

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Influência do agente precipitante na síntese de catalisadores
Cu-ZrO₂ aplicados na conversão de glicerol a acetol e
propilenoglicol**

João Vítor Soares Corrêa

São Carlos – SP
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Influência do agente precipitante na síntese de catalisadores
Cu-ZrO₂ aplicados na conversão de glicerol a acetol e
propilenoglicol**

João Vítor Soares Corrêa

Defesa de Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo José Chimentão

São Carlos – SP

2021

Soares Corrêa, João Vítor

Influência do agente precipitante na síntese de catalisadores Cu-ZrO₂ aplicados na conversão de glicerol a acetol e propilenoglicol / João Vítor Soares Corrêa -- 2021.
168f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): João Batista Oliveira dos Santos

Banca Examinadora: Adriana Maria da Silva, Adriana

Paula Ferreira Palhares, João Batista Oliveira dos

Santos, Jose Mansur Assaf, Ricardo Eugenio Bazan,

Ricardo José Chimentão

Bibliografia

1. Catálise heterogênea. 2. Glicerol a acetol e propilenoglicol. 3. Catalisadores de cobre de zircônia . I. Soares Corrêa, João Vítor. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato João Vítor Soares Corrêa, realizada em 23/07/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo José Chimentão (UDEC)

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Eugenio Bazan (UNIR)

Profa. Dra. Adriana Maria da Silva (INPE)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

À minha família, fonte amor incondicional e de inspiração para eu sempre lutar pelos meus sonhos, por mais árduo que seja o caminho.

À Karen, que nessa jornada foi colega de trabalho, companheira de vida e muito mais. Ela foi minha guia, minha luz, meu apoio nos momentos difíceis, meu sorriso nos momentos alegres.

Ao Renato e à Hedy, pais da Karen, que nos apoiaram imensamente durante todas as etapas.

À Viena, pela alegria peculiar que só os amigos de quatro patas podem proporcionar, pois sua companhia já é suficiente para deixar os dias mais felizes.

Ao Andrew e à Thaís, pelo coleguismo e amizade.

Ao Domingos, pela grande colaboração nas análises realizadas no CPqMAE.

Ao Laboratório de Catálise, contemplando o corpo técnico, o corpo docente e os demais colegas de laboratórios, todos que direta ou indiretamente tiveram influência na realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ricardo José Chimentão, por todas as suas sugestões e colaborações durante a coorientação.

Ao Professor Dr. João Batista Oliveira dos Santos, que foi essencial para a execução deste trabalho, sempre dando todo o suporte para mim e aos demais colegas de laboratório, mesmo durante os períodos mais difíceis que passamos durante a pandemia do coronavírus.

A todos os professores que tive durante a vida.

Às empresas e instituições onde atuei, em especial ao Laboratório de Tratamento de Superfícies da Bruning Tecnometal, que teve grande influência na minha formação profissional.

Ao CNPq e à Capes, pelo apoio financeiro e por viabilizar a pesquisa no Brasil.

RESUMO

A produção de biodiesel via reação de transesterificação gera enormes quantidades de glicerol como coproduto. O desenvolvimento de rotas químicas para utilização do glicerol como matéria-prima de produtos com alto valor agregado é fundamental para impulsionar a indústria do biodiesel. Nesse sentido, o acetol surge como um produto derivado do glicerol que pode ser intermediário para outros produtos químicos, como: propilenoglicol, ácido pirúvico e ácido propiônico, entre outros. Dessa forma, esse trabalho dedica-se ao estudo da conversão catalítica heterogênea de glicerol ao acetol e outros produtos de interesse. Para isso, catalisadores de cobre e zircônio foram sintetizados com diferentes composições mássicas pelo método de coprecipitação, onde avaliou-se a influência dos agentes precipitantes: trietilamina (Et_3N), hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, redução a temperatura programada, fisissorção de N_2 , oxidação seletiva de Cu por N_2O , dessorção a temperatura programada de NH_3 e análise de infravermelho *in situ* com piridina. As caracterizações dos materiais mostraram que além da composição mássica, o agente precipitante utilizado afetou as propriedades físico-químicas dos catalisadores e por consequência seu desempenho catalítico. Os ensaios para avaliação catalítica foram realizados em reator batelada e após avaliação prévia, os parâmetros de reação foram fixados em: $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, agitação de 800 rpm, $V = 30\text{ mL}$ (80% de glicerol_{aq} em massa), por 1 h e pressão inicial de 1 atm (N_2) com 300 mg de catalisador. Os catalisadores demonstraram atividade para a reação de desidratação de glicerol ao acetol e posterior hidrogenação *in situ* ao propilenoglicol sem adição de H_2 no meio reacional. Foi observada uma relação entre a concentração de sítios ácidos e a seletividade na conversão de glicerol para acetol, propilenoglicol e outros produtos. Além disso, a distribuição de força dos sítios ácidos, o tamanho de partícula e propriedades texturais como a porosidade podem regular a seletividade da reação. Por fim, os ensaios de reuso demonstraram perda moderada de atividade do catalisador, embora este não tenha passado por processo de reativação entre os reusos.

Palavras-chave: glicerol, acetol, propilenoglicol, catálise heterogênea, cobre, zircônio.

ABSTRACT

Biodiesel production by transesterification reaction generates large amounts of glycerol as a by-product. The development of chemical routes to use glycerol as raw material for products with high added value is essential to foment the biodiesel industry. Therefore, acetol emerge as an interesting product derived from glycerol that can be an intermediary for other chemical products, such as propylene glycol, pyruvic acid, and propionic acid, among others. In this work, the study of the heterogeneous catalytic conversion of glycerol to acetol and other products of interest was evaluated. For that, copper and zirconium catalysts were synthesized with different compositions by coprecipitation method, which evaluated the influence of precipitating agents: triethylamine (Et₃N), sodium hydroxide (NaOH), and sodium carbonate (Na₂CO₃). The materials were characterized by X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, N₂ physisorption, selective Cu oxidation by N₂O, NH₃ temperature-programmed desorption, and *in situ* infrared analysis with pyridine. Characterizations results showed that, in addition to the mass composition, the precipitating agent used affected the physicochemical properties of the catalysts and, consequently, their catalytic performance. Reactions tests were carried out in a batch reactor and after previous evaluation, the reaction parameters were fixed at T = 180 °C, stirring at 800 rpm, V = 30 mL (80% aqueous glycerol_(m/m)), during 1 h, with an initial pressure of 1 atm (N₂) and 300 mg of catalyst. The catalysts showed activity for the dehydration reaction of glycerol to acetol and subsequent *in situ* hydrogenation to propylene glycol without adding H₂ to the reaction medium. It was observed a correlation between the concentration of acidic sites and the selectivity in the conversion of glycerol to acetol, propylene glycol, and other products. Furthermore, the strength distribution of acidic sites, particle size, and textural properties, such as porosity can regulate the selectivity of the reaction. Finally, the reuse tests showed moderate loss of catalyst activity, although the used catalysts did not go through a reactivation step between each reaction.

Keywords: glycerol, acetol, propylene glycol, heterogeneous catalysis, copper, zirconium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção nacional de biodiesel (em milhões de m ³) no período de 2009 a 2018.	9
Figura 2 – Esquema da reação de transesterificação.	13
Figura 3 – Produção de glicerol por setores industriais.....	15
Figura 4 – Mercado do glicerol em 2002	17
Figura 5 – Mercado global de glicerol por setor em 2009 e 2015 (estimativa)	18
Figura 6 - Processos catalíticos para conversão do glicerol em produtos químicos de interesse.....	20
Figura 7 – Possíveis derivados de glicerol com cadeia de três carbonos	21
Figura 8 – Esquema experimental de destilação reativa semi-batelada	23
Figura 9 – Hidrogenólise seletiva do glicerol em atmosfera inerte	25
Figura 10 - Possíveis reações em série e paralelas na hidrogenólise do glicerol	26
Figura 11 - Caminhos de reação propostos para desidratação do glicerol ao acetol	27
Figura 12 – Mecanismo para conversão de glicerol ao propilenoglicol. A importância do sítio metálico.	29
Figura 13 – Análise de catalisadores ZrCu-Al ₂ O ₃ na conversão de glicerol ao propilenoglicol	30
Figura 14 – Relação entre nucleação homogênea e o grau de supersaturação	32
Figura 15 – Concentração em função do pH e da temperatura.....	33
Figura 16 – Representação esquemática e imagens de microscopia eletrônica da evolução estrutural de catalisadores Cu/ZnO.....	35
Figura 17 – Análise termogravimétrica para Ni-CeO ₂ precipitado com NaOH, Na ₂ CO ₃ e mistura equimolar de ambos	39
Figura 18 – Representação de um material hidróxido duplo lamelar	40
Figura 19 – Estrutura tetramérica de Zr(IV).....	43
Figura 20 – Esquema da formação e precipitação de zircônia hidratada	44
Figura 21 – Fase sólida (Zr(OH) ₂ (NO ₃).4,7H ₂ O) formada a partir da de precursores Zr ^{IV} na presença de nitratos	45
Figura 22 - Diagrama do método de síntese dos materiais por coprecipitação.....	49
Figura 23 - Esquema do sistema reacional	58
Figura 24 - Difração de raios X dos materiais de CuO-ZrO ₂ precipitados com Et ₃ N	63
Figura 25 - Difração de raios X dos materiais de CuO-ZrO ₂ precipitados com NaOH	64

Figura 26 - Difração de raios X dos materiais de CuO-ZrO ₂ precipitados com Na ₂ CO ₃	65
Figura 27 - Difração de raios X dos materiais de Cu-ZrO ₂ preparados com a Et ₃ N após etapa de redução.....	66
Figura 28 - Difração de raios X dos materiais de Cu-ZrO ₂ preparados com NaOH após etapa de redução.....	67
Figura 29 - Difração de raios X dos materiais de Cu-ZrO ₂ preparados com o Na ₂ CO ₃ após etapa de redução.....	68
Figura 30 – Perfis de redução dos materiais CuO-ZrO ₂ preparados com Et ₃ N.....	73
Figura 31 - Perfis de redução dos materiais CuO-ZrO ₂ preparados com NaOH.....	74
Figura 32 - Perfis de redução dos materiais CuO-ZrO ₂ preparados com o Na ₂ CO ₃ .	75
Figura 33 – Espectrogramas de FTIR de adsorção de piridina referentes aos materiais CuOZrA.....	77
Figura 34 – Espectrogramas de FTIR referentes aos materiais 1CuOZrA, 1CuOZrB e 1CuOZrC.....	79
Figura 35 - Espectrogramas de FTIR comparativos entre amostras calcinadas e após redução de CuO.....	80
Figura 36 – Espectrogramas de FTIR de adsorção de piridina referentes aos materiais 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC.....	81
Figura 37 - Distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrA.....	84
Figura 38 - Distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrB.....	85
Figura 39 - Distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrC.....	86
Figura 40 - TPD-NH ₃ para os materiais precipitados com Et ₃ N pós calcinação.....	87
Figura 41 - TPD-NH ₃ para os materiais precipitados com Et ₃ N e tratados com H ₂ (500 °C).....	88
Figura 42 - TPD-NH ₃ para os materiais precipitados com NaOH pós calcinação.....	88
Figura 43 - TPD-NH ₃ para os materiais precipitados com NaOH tratados com H ₂ (500 °C).....	89
Figura 44 - TPD-NH ₃ para os materiais precipitados com Na ₂ CO ₃ pós calcinação...	90
Figura 45 - TPD-NH ₃ para os materiais precipitados com Na ₂ CO ₃ tratados com H ₂ (500 °C).....	90
Figura 46 - Influência do tempo de reação. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol.....	94
Figura 47 - Influência do tempo de reação. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol.....	95
Figura 48 – Influência da temperatura de reação. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol.....	96

Figura 49 - Influência da temperatura de reação. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol	97
Figura 50 – Reação em 140 °C e 24 h. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol.....	98
Figura 51 - Reação em 140 °C e 24 h. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol.....	99
Figura 52 - Influência da pressão inicial (N ₂) de reação. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol.....	100
Figura 53 - Influência da pressão inicial (N ₂) de reação. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol	101
Figura 54 - Influência da concentração de glicerol. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol.....	102
Figura 55 - Influência da concentração de glicerol. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol	103
Figura 56 - Influência da massa de catalisador. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol.....	104
Figura 57 - Influência da massa de catalisador. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol	105
Figura 58 – Ensaio reacional com cobre oxidado e cobre metálico bulk. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol	106
Figura 59 – Ensaio reacional com cobre oxidado e cobre metálico bulk. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol.....	107
Figura 60 – Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrA.....	109
Figura 61 – Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrA	110
Figura 62 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrB.....	111
Figura 63 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrB.....	112
Figura 64 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrC.....	113
Figura 65 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrC.....	113
Figura 66 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC	114
Figura 67 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC	115

