuZnAl, 5CuSbAl e 5CuWAl, tal como foi descrito anteriormente no procedimento experimental. Deste modo, encontram-se expostos, em conjunto para fins comparativos, os dados experimentais obtidos para as amostras sem cobre e contendo cobre.

### 5.3.1 Difração de Raios-X

As fases cristalinas foram identificadas comparando os resultados obtidos com os arquivos ICDD contidos na biblioteca de dados do programa X'Pert High Score. As amostras 10FeAl, 10ZnAl, 10SbAl e 10WAl, sem cobre, são materiais pobres em cristalinidade, conforme sugerem os difratogramas na Figura 16-a; apesar do catalisador 10WAl mostrar um pico bastante largo relacionado a formação da fase WO<sub>3</sub> (JCPDS 04-013-0859). Os difratogramas com perfis de amostras amorfas sugerem que o óxido do metal adicionado (Fe, Zn, W ou Sb) está altamente disperso na matriz de óxido de alumínio.

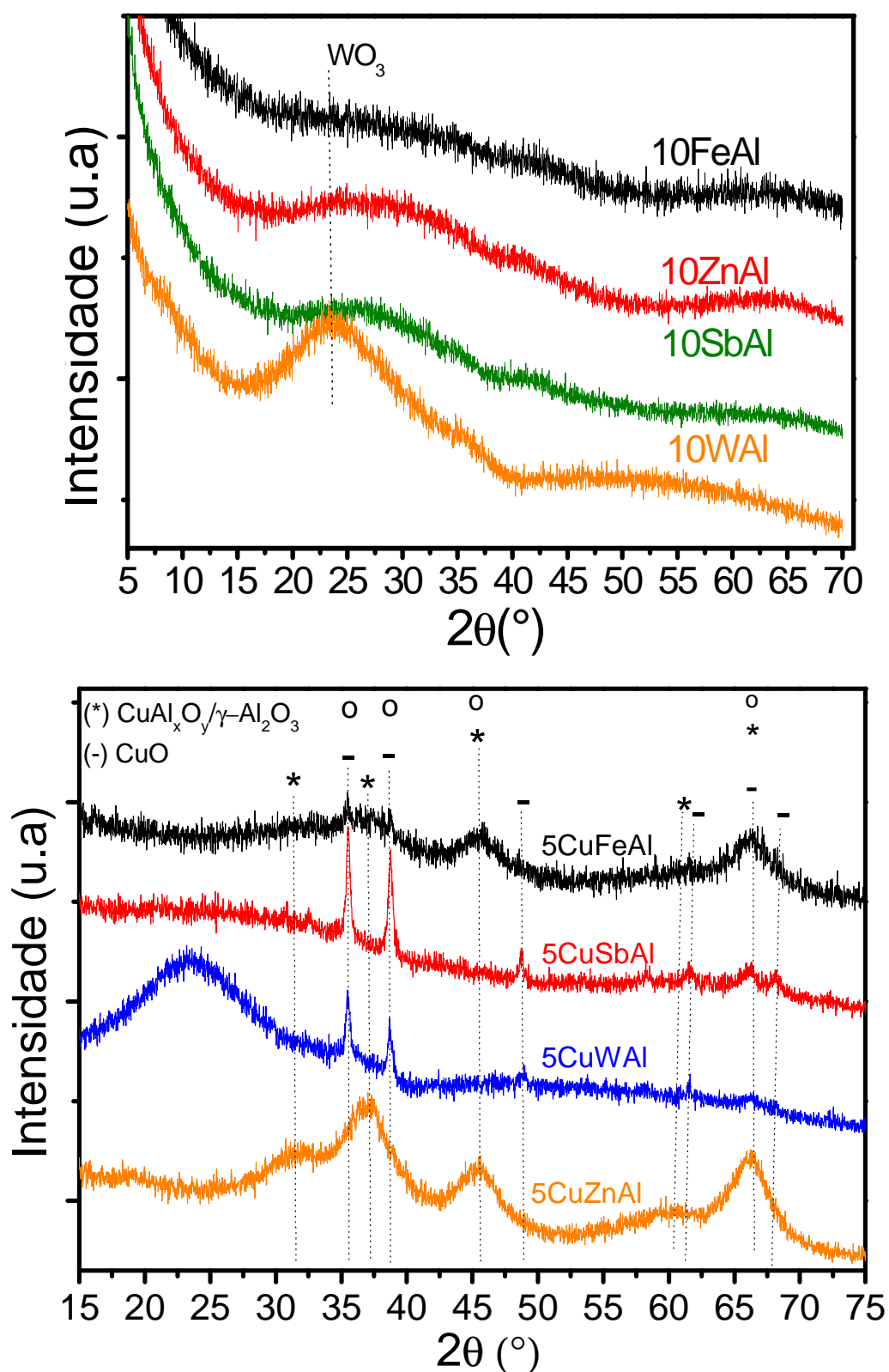
Por outro lado, os sólidos contendo cobre preparados por impregnação úmida mostram picos relacionados à formação de fases com estrutura cristalina definida, Figura 16-b. As amostras 5CuSbAl e 5CuWAl apontam para a formação de estrutura composta de óxido de cobre (CuO, JCPDS 04-045-0937), enquanto que para o catalisador 5CuWAl também há a presença de uma larga banda referente ao óxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>, JCPDS 04-013-0859) assim como visto no material 10WAl antes da adição do Cu.

Contrariamente, as amostras 5CuFeAl e 5CuZnAl também sintetizadas pela rota de impregnação úmida, conduzem a presença de picos largos, os quais sugerem a formação de uma fase de cobre modificada na alumina (CuAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, JCPDS 00-001-1153) e/ou gamma-alumina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 00-04-0858), tal como visto na parte B do trabalho.

Logo, a partir desses resultados podemos notar que a escolha do metal de transição empregado, afeta nas propriedades estruturais das amostras, considerando que a adição de Zn e Fe propicia a formação da fase de cobre modificado na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e da alumina de transição.

Como mencionado acima, o CuAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> é provavelmente formado a partir de uma reação térmica do estado sólido de acordo com a seguinte reação: CuO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Isto indica que a interação CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é possivelmente promovida nas amostras compostas de Fe e Zn, entretanto, não é possível nos catalisadores contendo Sb e W. Sabe-se que a adição de pequenas

quantidades de outros cátions, tais como  $Zn^{2+}$  podem influenciar na interação química entre o CuO e  $Al_2O_3$  [24, 25], o que pode justificar os resultados observados na Figura 16.



**Figura 16.** Difratogramas de Raios-X das amostras, após a calcinação. (a) sólidos sem cobre; (b) catalisadores com cobre.

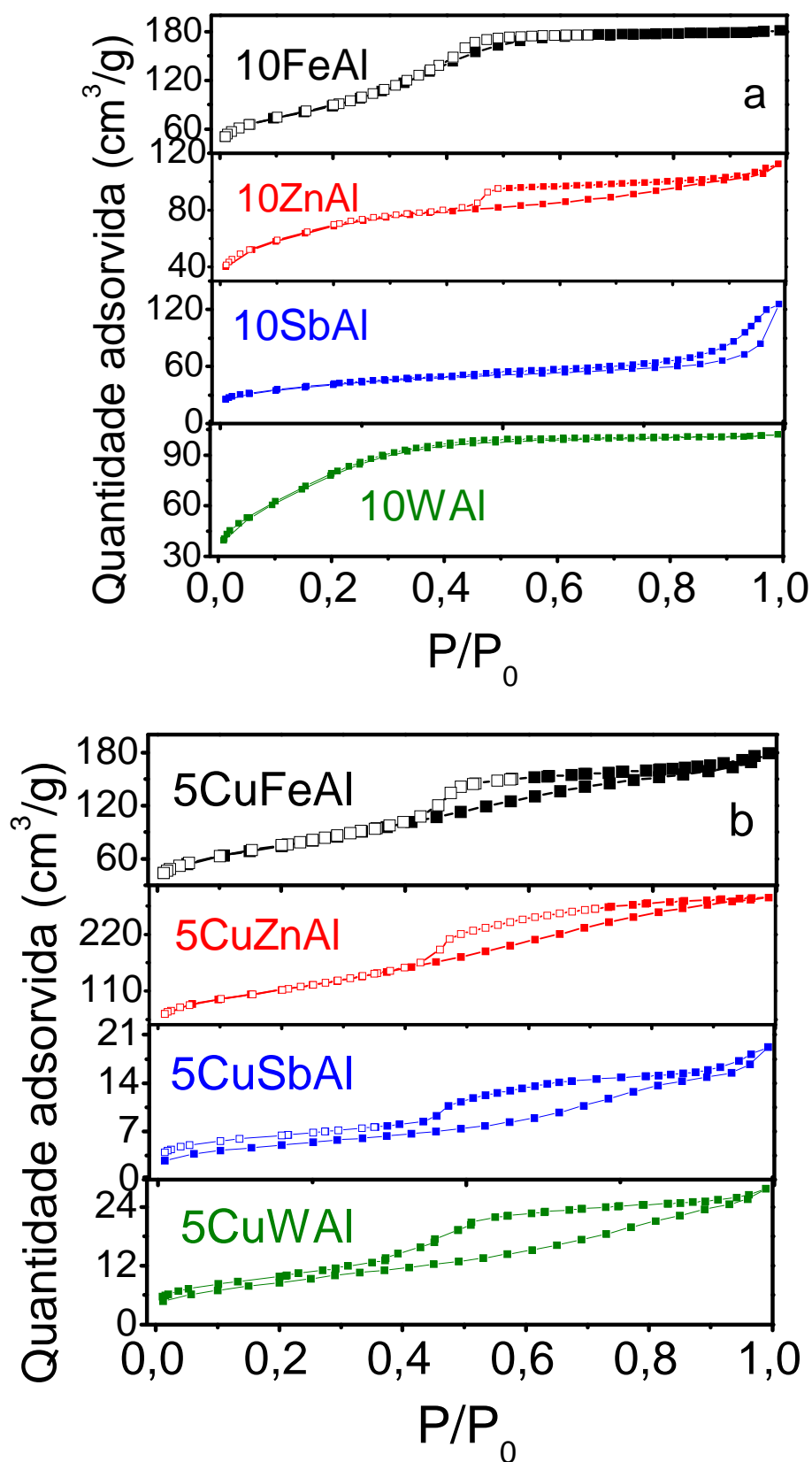
O diâmetro médio dos cristalitos foi estimado a partir dos difratogramas usando a equação de Scherrer, e os resultados estão ilustrados na Tabela 7. O diâmetro médio das partículas referente às estruturas de  $\text{CuAl}_x\text{O}_y$  (cobre modificado) e da gamma-alumina possuem valores entre 3,9 e 4,3 nm. As reflexões bastante largas relacionadas aos picos dos óxidos de  $\text{CuAl}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  indicam que houve a formação de nanoestrutura. Deste modo, o método de impregnação úmida a partir das amostras 10FeAl e 10ZnAl sintetizados pela rota Pechini é um método promissor para a preparação de materiais contendo partículas na escala nanométrica e que devem estar conduzindo a formação de uma nanoestrutura de  $\text{CuAl}_x\text{O}_y$ , além da alumina de transição.

**Tabela 7.** Diâmetro médio dos cristalitos dos sólidos contendo Cu depois da calcinação.

Amostras	Diâmetro dos cristalitos (nm)	
	CuO	$\text{CuAl}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
5CuFeAl	-	3,9
5CuSbAl	29,8	-
5CuWAl	26,3	-
5CuZnAl	-	4,3

### 5.3.2 Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$

As isotermas de adsorção/dessorção das amostras calcinadas referente a serie ácida estão presentes na Figura 17 e as propriedades texturais obtidas estão ilustradas na Tabela 8.



**Figura 17.** Isothermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos catalisadores. a) amostras sem cobre; b) sólidos com cobre.

Apenas o catalisador 10WAl exibiu isoterma tipicamente tipo I, a qual é característica de material microporoso, segundo a classificação da IUPAC. Contrariamente, as demais amostras (10FeAl, 10ZnAl, 10SbAl, 5CuFeAl, 5CuZnAl, 5CuSbAl e 5CuWAl) apresentaram curva clássica do tipo IV com loop de histerese tipo H2, típico de um material mesoporoso. Estas observações também foram confirmadas pelas curvas de distribuição de diâmetro dos poros.

A Tabela 8 lista os valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume total de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio dos poros ( $D_p$ ) para os diferentes sólidos. As amostras 10FeAl, 10ZnAl, 10SbAl e 10WAl, sem cobre, apontam para uma variação dos valores de área específica entre 244 e 330  $m^2/g$ . Portanto, nota-se que o metal de transição empregado (Fe, Zn, Sb ou W) provoca mudanças nos valores referentes as propriedades texturais ( $S_{BET}$ ,  $D_p$  e  $V_p$ ). Entretanto, após a adição do cobre por impregnação úmida, pode-se observar mudanças nos dados de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros. Por exemplo, a área superficial para o material 5CuZnAl comparado com o catalisador 10ZnAl aumenta de 244 para 409  $m^2/g$  e o volume total de poros também aumenta de 0,20 para 0,45  $cm^3/g$  depois do acréscimo de cobre. Por outro lado, a  $S_{BET}$  para o sólido 5CuWAl em relação a amostra 10WAl diminui de 294 para 32  $m^2/g$  e o  $V_p$  também diminui de 0,16 para 0,04  $cm^3/g$  após adição do cobre.

**Tabela 8.** Propriedades texturais das amostras referente aos catalisadores com propriedades ácidas.

Amostras	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)
10FeAl	330	0,30	3,0
10ZnAl	244	0,20	4,1
10SbAl	245	0,16	4,2
10WAl	294	0,16	2,6
5CuFeAl	270	0,30	4,1
5CuZnAl	409	0,45	3,9
5CuSbAl	18	0,03	5,3
5CuWAl	32	0,04	4,1

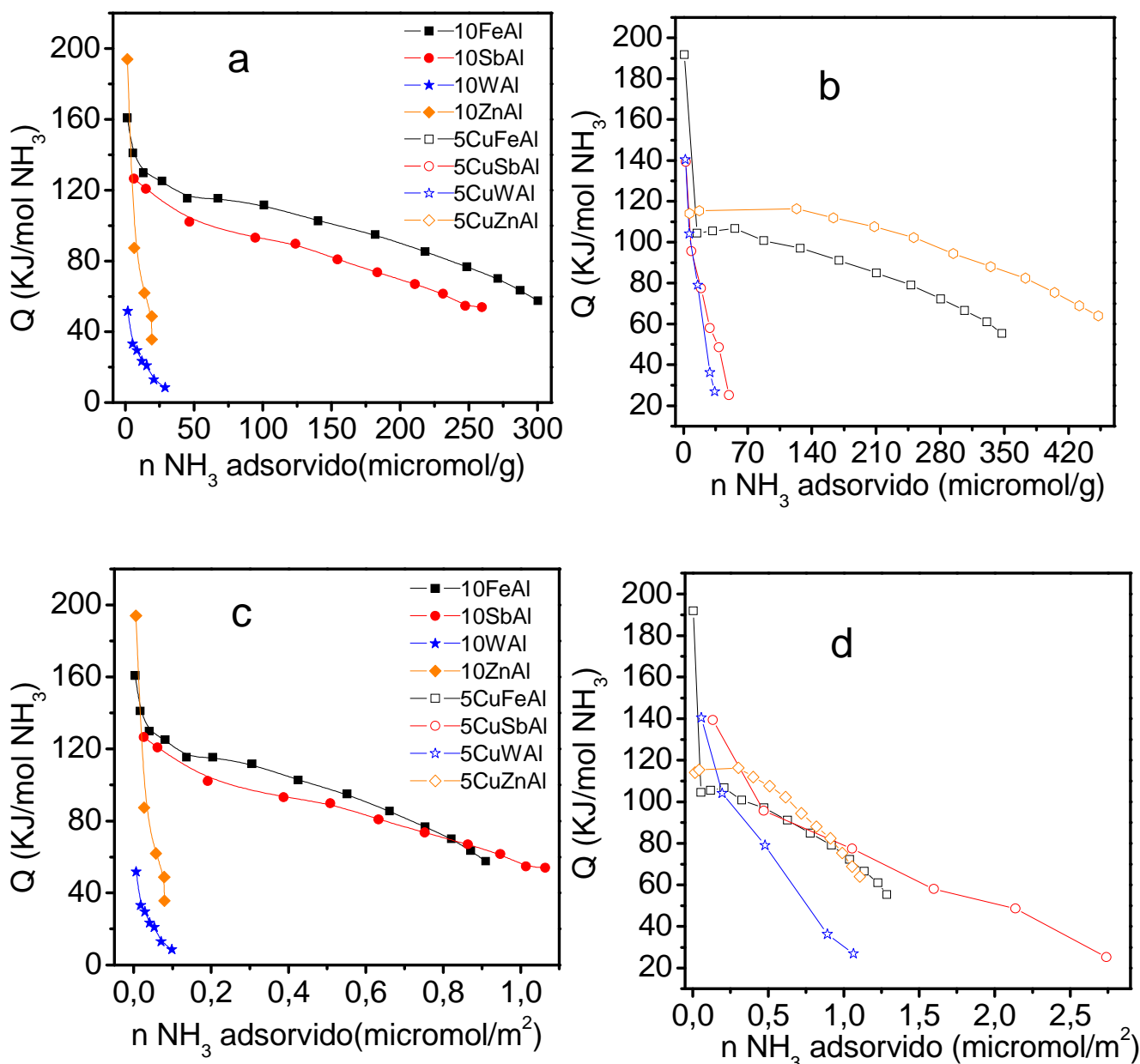
Estes efeitos na porosidade dos sólidos podem ser relacionados com as informações evidenciadas pelos difrotogramas (Figura 16). Isto é provavelmente manifestado pela agregação de fases provenientes das interações químicas entre o CuO e o  $Al_2O_3$  e das transformações

polimórficas do suporte alumina ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como foi bastante discutido na parte B. Deste modo, as interações entre o óxido de alumínio e o óxido de cobre podem explicar as eventuais mudanças nas propriedades texturais depois da adição do cobre por impregnação úmida. Este fenômeno foi observado nos catalisadores a base de Zn, entretanto, os catalisadores contendo Sb e W apresentaram queda significativa na área. Logo, a escolha do metal de transição empregado afeta inequivocamente na estrutura e textura dos materiais, tal como visto nas Figuras 16 e 17 e nas Tabelas 7 e 8.

### *5.3.3 Microcalorimetria de adsorção de NH<sub>3</sub>*

Os experimentos de calorimetria geralmente são considerados análises confiáveis para medir a força ácida e número de sítios dos sólidos. Desta maneira, os catalisadores, com e sem cobre, foram também analisados por microcalorimetria de adsorção de amônia com o intuito de determinar a acidez total e a distribuição da força ácida para as diferentes amostras, Figura 18.





**Figura 18.** Calor diferencial de adsorção de  $\text{NH}_3$  em função da cobertura de amônia. (a e c) amostras sem cobre; (b e d) sólidos com cobre. Normalizados: (a e b) pela massa; (c e d) pela área.

Inicialmente, as amostras 10ZnAl, 10FeAl, 10SbAl e 10WAl, sem cobre, apresentaram calor de adsorção de amônia de 193, 161, 126 e 52 kJ/mol, respectivamente, Figura 18-a. Portanto, no início os dados confirmam a seguinte ordem de força ácida: 10ZnAl > 10FeAl > 10SbAl > 10WAl para as amostras sem cobre. Entretanto, com uma maior cobertura de amônia, ou seja, com o aumento do número de mols de  $\text{NH}_3$ , nota-se um progressivo decréscimo do calor de adsorção, atingindo o valor de 36 e 8 kJ/mol para as amostras 10ZnAl e 10WAl, respectivamente. Este perfil caracteriza a heterogeneidade dos sítios ácidos presentes e que o catalisador 10ZnAl, apesar de apresentar sítios de acidez superior às demais amostras, estes se fazem presente em quantidade inferior. No entanto, a amostra 10WAl apresenta perfil que a caracteriza como uma amostra de fraca acidez e baixa

quantidade de sítios. Contrariamente, as amostras 10FeAl e 10SbAl não apresentaram rápida diminuição do calor de adsorção com o acréscimo das doses da molécula sonda, indicando se tratar de amostras que apresentam superior quantidade de sítios ácidos, com boa homogeneidade.

A Figura 18-c, relativa as amostras sem cobre, na qual os dados de número de mols de amônia adsorvidos foram normalizados pela área superficial específica obtidos a partir das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, Tabela 8, mostram um perfil similar ao da Figura 18-a provavelmente devido o fato dos valores de área superficial destes sólidos estarem próximos.

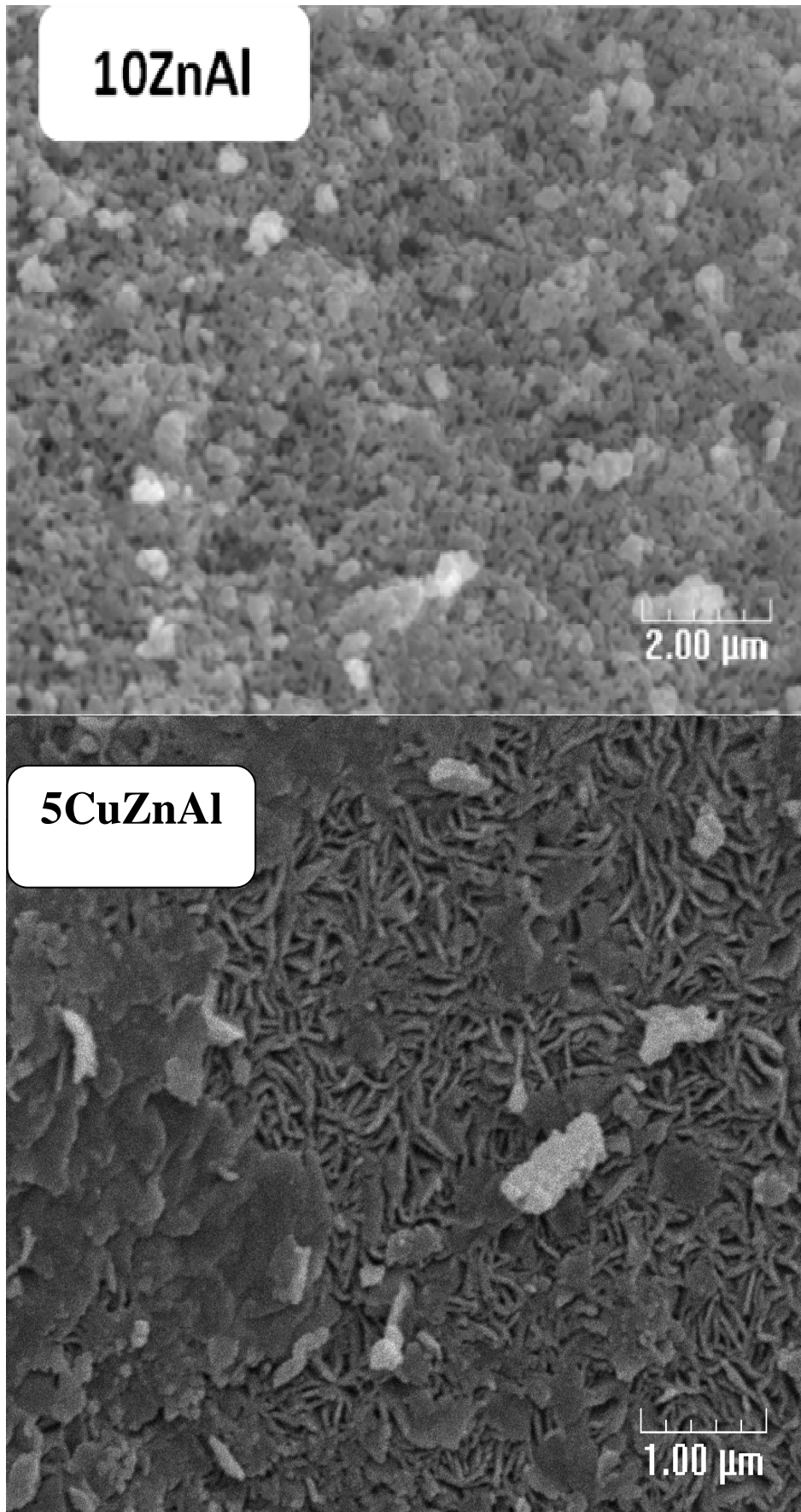
Por outro lado, após a adição do cobre por impregnação úmida, percebe-se diferenças nos dados de microcalorimetria, Figura 18-b. Na primeira dose, o calor de adsorção das amostras 5CuFeAl, 5CuWAl, 5CuSbAl e 5CuZnAl foram de 192, 140, 139 e 114 kJ/mol, respectivamente, indicando a seguinte força ácida: 5CuFeAl>5CuWAl=5CuSbAl>5CuZnAl. No entanto, com o aumento das doses de amônia, observa-se uma brusca queda do calor de adsorção de NH<sub>3</sub> para 27 e 25 kJ/mol referentes aos catalisadores 5CuWAl e 5CuSbAl, respectivamente. Logo, isso pode ser relacionado com a elevada heterogeneidade dos sítios e a baixa área superficial para esses dois sólidos, o que propicia inferior número de sítios ácidos por grama do material. Contudo, os materiais 5CuFeAl e 5CuZnAl, diferentemente mostram somente um ligeiro decréscimo dos sítios ácidos com o aumento do teor de NH<sub>3</sub> adsorvido e com isso uma melhor homogeneidade (melhor distribuição), assim como superior quantidade de sítios de adsorção por grama do material. As elevadas áreas superficiais destes catalisadores propiciam maior número de sítios ácidos.

Portanto, o fato de as amostras 5CuWAl e 5CuSbAl apontarem para um rápido decréscimo do calor de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida pode ser correlacionado com as propriedades texturais obtidas pelas isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, Figura 17 e Tabela 8. Dentre os catalisadores sintetizados os sólidos compostos de Sb e W indicaram um baixo volume total de poros. Deste modo, a acessibilidade da amônia aos sítios ácidos pode estar sendo limitado para esses dois materiais. Este fato é confirmado na Figura 18-d, na qual o número de moles de NH<sub>3</sub> foi normalizado pelos valores de área superficial expressos na Tabela 8. Percebe-se que a amostra 5CuSbAl, 5CuFeAl e 5CuZnAl apresenta similar quantidade e força de sítios ácidos. O catalisador 5CuWAl, por sua vez, confirma sua menor quantidade de sítios ácidos. Sendo assim, se a reação na qual o catalisador for testado for dependente de sítios ácidos, a área superficial influência no número de sítios de adsorção e certamente influenciará nas propriedades ou desempenho catalítico.

#### 5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica das amostras 10ZnAl e 5CuZnAl, foram adquiridas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 19. O sólido 10ZnAl exibe morfologia tipo esponja, apesar de visualmente apresentar porosidade distintas das amostras Al e 3CuAl, tal como pode ser visto nas Figuras 11-a e 11-b; a qual sugere se tratar de material com elevada porosidade. O fato de a imagem do catalisador 10ZnAl indicar a presença de menor número de canais pode estar relacionado com o processo de calcinação empregado, pois nesse caso, ao invés de um forno tubular com atmosfera de ar como no caso dos catalisadores Al e 3CuAl (Figura 11-a e 11-b), foi empregado um forno mufla para sínteses das amostras na parte C. Portanto, o menor número de espaços vazios (canais), pode estar relacionado com a presença de carbono residual decorrente da queima incompleta do carbono residual proveniente dos precursores orgânicos (ácido cítrico e etileno glicol) utilizados na preparação dos catalisadores.

Por outro lado, o sólido 5CuZnAl sintetizado pela rota de impregnação úmida, a partir da amostra 10ZnAl preparada pelo método Pechini, apresenta morfologia tipo folheada, Figura 19. Este tipo de morfologia deve estar relacionado com a formação da estrutura denominada Cu modificada na alumina decorrente da interação do óxido de cobre com o óxido de alumínio. Tal mudança pode também estar relacionado com a obtenção da alumina de transição devido a passagem da baierita para gamma-alumina, como pode ser visto nos difratogramas, Figura 16-a e 16-b, como consequência do processo de redissolução. Portanto, como já observado na Figura 11 a escolha do método de preparação dos catalisadores influencia também no tipo de morfologia observada.

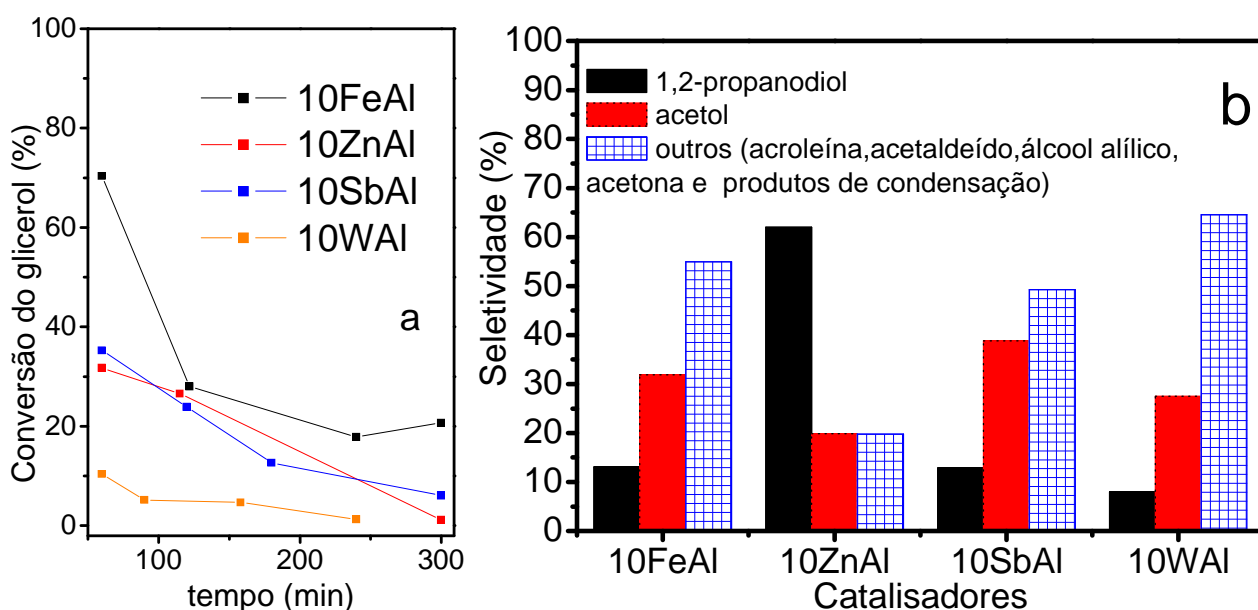


**Figura 19.** Imagens obtidas por MEV depois do processo de calcinação das amostras 10ZnAl e 5CuZnAl.

Portanto, a mudança visível no aspecto superficial do catalisador, devido ao processo de impregnação úmida, é um forte indício do processo de recristalização do suporte; o que promove mudança significativa em suas propriedades texturais, além da estrutura.

### 5.3.5 Atividade catalítica da serie ácida

A conversão do glicerol e a seletividade a acetol em função do tempo de reação para os quatro diferentes catalisadores sem cobre (10FeAl, 10ZnAl, 10SbAl e 10WAl) são retratados na Figura 20.



**Figura 20.** Desempenho catalítico das amostras ácidas sem cobre. (a) conversão; (b) seletividade.

Os resultados indicam que as amostras 10ZnAl, 10SbAl e 10WAl apresentam inferior capacidade de conversão em adição a rápida desativação, sendo praticamente inativas depois de 300 min de reação, dando indícios de que as propriedades ácidas, para a série sintetizada, desempenham um papel secundário durante a transformação do glicerol. Por outro lado, o catalisador 10FeAl que apresenta a maior conversão e estabilidade comparável aos três outros sólidos (10ZnAl, 10SbAl e 10WAl) não é a amostra cujos sítios ácidos são os mais intensos. Porém, o sólido 10FeAl é o material que possui maior número de sítios ácidos, o que pode justificar sua superior capacidade de conversão, tanto no início como no fim dos 300 min de reação.

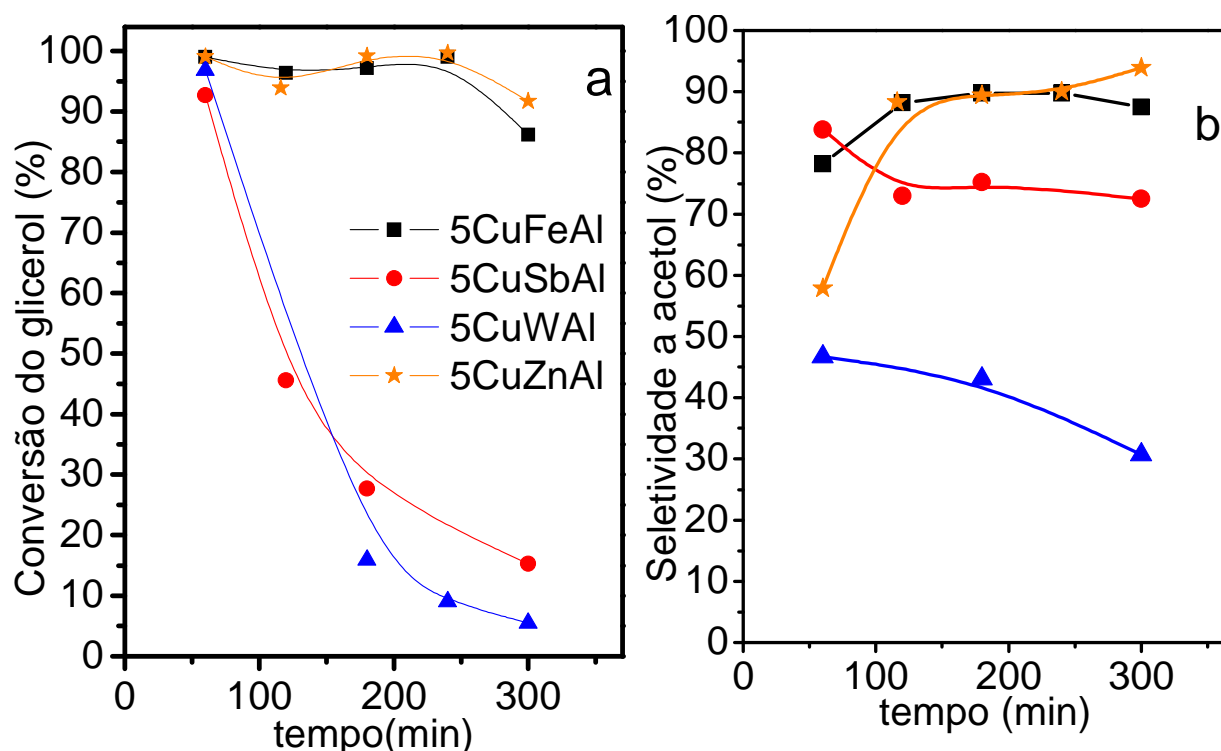
A amostra 10WAl, por sua vez, possui perfil de conversão coerente com os resultados obtidos por microcalorimetria de adsorção de amônia, ou seja, baixa força ácida e poucos sítios ácidos resultam em inferior conversão.