Figura 68 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 2CuZrA, 2CuZrB e 2CuZrC	116
Figura 69 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 2CuZrA, 2CuZrB e 2CuZrC	116
Figura 70 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC	117
Figura 71 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC	118
Figura 72 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC	119
Figura 73 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 4CuZrA, 4CuZrB e 4CuZrC	120
Figura 74 - Difração de raios X dos catalisadores pós-reação 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC.....	121
Figura 75 - Difração de raios X dos catalisadores pós-reação 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC.....	122
Figura 76 – Relação entre a seletividade ao acetol (a); propilenoglicol (b) e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com Et ₃ N	123
Figura 77 - Relação entre a seletividade ao acetol (a); propilenoglicol (b) e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com NaOH	124
Figura 78 - Relação entre a seletividade ao acetol (a); propilenoglicol (b) e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com Na ₂ CO ₃	124
Figura 79 – Seletividade a outros produtos para os catalisadores preparados com Et ₃ N (CuZrA), NaOH (CuZrB) e Na ₂ CO ₃ (CuZrC)	125
Figura 80 – Ensaio de TPD-NH ₃ para os materiais preparados com Et ₃ N (a), NaOH (b) e Na ₂ CO ₃ (c); tamanho médio de partículas obtido por oxidação seletiva de Cu por N ₂ O (d)	127
Figura 81 – Ensaio de reuso do catalisador. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol.....	128
Figura 82 - Ensaio de reuso do catalisador. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol	129
Figura 83 –Curva analítica de consumo de H ₂	142
Figura 84 – Curva analítica cromatográfica de acetol	143
Figura 85 – Curva analítica cromatográfica de propilenoglicol	143
Figura 86 - Curva analítica cromatográfica de glicerol	144
Figura 87 - Cromatograma reação utilizando 3CuZrB (200 °C; 150 mg).....	145
Figura 88 - Cromatograma reação utilizando 3CuZrB em condições padrão (180 °C; 300 mg)	145

Figura 89 – Ajuste dos picos dos materiais CuZrA para aplicação na equação de Scherrer.....	146
Figura 90 - Ajuste dos picos dos materiais CuZrB para aplicação na equação de Scherrer.....	148
Figura 91 - Ajuste dos picos dos materiais CuZrC para aplicação na equação de Scherrer.....	150
Figura 92 - Espectros FTIR de adsorção de piridina referente aos materiais CuOZrB	153
Figura 93 - Espectro FTIR de adsorção de piridina referente aos materiais CuOZrC	153
Figura 94 – Espectro saturado referente a amostra 2CuZrC (contendo Cu ⁰).....	154
Figura 95 – Espectros de FTIR referente aos materiais do grupo CuZrA	154
Figura 96 - Espectros de FTIR referente aos materiais do grupo CuZrB	155
Figura 97 - Espectros de FTIR referente aos materiais do grupo CuZrC	155
Figura 98 - Espectros de FTIR referente às amostras de ZrO ₂ preparadas com Et ₃ N (ZrO2A), NaOH (ZrO2B) e Na ₂ CO ₃ (ZrO2C).....	156
Figura 99 – Espectros de FTIR de duas amostras 1CuOZrC. Em vermelho, o espectro está saturado na região de número de onda entre 1750 cm ⁻¹ e 1250 cm ⁻¹	156
Figura 100 – Isotermas de fisissorção de N ₂ para os materiais CuOZrA	157
Figura 101 - Isotermas de fisissorção de N ₂ para os materiais CuOZrB	157
Figura 102 - Isotermas de fisissorção de N ₂ para os materiais CuOZrC.....	158
Figura 103 – Relação entre o volume total de poros e área TPD-NH ₃ para os materiais CuOZrA.....	159
Figura 104 - Relação entre o volume total de poros e área TPD-NH ₃ para os materiais CuOZrB.....	159
Figura 105 - Relação entre o volume total de poros e área TPD-NH ₃ para os materiais CuOZrC	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades físico-químicas do glicerol.....	16
Tabela 2 - Nomenclatura dos catalisadores após calcinação com suas respectivas composições nominais dos óxidos metálicos e agente precipitante usado na síntese	50
Tabela 3 - Nomenclatura dos catalisadores reduzidos com suas respectivas composições nominais de Cu ⁰ e ZrO ₂	51
Tabela 4 – Condições de operação para análise de cromatografia a gás.....	61
Tabela 5 - Diâmetro aparente de cristalito de Cu e t-ZrO ₂ para os materiais reduzidos.....	70
Tabela 6 – Resultados obtidos por oxidação seletiva de Cu por N ₂ O	71
Tabela 7 – Grau de redução da amostra estimada por consumo de H ₂	76
Tabela 8 – Concentração de sítios ácidos de Lewis para amostras calcinadas.....	78
Tabela 9 – Concentração de sítios ácidos de Lewis para as amostras 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC	81
Tabela 10 – Resultados das análises texturais	83
Tabela 11 – Concentração de sítios ácidos determinada por dessorção de NH ₃	92
Tabela 12 – Dados para confecção da curva analítica de consumo de H ₂	142
Tabela 13 - Cálculo da equação de Scherrer para os materiais CuZrA	147
Tabela 14 - Cálculo da equação de Scherrer para os materiais CuZrB	149
Tabela 15 – Cálculo da equação de Scherrer para os materiais CuZrC	151
Tabela 16 – Cálculo para determinação de %CuO mássico	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Teoria de Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Método de Barrett-Joyner-Halenda
DRX	Difração de raios X
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
TPD	Dessorção a temperatura programada
TPR	Redução a temperatura programada

SUMÁRIO

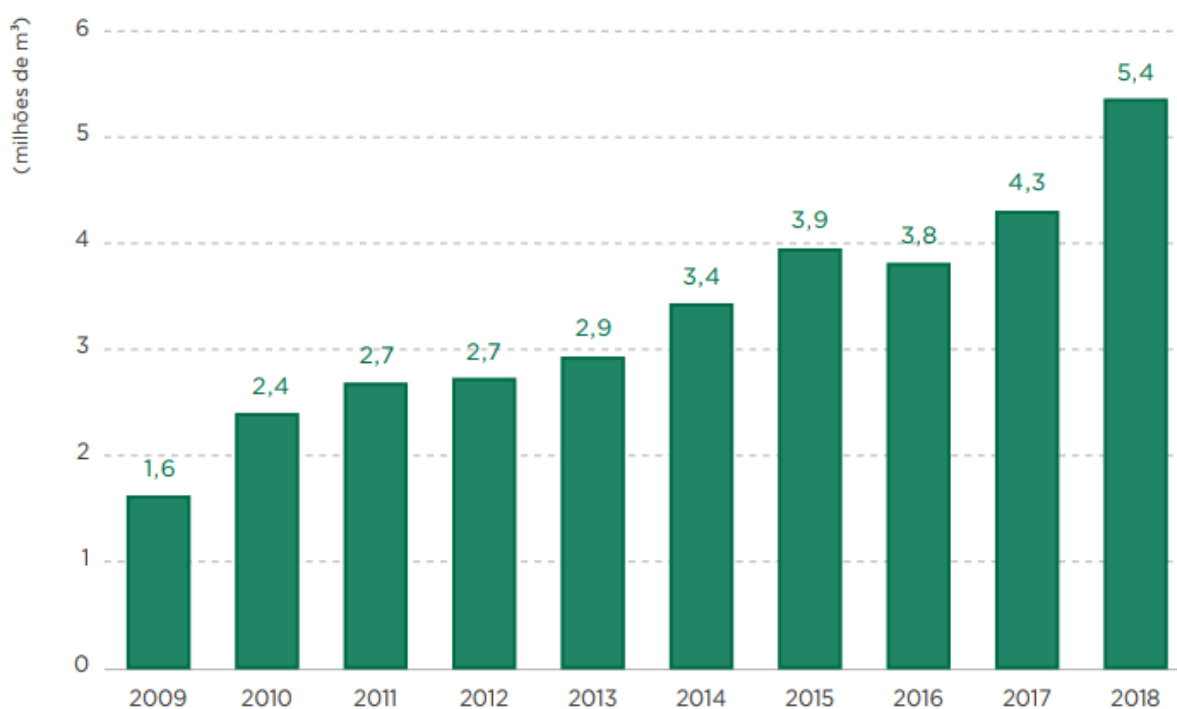
INTRODUÇÃO	9
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
1.1. Biodiesel	12
1.1.1. Produção do biodiesel por transesterificação	12
1.1.2. Glicerol como coproduto do biodiesel	14
1.2. Glicerol	16
1.2.1. Principais aplicações do glicerol	17
1.2.2. Novas aplicações para o glicerol	19
1.3. Conversão catalítica do glicerol a acetol e propilenoglicol	22
1.4. Síntese de catalisadores	31
1.4.1. Coprecipitação	33
2. OBJETIVOS	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Síntese dos catalisadores	48
3.1.1. Pré-tratamento dos catalisadores (redução de CuO)	50
3.2. Caracterização dos catalisadores	51
3.2.1. Difração de raios X (DRX)	52
3.2.2. Redução a temperatura programada (TPR)	52
3.2.3. Fisissorção de N ₂	53
3.2.4. Oxidação seletiva de Cu por N ₂ O	53
3.2.5. Dessorção a temperatura programada com NH ₃ (TPD-NH ₃)	55
3.2.6. Análise de FTIR no modo transmissão	56
3.3. Ensaios reacionais	57
3.3.1. Avaliação dos catalisadores em condições de reação padrão	58
3.3.2. Avaliação dos parâmetros de reação	59
3.3.3. Ensaios de reuso de catalisador	59
3.3.4. Análise das amostras por cromatografia a gás	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. Caracterizações	62
4.1.1. Difração de raios X (DRX)	62
4.1.2. Diâmetro aparente de cristalito	69
4.1.3. Oxidação seletiva de Cu por N ₂ O	70

4.1.4.	Redução a temperatura programada (TPR)	72
4.1.5.	Análise de FTIR no modo transmissão	77
4.1.6.	Fisissorção de N ₂	82
4.1.7.	Dessorção a temperatura programada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	87
4.2.	Ensaio catalítico da conversão de glicerol	92
4.2.1.	Avaliação do tempo de reação	93
4.2.2.	Avaliação da temperatura de reação	95
4.2.3.	Avaliação da reação em 24 h	97
4.2.4.	Avaliação da concentração inicial de glicerol	101
4.2.5.	Avaliação da massa de catalisador	103
4.2.6.	Ensaio complementar	105
4.2.7.	Resultados dos ensaios reacionais agrupados por agentes precipitantes 108	
4.2.8.	Resultados dos ensaios reacionais agrupados pela composição de cobre 114	
4.2.9.	Difração de raios X para catalisadores pós-reação	120
4.2.10.	Relação entre a seletividade e concentração de sítios ácidos	122
4.2.11.	Avaliação do reuso do catalisador	128
5.	CONCLUSÕES	130
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
APÊNDICE A	– Curva analítica de consumo de H₂.....	142
APÊNDICE B	– Curvas analíticas de cromatografia a gás.....	143
APÊNDICE C	– Exemplo de análise por cromatografia gasosa	145
APÊNDICE D	– Determinação de diâmetro aparente de cristalito	146
APÊNDICE E	– Determinação da composição mássica de CuO através da estimativa de consumo de H₂.....	152
APÊNDICE F	– Espectrogramas de FTIR no modo transmissão	153
APÊNDICE G	– Isotermas de fisissorção de N₂	157
APÊNDICE H	– Relação entre volume de poros e área do TPD-NH₃.....	159

INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial e o combate ao aquecimento global tem impulsionado a produção de fontes de energia renováveis como o biodiesel. No Brasil, desde março de 2018, é obrigatória a adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel convencional segundo a Lei nº 13.263 de março de 2016. Esse e outros fatores levaram a um crescimento extraordinário na produção de biodiesel na última década. A Figura 1 mostra a evolução da produção de biodiesel (B100) no Brasil segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019).

Figura 1 - Produção nacional de biodiesel (em milhões de m³) no período de 2009 a 2018.



Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2019 [1]

O processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais é amplamente utilizado na produção de biodiesel. O principal coproduto deste processo é o glicerol. Aproximadamente 10% em massa de glicerol é gerado do total de biodiesel produzido [2]. Apesar de o glicerol ser uma matéria-prima versátil para síntese de vários produtos químicos com alto valor agregado, sua produção acima da demanda do mercado faz com que sejam gerados grandes estoques desse composto,

o que conseqüentemente, diminui o seu valor de mercado e onera o custo de produção do próprio biodiesel [3]. De fato, a tonelada de glicerol era vendida a US\$ 551 em 2004 e diminuiu para US\$ 149/tonelada em 2015 [4]. Dessa forma, desenvolver processos que utilizem glicerol como matéria-prima é essencial para impulsionar a indústria de biodiesel.

Atualmente, várias cadeias produtivas utilizam o glicerol diretamente em seus processos, como por exemplo, a indústria de cosméticos, farmacêutica, tabaco e alimentícia [5]. Outra forma de valorização do glicerol é sua conversão a produtos de alto valor agregado. Dentre os possíveis derivados do glicerol, alguns dos mais relevantes são o ácido láctico, ácido acrílico, acetol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, epícloridina e o álcool alílico [6].

Dasari e colaboradores (2005) investigaram a conversão de glicerol a propilenoglicol (propano-1,2-diol) e identificaram acetol como produto intermediário dessa reação [7]. Chiu e colaboradores (2006) identificaram a oportunidade na utilização do acetol como molécula plataforma e estudaram o processo de conversão de glicerol a acetol via destilação reativa [8]. A partir de então, mais estudos foram realizados na desidratação do glicerol ao acetol, onde foram avaliados fatores como: diferentes metais como catalisadores, influência do solvente, da temperatura, a natureza dos sítios ácidos de Lewis e/ou Brønsted [9–11].

Já foi demonstrado que catalisadores a base de cobre possuem bom desempenho para desidratação do glicerol ao acetol, porém algumas interações entre o glicerol e os catalisadores ainda não estão bem definidas [12]. Sabe-se que diferentes métodos de síntese conferem características distintas a catalisadores com a mesma composição [13]. O método de síntese por coprecipitação é reconhecido como um dos mais confiáveis em questão de reprodutibilidade e de fácil aplicação [14]. O uso de diferentes agentes precipitantes pode levar a características distintas entre materiais com a mesma composição. Conforme observado por Tarka e colaboradores (2017), catalisadores de céria e cobalto precipitados com K_2CO_3 apresentaram maiores áreas específicas BET e maior volume específico de poros do que quando materiais de mesma composição foram sintetizados utilizando KOH como agente precipitante [15].

Dessa forma, o presente trabalho propôs-se a estudar catalisadores mistos de cobre e zircônia, sintetizados por coprecipitação utilizando diferentes agentes

precipitantes, sendo eles: trietilamina (Et_3N), hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Assim, obteve-se materiais com alta reprodutibilidade e com características físico-químicas diferentes entre cada grupo.

Os materiais foram avaliados, relacionando suas propriedades físico-químicas com seus respectivos desempenhos catalíticos na reação de conversão do glicerol em meio líquido a produtos de valor agregado como acetol e propilenoglicol. Com isso, foi possível avançar no conhecimento no que se refere a: i) influência do agente precipitante na formação dos catalisadores; ii) influência das propriedades físico-químicas dos catalisadores na reação de conversão de glicerol; iii) influência da interação e composição Cu/Zr na reação.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são abordados os principais tópicos que fundamentam o desenvolvimento do presente trabalho. Primeiramente, são apresentados os aspectos da produção de biodiesel que levam a elevada geração de glicerol e como isso afeta o mercado de ambos os produtos, principalmente no que se refere ao aproveitamento do glicerol como matéria-prima para síntese de compostos de valor agregado. Nesse contexto, o avanço na literatura sobre a conversão catalítica do glicerol ao acetol e propilenoglicol é apresentado, com foco nas reações em meio líquido. Por fim, é discorrido sobre a síntese de catalisadores sólidos, especialmente sobre os aspectos do método de síntese por coprecipitação.

1.1. Biodiesel

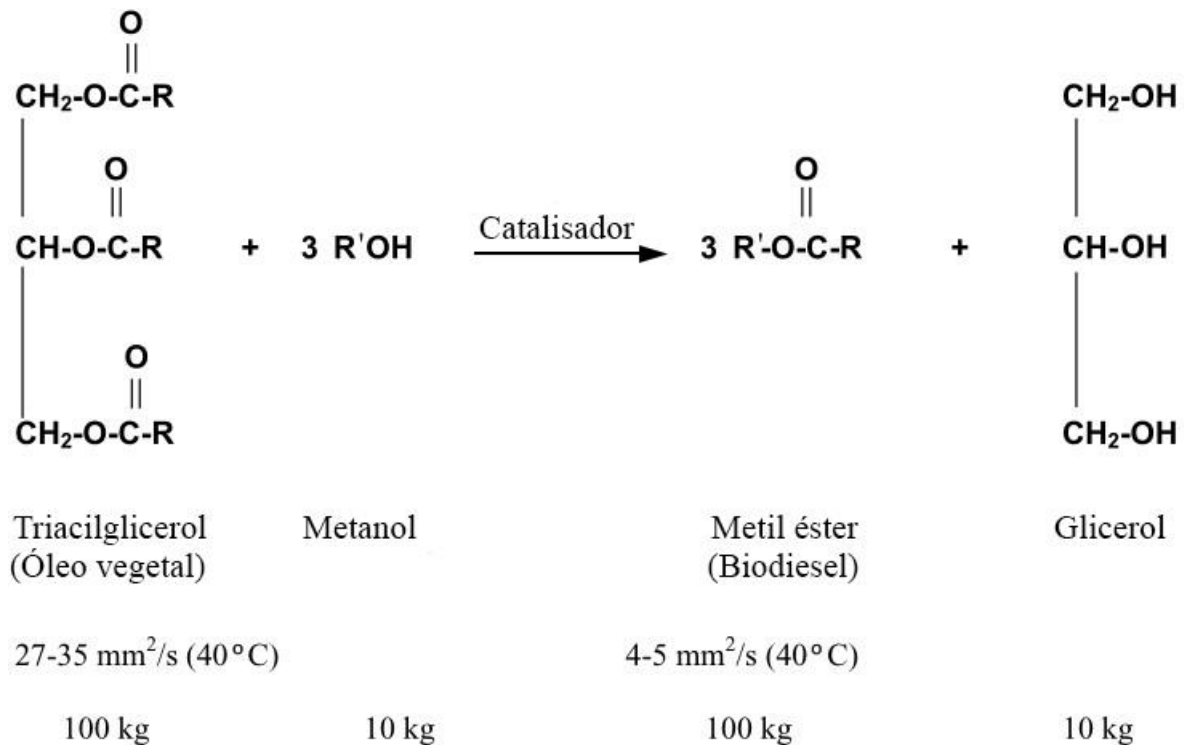
O biodiesel é o principal produto da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, os quais são compostos por ésteres de ácidos graxos, também chamados de triacilglicerol ou triglicerídeos. O outro reagente da reação de transesterificação é comumente um álcool de cadeia curta, como o metanol ou etanol. Apesar de o metanol ser amplamente utilizado nessa reação, no caso das indústrias brasileiras, o etanol tem a preferência (menor custo) devido a fatores políticos e econômicos nacionais [16]. Como grupo funcional orgânico, pode-se categorizar o biodiesel como um conjunto de ésteres. Um dos radicais é derivado do álcool utilizado na reação: metil, ou etil, quando metanol ou etanol forem utilizados, respectivamente. O outro radical é derivado do triacilglicerol e o número de carbonos em cada cadeia pode ter grande variação, devido à natureza dos ácidos graxos [17].

1.1.1. Produção do biodiesel por transesterificação

A Figura 2 mostra um esquema simplificado que representa a reação de transesterificação. Cada mol de triacilglicerol reage com três mols de metanol em presença de catalisadores básicos (e.g. KOH), formando três mols de éster (biodiesel)

e um mol de glicerol. A temperatura de operação é baixa, entre temperatura ambiente e 80 °C para a maioria dos processos [18].

Figura 2 – Esquema da reação de transesterificação.



Uma das principais vantagens do processo de transesterificação de ácidos graxos é que o biodiesel obtido possui um valor de viscosidade cinemática similar ao diesel obtido através da destilação fracionada do petróleo. Dessa forma, o biodiesel pode ser misturado ao diesel comum sem prejudicar o desempenho dos veículos movidos por esse combustível [19]. Ao contrário, o biodiesel apresenta uma série de vantagens em relação ao diesel comum; além de ter origem renovável e ser biodegradável, o biodiesel reduz a emissão de agentes poluentes (com exceção do NO_x), é mais seguro durante o manejo/armazenagem e inclusive pode apresentar melhor desempenho com relação a lubrificação do motor e octanagem [17, 20].

Apesar desses aspectos positivos, a produção de biodiesel ainda apresenta custo elevado, e depende na maioria dos casos, de políticas públicas para tornar-se viável economicamente. Além disso, um dos principais gargalos referentes à

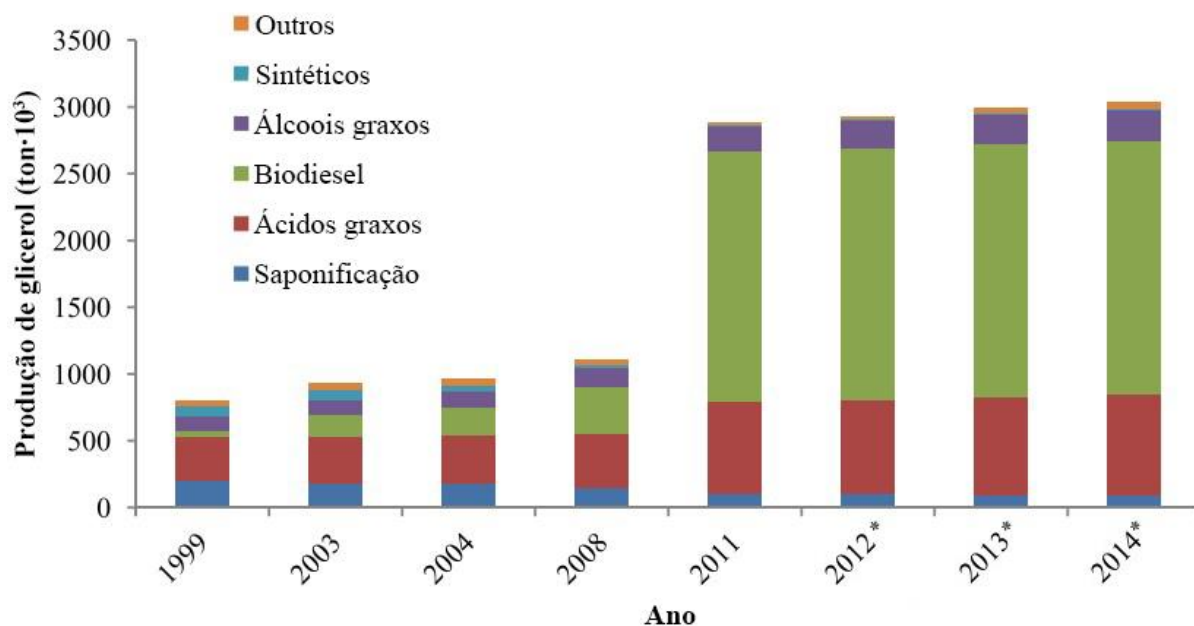
viabilidade da indústria do biodiesel está relacionado ao coproduto da transesterificação: o glicerol [21].

1.1.2. Glicerol como coproduto do biodiesel

Após a reação de transesterificação, é realizada a purificação do biodiesel para alcançar os padrões necessários para sua utilização. Ao fim do processo saem duas correntes principais: i) biodiesel purificado e ii) glicerol bruto; uma mistura contendo alta concentração de glicerol, sais, ácidos graxos não convertidos, água, álcoois (metanol ou etanol) e quaisquer outros compostos gerados na etapa anterior. A composição do glicerol bruto pode variar significativamente dependendo das condições da reação de transesterificação e do grau de purificação que cada planta aplica na corrente de glicerol bruto. A quantidade de glicerol presente no glicerol bruto pode variar de apenas 45% até 90% em alguns casos [22].