A evidência de que os sítios ácidos não são os únicos fatores responsáveis pela conversão do glicerol está presente no perfil apresentado pelos catalisadores 10ZnAl e 10SbAl, que são idênticos, apesar de apresentarem um número bem distinto de sítios ácidos.

Como pode ser observado na Figura 20-b, o acetol não é o produto majoritário, destacando-se outros produtos resultante do processo de desidratação do glicerol. Deve-se destacar a semelhança entre os sólidos 10FeAl e 10SbAl com relação a seletividade e que tal semelhança foi também observada no perfil de microcalorimetria de adsorção de NH<sub>3</sub>. Sugerindo que materiais com propriedades ácidas semelhantes mostram seletividade próxima. No entanto, a amostra 10WAl, especialmente durante os primeiros 60 minutos, contém uma grande quantidade de acroleína, porém, este é o material de inferior quantidade de sítios ácidos bem como de menor força.

O catalisador 10ZnAl é altamente seletivo ao 1,2-propanodiol mostrando que apesar de baixa quantidade de sítios ácidos, sua heterogeneidade quanto a acidez conduz a baixa produção de produtos de craqueamento e favorecendo o primeiro passo do processo de desidratação do glicerol. Portanto, isso indica que a escolha do metal de transição empregado conduz a uma mudança na seletividade catalítica, não apenas pela variação da acidez.

Por outro lado, após a impregnação úmida de cobre (5CuFeAl, 5CuZnAl, 5CuSbAl e 5CuWAl) todos os materiais se mostram bastante ativos durante os primeiros sessenta minutos de reação, Figura 21-a. Estes resultados propõem que apesar das amostras sem cobre serem pouca ativas, uma combinação das espécies de cobre com um sítio ácido fornecem uma composição ativa para a conversão do glicerol a acetol. Entretanto, diferenças na estabilidade catalítica podem ser observadas imediatamente após os 120 min de reação. As amostras 5CuSbAl e 5CuWAl mostram rápida desativação, enquanto que os sólidos 5CuFeAl e 5CuZnAl expõem um excelente desempenho na conversão do glicerol a acetol, no período de cinco horas.



**Figura 21.** Testes catalíticos dos catalisadores ácidos a base de cobre. (a) conversão do glicerol, (b) seletividade a acetol.

Os perfis de seletividade a acetol expostos na Figura 21-b, se mostram muito similares para os catalisadores 5CuFeAl e 5CuZnAl cujo valor se encontra próximo de 90%, a partir de 2h de reação. Inversamente, a amostra 5CuWAl demonstrou baixa seletividade a acetol cujos valores não diferenciam muito dos obtidos pela amostra 10WAl, assim como sua conversão (Figura 20). Este resultado sugere que o cobre sofre forte influência do suporte que contém tungstênio.

Esta forte influência pode ser decorrente do significativo decréscimo de área superficial devido a adição do cobre por impregnação úmida (Tabela 8). Essa queda de área resulta em baixa dispersão do cobre, tal que o difratograma mostra claramente a presença da fase CuO (Figura 16). Deste modo, a área superficial de cobre exposto ao reagente (glicerol) é baixa. Conforme sugerem as demais amostras estudadas até este ponto, a adição do cobre deve promover um melhoramento na conversão de glicerol e na sua seletividade a acetol. Portanto, o resultado do teste catalítico do catalisador contendo tungstênio aponta claramente para a manutenção das propriedades iniciais do material, após adição do cobre.

A seletividade para os outros produtos observados (1,2-propanodiol, acroleína, acetaldeído, álcool alílico, acetona e produtos de condensação) está presente na Tabela 9. Por exemplo, a amostra 5CuWAl mostrou a seletividade para 1,2-propanodiol e para os outros produtos de 31,2 e 34,6 %, respectivamente.

**Tabela 9.** Seletividade observada para os outros produtos identificados e teor em massa depositado para os catalisadores devido a reação.

Amostras	Seletividade (%)*		Coque	
	1,2-propanodiol	Outros produtos**	C (wt%)	C/ $S_{BET}$
5CuFeAl	8,9	4,6	3,4	0,01
5CuSbAl	10,0	13,8	2,0	0,11
5CuWAl	31,2	34,6	1,1	0,03
5CuZnAl	4,6	10,1	7,9	0,02

\*Valores para um período de 60 min.

\*\*Outros produtos: acroleína, acetaldeído, álcool alílico, acetona e produtos de condensação.

C: Quantidade de carbono dos sólidos analisados por TG.

$C/S_{BET}$ : Quantidade de matéria depositada dividida pela área superficial específica.

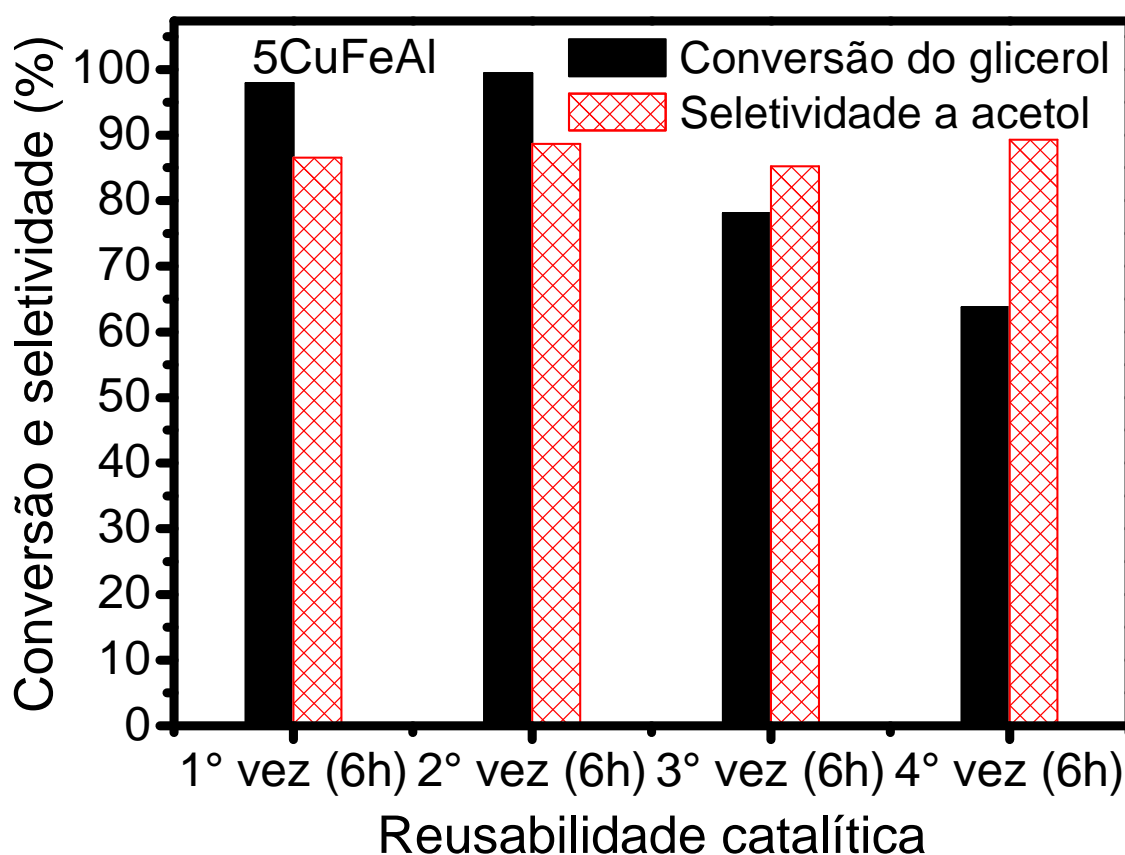
A gradual desativação catalítica para os sólidos 5CuSbAl e 5CuWAl, observados na Figura 21-a, pode ser atribuída ao baixo número de sítios ácidos expostos para essas amostras, apesar de apresentarem sítios de acidez intermediária inicialmente, tal como mostra a Figura 18-b. Portanto, a força moderada apresentada conduz a uma elevada conversão inicial, entretanto, a baixa quantidade de sítios de sítios (ácidos e metálicos) acarreta em rápida desativação no decorrer do tempo reacional. Ao contrário, a melhor estabilidade para os catalisadores 5CuFeAl e 5CuZnAl podem ser relacionados com a provável presença das fases de cobre modificada e da gamma-alumina, além do fato de tais sólidos possuírem um grande número de sítios com elevada acidez, tal como observado nos resultados de DRX e microcalorimetria de  $NH_3$ , Figuras 17 e 18. Portanto, as propriedades ácidas combinadas com sítio de cobre têm um papel importante na atividade catalítica.

A partir desses resultados podemos observar que as propriedades estruturais, texturais, ácidas e conseqüentemente o desempenho catalítico são dependentes do metal de transição empregado (Fe, Zn, Sb e W). Isso é evidenciado pelo fato das amostras a base de Fe e Zn apresentarem uma estrutura de  $CuAl_xO_y$  (cobre modificado) e da alumina de transição, elevada área superficial e maior homogeneidade dos sítios ácidos, e subsequentemente, melhor conversão e excelente estabilidade durante a conversão do glicerol a acetol.

A notável atividade e estabilidade do catalisador 5CuFeAl torna o estudo de sua reciclagem particularmente interessante. Os quatro testes catalíticos estão presentes na Figura 22. Durante os experimentos de reuso, as amostras usadas no primeiro teste foram reduzidas (ativadas) novamente em atmosfera de  $H_2$  (25 mL/min) a  $350^\circ C$  por 1 h depois de cada teste e então reutilizado na



conversão do glicerol a acetol a 250°C, tal como o procedimento descrito para os catalisadores antes da reação. Estes resultados indicam claramente que, para a amostra 5CuFeAl, nenhuma diferença significativa na atividade catalítica e na seletividade a acetol foram observadas para a segunda reuso. Entretanto, a conversão de glicerol atinge valores por volta de 78 % no terceiro experimento e decai para 63% no quarto experimento de reuso, mas a seletividade a acetol é bastante similar para os quatro testes. Desta forma, os dados expõem que as propriedades catalíticas não decrescem drasticamente durante os experimentos de reuso do sólido, considerando que nenhum tratamento especial, tal como oxidação do catalisador, foi empregada após cada teste catalítico.



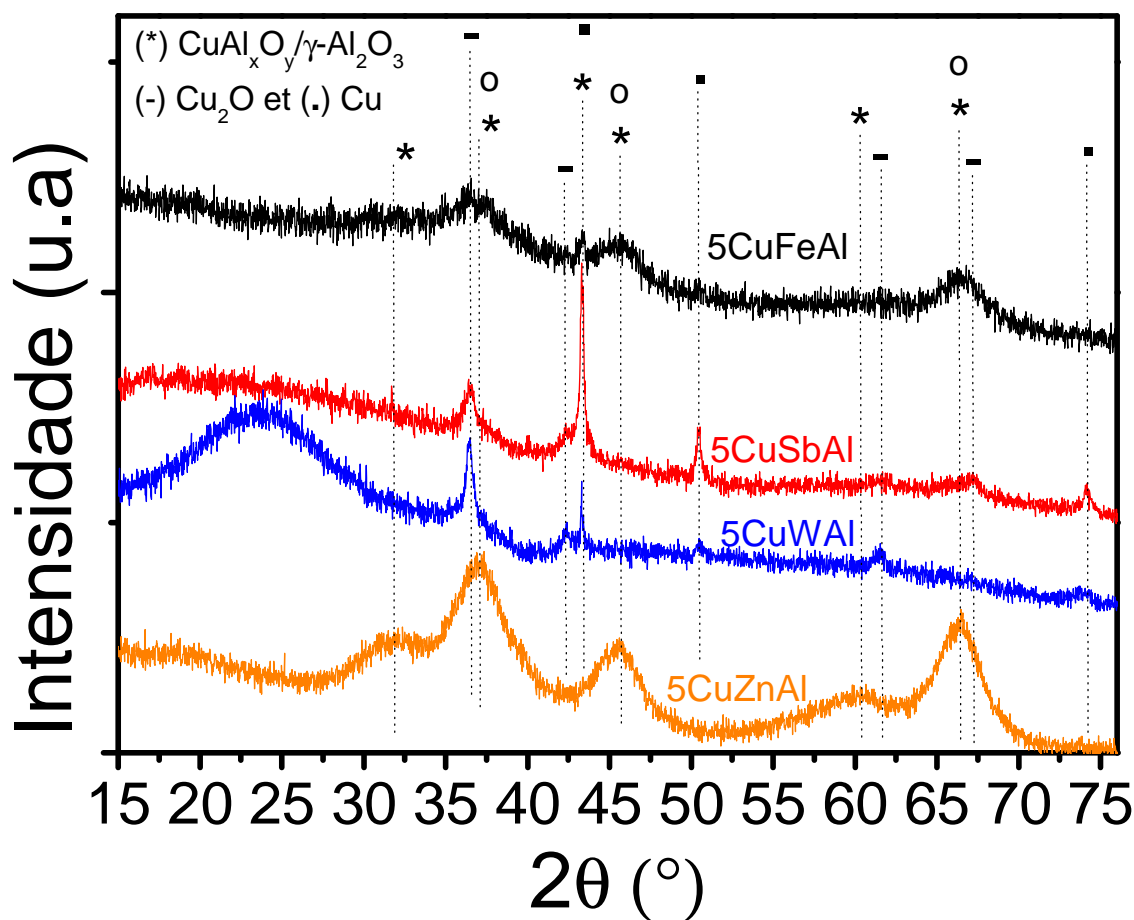
**Figura 22.** Reusabilidade catalítica para a amostra 5CuFeAl; Valores para 6 h de reação.

Com o intuito de obter informações relacionadas ao decréscimo da conversão do glicerol, principalmente para as amostras 5CuSbAl e 5CuWAl, análises de TG foram realizadas para todos os catalisadores contendo cobre, logo depois dos testes catalíticos. Os resultados de TG para todas as amostras mostram eliminação de matéria (queima) na faixa de temperatura entre 300 e 600°C. A quantidade de material eliminado por TG foi mais pronunciada para a amostra 5CuZnAl, como está ilustrado na Tabela 9. Apesar de estar longe da linearidade, se observa que com alta taxa de

conversão se obtém superior quantidade de material depositado na superfície do catalisador. Correlação similar é notada com os dados de microcalorimetria de amônia (Figura 18-b), visto que, as amostras com superior acidez apresentaram maior taxa de conversão.

Por outro lado, quando os valores da quantidade de carbono são normalizados pela área superficial específica, obtida a partir das isotermas de adsorção de  $N_2$  (Tabela 8), percebe-se algumas diferenças, Tabela 9. As amostras que apresentaram rápida desativação (5CuSbAl e 5CuWAl) durante as 4h de reação, Figura 21, mostraram maior quantidade de coque depositado por área. Adicionalmente, se compararmos os valores da relação  $C/S_{BET}$  com os resultados de microcalorimetria de  $NH_3$  também normalizados pela área (Figura 18-c e 18-d), observa-se que a amostra 5CuSbAl possui maior quantidade de sítios ácidos por área e maior quantidade de carbono depositado por área. Sugerindo, portanto que a acelerada desativação do catalisador 5CuSbAl, deve-se à maior acidez por área que ocasionou deposição de maior quantidade de material por área.

Adicionalmente, os sólidos a base de Cu também foram analisados por DRX visando obter informações a respeito da sinterização térmica durante o processo reacional. Os difratogramas são retratados na Figura 23 e o diâmetro médio dos cristalitos foi estimado com o uso da fórmula de Scherrer, Tabela 10.



**Figura 23.** Difratogramas dos catalisadores ácidos contendo cobre após os testes catalíticos.

Os difratogramas exibidos na Figura 23 para as amostras 5CuSbAl e 5CuWAl sugerem a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  durante a reação. Os resultados dos catalisadores a base de Sb e W apontam para a formação do óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , JCPDS 04-003-6433 e do cobre metálico (Cu, JCPDS 01-071-4611).

Porém, observa-se no difratograma da amostra 5CuWAl, considerando-se as intensidades relativas, que a fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  se destaca relativamente a fase Cu, enquanto que para o catalisador 5CuSbAl é visto exatamente o contrário. Esta informação é interessante do ponto de vista da interação entre o suporte e o metal, visto que, a fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  é relativamente instável se comparada a  $\text{CuO}$  e Cu, a qual deve estar sendo estabilizada pela interação com o suporte contendo W. Portanto, o óxido de tungstênio pode estar recobrindo parcialmente o cobre.

A ocorrência deste fenômeno é coerente com a seletividade observada, a qual foi similar a amostra 10WAl, assim como com os dados de acidez obtidos. O mesmo fenômeno pode se fazer

presente no catalisador 5CuSbAl, porém menos pronunciadamente, conforme sugere o difratograma (Figura 23), e a seletividade a acetol (Figura 21-b).

Por outro lado, os difratogramas para os catalisadores 5CuFeAl e 5CuZnAl atribuem que a estrutura referente ao cobre modificado na  $Al_2O_3$  ( $CuAl_xO_y$ , JCPDS 00-001-1153-Zn) e/ou a fase gamma-alumina ( $\gamma-Al_2O_3$ , JCPDS 00-04-0858) foram mantidas mesmo após a transformação do glicerol, considerando que os difratogramas dos sólidos contendo Fe e Zn depois da reação (Figura 23) são bastante similares aos das amostras antes da reação (Figura 16), o que pode ser associado com a melhor estabilidade catalítica apresentada por tais materiais, Figura 21-a.