Como é mostrado na Figura 2, para cada 100 kg de biodiesel produzido por transesterificação, aproximadamente 10 kg de glicerol são gerados como coproduto. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo e Gás (2019), foram gerados 440,6 mil m³ de glicerol como subproduto do biodiesel no Brasil em 2018, 17,6% a mais que 2017. No início dos anos 2000, a maior parte do glicerol gerado era derivado da indústria de ácidos graxos e sabões, porém, após a ascensão da indústria do biodiesel, a produção de glicerol passou a ser majoritariamente proveniente do processo de transesterificação, como mostra a Figura 3 [3, 23].

Figura 3 – Produção de glicerol por setores industriais.



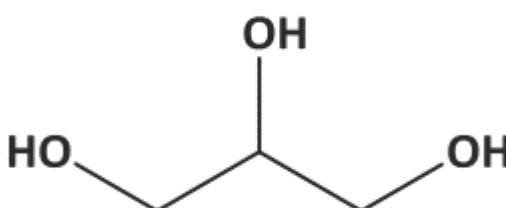
Fonte: Adaptado de (ANITHA; KAMARUDIN e KOFLI, 2016) [23]

O crescimento do mercado de biodiesel acarretou uma oferta cada vez maior de glicerol, acima da demanda requerida pelo mercado atual. Esse fato foi refletido no preço de mercado do glicerol, que apresentou queda do preço do glicerol bruto de 2004 a 2006 no mercado dos EUA [24]. O baixo valor de glicerol bruto gera um problema econômico e ambiental para muitas indústrias de biodiesel, especialmente para aquelas de pequeno e médio porte, devido ao alto custo do processo de purificação do glicerol [25].

Devido ao desenvolvimento de novas aplicações e ao crescimento de mercados tradicionais, o valor do glicerol recuperou parcialmente patamares anteriores [24]. No entanto, enquanto a oferta de glicerol for inteiramente independente da demanda, o valor de mercado desse produto seguirá volátil. Dessa forma, é necessário desenvolver rotas de conversão do glicerol a produtos de alto valor agregado, e assim, mitigar os efeitos da flutuação de preço do glicerol [26].

1.2. Glicerol

O glicerol (propano-1,2,3-triol) é um composto orgânico, líquido viscoso em temperatura ambiente, incolor, inodoro e com sabor adocicado. Enquanto o termo glicerol é usado para determinar a substância pura, a expressão glicerina é geralmente utilizada em referência à solução aquosa de glicerol com pureza maior que 95%.



O glicerol, cuja molécula é representada acima, é um triálcool, possuindo três grupos de hidroxilas hidrofílicas, as quais são responsáveis por sua solubilidade em água e em outros álcoois [27]. As principais propriedades físico-químicas do glicerol estão demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais propriedades físico-químicas do glicerol

Propriedade	Valor
Massa molar	92,0938 g/mol
Densidade	1,261 g/cm ³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C

Fonte: adaptado de (MOTA, PERES PINTO E DELIMA; 2017) [28]

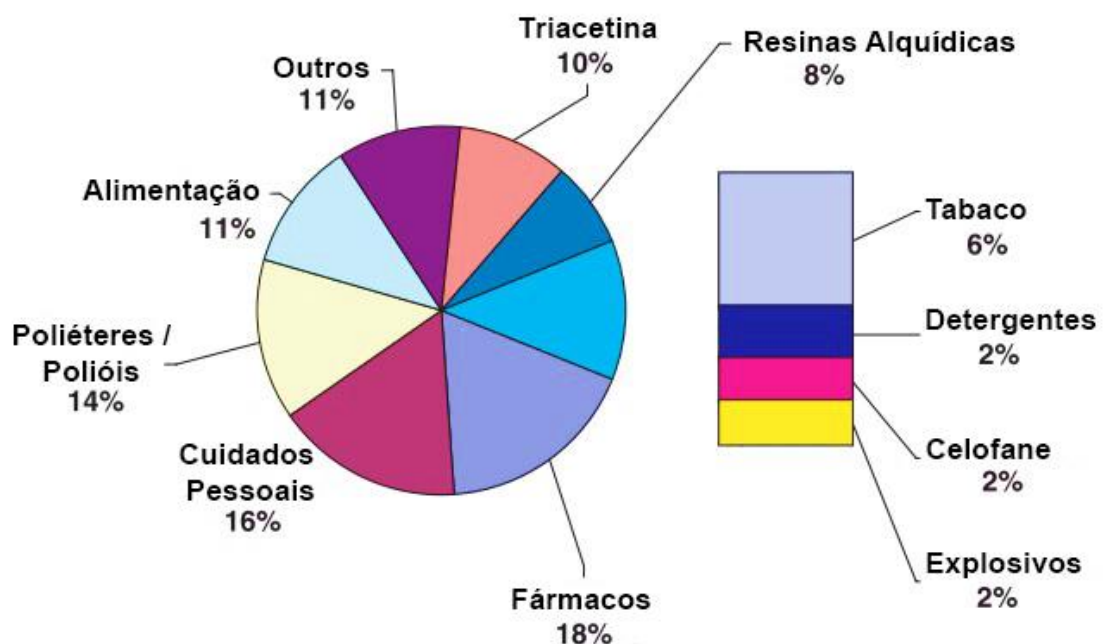
A possibilidade do uso do glicerol em diferentes aplicações é baseada em suas propriedades físico-químicas, tais como: baixa volatilidade, promoção de maciez e flexibilidade, solubilidade, miscibilidade, compatibilidade com uma grande variedade

de substâncias, estabilidade, alta viscosidade e propriedades anticongelantes. Por ser uma substância não tóxica, o glicerol se destaca em aplicações na indústria de alimentos (para humanos e animais), cuidados pessoais, produtos farmacêuticos, entre outros [21].

1.2.1. Principais aplicações do glicerol

O glicerol é uma substância muito versátil, tendo inúmeras aplicações industriais, tanto em aplicações diretas como em sua utilização como matéria-prima para produção de outros compostos. A Figura 4 mostra a fração de cada setor industrial na utilização de glicerol no início dos anos 2000, antes do crescimento da indústria do biodiesel [27].

Figura 4 – Mercado do glicerol em 2002



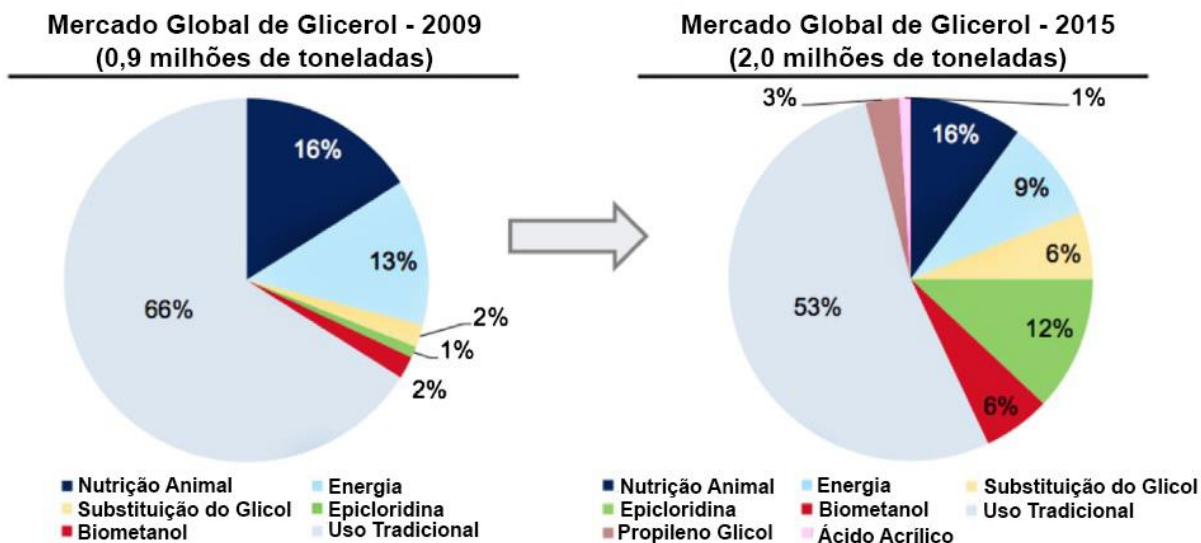
Fonte: adaptado de (ROSSI E PAGLIARO, 2010) [27]

Antes do crescimento da indústria do biodiesel, percebe-se que a maior parte da utilização do glicerol se referia às indústrias alimentícia, farmacêutica, e cuidados

peçoais. Além disso, a indústria química de resinas e polímeros também aparece como um importante setor na utilização do glicerol como matéria-prima para outros produtos.

A partir de 2006, quando a oferta de glicerol no mercado aumentou devido à produção de biodiesel, rapidamente buscou-se novas formas de utilização para o glicerol. A Figura 5 mostra um comparativo entre o mercado do glicerol nos anos de 2009 e 2015. Comparando a Figura 4 e a Figura 5 é possível observar que o mercado tradicional do glicerol perdeu espaço (percentualmente) em relação às novas formas de utilização dessa matéria-prima. Destaca-se o rápido aumento da utilização do glicerol nas áreas de alimentação animal e energia de 2002 para 2009, mercados que se aproveitaram da queda de preço dessa mercadoria à época. Entre 2009 e 2015 observa-se uma tendência de maior utilização do glicerol como matéria-prima de produtos com maior valor agregado, como metanol e a epiclorodina [26].

Figura 5 – Mercado global de glicerol por setor em 2009 e 2015 (estimativa)



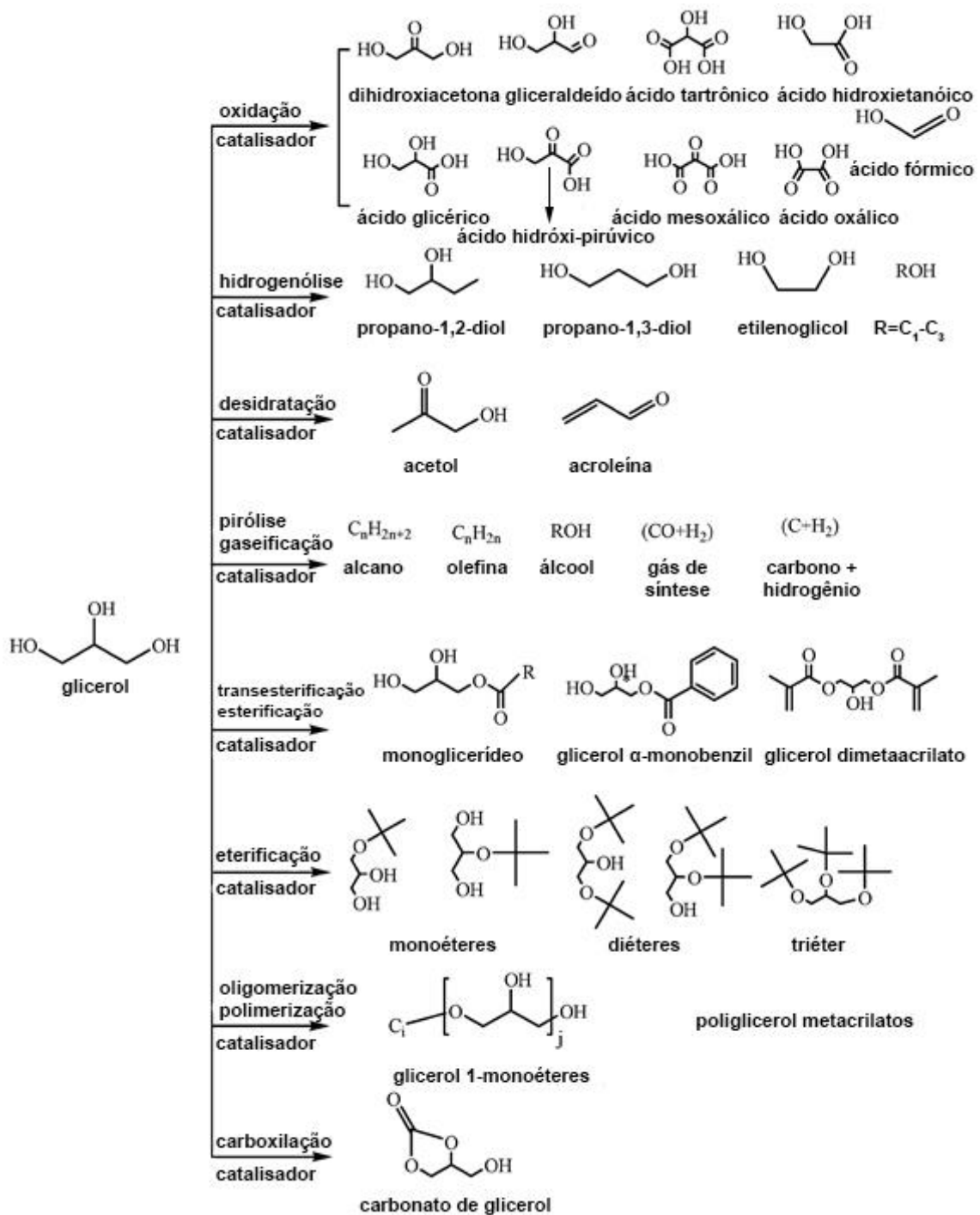
Fonte: adaptado de (CIRIMINNA et al., 2014) [26]

1.2.2. Novas aplicações para o glicerol

O desenvolvimento de produtos com alto valor agregado que sejam derivados do glicerol é uma excelente, e necessária, estratégia para impulsionar a indústria de biodiesel e o mercado do glicerol. Por isso, há uma pesquisa contínua para aperfeiçoamento de processos e busca por novos produtos de interesse envolvendo o glicerol como matéria-prima [26].

A Figura 6 apresenta uma variedade de rotas para conversão de glicerol em produtos de interesse [29].

Figura 6 - Processos catalíticos para conversão do glicerol em produtos químicos de interesse

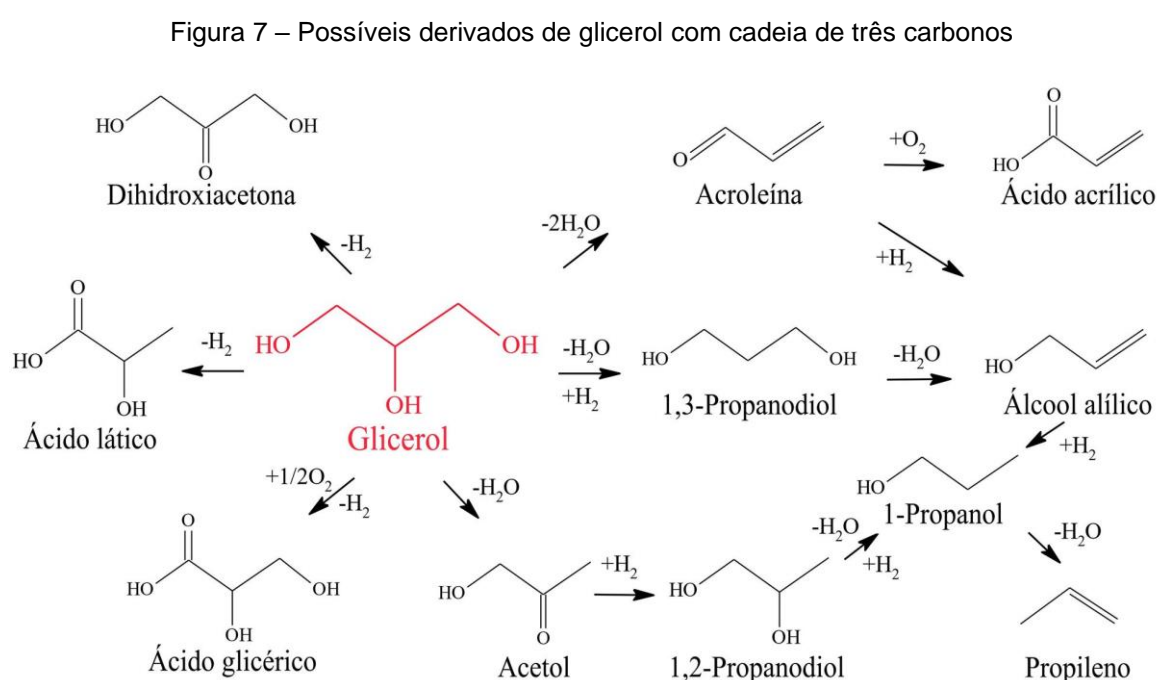


Fonte: adaptado de (ZHOU, BELTRAMI E LU, 2008) [29]

Para os compostos apresentados na Figura 6 serem considerados produtos economicamente viáveis, é necessário que esses possuam alto valor agregado (significativamente maior que o glicerol refinado) e também capacidade de

mercado [30]. Compostos orgânicos C1 e C2 (contendo 1 ou 2 carbonos) podem ser produzidos a partir de matérias primas renováveis de baixo custo como etanol e monóxido de carbono. De forma que o glicerol é um composto C3 saturado, geralmente busca-se a produção de outros compostos C3 de alto valor agregado a partir do glicerol [31].

A Figura 7 apresenta alguns dos principais derivados (C3) de glicerol com potencial econômico e suas possíveis rotas de obtenção [32]:



Fonte: adaptado de (SUN, YAMADA E UEDA; 2016) [32]

Observa-se que a rota de desidratação do glicerol pode levar a formação de acroleína, 1,3-propanodiol e acetol. Dentre esses três produtos, a acroleína é formada preferencialmente em fase gasosa [11, 31], já o 1,3-propanodiol é formado a partir da remoção da hidroxila secundária do glicerol a partir de sítios ácidos de Brønsted [33]. Por fim, a desidratação do glicerol ao acetol é geralmente realizada mediante catálise heterogênea em sítios ácidos de Lewis, pois este tipo de sítio pode ter grande efeito estérico, proporcionando a adsorção do glicerol por um dos carbonos terminais [31]. O uso de catalisadores homogêneos para a desidratação do acetol é raro, pois o meio

ácido homogêneo não leva a boa seletividade aos produtos almejados, já que a reatividade das hidroxilas do glicerol torna-se muito similar [31, 34].

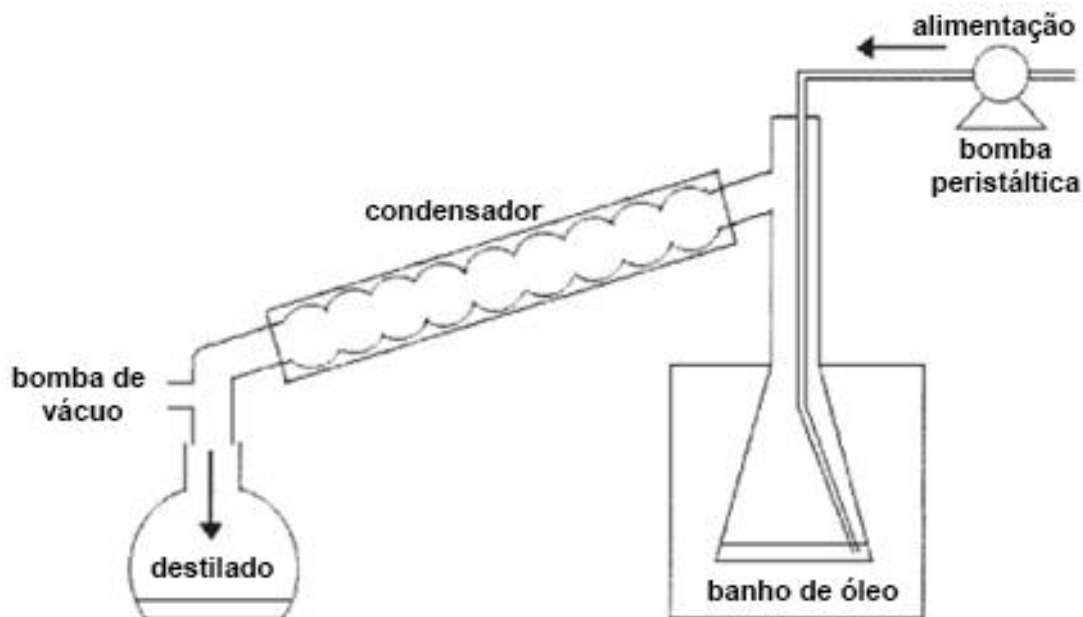
1.3. Conversão catalítica do glicerol a acetol e propilenoglicol

O acetol pode ser um intermediário entre a conversão de glicerol a outros produtos químicos, como: propilenoglicol, ácido pirúvico, ácido propiônico, piruvato de metila e propionato de metila [12]. A possibilidade de desenvolver um processo em duas etapas, convertendo glicerol a acetol e este, posteriormente a outro composto químico, pode ser atrativo devido ao contorno de uma série de problemas causados ao trabalhar diretamente com o glicerol [8].

A produção de propilenoglicol a partir do glicerol pode ser realizada em um único reator e é de amplo consenso da literatura que o acetol é o principal intermediário dessa reação [35–38]. No entanto, ainda há divergências sobre o papel dos catalisadores durante as etapas de formação de cada produto, bem como o mecanismo de formação desses compostos [35]. Apesar disso, esse é um dos principais processos de valorização do glicerol atualmente, inclusive com potencial para aplicações comerciais [31, 39].

Dasari e colaboradores (2005) investigaram a hidrogenólise de glicerol a propilenoglicol em fase líquida em condições relativamente brandas (200 °C; 13,8 bar de H₂) sobre catalisadores de Ni, Pd, Pt, Cu e cromito de cobre (2CuO.Cr₂O), sendo este último identificado como o catalisador mais eficiente para a reação. Os autores ainda relataram o acetol como produto intermediário da reação, sendo possível a sua formação mesmo sem a presença de H₂ [7]. Chiu e colaboradores (2006) deram continuidade a essa pesquisa e estudaram o processo de conversão de glicerol a acetol via destilação reativa, conforme sistema reacional apresentado na Figura 8 [8].

Figura 8 – Esquema experimental de destilação reativa semi-batelada



Fonte: adaptado de (CHIU et al. 2006) [8]

No sistema mostrado na Figura 8, o glicerol é alimentado ao reator através de uma bomba peristáltica. O reator é acoplado a uma coluna de destilação, a qual é conectada a um frasco coletor e uma bomba de vácuo. O sistema é submetido a uma pressão de 98 kPa (ligeiramente abaixo da pressão atmosférica), e devido a grande diferença de volatilidade, o acetol passa da fase líquida a fase gasosa onde posteriormente é condensado.

O catalisador com melhor desempenho na reação em batelada foi cromito de cobre ($2\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}$); para reação conduzida em $240\text{ }^\circ\text{C}$, com agitação de 100 rpm, até a completa conversão de glicerol. Os autores obtiveram em torno de 87% de conversão de glicerol e cerca de 80% de seletividade a acetol. Dessa forma, $2\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}$ foi utilizado nos estudos do sistema semi-batelada, no qual a seletividade a acetol foi $>90\%$ e também foi demonstrado que uma pequena quantidade de água na alimentação de glicerol diminuiu a formação de resíduos no reator [8].

Miyazawa e colaboradores (2006) estudaram a desidratação do glicerol a acetol empregando catalisadores heterogêneos contendo metais nobres (Ru/C, Rh/C, Pt/C e Pd/C) combinados com catalisadores ácidos homogêneos ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, e $\text{HCl}_{(\text{aq})}$) e resina de troca iônica de característica ácida *Amberlyst 15*[®]. Os parâmetros de reação utilizados foram: 20% (m/m) de glicerol em solução aquosa, volume de 20 mL,

8.0 MPa de pressão inicial de H₂, 10 h de reação com 150 mg de catalisador metálico (+300 mg de Amberlyst). Os autores concluíram que a desidratação do glicerol a acetol ocorre sobre sítios ácidos e o catalisador mais eficiente foi *Amberlyst 15*[®]. Além disso, o acetol foi convertido a propilenoglicol quando na presença de H₂ sobre catalisador metálico [9].