O diâmetro médio das partículas calculados a partir da fórmula de Scherrer, para os diferentes catalisadores testados na reação está ilustrado na Tabela 10. O diâmetro médio dos partículas referente às partículas de cobre metálico possuem valores entre 42 e 28 nm, para as amostras 5CuSbAl e 5CuWAl, respectivamente. Contrariamente, as estruturas de Cu modificado e a fase alumina para os catalisadores 5CuFeAl e 5CuZnAl mostram elevada resistência a sofrer sinterização pelo fato do diâmetro das partículas serem bastante similares antes e depois dos testes catalíticos, tal como pode ser visto nas Tabelas 7 e 10.

**Tabela 10.** Diâmetro médio dos cristalitos dos sólidos a base de Cu depois do processo reacional.

Amostras	Diâmetro dos cristalitos (nm)		
	$Cu_2O$	Cu	$CuAl_xO_y/\gamma-Al_2O_3$
5CuFeAl	-	-	4,9
5CuSbAl	10,0	41,8	-
5CuWAl	18,2	28,0	-
5CuZnAl	-	-	4,5

Portanto, não há dúvida de que a formação da fase de cobre modificado na alumina ( $CuAl_xO_y$ ) em combinação da gamma-alumina ( $\gamma-Al_2O_3$ ) obtida através do método dos precursores poliméricos combinado com a rota de impregnação úmida traz um efeito bastante positivo nas características físico-químicas dos sólidos e nas suas propriedades catalíticas.

#### **5.4 Efeito da adição do óxidos dos metais Ba, Mg, K ou La sobre o desempenho catalítico**

A maior parte dos estudos em catálise heterogênea emprega suportes com características ácidas, entretanto são minoria os trabalhos que utilizam suportes com propriedades básicas. Uma das principais razões que justifica isso é o fato dos catalisadores básicos necessitarem de condições drásticas de pré-tratamento para eliminação de água, CO<sub>2</sub> e outros gases adsorvidos e, desta forma, ativar os sítios. Por outro lado, as espécies básicas normalmente favorecem menor deposição de coque comparado as espécies ácidas, pois são bem menos propícios a promoverem reações de craqueamento. Além disso, em muitos casos os sítios básicos podem mudar o mecanismo da reação favorecendo a formação de diferentes produtos. Portanto, para realizar uma investigação detalhada da ação dos catalisadores em uma determinada reação é imprescindível investigar a ação de sólidos básicos diferenciando dos materiais ácidos no processo de interesse.

Desta forma, a seguir serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações e dos testes catalíticos referente à quarta parte da tese, a qual está relacionada a preparação do suporte de óxido de alumínio em combinação com diferentes óxidos metálicos com propriedades básicas (óxidos de Ba, Mg, K ou La) concernente aos dados das amostras 10BaAl, 10MgAl, 10KAl e 10LaAl que foram preparados pelo método dos precursores poliméricos e também dos sólidos 5CuBaAl, 5CuMgAl, 5CuKAl e 5CuLaAl que foram sintetizados a partir dos suportes preparados pela rota Pechini, como citados anteriormente, em combinação com o método de impregnação úmida para a adição de cobre, tal como foi mencionado no procedimento experimental.

##### *5.4.1 Difração de Raios-X*

As amostras 10BaAl, 10MgAl, 10KAl e 10LaAl, sem cobre, são materiais com baixa cristalinidade, visto que, seus difratogramas apresentam características de sólidos amorfos, Figura 24-a. Os difratogramas com perfis de amostras amorfas foram também observados na série de suportes ácidos (10ZnAl, 10FeAl, 10SbAl e 10WAl), o qual é um forte indício de que a rota de síntese empregada faz com que a estrutura dos diferentes óxidos básicos presentes (BaO, MgO, K<sub>2</sub>O e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) estejam com elevada dispersão no óxido de alumínio, impossibilitando sua identificação por DRX.

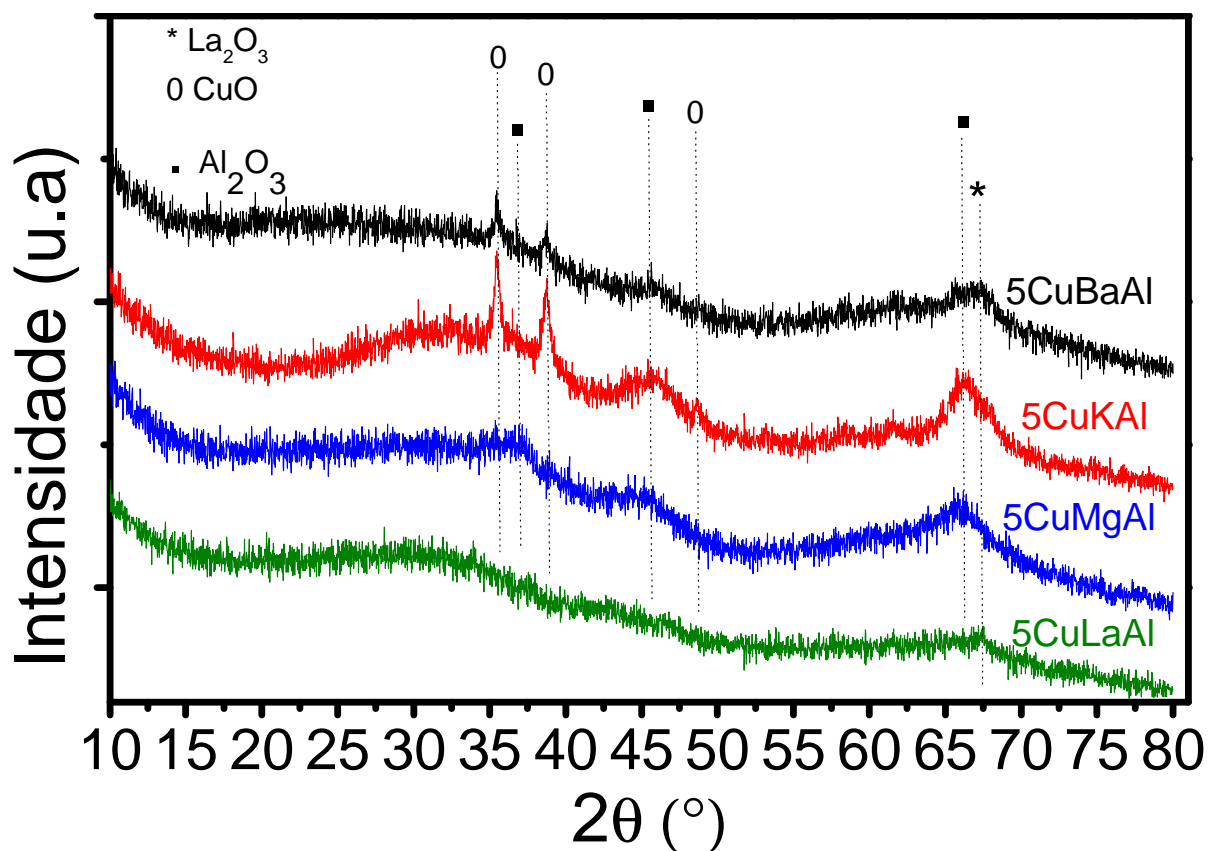
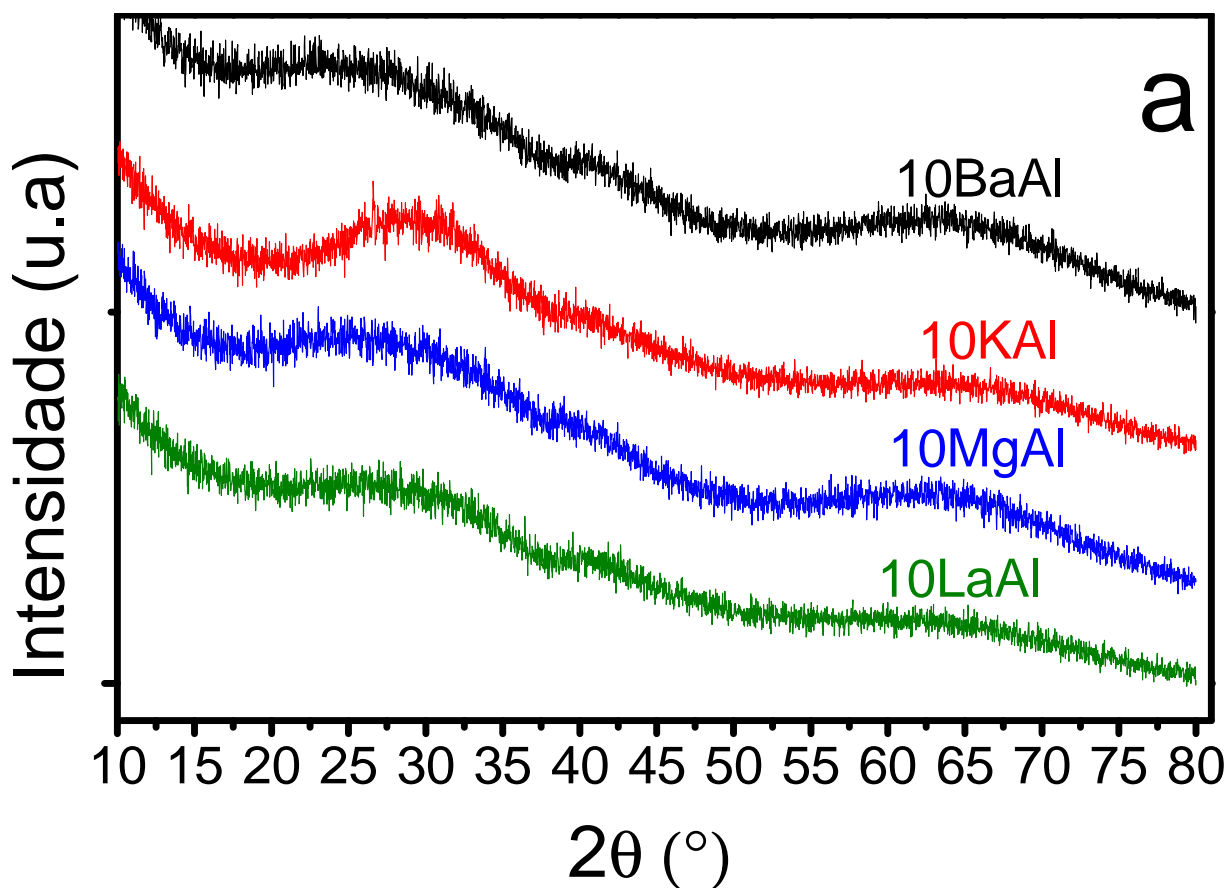


Figura 24. Perfis dos difratogramas de Raios-X das amostras básicas, após a calcinação. (a) sólidos sem cobre; (b) catalisadores com cobre.

Por outro lado, percebe-se algumas diferenças nos perfis dos padrões de difração para alguns sólidos compostos de cobre (5CuBaAl, 5CuMgAl e 5CuKAl) preparados por impregnação úmida comparados as amostras sem cobre, visto que, neste caso, observa-se picos relacionados à formação de fases com estrutura cristalina determinada, Figura 24-b. As amostras 5CuBaAl, 5CuMgAl e 5CuKAl apontam para a formação do óxido de alumínio ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 00-04-0858), enquanto que para os catalisadores 5CuBaAl e 5CuKAl também observa-se claramente a presença do óxido de cobre (CuO, JCPDS 04-045-0937).

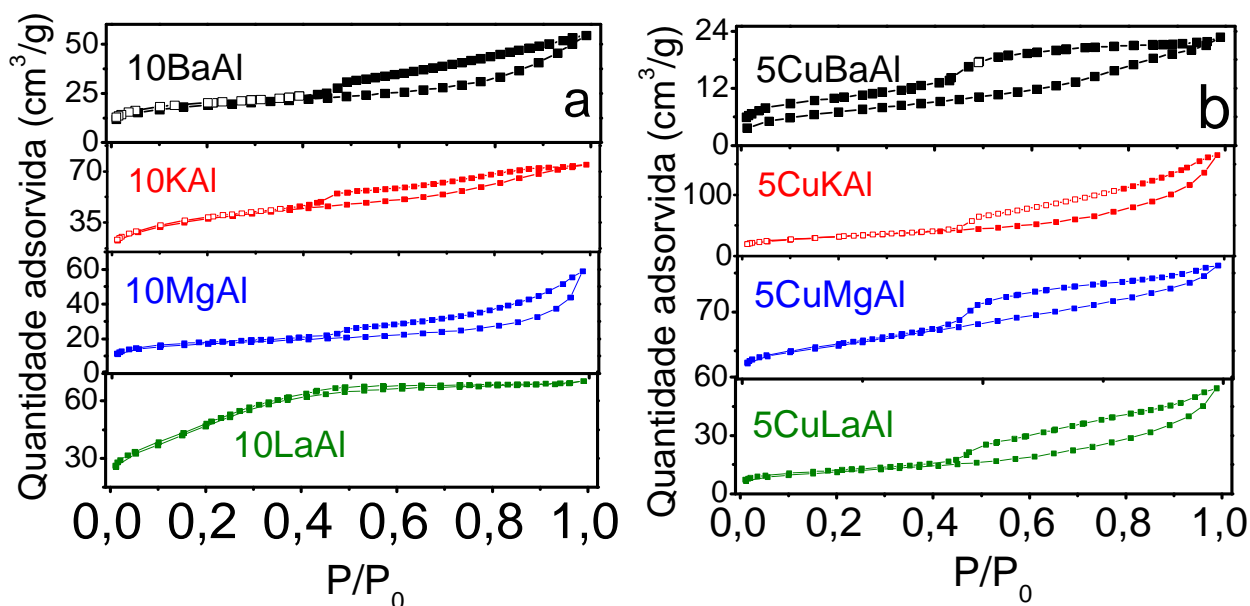
Entretanto, dentre os três materiais a base de cobre que apresentaram estrutura cristalina definida nos padrões de difração (5CuBaAl, 5CuMgAl e 5CuKAl), apenas o 5CuMgAl não mostrou a formação da fase CuO, tenorita. Portanto, no caso da amostra contendo magnésio, possivelmente observa-se a formação de uma estrutura de cobre modificada na alumina (CuAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, JCPDS 00-001-1153), assim como visto para os sólidos 5CuZnAl e 5CuFeAl na serie ácida. Contrariamente, para o material 5CuLaAl, nota-se que mesmo após a adição do cobre por impregnação úmida praticamente nenhuma diferença é perceptível no difratograma comparado com o mesmo antes do acréscimo de Cu, o que pode estar relacionado a elevada dispersão do cobre para este catalisador, tornando difícil sua identificação por difração de Raios-X.

Portanto, a escolha do metal com característica básica empregado na síntese, também afeta nas propriedades estruturais das amostras, pois os catalisadores a base de Ba, Mg e K favorecem a formação da alumina de transição ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comparando ao sólido contendo La, o qual mostrou perfil de material amorfo.

Como mencionado anteriormente, a síntese de aluminas de transição ocorre por meio de uma transição de fase da alumina hidratada, tal como a baierita [ $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>], conduzindo a formação de aluminas [15]. Desta forma, este resultado indica que a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi formada a partir da baierita, tal como foi evidenciado na amostra Al (segunda parte da tese), após adição do Cu por impregnação e recalcinação do sólido.

#### 5.4.2 Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção/dessorção das amostras básicas calcinadas estão presentes na Figura 25 e as propriedades texturais obtidas estão ilustradas na Tabela 11.



**Figura 25.** Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores básicos. (a) amostras sem cobre; (b) sólidos com cobre.

Somente o catalisador 10LaAl exibiu isoterma tipo I, a qual é característica de material microporoso, segundo a classificação da IUPAC. Por outro lado, os sólidos (10BaAl, 10KAl, 10MgAl e 5CuKAl) apresentaram uma curva clássica do tipo II, enquanto que as amostras 5CuBaAl, 5CuMgAl e 5CuLaAl expõem isothermas tipo IV, ambas são típicas de materiais mesoporosos de acordo com a IUPAC. Estas observações também foram confirmadas pelas curvas de distribuição de diâmetro dos poros.

A Tabela 11 mostra os valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume total de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio dos poros ( $D_p$ ) para os diferentes sólidos básicos. Fazendo uma comparação dos materiais sem cobre (suportes), a amostra 10LaAl mostra o maior valor de área seguido dos sólidos 10KAl, 10BaAl e por fim o catalisador 10MgAl. Logo, como já foi visto nos suportes com propriedades ácidas, percebe-se que a escolha do metal básico utilizado (Ba, K, Mg ou La) conduz a mudanças dos valores referentes as propriedades texturais ( $S_{BET}$ ,  $D_p$  e  $V_p$ ). Contudo, depois da adição do cobre por impregnação úmida, podem-se notar claras diferenças nos dados de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros para alguns metais básicos. A maioria mostrou um decréscimo na área após impregnação do cobre, com exceção do sólido contendo magnésio. Por exemplo, a área superficial para o material 10LaAl comparado com o catalisador 5CuLaAl diminui de 178 para 40 m<sup>2</sup>/g e o volume total de poros também decresce de 0,11 para 0,08 cm<sup>3</sup>/g. Inversamente, a  $S_{BET}$  para o sólido 10MgAl em relação a amostra 5CuMgAl aumenta de 58 para 145 m<sup>2</sup>/g e o  $V_p$  também cresce de 0,09 para 0,17 cm<sup>3</sup>/g.



**Tabela 11.** Propriedades texturais das amostras referente aos sólidos com propriedades básicas.

Amostras	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
10BaAl	65	0,08	6,0
10KAl	133	0,11	4,5
10MgAl	58	0,09	8,4
10LaAl	178	0,11	2,8
5CuBaAl	26	0,04	4,0
5CuKAl	112	0,26	6,7
5CuMgAl	145	0,17	4,4
5CuLaAl	40	0,08	6,0

Portanto, a modificação visível no difratograma (Figura 24) e a elevação da área superficial (Tabela 11) para o catalisador contendo Mg, devido ao processo de impregnação úmida, é um forte indicativo do processo de recristalização do suporte; o que promove mudança expressiva em suas propriedades texturais e estruturais, como já visto anteriormente para outros materiais (3CuAl500 e 5CuZnAl). Enfatizando que dentre todas as amostras básicas contendo Cu, o sólido 5CuMgAl foi o único que apontou para a formação da fase de cobre modificado na alumina, o qual pode justificar esse aumento na área.

#### 5.4.3 Microcalorimetria de adsorção de $\text{CO}_2$

O experimento de microcalorimetria utilizando o  $\text{CO}_2$  como molécula sonda é uma análise bastante interessante para medir a força e a quantidade de sítios básicos. Sendo assim, os catalisadores básicos, com e sem cobre, foram analisados por microcalorimetria de adsorção de dióxido de carbono visando estimar a basicidade total e a distribuição da força básica para as diferentes amostras, Figura 26.

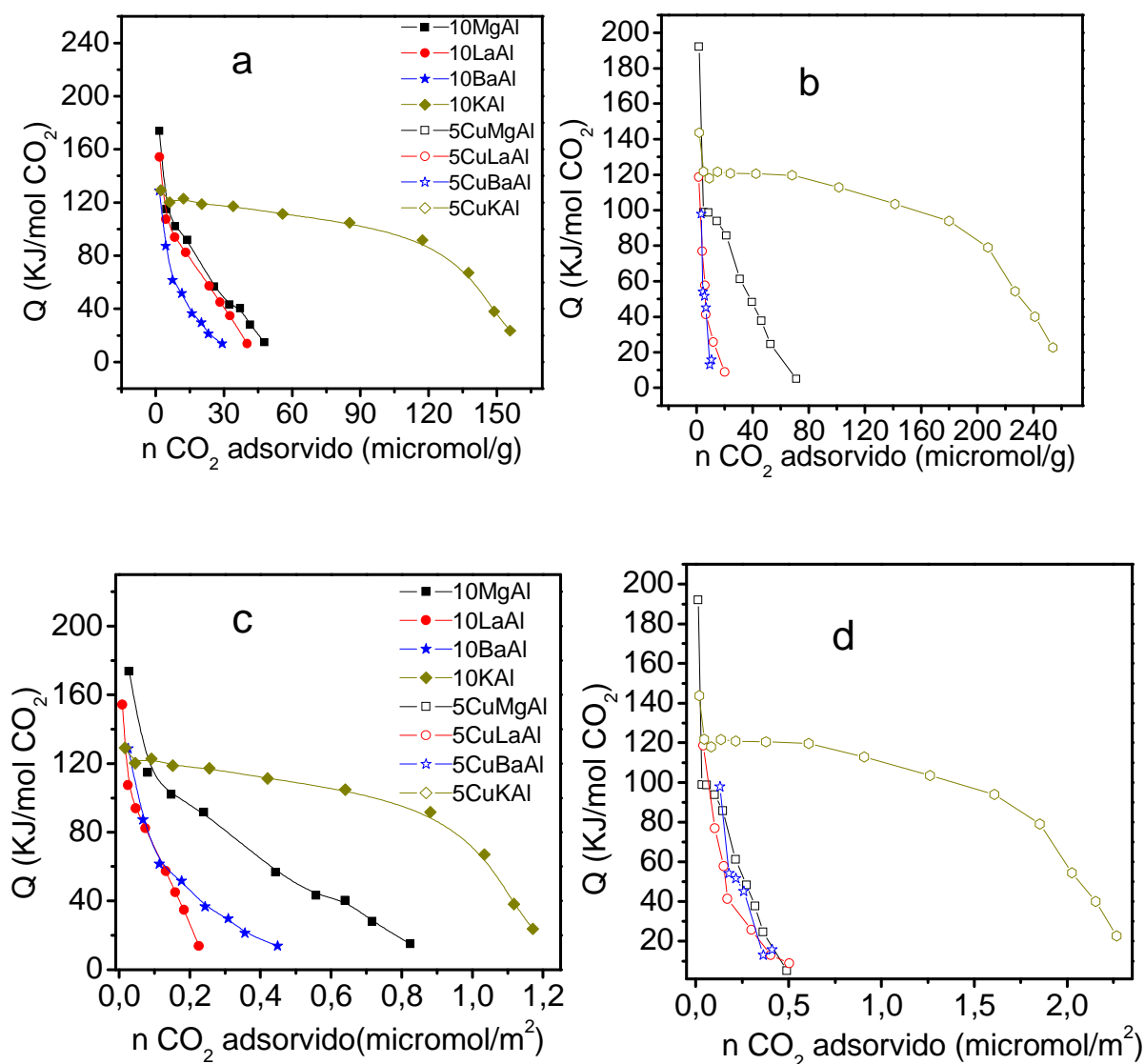
Na primeira dose, os catalisadores 10MgAl, 10LaAl, 10BaAl e 10KAl, sem cobre, apresentaram calor de adsorção de amônia de 174, 154, 128 e 129 KJ/mol, respectivamente, Figura 26-a. Portanto, os dados confirmam a seguinte ordem de força básica: 10MgAl > 10LaAl > 10KAl > 10BaAl para as amostras sem cobre. Contudo, com o aumento do número de moles de  $\text{CO}_2$ , nota-se um rápido decréscimo do calor de adsorção de 14, 13 e 14 KJ/mol

(última dose) para as amostras 10MgAl, 10LaAl e 10BaAl, respectivamente, o que deve estar relacionado a elevada heterogeneidade dos sítios básicos presentes que caracteriza um baixo número de sítios básicos para essas três amostras. Por outro lado, a amostra 10KAl não ocasiona uma acelerada diminuição do calor de adsorção com o acréscimo das doses da molécula sonda, indicando maior homogeneidade dos sítios e que os mesmos possuem elevada força ácida.

Uma pequena diferença é observada nos perfis de microcalorimetria após a adição do cobre por impregnação úmida, Figura 26-b. Inicialmente, o calor de adsorção das amostras 5CuMgAl, 5CuLaAl, 5CuBaAl e 5CuKAl foram de 192, 119, 98 e 144 KJ/mol, respectivamente, indicando a seguinte força básica: 5CuMgAl>5CuKAl>5CuLaAl>5CuBaAl. Portanto, nota-se uma ligeira diferença na ordem de força depois do acréscimo de Cu.

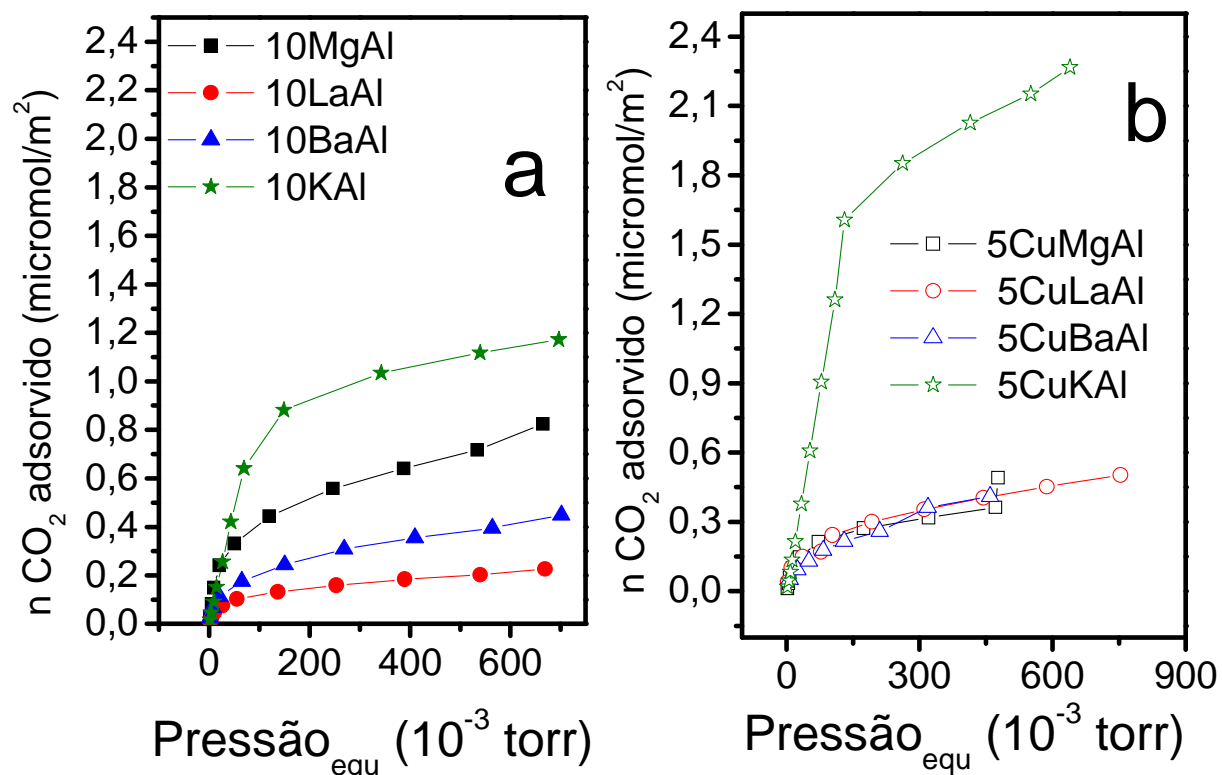
No entanto, com o aumento das doses da molécula sonda, observa-se uma queda maior do calor de adsorção de CO<sub>2</sub> para os catalisadores 5CuBaAl e 5CuLaAl quando comparados aos mesmos sólidos sem cobre. Contudo, as amostras 5CuMgAl e 5CuKAl mostraram menor queda do calor de adsorção de CO<sub>2</sub> com a acréscimo do número de moles do dióxido de carbono quando comparados aos mesmos sem Cu. Logo, os materiais 5CuMgAl e 5CuKAl apresentaram melhor homogeneidade (melhor distribuição) depois do processo de impregnação.

Para observar o efeito das propriedades texturais na capacidade de adsorção os dados de número de moles de dióxido de carbono foram normalizados pela área superficial específica (obtidos a partir das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, Tabela 11), Figura 26-c e Figura 26-d. Percebe-se claramente que a S<sub>BET</sub> afeta na distribuição dos dados de microcalorimetria, pois o número de sítios básicos é função da área exposta.



**Figura 26.** Calor diferencial de adsorção de  $\text{CO}_2$  em função da cobertura de  $\text{CO}_2$ . (a e c) amostras sem cobre; (b e d) sólidos com cobre. Normalizados: (a e b) pela massa; (c e d) pela área.

Com o intuito de tornar mais claro o efeito da área superficial na quantidade de sítios básicos, a seguir será ilustrada uma curva da pressão de equilíbrio em função do número de sítios básicos normalizados pela área, Figura 27. A partir desta curva é mais fácil notar que, para os catalisadores sem cobre (Figura 27), o sólido 10KAl possui maior quantidade de sítios básicos seguido da 10MgAl, 10BaAl e por fim 10LaAl. Entretanto, para os materiais com Cu as amostras 5CuMgAl, 5CuLaAl e 5CuBaAl têm praticamente o mesmo número de sítios, enquanto que o 5CuKAl apresenta a mais elevada quantidade de sítios básicos. Portanto, é indiscutível a influência das características texturais nas propriedades ácido-base.

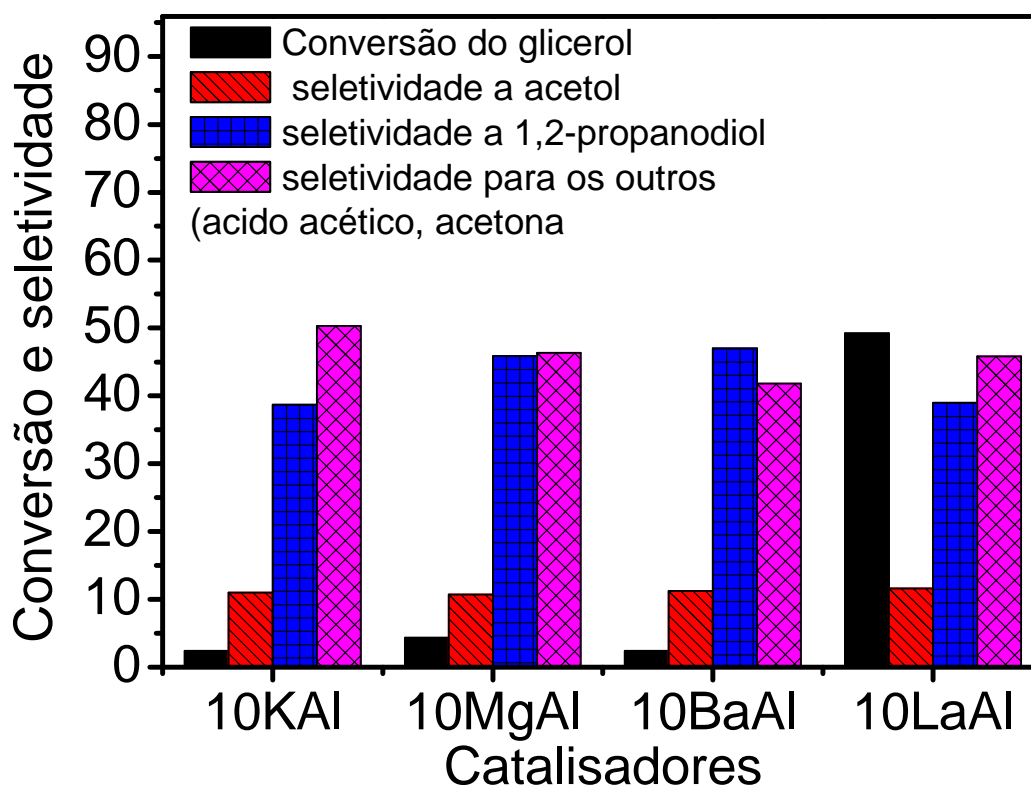


**Figura 27.** Isotermas volumétrica de adsorção de CO<sub>2</sub>. (a) catalisadores sem Cu e (b) sólidos com Cu.

#### 5.4.4 Atividade catalítica da serie básica

A conversão do glicerol e a seletividade a acetol para os quatro diferentes catalisadores básicos sem cobre (10KAl, 10MgAl, 10BaAl e 10LaAl) são retratados na Figura 28.

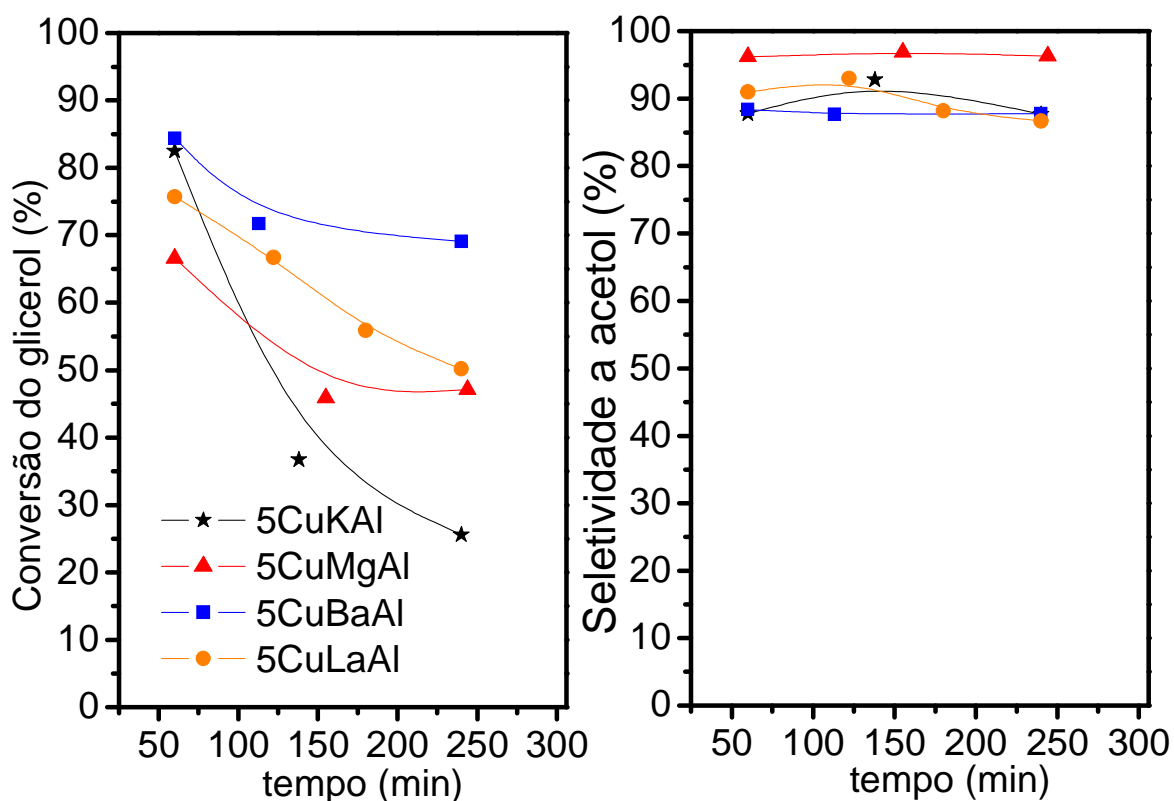
Os resultados sugerem que as amostras 10KAl, 10MgAl e 10BaAl exibem baixíssimos valores de conversão de glicerol (primeiros 60 min de reação), sendo, portanto, consideradas praticamente inativas no presente processo. Por outro lado, apesar do catalisador 10LaAl apresentar a maior atividade inicial, o valor de conversão é menor que 2% com 4h de teste. Por esta razão, o conjunto de dados nos leva a acreditar que, assim como as propriedades ácidas (Figura 20), os sítios básicos isolados desempenham um papel auxiliar durante a transformação do glicerol.