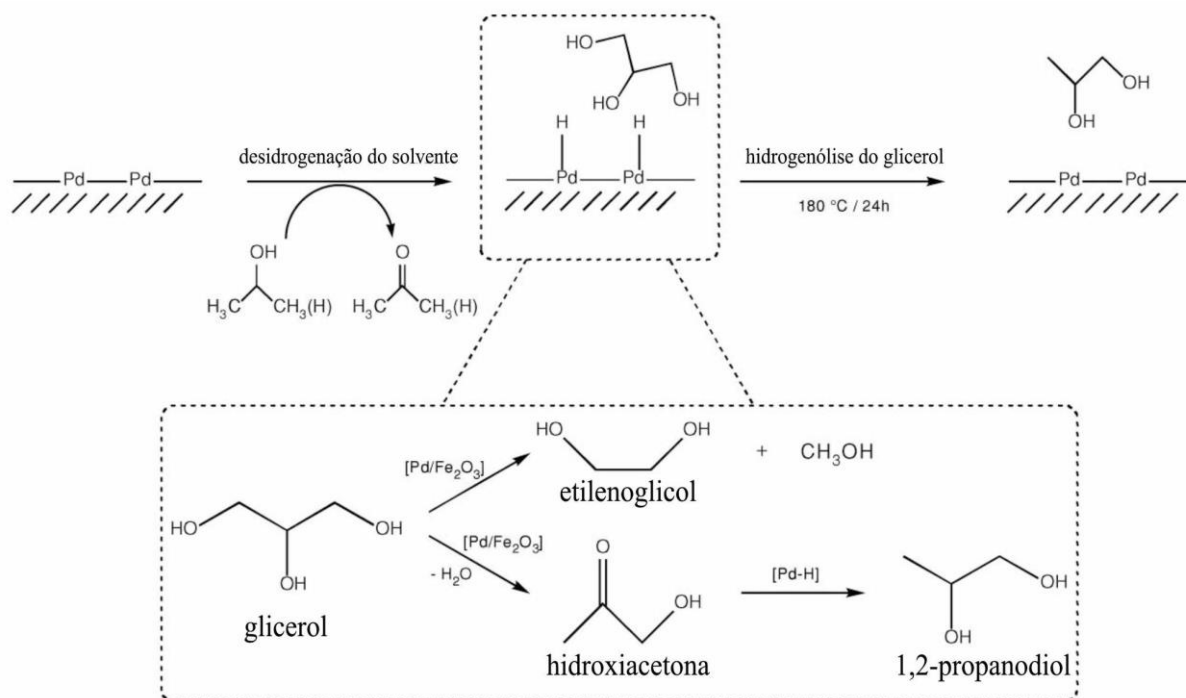
O uso de metais nobres como catalisadores deve ser preferencialmente evitado, devido à escassez de recursos bem como pela oneração do processo. Além disso, a utilização de metais nobres para hidrogenólise do glicerol pode levar a quebra das ligações C – C, diminuindo a seletividade aos produtos C₃ [40]. Catalisadores a base de Ni podem ser interessantes na conversão de glicerol, porém Ni também mostra-se suscetível a promover a quebra das ligações C – C [31, 41]. De modo geral, catalisadores a base de cobre mostram-se ativos e seletivos na conversão de glicerol a acetol e propilenoglicol, tornando-se promissores para aplicação comercial [31, 39].

Mane e Rode (2012) investigaram a conversão de glicerol a acetol usando água ou 2-propanol como solvente e utilizando catalisadores tipo Cu:Al com diferentes composições. Os autores conduziram os ensaios reacionais em reator batelada a 220 °C, com 0,8 g de catalisador (com Cu na forma metálica), P = N₂ (1 atm), por 3 h, com solução de 20% em massa de glicerol. Quando água foi usada como solvente, a conversão máxima de glicerol obtida foi de 26% com seletividade ao acetol de 92%. Foi observada a formação de propilenoglicol com baixa seletividade (<7%), que segundo os autores, é gerado por meio de hidrogenação do acetol *in situ*.

Quando o solvente utilizado no processo foi o 2-propanol, os autores observaram um grande aumento na conversão de glicerol, chegando a 86% para os catalisadores Cu:Al (70:30). No entanto, para os materiais Cu:Al (50:50 e 30:70) a seletividade ao acetol caiu de ~90%, quando água foi usada como solvente, para ~50% quando 2-propanol foi utilizado como solvente. Quando a composição de Cu:Al foi 70:30 a seletividade ao acetol caiu drasticamente de 89% para 18%. No entanto, a seletividade ao propilenoglicol chegou a 38% para Cu:Al (50:50) e 29% para Cu:Al (30:70). Segundo os autores, a alta formação de propilenoglicol ocorre devido a hidrogenólise causada a partir transferência de hidrogênio proveniente do solvente [11, 42].

O mecanismo da hidrogenólise seletiva do glicerol ao propilenoglicol em atmosfera inerte é apresentado na Figura 9. O esquema mostra o exemplo de um catalisador de Pd capaz de desidrogenar o solvente (no caso, etanol ou 2-propanol), seguido da hidrogenólise do glicerol ao propilenoglicol, tendo acetol como intermediário da reação [42].

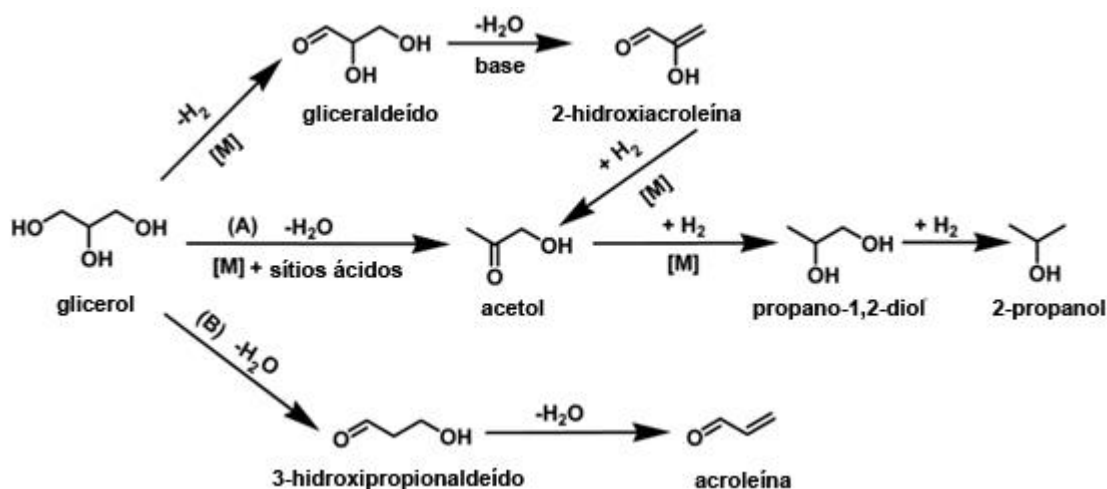
Figura 9 – Hidrogenólise seletiva do glicerol em atmosfera inerte



Fonte: adaptado de (MUSOLINO et al., 2009)

A Figura 10 apresenta algumas possíveis reações para hidrogenólise do glicerol. Segundo Mane e Rode (2012), na rota (A), a hidrogenólise de glicerol ao propilenoglicol ocorre mediante a desidratação do glicerol ao acetol em fase líquida i) com uma combinação de sítios ácidos e metálicos ou ii) com uma combinação de sítios básicos e metálicos. A rota (B) refere-se à desidratação do glicerol em fase gasosa resultando na formação de acroleína.

Figura 10 - Possíveis reações em série e paralelas na hidrogenólise do glicerol



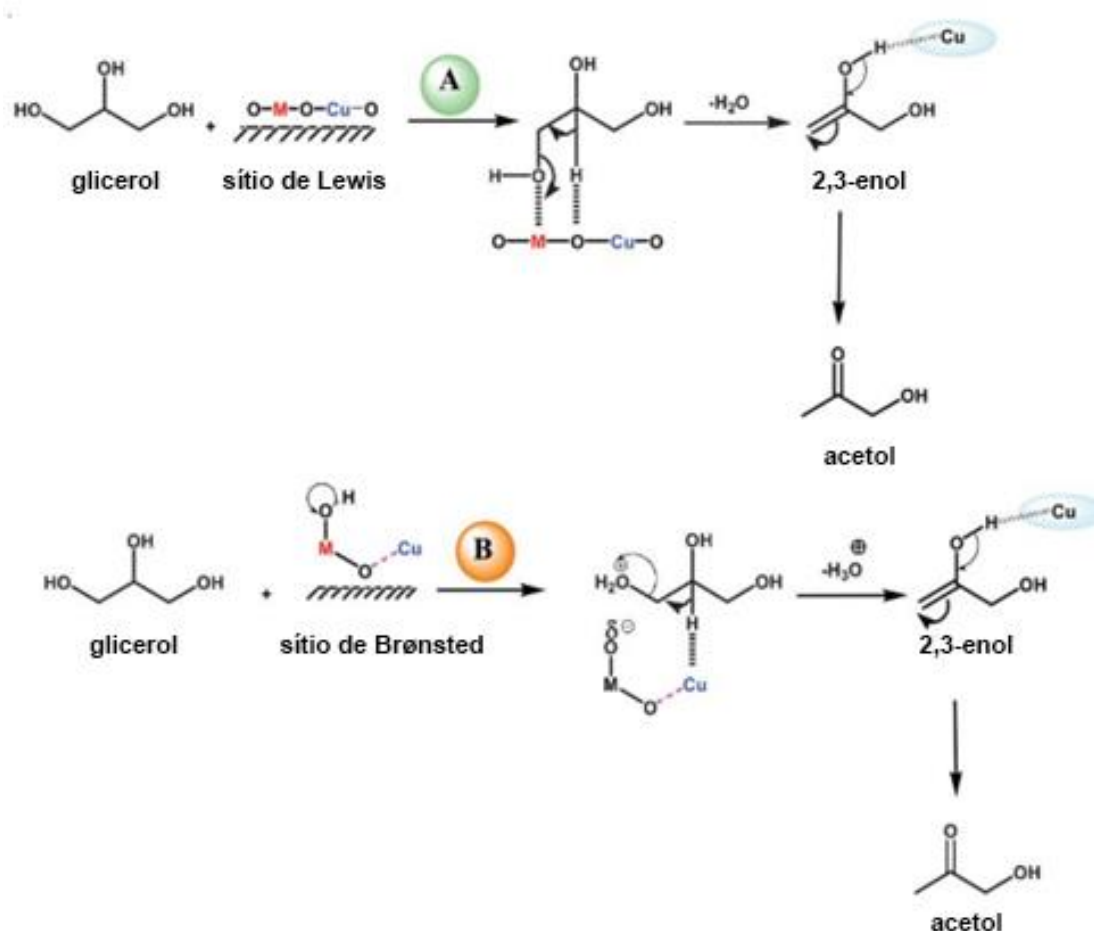
Fonte: adaptado de (MANE e RODE, 2012) [11]

A influência da natureza dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, bem como o estado de oxidação de cobre na desidratação de glicerol a acetol foi avaliada por Mane e colaboradores (2013). Os autores prepararam catalisadores de cobre modificado com Ba, Mg, Zr, Zn, Al, e Cr. Os experimentos de conversão de glicerol em batelada foram conduzidos a 220 °C, atmosfera inerte (N₂; pressão ambiente), com 1 g de catalisador para um volume de 100 mL da mistura reacional contendo 20% em massa de glicerol. Os catalisadores Cu-Ba, Cu-Mg, Cu-Zr e Cu-Al apresentaram alta seletividade ao acetol: 98%, 79%, 87% e 92% respectivamente. Porém, esses mesmos materiais mostraram uma baixa conversão (25%) de glicerol após 3 h de reação [10].

O mecanismo de reação para cada tipo de sítio ácido foi proposto conforme mostrado na Figura 11. O caminho (A) refere-se à reação sobre sítios ácidos de Lewis. Este mecanismo sugere a remoção do OH⁻ primário do glicerol enquanto ocorre a abstração de um átomo de hidrogênio do carbono adjacente. A abstração desse próton é facilitada pela interação com hidrogênio formada com o óxido metálico presente no catalisador. Após essa etapa, há a formação do 2,3-dihidroxipropeno e de H₂O, este, na superfície do catalisador. Posteriormente, ocorre a etapa de tautomerização do 2,3-dihidroxipropeno a acetol. Nesta etapa, óxido de cobre ou cobre metálico atuam na desprotonação da hidroxila do carbono secundário seguida da imediata protonação desse mesmo carbono [10].

Para os catalisadores que apresentaram sítios ácidos de Brønsted foi proposto o caminho de reação (B). Inicialmente ocorre a protonação da hidroxila primária do glicerol, seguida da desprotonação do carbono secundário tanto por cobre metálico ou oxigênio proveniente de óxidos metálicos. Ao fim dessa etapa ocorre a formação do 2,3-dihidroxiopropeno, o qual é convertido ao acetol via tautomerização, da mesma forma proposta pelo caminho (A) [10].