**Figura 28.** Desempenho catalítico das amostras básicas sem cobre.

Além disso, a Figura 28 indica que os suportes básicos favorecem a formação do 1,2-propanodiol, ácido acético e acetona, sendo menos seletivo a acetol comparado aos suportes ácidos. Portanto, as mudanças nas propriedades ácido-base do suporte afetam diretamente na seletividade catalítica.

Por outro lado, os quatro diferentes catalisadores básicos contendo cobre (5CuKAl, 5CuMgAl, 5CuBaAl e 5CuLaAl) têm uma atividade intermediária durante os primeiros sessenta minutos de teste, Figura 29-a. Portanto, apesar dos materiais sem cobre serem praticamente inativos, uma combinação das espécies de cobre com os sítios básicos originam uma composição ativa para a conversão seletiva do glicerol a acetol.



**Figura 29.** Testes catalíticos dos catalisadores básicos a base de cobre. (a) conversão do glicerol, (b) seletividade a acetol.

Porém, mudanças na estabilidade e seletividade catalítica podem ser observadas após 240 min de reação. O catalisador 5CuKAl mostra rápida desativação, enquanto que o sólido 5CuBaAl exibe melhor estabilidade durante 4h de teste catalítico de conversão do glicerol a acetol.

Nota-se que existe uma relação entre a força básica com o desempenho catalítico. A Figura 29 apresenta a seguinte ordem decrescente de conversão inicial: 5CuBaAl > 5CuKAl > 5CuLaAl > 5CuMgAl. Quando comparamos essa sequência com a força básica obtida por microcalorimetria de CO<sub>2</sub> (Figura 26), observa-se que a amostra que possui maior força básica tem menor atividade inicial e a que tem menor força possui maior atividade inicial (relação inversa). Portanto, como já mencionado na revisão bibliográfica uma maior força básica não necessariamente conduz a melhores propriedades catalíticas, indicando que o controle das propriedades acido-base são fundamentais para otimizar a performance dos catalisadores.

Os resultados de seletividade a acetol são apresentados na Figura 29-b. Todas as amostras são altamente seletivas a acetol, entretanto, o sólido 5CuMgAl exibe maior seletividade a acetol com valor médio em torno de 95%. Outros produtos com baixa seletividade foram detectados (1,2-propanodiol, ácido acético, acetona).

Assim como nos estudos anteriores foram feitas análises de TG e DRX para todos os catalisadores básicos após os testes catalíticos visando justificar o decréscimo da conversão do glicerol durante o período reacional principalmente para o sólido 5CuKAl, como visto na Figura 29.

Os resultados de TG (Tabela 12) para todas as amostras mostram eliminação de material depositado (queima) na faixa de temperatura entre 300 e 600°C, assim como nos outros estudos apresentados anteriormente. A quantidade de material eliminado por TG devido a oxidação dos resíduos de carbono foi mais significativa para a amostra 5CuKAl seguido dos sólidos 5CuMgAl, 5CuBaAl e por fim o material 5CuLaAl, como pode ser visto na Tabela 12.

**Tabela 12.** Análise de TG dos sólidos com propriedades básicas após o teste catalítico.

Amostras	C (wt%)	$C/S_{BET}$	C/conv.glic
5CuBaAl	2,0	0,08	0,03
5CuKAl	4,9	0,04	0,10
5CuLaAl	1,1	0,03	0,02
5CuMgAl	3,4	0,02	0,06

*C*: Quantidade de carbono dos sólidos analisados por TG.

*C/conv.gli*: Quantidade de carbono dividida pela conversão de glicerol.

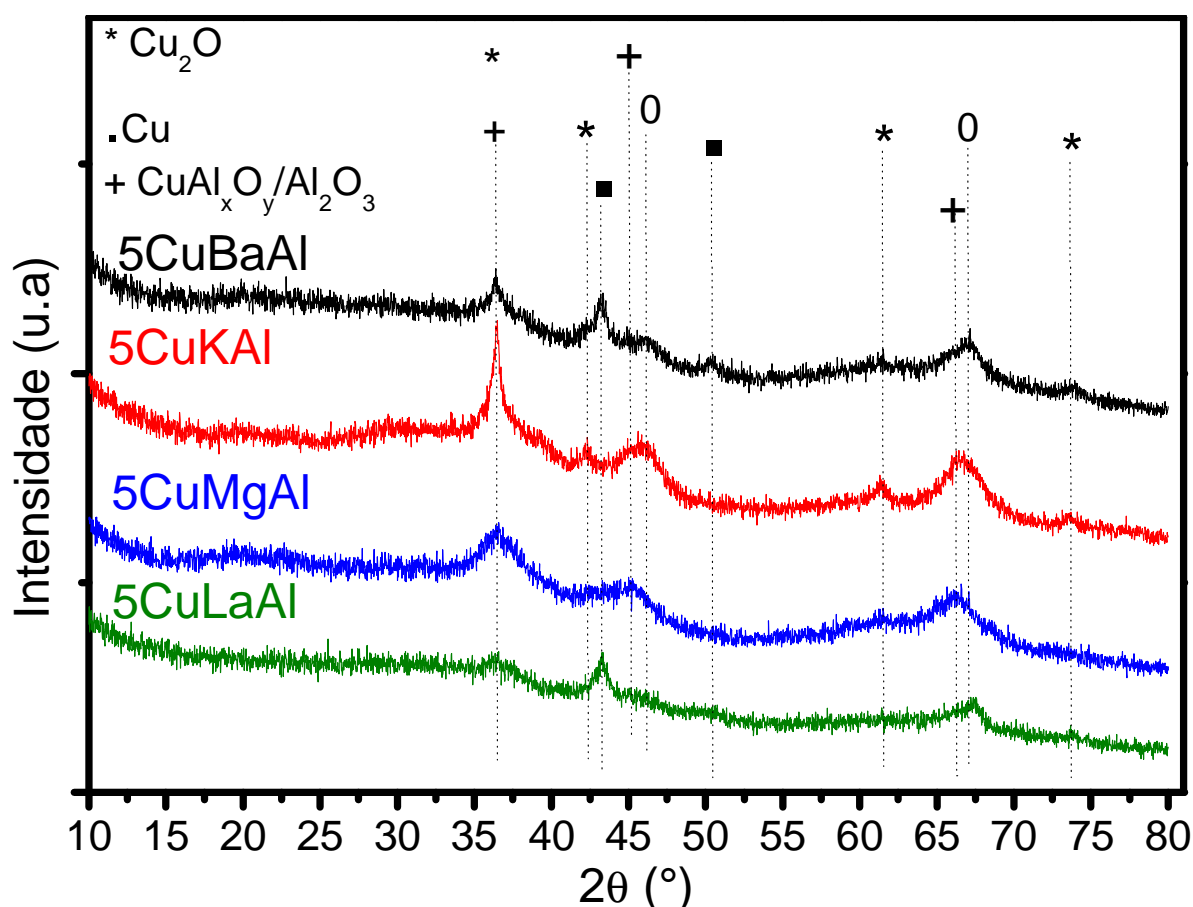
*C/S<sub>BET</sub>*: Quantidade de carbono dividida pela área superficial específica.

Quando comparamos a quantidade de matéria depositado determinado por TG com a taxa inicial de conversão de glicerol (primeiros sessenta minutos), Figura 29, não é possível obter uma relação direta como visto nos resultados anteriores. Por outro lado, se fizermos uma comparação entre a quantidade de matéria depositada normalizado pela área superficial ( $C/S_{BET}$ ) com a taxa de conversão inicial, neste caso, é possível visualizar uma relação direta. Consequentemente, o aumento da conversão de glicerol implica no acréscimo dos depósitos de carbono por área.

Além disso, analisando a quantidade de material gerado normalizado pela conversão do glicerol, percebe-se que o catalisador 5CuKAl que conduziu a uma rápida desativação (baixa estabilidade catalítica) durante os 240 min mostrou os maiores valores de *C/conv.gli*. Portanto, este resultado confirma mais uma vez que um dos principais fatores que colabora para desativação catalítica na reação de transformação do glicerol em fase gasosa é o depósito de resíduos carbonáceos na superfície do catalisador.

Fazendo uma comparação entre os resultados de análise térmica após teste catalítico (Tabela 12) com os de microcalorimetria de adsorção de CO<sub>2</sub> (Figura 26-d), é possível ver que a amostra 5CuKAl que possui a maior quantidade de sítios básicos por área tem a mais elevada quantidade de coque, indicando que o excesso de sítios básicos assim como os ácidos também contribuem para o depósito de material devido a reação.

Os catalisadores básicos contendo Cu também foram analisados por DRX visando obter informações a respeito das possíveis mudanças de fase e da sinterização catalítica durante o processo reacional. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 30.



**Figura 30.** Difratomogramas dos catalisadores básicos contendo cobre após os testes catalíticos.

Os difratogramas expostos na Figura 30 para as amostras 5CuBaAl, 5CuKAl e 5CuLaAl mostram a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  durante o processo reacional, ou que o óxido de cobre não é totalmente reduzido na ativação, ou seja, influência pronunciada do suporte sobre o metal. Os difratogramas dos catalisadores contendo Ba, K e La apontam para a formação do óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , JCPDS 04-003-6433) e do cobre metálico (Cu, JCPDS 01-071-4611).



Por outro lado, o DRX para o sólido 5CuMgAl indica a presença da estrutura referente ao cobre modificado na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CuAl}_x\text{O}_y$ , JCPDS 00-001-1153-Zn) e/ou a fase gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , JCPDS 00-04-0858), assim como no difratograma antes da reação (Figura 24), confirmando mais uma vez a estabilidade estrutural desta fase, visto que, o difratograma é praticamente o mesmo antes e após reação. Apesar disso, a amostra 5CuMgAl não apresentou os melhores resultados de conversão comparado aos outros materiais que não foi observado a estrutura segregada, Figura 29. Entretanto, em estudo mais detalhado da estabilidade catalítica com um período de reação mais prolongado, provavelmente este material terá maior estabilidade comparado aos outros catalisadores.

Vale destacar que estudos adicionais precisam ser feitos principalmente para série de catalisadores básicos, pois dentre todos os sólidos estudados, os materiais básicos foram os que apresentaram características mais peculiares, visto que, em alguns casos não foi observada uma relação direta entre as propriedades físico-químicas e atividade catalítica como visto para as outras amostras.

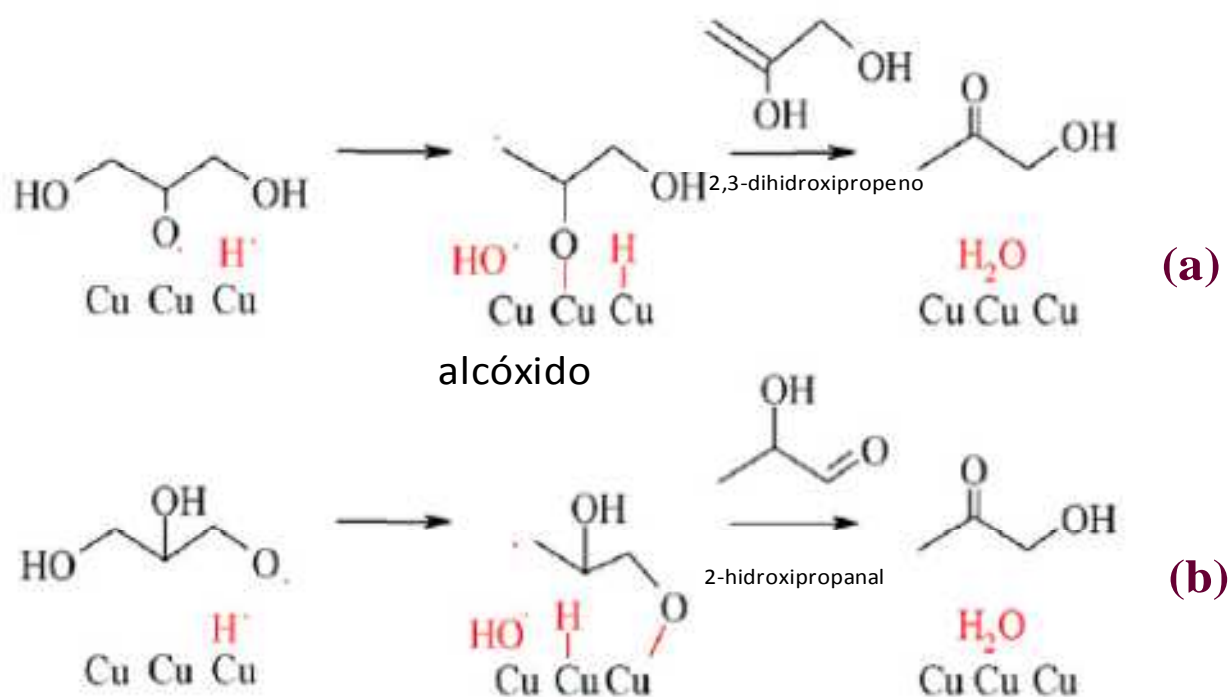
### ***5.5 Mecanismo Reacional***

Durante a exposição de todos os resultados observamos que os principais sítios ativos foram espécies contendo cobre e que as propriedades ácido-base desempenham um papel secundário durante a transformação do glicerol a acetol, visto que, os materiais que contêm cobre em sua composição são ativos e altamente seletivos ao acetol, entretanto, a maioria dos catalisadores sem cobre foram praticamente inativos ao final da reação. Desta forma, o cobre desempenha o papel principal durante a transformação do glicerol para a série de catalisadores empregados.

Para o mecanismo clássico durante a desidratação ácida do glicerol, uma molécula de água é eliminada a partir da protonação do glicerol no grupo OH do carbono secundário, e então o 3-hidroxi-propanal é produzido pela sua tautomerização. Depois, ocorre uma desidratação adicional na presença de sólidos ácidos, gerando a acroleína. Entretanto, se a protonação for feita no grupo OH do carbono terminal, neste caso, a hidroxi-acetona é produzida através da desidratação e desprotonação do glicerol acompanhada pela sua tautomerização [10, 13].

Por outro lado, Sato e colaboradores publicaram um artigo ilustrando uma proposta de rota mecanística para reações envolvendo poliois, tal como o glicerol na presença de uma superfície de cobre (Esquema 3). Os autores propõem que há a formação de um grupo OH na superfície do óxido de cobre pela interação do cobre da rede cristalina com o oxigênio dos grupos hidroxilas presentes

no glicerol e desta forma levando a formação dos grupos alcóxidos na superfície do catalisador. Os autores destacam que há uma sequência de reações de desidrogenação/desidratação para produzir a hidroxi-acetona. O paper também destaca que a presença do suporte também influencia nas propriedades catalíticas e que a presença de um suporte ácido combinado com um sítio de cobre, como no caso do óxido de alumínio, favorece a formação da hidroxi-acetona, tal como foi visto nos testes catalíticos, Figuras 13 e 20. Destacando que os autores comentaram que estudos adicionais precisam ser realizados para se entender melhor o mecanismo reacional, além do papel do cobre e do suporte ácido na presente reação [13, 97].



**Esquema 5.** Proposta mecanística do glicerol para catalisadores de cobre (desidrogenação e/ou desidratação) [13].

Kinage et al proporam um mecanismo para a formação do acetol na presença de sítios ácidos e básicos [9]. Na presença de sítios ácidos ocorre uma desidratação conduzindo a formação do acetol. Porém, na presença de sítios básicos ocorre primeiro a desidrogenação do glicerol seguido pela desidratação levando a formação do acetol. Os autores também relataram que uma grande quantidade de sítios ácidos acarretam a formação de produtos provenientes de reações secundárias como o 3-hidroxi-propanaldeído, o qual é bastante estável nas condições reacionais, e carrega a formação do álcool alílico e o craqueamento dirige a formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  como subprodutos. Contudo, o excesso de sítios básicos favorece o craqueamento do acetol e a formação do etilenoglicol. Portanto, conclui-se que o controle das propriedades acido/base é necessária para

otimizar a transformação do glicerol a acetol, tal como visto nos testes catalíticos e nos resultados de microcalorimetria de adsorção de  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  mostrados acima.