Figura 11 - Caminhos de reação propostos para desidratação do glicerol ao acetol



Fonte: adaptado de (MANE et al, 2013) [10]

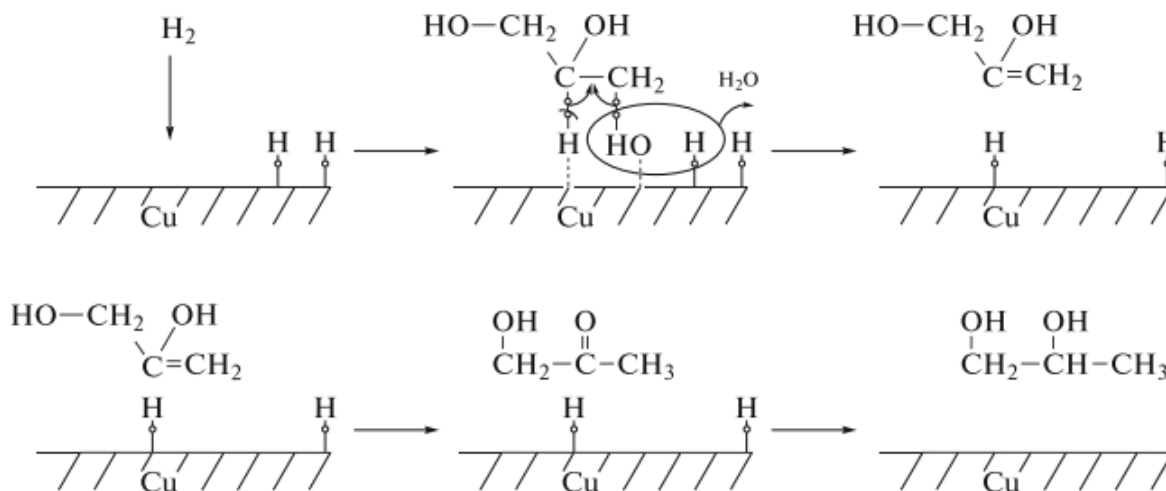
Os autores também propõem que os passos de desprotonação durante as etapas de desidratação e de tautomerização sejam catalisadas majoritariamente por cobre metálico e não por óxidos metálicos. Isso foi observado devido a presença de cobre metálico nos materiais Cu-Zr e Cu-Al, os quais foram mais seletivos ao acetol em relação aos materiais Cu-Ba e Cu-Zn, nos quais não foi observado cobre metálico.

Conforme descrito na literatura, há necessidade do uso de catalisadores sólidos ácidos (especialmente Lewis) para desidratação seletiva de glicerol a acetol [9, 11, 31, 43, 44]. Quando Al_2O_3 foi usado como suporte, a presença de sítios metálicos (Cu) foi considerada essencial para ocorrer a reação [35]. Chimentão e colaboradores também consideraram que a interação entre Cu com os suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 ($\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Cu/ZrO_2) forma os sítios ativos na interface de Cu para a reação de desidratação seletiva do glicerol [45].

Dmitriev e colaboradores (2020) compararam os resultados de reação obtidos ao usar os catalisadores $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ (composição de 65% inicial de CuO). As reações foram realizadas em reator batelada de 300 mL de capacidade com 150 g de solução (80% em massa de glicerol em água), 7,5 g de catalisador, 200 °C, 20,2 bar (H_2) e agitação de 1200 rpm. Quando $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi utilizado, a conversão de glicerol foi de 7% com seletividade ao acetol de 9,7%, números baixos quando comparados com o desempenho de catalisador $\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$, que resultou em 55% de conversão de glicerol com 97% de seletividade ao propilenoglicol. Por fim, ao alterar a atmosfera de redutora (H_2) para inerte (N_2), o catalisador $\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ (60% de Cu^0) apresentou conversão de glicerol de 6,6% com seletividade ao acetol e ao propilenoglicol de 57,3% e 42,7% [35].

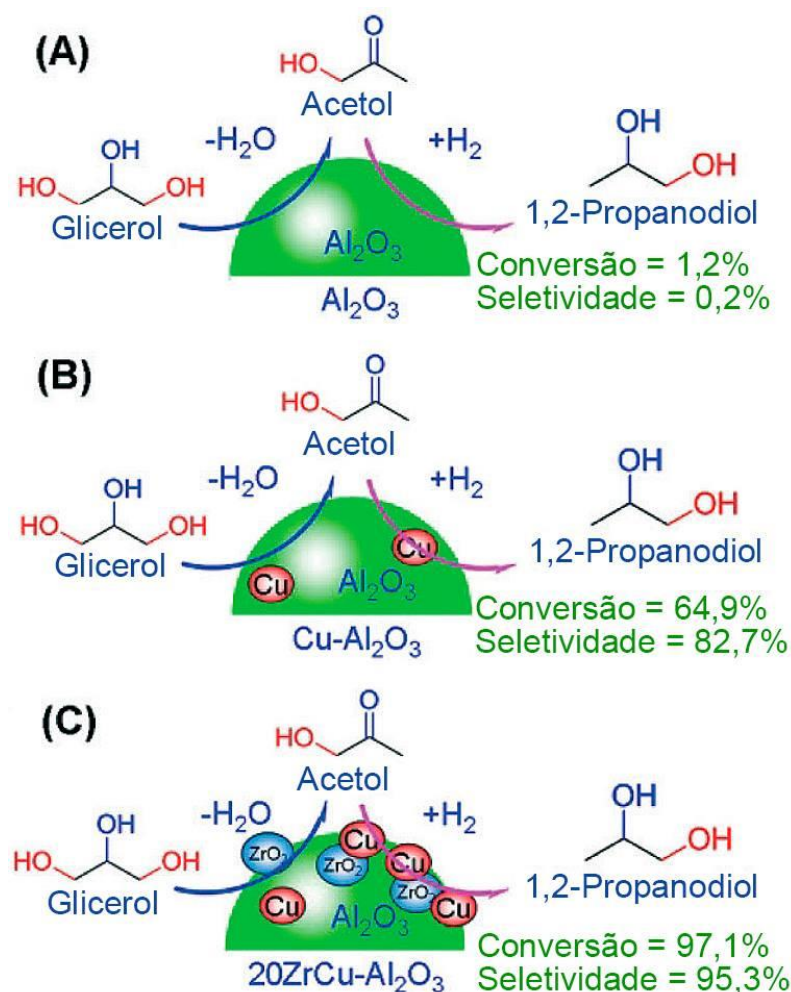
Dessa forma, os autores propuseram o mecanismo de conversão do glicerol ao propilenoglicol conforme apresentado na Figura 12. Primeiramente, os sítios de cobre metálico adsorvem hidrogênio molecular (H_2), formando dois átomos de hidrogênio separados. Posteriormente, glicerol é adsorvido então com interações entre os grupos $\alpha\text{-OH}$ e $\beta\text{-CH}$ e a superfície do catalisador. A hidroxila ($\alpha\text{-OH}$) forma água com o hidrogênio da superfície, enquanto ocorre a quebra de ligação C – H referente ao carbono secundário, deixando outro átomo de hidrogênio na superfície. Resultando, assim, na formação de um enol, o qual rapidamente sofre isomerização ao acetol. Por fim, o acetol reage com dois átomos de hidrogênio na superfície do catalisador para formação do propilenoglicol [35].

Figura 12 – Mecanismo para conversão de glicerol ao propilenoglicol. A importância do sítio metálico.



Fonte: adaptado de (DMITRIEV et al., 2020) [35]

Cai, Zhu e Xiao (2016) avaliaram o efeito de ZrO_2 como promotor de catalisadores $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de hidrogenólise de glicerol ao propilenoglicol realizada em reator de leito fixo. Os autores relataram melhora no desempenho catalítico conforme apresentado na Figura 13. Quando apenas Al_2O_3 foi utilizado, a conversão de glicerol foi de 1,2% com seletividade ao propilenoglicol de apenas 0,2%. Esse resultado demonstra novamente que Al_2O_3 não é ativo para a hidrogenólise de glicerol. Ao utilizar o material $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$, a conversão de glicerol obtida foi de 64,9% e a seletividade ao propilenoglicol chegou a 82,7%. Por fim, quando o catalisador $20\text{ZrCu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ foi testado em reação, obteve-se conversão de glicerol de 97,1%, com seletividade ao propilenoglicol de 95,3%. Os autores relacionaram a melhora dos resultados dos catalisadores $\text{ZrCu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ com o aumento de acidez causado pela adição de zircônia, além de uma melhor dispersão de Cu [36].

Figura 13 – Análise de catalisadores ZrCu-Al₂O₃ na conversão de glicerol ao propilenoglicol

Fonte: adaptado de (CAI, ZHU, e XIAO, 2016)

Catalisadores tipo xCu-ZrO₂ (x = razão atômica Cu/Zr) foram testados na hidrogenólise do glicerol ao propilenoglicol. As reações foram realizadas em reator Parr® de 100 mL, onde 25 g de solução (40% em massa de glicerol em água) e 0,6 g de catalisador foram submetidos a 200 °C, 40 bar (H₂), 500 rpm, durante 8 h. Conversões de glicerol de 10,5% com seletividade ao propilenoglicol acima de 90% foram obtidas com os materiais contendo 2,5CuZr e 6CuZr. Os autores relataram que esses catalisadores demonstraram alta estabilidade, sem nenhum indício de lixiviação dos componentes. No entanto, foi observada uma leve oxidação e sinterização de cobre após 4 reações consecutivas com o mesmo catalisador. Por fim, foi relatado um decréscimo do rendimento de propilenoglicol após o primeiro uso, provavelmente

relacionado a formação de depósitos orgânicos nos sítios metálicos do catalisador [46].

1.4. Síntese de catalisadores

A catálise heterogênea está presente em grande parte dos processos industriais. A maioria dos processos químicos, sejam eles convencionais ou emergentes, são realizados utilizando catalisadores sólidos em reações em fase líquida, gasosa ou sistemas bi/trifásicos [47]. No entanto, a síntese de catalisadores sólidos envolve múltiplas etapas, e o estudo químico por trás delas é complexo. Muitas vezes, para sistemas já estabelecidos, a otimização de catalisadores se dá pelo conhecimento empírico, e não pelo entendimento dos fundamentos químicos que permeiam os processos [14].

Ao longo dos anos, houve estudos na busca do conhecimento físico-químico que envolve os métodos de síntese de catalisadores [48–51], as etapas do processo [13, 52], e os diversos parâmetros de cada etapa [53–56]. Embora o conhecimento teórico sobre a síntese de catalisadores tenha evoluído muito durante as últimas quatro décadas [13, 48, 49, 52, 54–56], grande parte dos estudos sobre a preparação de catalisadores recai sobre a comparação entre diferentes métodos de síntese [50, 57–60].

A aplicação de catalisadores preparados por diferentes métodos de síntese, em uma mesma reação, é um importante passo para a compreensão de quais características dos catalisadores contribuem para os resultados desejados. Dentre os principais métodos de síntese de catalisadores destacam-se a impregnação, a deposição-precipitação e a coprecipitação [47, 50, 59, 61]. No entanto, cada método é composto por diferentes etapas, e cada uma dessas pode influenciar nas características finais dos materiais [53–56].