Nas reações durante a transformação do glicerol, acetaldeído e formaldeído podem ser gerados como produtos de decomposição através da adição retroaldólica do 3-hidroxiopropanal. Contudo, o formaldeído não foi detectado nesse trabalho. O ácido acético, por outro lado, é presumivelmente produzido pela oxidação do acetaldeído. A acetona pode ser gerada como um subproduto na desidrogenação do 1,2-propanodiol para formar a hidroxí-acetona: acetona é um produto de desidrogenação na reação do 1,2-propanodiol. O outro subproduto, ácido propanóico, é gerado pela oxidação do propanal gerado pela hidrogenação da acroleína que é formada a partir do 3-hidroxiopropanal. Por fim, o álcool alílico que é gerado pela oxidação da acroleína que é formada a partir do 3-hidroxiopropanal. Nomeadamente, os dois grupos OH das posições 1 e 2 do glicerol podem ser desidratados/desidrogenados na presença de uma superfície de cobre. Todavia, a estabilidade dos produtos primários, acetol e 3-hidroxiopropanal, é bastante diferente, pois a hidroxíacetona é mantida durante a reação do glicerol, enquanto que o outro produto instável (3-hidroxiopropanal) é posteriormente convertido em sucessivas reações, como mencionado acima. Além do mais, a acroleína também se mostra um produto instável, pois grande parte dos subprodutos indetecados são provenientes dela e sua seletividade para a maioria dos catalisadores foi muito baixa ou inexistente [9, 13, 98].

## 6.0 Conclusões

Neste trabalho óxidos de cobre e alumínio e óxidos de cobre e silício foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e testados como catalisadores na reação de conversão do glicerol a acetol em fase gasosa. A atividade e a seletividade a acetol aumentaram com o acréscimo do teor de cobre e com o aumento da área superficial. A rápida desativação catalítica principalmente para a amostra 7CuAl é atribuída a acidez da alumina e como consequência a deposição de coque. Desta forma, o componente usado como suporte e o teor de cobre afetam no desempenho catalítico.

A adição do cobre utilizando o método de impregnação úmida a partir do óxido de alumínio hidratado sintetizado pela rota dos precursores poliméricos foi aplicada com êxito na preparação de compostos de cobre com elevada área superficial. O modo de preparar as amostras influencia nas suas propriedades estruturais, texturais, morfológicas e como consequência também afeta no desempenho catalítico devido a redissolução do suporte baierita seguido de sua recristalização.

Os suportes ácidos empregados  $M_xO_y-Al_2O_3$  (M=Fe, Zn, Sb e W) mostram que os sítios ácidos isolados desempenham um papel secundário/auxiliar na reação, entretanto, os catalisadores com cobre mostram que o Cu é o principal sítio ativo durante a transformação do glicerol. Os sítios de cobre combinados com um sítio ácido podem ter um papel primordial na atividade, seletividade e estabilidade das amostras.

Os suportes básicos empregados  $M_xO_y-Al_2O_3$  (M=Ba, Mg, K e La) mostram que os sítios básicos isolados também tem um papel secundário na reação. Entretanto, os sítios de cobre combinados com um sítio básico, assim como os ácidos, tem um papel importante na atividade, seletividade e estabilidade das amostras. O aumento da força básica diminui a atividade catalítica, indicando que o controle da acidez e basicidade é primordial para otimizar as propriedades catalíticas.

Portanto, todos os resultados serviram de base para saber a função do cobre, dos sítios ácidos e/ou básicos na transformação do glicerol em acetol. Porém, estudos adicionais ainda precisam ser realizados na tentativa de converter o acetol em outros produtos além do acetol através da combinação do glicerol com outros reagentes.

## **7.0 Perspectivas**

Apesar da transformação do glicerol em hidroxacetona via catálise heterogênea ser um processo bastante interessante, como citado durante o texto, o desenvolvimento de novas pesquisas que possibilitem a conversão do glicerol em hidroxacetona e posteriormente em outros bioprodutos de elevado valor agregado dentro do mesmo ciclo reacional permanece um desafio a ser explorado. Deste modo, na tentativa de contribuir nessa linha de pesquisa, a principal perspectiva futura para dar continuidade a presente tese é gerar bioprodutos de elevado valor agregado através de reações de condensação tendo como reagentes de partida o glicerol e o etanol usando catalisadores heterogêneos mesoporosos compostos de óxido de cobre com elevada área superficial específica.

## 8.0 Publicações durante o período do doutorado

### 8.1 Artigos publicados

1. Sousa, A.F. ; BRAGA, T. P. ; Gomes, E.C.C. ; Valentini, A.; Longhinotti, E. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminium oxide. *Chemical Engineering Journal* (1996), v.210, p.143 - 149, 2012.
2. BRAGA, T. P. ; Pinheiro, Antônio Narcísio ; Herrera, W. T. ; Xing, Y. T. ; Baggio-Saitovitch, E. ; Valentini, Antoninho . Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles dispersed in mesoporous aluminum oxide or silicon oxide. *Journal of Materials Science*, v. 46, p. 766-773, 2011.
3. Braga, Tiago P. ; Pinheiro, A.N. ; Valentini, A. . CO<sub>2</sub> na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno utilizando catalisadores compostos de óxido de ferro e óxido de alumínio. *Química Nova (Online)*, v. 34, p. 792-797, 2011.
4. Braga, Tiago Pinheiro ; Sales, Bárbara Maria Campos ; Pinheiro, AntonioNarcisio ; Herrera, W. T. ; Baggio-Saitovitch, E. ; Valentini, Antoninho . Catalytic properties of cobalt and nickel ferrites dispersed in mesoporous silicon oxide for ethylbenzene dehydrogenation with CO<sub>2</sub>. *Catalysis Science & Technology*, v. 1, p. 1383, 2011.
5. Marques, Samuel P.D. ; Pinheiro, Anderson L. ; Braga, Tiago P. ; Valentini, Antoninho ; Filho, Josue M. ; Oliveira, Alcineia C. . Nanocasted oxides for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizing CO<sub>2</sub> as soft oxidant.*Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical (Print)*, v. 348, p. 1-13, 2011.
6. BRAGA, T. P. ; Vasconcelos, I.F. ; Sasaki, J.M. ; Fábris, J.D. ; De Oliveira, D.Q.L. ; Valentini, A. . Magnetic composites based on hybrid spheres of aluminum oxide and superparamagnetic nanoparticles of iron oxides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, p. 633-637, 2010.
7. Batista, Andressa H. de Moraes ; Ramos, Francisca S.O. ; Braga, Tiago P. ; Lima, Cleanio L. ; de Sousa, Francisco F. ; Barros, Eduardo B.D. ; Filho, Josue M. ; Oliveira, Aldenor S. de ; Sousa, Jackson R. de ; Valentini, Antoninho ; Oliveira, Alcineia C. . Mesoporous MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Cu, Ni, Fe

or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis. A, General (Print)*, v. 382, p. 148-157, 2010.

8. BRAGA, T. P. ; Gomes, E.C.C. ; Sousa, A.F. ; Carreño, N.L.V. ; Longhinotti, E. ; Valentini, A. . Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 860-86, 2009.

9. BRAGA, T. P. ; Longhinotti, E. ; Pinheiro, A.N. ; Valentini, A. . Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis. A, General*, v. 362, p. 139-146, 2009.

10. BRAGA, T. P. ; Camila Vieira Teixeira ; Pinheiro, A.N. ; Valentini, A. . Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub> using a catalyst synthesized by polymeric precursor method. *Applied Catalysis. A, General*, v. 366, p. 193-200, 2009.

## **8.2 Artigos submetidos**

1. BRAGA, T. P. ; Essayem, N ; Valentini, A. Gas-phase conversion of glycerol to acetol over copper-modified alumina catalysts: Structural, morphological and textural effect on catalytic performance. (2013), XXXXXX.

2. BRAGA, T. P. ; Essayem, N ; Valentini, A. Influence of the support in the gas-phase conversion of glycerol to acetol over mesoporous copper catalysts prepared from polymeric precursor method. (2013), XXXXXX.

## **8.3 Trabalhos/resumos publicados em anais de congresso**

### **8.3.1 Trabalhos completos**

1. Braga, Tiago Pinheiro ; R. B. Vieira ; N. Essayem ; Valentini, Antoninho . Influência do suporte na conversão do glicerol a acetol em fase gasosa utilizando catalisadores compostos de cobre. In: 16 Congresso Brasileiro de Catálise-CBCat, 2011, Campus do Jordão-SP. 16 Congrès Brésilien de Catalyse -CBCat, 2011.

2. R. C. R. Santos ; Braga, Tiago Pinheiro ; Sales, Bárbara Maria Campos ; Valentini, Antoninho .

Otimização da reforma seca do metano com Ni/SiO<sub>2</sub> para produzir gás de síntese usando metodologia de superfície de resposta (MSR). In: 6<sup>o</sup> CONGRES BRESILIEN DE RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT DANS LE PETROLE ET LE GAZ, 2011;

3. BRAGA, T. P. ;Herreira, W.T. ; Baggio-Saitovitch, E.M. ; Sousa, A.F. ; Sales, B. M. C. ; Pinheiro, A.N. ; Valentini, A. . SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO E NÍQUEL CONTENDO NANOPARTÍCULAS DISPERSOS EM ÓXIDO DE SILÍCIO. In: CBECiMat, 2010, Campos do Jordão-SP. Congrès Brésilien d'ingénierie et Science des Matériaux, 2010.

4. Sousa, A.F. ; BRAGA, T. P. ; Gomes, E.C.C. ; Valentini, A. ; Longhinotti, E. . Estudo da adsorção de fosfato por esferas de alumínio e ferro. In: EBA e COBEQ, 2010, Foz do Iguaçu. 8<sup>o</sup> Rencontre Brésilienne d'adsorption et XVIII Congrès Brésilien d'Ingénierie, 2010.

5. Sousa, A.F. ; BRAGA, T. P. ; Valentini, A. ; Longhinotti, E. . Estudo de catalisadores de cobre suportado em esferas de óxido de alumínio e ferro na redução de nitrato. In: XXII CICAT, 2010, Cón-Cón. Congrès Ibéro-américain de Catalyse, 2010.

6. Pinheiro, A.N. ; BRAGA, T. P. ; Valentini, A. . Condensação aldólica entre etanol e acetona utilizando catalisadores compostos de óxidos de cobre, ferro e alumínio. In: XXII CICAT, 2010, Cón-Cón. Congrès Ibéro-américain de Catalyse, 2010.

7. Sales, B. M. C. ; BRAGA, T. P. ; Pinheiro, A.N. ; Valentini, A. . Ferritas de níquel e cobalto aplicadas na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno com dióxido de carbono. In: XXII CICAT, 2010, Cón-Cón. Congrès Ibéro-américain de Catalyse, 2010.

8. R. B. Vieira ; BRAGA, T. P. ; Valentini, A. . Efeito do óxido de cálcio sobre o catalisador de óxido de ferro suportado em sílica para a reação de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno. In: XXII CICAT, 2010, Cón-Cón. Congrès Ibéro-américain de Catalyse, 2010.

9. BRAGA, T. P. ; Pinheiro, A.N. ; Valentini, A. . Desidrogenação do etilbenzeno na presença do CO<sub>2</sub> utilizando catalisadores compostos de óxido de ferro e óxido de alumínio. In: XXII CICAT, 2010, Cón-Cón. Congrès Ibéro-américain de Catalyse, 2010.



10. BRAGA, T. P. ; Pinheiro, A.N. ; Camila Vieira Teixeira ; Valentini, A. . Desidrogenação do Etilbenzeno em presença do CO<sub>2</sub> usando catalisadores obtidos pelo método dos precursores poliméricos.. In: 15ème Congrès Brésilien de Chimie et 5ème Congrès de Catalyse du Mercosul, 2009, Armação de Búzios-RJ. Congrès Brésilien de Catalyse, 2009.

11. Pinheiro, A.N. ; Nunes, R.S. ; BRAGA, T. P. ; Valentini, A. . Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono Usando Catalisadores de Níquel Dopados com Sn. In: 15ème Congrès Brésilien de Chimie et 5ème Congrès de Catalyse du Mercosul, 2009, Armação de Búzios-RJ. Congrès Brésilien de Catalyse, 2009.

### **8.3.1 Resumos expandidos**

1. BRAGA, T. P. ; N. Essayem ; Valentini, A. Efeito das propriedades estruturais e texturais de catalisadores contendo Cu na conversão seletiva do glicerol em acetol, XXIII Congrès Ibero-Americain de Catalyse-CICAT, 2012, Santa Fé-Argentine.

2. BRAGA, T. P. ; R. C. R. Santos ; R. B. Vieira ; Valentini, A. . Aplicação do Planejamento Experimental na Reforma do Metano com CO<sub>2</sub> sobre Catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub> para Produção do Gás de Síntese. In: ENCAT, 2010, Natal. VIIème Rencontre Nord, Nord-est et Centre-Ouest de Catalyse, 2010.

3. BRAGA, T. P. ; R. C. R. Santos ; R. B. Vieira ; Valentini, A. . Reação de desidratação do glicerol para obtenção de hidroxí-acetona utilizando óxido de cobre disperso em óxido de alumínio. In: 7ème Congrès Brésilien sur les Plantes, Huiles, Graisses et Biodiesel, 2010, Belo Horizonte. Annales du 4ème Congrès de Réseau Brésilien de Technologie sur le Biodiesel et 7ème Congrès Brésilien sur les Plantes, Huiles, Graisses et Biodiesel, 2010.

4. R. B. Vieira ; R. C. R. Santos ; BRAGA, T. P. ; Valentini, A. . Produção de ésteres metílicos a partir do óleo de soja usando catalisador heterogêneo básico natural. In: 4ème Congrès de Réseau Brésilien de technologie sur le biodiesel et 7ème Congrès Brésilien de Plantes, Huiles, Graisses et Biodiesel, 2010.

### **8.3.1 Resumos**

1. BRAGA, T. P. ; N. Essayem ; Valentini, A. . Supported nanoparticles of copper oxide prepared from polymeric organic precursors: characterization and catalytic performances in glycerol conversion. In: Hybrid Materials, 2011, Strasbourg. Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2011.
2. BRAGA, T. P. ; Sousa, A.F. ; Longhinotti, E. ; Valentini, A. . Influence of the polymerization degree in the synthesis of hybrid spheres of aluminum ions and chitosan. In: Hybrid Materials, 2011. Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2011.
3. BRAGA, T. P. ; Sales, B. M. C. ; Herreira, W.T. ; D, Isabela ; Baggio-Saitovitch, E.M. ; Valentini, A. . Synthesis and characterization of nanoparticles of cobalt and nickel ferrites dispersed in mesoporous silicon oxide. In: HFI/NQI, 2010, Zurique. 3rd Joint International Conference on Hyperfine Interactions and International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, 2010.
4. BRAGA, T. P. ; Herreira, W.T. ; Sales, B. M. C. ; Pinheiro, A.N. ; Baggio-Saitovitch, E.M. ; Valentini, A. . Synthesis and characterization of nanoparticles of cobalt and nickel ferrites dispersed in mesoporous silicon oxide. In: LACAME, 2010, Lima. XII Latin American Conference on the Application of Mossbauer Effect, 2010.
5. BRAGA, T. P. ; R. C. R. Santos ; Valentini, A. . Factorial design applied to the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> for syngas. In: NGCS9-9 th Natural Gas Conversion Symposim, 2010, Lyon. Proceedings of 9 th Natural Gas Conversion Symposim, 2010.
6. BRAGA, T. P. ; Pinheiro, A.N. ; Valentini, A. . Efeito da quantidade de CO<sub>2</sub> na reação de desidrogenação do etilbenzeno. In: Société Brésilienne de Chimie, 2009, Fortaleza. 32 Société Brésilienne de Chimie, 2009.
7. Nunes, R.S. ; Sousa, A.F. ; BRAGA, T. P. ; Pinheiro, A.N. ; Valentini, A. . Reforma do Metano com dióxido de carbono usando catalisadores de níquel dopados com óxidos de Ce e óxido de Sn. In: Société Brésilienne de Chimie, 2009, Fortaleza. 32 Société Brésilienne de Chimie, 2009.
8. Longhinotti, E. ; Sousa, A.F. ; BRAGA, T. P. ; Becker, B. . Uso de esferas óxidos de ferro,

alumínio e cobre na redução catalítica de nitrato em fase líquida. In: Societé Brésilienne de Chimie, 2009, Fortaleza. 32ème Societé Brésilienne de Chimie, 2009.

9. Sousa, A.F. ; BRAGA, T. P. ; Valentini, A. ; Longhinotti, E. . Uso de esferas óxidos de ferro, alumínio na adsorção de fosfato. In: Societé Brésilienne de Chimie, 2009, Fortaleza. 32ème Societé Brésilienne de Chimie, 2009.

10. Pinheiro, A.N. ; BRAGA, T. P. ; Valentini, A. . Síntese de acetileno empregando catalisadores de óxido de cobre suportados em sílica contendo óxido de Sn e Mg. In: Societé Brésilienne de Chimie, 2009, Fortaleza. 32ème Societé Brésilienne de Chimie, 2009.

11. BRAGA, T. P. ; Vasconcelos, I.F. ; Herreira, W.T. ; Valentini, A. . Synthesis of spheres containing iron oxide superparamagnetic and aluminum oxide.. In: International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009, Rio de Janeiro-RJ. International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009.

12. BRAGA, T. P. ;Herreira, W.T. ; Baggio-Saitovitch, E.M. ; Valentini, A. . Synthesis and characterization of nanoparticles of iron oxide supported on aluminium and silicon oxide by polymeric precursor method.. In: International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009, Rio de Janeiro-RJ. International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009.

13. BRAGA, T. P. ; Pinheiro, A.N. ; Vasconcelos, I.F. ; Fábris, J.D. ; Valentini, A. . Espectroscopia Mossbauer e Difrração de Raios-X para Avaliar a Desativação de Catalisadores na Reação de Desidrogenação do Etilbenzeno.. In: XVIème Rencontre Jacques Danon de spectroscopie Mossbauer, 2009, Fortaleza-Ce.

14. BRAGA, T. P. ; Pinheiro, A.N. ; Herreira, W.T. ; Baggio-Saitovitch, E.M. ; Valentini, A. . Espectroscopia Mossbauer, Difrração de Raio-x e Medidas de Magnetização para avaliar a presença de nanopartículas superparamagnéticas. In: XVIème Rencontre Jacques Danon de spectroscopie Mossbauer, 2009, Fortaleza-Ce.

15. BRAGA, T. P. ;Herreira, W.T. ; D, Isabela ; Pinheiro, A.N. ; Sales, B. M. C. ; Baggio-Saitovitch, E.M. ; Valentini, A. . MOSSBAUER SPECTROSCOPY ON  $MFe_2O_4$  ( $M = Co/Ni$ ) CATALYSTS USED IN THE DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE FOR STYRENE

MANUFACTURE. In: XVIème Rencontre Jacques Danon de spectroscopie Mossbauer, 2009, Fortaleza-Ce.

## Referências Bibliográficas

- [1] A. Corma, A. S. Iborra; A. Velty. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical. Reviews.* (2007) 107 (6) 2411-2502.
- [2] M. Akiyama; S. Sato; M. Yokota. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Applied Catalysis A: General.* (2009) 371 (1-2) 60.
- [3] G. J. Suppes, University of Missouri-Columbia, Biobased. *Gre. Chemist.* 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/gcc/pubs/pgcc/winners/aa06.html> (junho 2011).
- [4] E. Yoda ; A. Ootawa. Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR. *Applied Catalysis A: General.* (2009) 360 (1) 66.
- [5] J.A. Kenar. Glycerol as a platform chemical: sweet opportunities on the horizon. *Lipid Technology.* (2007) 19 (11) 249–253.
- [6] Dow; Purity Plus; propyleneglycol. Disponível em: <http://www.dow.com/propyleneglycol/app/> (Acesso em 4 de maio de 2011).
- [7] A. F. Jalbout, F. F. Contreras, L. Adamowicz. The hydroxyacetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2(\text{OH})$ ) torsional potential and isomerization: A theoretical study. *InterScience.* (2008) 108 (2) 279–288.
- [8] A. J. Apponi, J. J. Hoy, D. T. Halfen and L. M. Ziurys. Hydroxyacetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ ): A Combined Microwave and Millimeter-Wave Laboratory Study and Associated Astronomical Search. *The Astrophysical Journal.* (2006) 652 (2) 1797–1787.
- [9] A. K. Kinage, P. P. Upare, P. Kasinathan, Y. K. Hwang , J.Chang. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. *Catalysis Communications.* (2010) 11 (7) 620–623.
- [10] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over  $\text{Ru/C}^+$  an ion-exchange resin and its reaction mechanism. *Journal of Catalysis.* (2006) 240 (2) 213-221.
- [11] L. Tao; S.Chai; B. Xu. Sustainable production of acrolein: Acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Catalysis Today.* (2010) 158 (3-4) 310–316.

[12] Z. Yuan; P. Chen; X. Zheng. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors. *Applied Catalysis A: General*. (2011) 403 (1-2) 173-182.

[13] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. *Applied Catalysis A: General* (2008) 347 (2) 186–191.

[14] Z. Obrenovic, K. P. Giannakopoulos, M. Perusic, L. M. Nikolic. The effect of glucose on the formation of the nanocrystalline transition alumina phases. *Ceramics International* (2011) In press.

[15] W. Q. Jiao, M. B. Yue, Y. M. Wang, M. Y. He. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. *Microporous and Mesoporous Materials* (2012) 147 (1) 167-177 .

[16] R. Rinaldi, F. Y. Fujiwara, U. Schuchardt. Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere. *Applied Catalysis A: General* (2006) 315 (1) 44–51.

[17] M. Schwickardi; T. Johann; W. Schmidt; F. Schuth. High-Surface-Area Oxides Obtained by an Activated Carbon Route. *Chemistry of Materials*. (2002) 14 (9) 3913.

[19] L. Beaudet; K. Z. Hossain; L. Mercier. Direct Synthesis of Hybrid Organic–Inorganic Nanoporous Silica Microspheres. 1. Effect of Temperature and Organosilane Loading on the Nano- and Micro-Structure of Mercaptopropyl-Functionalized MSU Silica. *Chem. Mater.* (2003) 15 (1) 327.

[20] T.P. Braga; A.N. Pinheiro ; A. Valentini. Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub> using a catalyst synthesized by polymeric precursor method. *Applied Catalysis A: General*. (2009) 366 (1) 193.

[21] A. Valentini; N.L.V. Carreño; E.R. Leite; E. Longo. Ni:CeO<sub>2</sub> nanocomposite catalysts prepared by polymeric precursor method. *Applied Catalysis A: General*. (2006) 310 (1) 174-182.

[22] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. (2009) 309 (1-2) 71–78.

[23] C. Montassier, J.M. Dumas, P. Granger, J. Barbier. Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase. *Applied Catalysis A: General*. (1995) 12 (1) 231-244.

[24] P. Djinovic, J. Levec, A. Pintar. Effect of structural and acidity/basicity changes of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts on their activity for water–gas shift reaction. *Catalysis Today*. (2008) 138 (3-4) 222–227.

[25] W. M. Shaheen. Thermal solid–solid interaction and catalytic properties of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system treated with ZnO and MoO<sub>3</sub>. *Thermochimica acta*. (2002) 385 (1-2) 105-116.

[26] H. Mai , L. Mengfei, F. Ping. Characterization of CuO Species and Thermal Solid-Solid Interaction in CuO/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR. *Journal of Rare Earths*. (2006) 24 (2) 188 – 192.

[27] Z. Zhiming, L. Xun, Z. Tianying, H. Wenbin, C. Zhenmin and Y. Weikang. Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. (2010) 18 (3) 384 – 390.

[28] S. Panyad, S. Jongpatiwut, S. Osuwan. Catalytic dehydroxylation of glycerol to propylene glycol over Cu–ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of catalyst preparation and deactivation. *Catalysis Today*. (2011) 174 (1) 59-64.

[29] N. Ballarini, F. Cavani, S. Passeri , L. Pesaresi, A. F. Lee , K. Wilson, *Applied Catalysis A: General*. Phenol methylation over nanoparticulate CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inverse spinel catalysts: The effect of morphology on catalytic performance. (2009) 366 (1) 184–192.

[30] A.E. Giannakas, A.K. Ladavos, G.S. Armatas, P.J. Pomonis. Surface properties, textural features and catalytic performance for NO + CO abatement of spinels MA<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Co and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method. *Applied Surface Science*. (2007) 253 (16) 6969–6979.

[31] H.J. Woelk, B. Hoffmann, G. Mestl, R. Schloegl. Experimental archaeology: Investigation on the copper-aluminum-silicon-oxygen system. *Journal of the American Ceramic Society*. (2002) 85 (7) 1876.

[32] T. James, M. Padmanabhan, K.G.K. Warriar, S. Sugunan.  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  formation and its effect on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase evolution on calcination of metal ion doped boehmite xerogels. *Materials Chemistry and Physics* (2007) 103 (2-3) 248–254.

[33] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General* (2004) 273 (1) 75–82.

[34] R. G. F. Sobrinho. Preparação e caracterização de filmes de platina metálicos preparados utilizando o método dos precursores poliméricos. Programa de Pós-Graduação em Química, UFCar, 2005. Dissertação de mestrado.

[35] M. Pechini. Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US Patent, N° 3330697, 1967.

[36] R. A. Rocha. Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínia. Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear, USP, 2001. Dissertação de mestrado.

[37] P. S. Lessing, *American Ceramic Society Bulletin*. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. (1989) 68 (5) 1002-1007.

[38] F. T. G. Vieira. Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos a base de  $\text{TiO}_2\text{:Cr}$ . Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007. Dissertação de mestrado.

[39] M. H. Mohamad, R. Awang e W. M. Z. W. Yunus. A Review of Acetol: Application and Production. *American Journal of Applied Sciences* (2011) 8 (11) 1135.

[40] M.A. Dasari, P.P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin e G.J. Suppes. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalyst: A: General*. (2005) 281 (1) 225-231.

[41] K. Lacasse e W. Baumann. *Textile Chemicals Environmental Data and Facts*. (2004) 1180.

[42] Cláudia C. I. Guaratini e Maria Valnice B. Zanoni. Corantes têxteis. *Quím. Nova* (2000) 23 (1) 71.



[43] T.D. Machajewski e C.H. Wong. The catalytic asymmetric aldol reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. (2000) 39 (8) 1352.

[44] K.D. Pathak. Catalytic conversion of glycerol to value-added liquid chemicals. MSc Thesis, University of Saskatchewan, 2005.

[45] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara e K. Inui et al. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. *Applied Catalyst: A:General*. (2008) 347 (2) 186-191.

[46] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber e H. Papp. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. (2009) 309 (1) 71-78.

[47] C.W. Chiu, M.A. Dasari G.J. Suppes e W.R. Sutterlin. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. *AIChE Journal* (2006) 52 (10) 3543-3548.

[48] C.W. Chiu, A. Tekeei, W.R. Sutterlin, J.M. Roncho and G.J. Suppes. Low-pressure packed-bed gas phase conversion of glycerol to acetol. *AIChE Journal* (2008) 54 ( ) 2456-2463.

[49] Special Report Chemical Processing. Chemical Industry sees green, 2008.

[50] G. J. SUPPES, University of Missouri-Columbia, Biobased. *Gre. Chemist*. 2006. Disponível em:<<http://www.epa.gov/gcc/pubs/pgcc/winners/aa06.html>>. Acesso em : 15 marc. 2012.

[51] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier. Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals. *Studies in Surface Science and Catalysis* (1988) 41 (3) 165.

[52] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, J.-P. Boitiaux. Process for the preparation of 1,2-propanediol. *Bulletin de la Société Chimique de France* (1989) 2 (2) 148.

[53] S. Schmidt, S. Tanielyan, N. Marin, G. Alvez, R. Augustine. Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Over Fixed Bed Raney Cu Catalysts. *Topics in Catalysis* (2010) 53 (15) 1214.

[54] C. Montassier, J. M. Dumas, P. Granger, J. Barbier. Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase. *Applied Catalysis A: General* (1995) 121 (2) 231.

[55] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia. Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation–Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis. *Chemistry of Materials* (2008) 20 (15) 5090.

[56] J. Zheng, W. Zhu, C. Ma, Y. Hou, W. Zhang, Z. Wang. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on the high dispersed SBA-15 supported copper catalyst prepared by the ion-exchange method. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* (2010) 99 (2) 455.

[57] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: Correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. *Applied Catalysis A: General* (2011) 391 (1) 153.

[58] E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou. Investigating the performance and deactivation behaviour of silica-supported copper catalysts in glycerol hydrogenolysis. *Applied Catalysis A: General* (2011) 396 (1) 177.

[59] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang. Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols. *Applied Catalysis A: General* (2009) 367 (1) 93.

[60] S.-L. Hao, W.-C. Peng, N. Zhao, F.-K. Xiao, W. Wei, Y.-H. Sun. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol catalyzed by Cu-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in liquid phase. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* (2010) 85 (11) 1499.

[61] Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource Technology* (2010) 101 (18) 7088.

[62] M. A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General* (2005) 281 (1) 225.

[63] C. Chuang-Wei, A. Tekeei, J. M. Ronco, M.-L. Banks, G. Suppes. Low-Pressure Packed-Bed Gas Phase Conversion of Glycerol to Acetol. *AIChE Journal* (2008) 54 (9) 2456.

[64] C.-W. Chiu, A. Tekeei, J. M. Ronco, M.-L. Banks, G. J. Suppes. Reducing Byproduct Formation during Conversion of Glycerol to Propylene Glycol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2008) 47 (18) 6878.

[65] C. Liang, Z. Ma, L. Ding, J. Qiu. Template Preparation of Highly Active and Selective Cu–Cr Catalysts with High Surface Area for Glycerol Hydrogenolysis. *Catalysis Letters* (2009) 130 (1) 169.

[66] N. Kim, S. Oh, J. Joo, K. Jung, J. Yi. The Promotion Effect of Cr on Copper Catalyst in Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol. *Topics in Catalysis* (2010) 53 (7) 517.

[67] C. V. Rode, A. A. Ghalwadkar, R. B. Mane, A. M. Hengne, S. T. Jadkar, N. S. Biradar. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol: Comparison of Batch and Continuous Process Operations. *Organic Process Research & Development* (2010) 14 (6) 1385.

[68] R. B. Mane, A. A. Ghalwadkar, A. M. Hengne, Y. R. Suryawanshi, C. V. Rode. Role of promoters in copper chromite catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Today* (2010) 164 (1) 447.

[69] R. Mane, A. Hengne, A. Ghalwadkar, S. Vijayanand, P. Mohite, H. Potdar, C. Rode. Cu:Al Nano Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Catalysis Letters* (2010) 135 (1) 141.

[70] J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green Chemistry* (2004) 6 (8) 359.

[71] S. Wang, H. Liu. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO catalysts. *Catalysis Letters* (2007) 117 (1) 62.

[72] M. Balaraju, V. Rekha, P. Sai Prasad, R. Prasad, N. Lingaiah. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol Over Cu–ZnO Catalysts. *Catalysis Letters* (2008) 126 (1) 119.

[73] L. C. Meher, R. Gopinath, S. N. Naik, A. K. Dalai. Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2009) 48 (4) 1840.

[74] Z. Zhou, X. Li, T. Zeng, W. Hong, Z. Cheng, W. Yuan. Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering* (2010) 18 (3) 384.

[75] Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu, T. Jiang. Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO<sub>x</sub> (MO<sub>x</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub>) catalysts. *Chemical Engineering Journal* (2011) 168 (1) 403.

[76] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus. Hydrogenolysis of glycerol over a highly active CuO/ZnO catalyst prepared by an oxalate gel method: influence of solvent and reaction temperature on catalyst deactivation. *Green Chemistry* (2010) 12 (2) 290.

[77] A. Bienholz, R. Blume, A. Knop-Gericke, F. Girgsdies, M. Behrens, P. Claus. Prevention of Catalyst Deactivation in the Hydrogenolysis of Glycerol by Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modified Copper/Zinc Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* (2011) 115 (4) 999.

[78] C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier. Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. *Journal of Molecular Catalysis* (1991) 70 (1) 99.

[79] Z. Wu, Y. Mao, X. Wang, M. Zhang. Preparation of a Cu–Ru/carbon nanotube catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol via hydrogen spillover. *Green Chemistry* (2011) 13 (5) 1311.

[80] A. Marinoiu, G. Ionita, C.-L. Gáspár, C. Cobzaru, D. Marinescu, C. Teodorescu, S. Oprea. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* (2010) 99 (1) 111.

[81] J. Zhou, L. Guo, X. Guo, J. Mao, S. Zhang. Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts. *Green Chemistry* (2010) 12 (10) 1835.

[82] Neftalí L. V. Carreño, Edson R. Leite, Luís P. S. Santos, Paulo N. Lisboa-Filho e Elson Longo, Geórgia C. L. Araújo, A. Barison e Antônio G. Ferreira, A. Valentini e Luiz Fernando D. Probst. *Química Nova*. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. (2002) 25 (6) 935.

[83] Skoog, West, Holler, Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006. P. 810-814.

[84] D. Cardoso, M. M. Jordão, J. M. Machado. 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterizações de Catalisadores e Adsorventes. São Carlos-SP, 05-09 Fevereiro, 2001.

[85] J. R. ANDERSON, K. C. PRATT, Introduction to Characterization and Testing of Catalysts, Academic press, 1985.

[86] J. L. FIGUEIREDO, F. R. RIBEIRO, Catálise Heterogênea, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

[87] Chenhang Sun, John C. Berg. A review of the different techniques for solid surface acid–base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science* (2003) 105 (1) 151–175.

[88] S. K. Tadokoro e E. N. S. Muccilo, E. N. S. Zircônia Tetragonal Policristalina. Parte 1: Síntese e Caracterização Cerâmica. (2000) 46 (1) 230.

[89] A. Ries ; M.A. Zaghete ; J.A. Varela. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. *materials characterization*. (2003) 50 (2-3) 217.

[90] G.A. El-Shobaky; S.K. Mohamed. Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation. *Journal of Alloys and Compounds*. (2010) 49 (1-2) 415-422.

[91] M. Luo ; Y. Xie. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. (2005) 239 (1-2) 243.

[92] M. Ahlmann; O. Walter. Syntheses and coordination behaviour of 2-(ortho-phosphinophenyl)-functionalised 1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes towards a [(COD)Rh]-complex fragment – models for immobilised complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*. (2004) 689 (20) 3117–3131.

[93] S. O. Paul; T. A. Ford. Infrared spectroscopic studies of hydrogen bonded complexes of water with oxygen bases—II. Aliphatic and alicyclic ethers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. (1981) 37 (6) 415-420.

[94] H. Wang; X. Xiang; F. Li ; D. G. Evans; X. Duan. Investigation of the structure and surface characteristics of Cu–Ni–M(III) mixed oxides (M = Al, Cr and In) prepared from layered double hydroxide precursors. *Applied Surface Science*. (2009) 255 (15) 6945–6952.

[95] M. Luo ; Y. Xie. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. (2005) 239 (1-2) 243-248.

[96] T. P. Braga, E. Longhinotti, A. N. Pinheiro, A. Valentini. Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General* 362 (2009) 139–146.

[97] A. Alhanash. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. *Applied Catalysis A: General* (2010) 378 (1) 11–18.

[98] J. Deleplanque, J.L. Dubois, J.F. Devaux, W. Ueda. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. *Catalysis Today* (2010) 157 (1-4) 351–358.