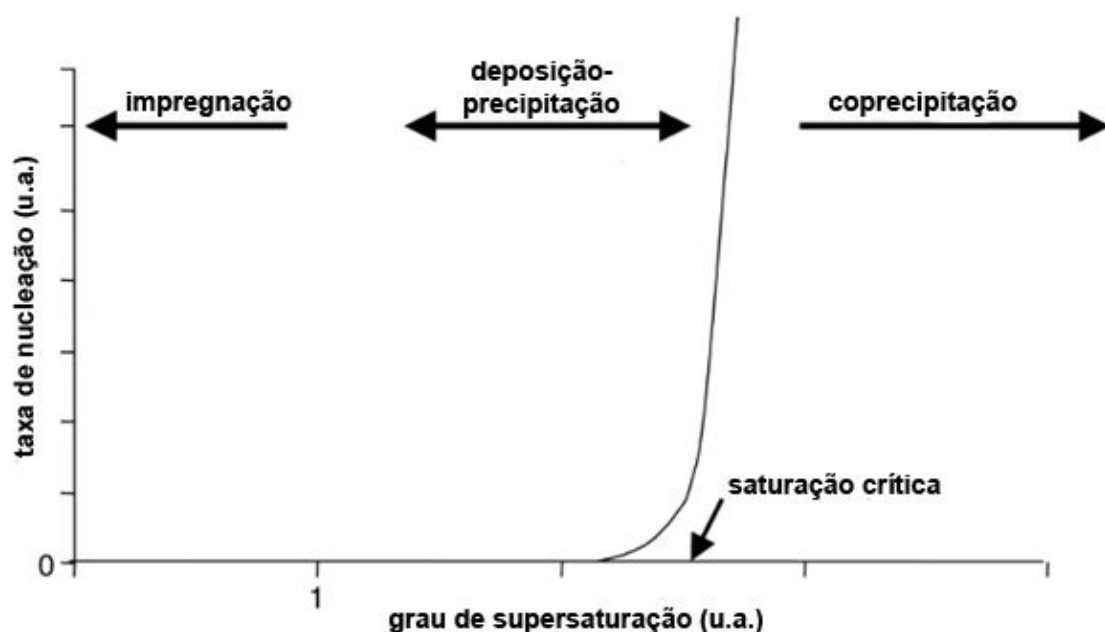
O método de impregnação caracteriza-se pelo depósito da fase ativa (geralmente um metal proveniente de um sal inorgânico) sobre um suporte sólido previamente obtido. O procedimento consiste na diluição do precursor da fase ativa, seguida da interação dessa solução com o suporte sólido. Posteriormente, essa mistura é seca para remoção completa do solvente, o qual geralmente pode ser água

ou algum solvente orgânico, a depender dos precursores utilizados [47, 52, 60]. Dessa forma, a síntese de catalisadores por impregnação é considerado um método relativamente simples, o qual não requer equipamentos sofisticados e também não produz uma grande quantidade de resíduos [47, 62].

O método de síntese de catalisadores por deposição-precipitação envolve dois fenômenos: i) precipitação de partículas formadas no seio da solução ou nos poros do suporte e ii) interação com a superfície do suporte. A mistura de síntese deve ser realizada na composição desejada entre a fase a ser precipitada-depositada e o suporte. A precipitação é causada pela adição de uma solução alcalina, no entanto, deve-se evitar uma alta taxa de precipitação no seio da solução, pois isso acarreta a deposição de partículas fora dos poros do suporte. Portanto, a taxa de nucleação deve ser maior na superfície do suporte que no seio da solução [52, 60].

A Figura 14 apresenta a curva da taxa de nucleação em função da supersaturação de uma solução qualquer. Observa-se que o método de impregnação é realizado abaixo do limite de solubilidade dos precursores, enquanto a deposição-precipitação é conduzida em uma faixa um pouco abaixo da saturação crítica. Por fim, o método de síntese por coprecipitação ocorre acima da saturação crítica [62].

Figura 14 – Relação entre nucleação homogênea e o grau de supersaturação

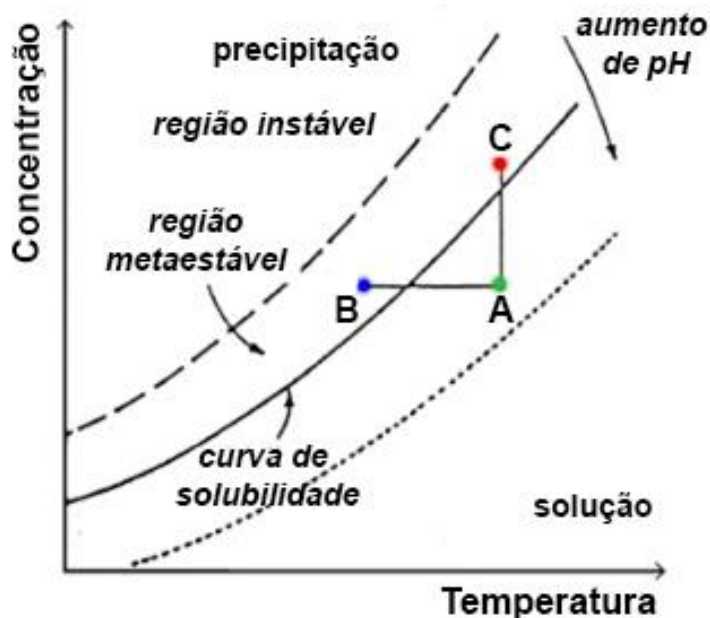


Fonte: adaptado de (LOK, 2009) [62]

1.4.1. Coprecipitação

A coprecipitação é um método de síntese que consiste na formação de sólidos a partir de uma solução, geralmente aquosa e composta por sais inorgânicos como precursores, e tem sido extensivamente usado para produzir catalisadores de óxidos mistos [14, 47, 51, 63]. A Figura 15 apresenta a concentração em função da temperatura e do pH durante o fenômeno de precipitação para uma solução qualquer. O fenômeno de precipitação (nucleação homogênea) é induzido através da supersaturação da solução. Conforme mostrado na Figura 15, as possíveis rotas para aumentar o grau de saturação da solução incluem: a diminuição da temperatura (A→B), evaporação do solvente (A→C), as quais são transformações físicas, ou a variação do pH (deslocamento da curva de solubilidade) com a adição de agentes precipitantes (processo químico). Sendo que o processo químico é o predominantemente utilizado na síntese de catalisadores heterogêneos [52, 64].

Figura 15 – Concentração em função do pH e da temperatura



Fonte: adaptado de (CAMPANATI et al., 2003) [52]

Em comparação com outros métodos de síntese, a coprecipitação pode necessitar de equipamentos mais sofisticados e de um maior controle das condições de operação. No entanto, a síntese por coprecipitação é capaz de produzir

catalisadores com altas cargas de fase ativa (até 80%) em comparação com a impregnação (<30%) e é atrativa para uma variedade de processos industriais, como a síntese Cu/ZnO/(Al₂O₃) para produção de metanol [14, 62].

As etapas que compõe a síntese por coprecipitação estão resumidas a seguir [14, 52, 62, 65]:

i) Precipitação: esta é a etapa de maior importância do processo, em que ocorre a coprecipitação dos precursores e suas propriedades fundamentais são definidas. A formação dos precipitados pode acontecer por diversos mecanismos, mas em geral envolve três passos principais: mistura das soluções, nucleação e crescimento dos cristais, e finalmente a agregação de partículas primárias.

ii) Envelhecimento: durante a etapa de precipitação (ou coprecipitação), há majoritariamente a formação de materiais amorfos. O tempo de envelhecimento favorece a conversão de fases amorfas para fases cristalinas por trocas iônicas que ocorrem em solução, acarretando também em uma maior homogeneidade dos precursores.

iii) Recuperação da fase sólida e lavagem: nesta etapa realiza-se a separação dos precursores da solução de síntese. Esta separação pode ocorrer por filtração, decantação ou centrifugação. O sólido então é lavado com água destilada para remoção de impurezas e resquícios da solução de síntese.

iv) Secagem: é a etapa de eliminação do solvente (geralmente água) dos poros dos sólidos. É um procedimento trivial para sólidos cristalinos, mas torna-se crítico em materiais floculados ou hidrogéis, pois para esses últimos casos, a secagem pode destruir a estrutura desejada dos materiais.

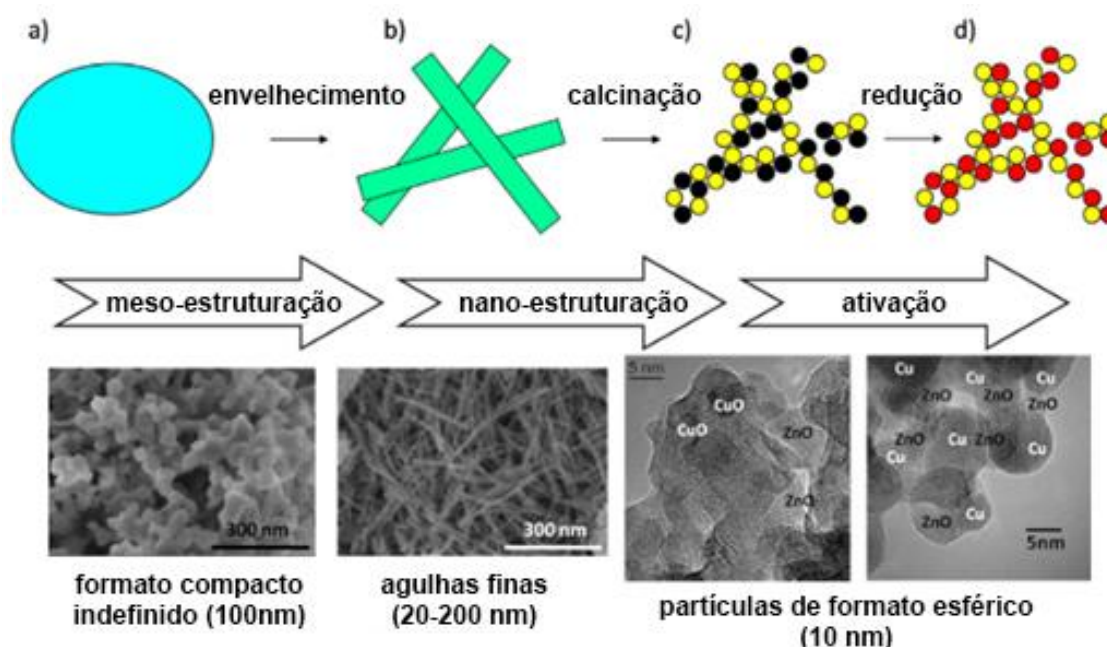
v) Calcinação: é um tratamento térmico além da secagem, realizada em ar, no qual a temperatura deve ser superior àquela usada em reação. Quando outras atmosferas são utilizadas (N₂ ou vácuo, por exemplo), o termo aquecimento geralmente é utilizado. Durante o processo de calcinação, ocorre a perda de H₂O ou CO₂ quimicamente ligados, além de importantes modificações químicas e físicas. Nesta etapa, a natureza das fases é alterada (formação de óxidos metálicos), bem

como sua estrutura, e há a formação de fases ativas e estabilização de propriedades mecânicas e texturais através do fenômeno da sinterização.

vi) Ativação: é a fase final da preparação de catalisadores. Esse procedimento é necessário para algumas operações e que consiste no tratamento térmico dos materiais com condições atmosféricas específicas como para a redução de óxidos metálicos.

A Figura 16 apresenta um esquema de como algumas etapas da síntese de coprecipitação influenciam na evolução microestrutural do catalisador industrial Cu/ZnO. Durante a etapa de envelhecimento (a→b), as partículas que inicialmente não possuíam formato definido, cristalizam em formato de agulhas. Na calcinação, as agulhas decompõem-se individualmente em nanoestruturas de CuO/ZnO. Por fim, a etapa de ativação é realizada através da redução de CuO a Cu⁰, conferindo um formato esférico às partículas [14].

Figura 16 – Representação esquemática e imagens de microscopia eletrônica da evolução estrutural de catalisadores Cu/ZnO



Fonte: adaptado de (BEHRENS, 2015) [14]

Apesar de cada processo da síntese afetar as propriedades dos catalisadores, a etapa onde ocorre o fenômeno da coprecipitação é de fundamental importância, e pode ser realizada por diversos métodos de operação [62]. No âmbito dos processos em batelada, há basicamente três modos de conduzir a coprecipitação: a) adicionar a solução básica à solução ácida de sais metálicos (pH crescente); b) adicionar a solução ácida de sais metálicos à solução básica (pH decrescente); ou c) adicionar as duas soluções simultaneamente no recipiente de síntese (pH constante) [66].

O efeito do pH de precipitação é um dos parâmetros mais estudado referente ao método de coprecipitação. Essa variável pode influenciar em diferentes aspectos do catalisador, tais como: tamanho de partículas, área superficial, e principalmente a fase do material [14, 53, 56, 62]. A coprecipitação por pH crescente é um modo de operação trivial, principalmente em escala laboratorial, devido a simplicidade dos equipamentos necessários e a facilidade do controle do pH [55, 63, 67].

A coprecipitação realizada por variação de pH (crescente ou decrescente) leva a formação de precipitados heterogêneos. Durante a coprecipitação com variação de pH crescente, os produtos formados durante os estágios iniciais de operação (em condições ácidas ou neutras) são ricos em ânions como carbonatos, nitratos, cloridratos ou sulfatos [14, 62, 65]. Porém, a formação de precipitados tipo hidróxidos são mais favoráveis termodinamicamente, e dessa forma, uma longa etapa de envelhecimento é necessária caso deseje-se substituir os contra-íons formados nos estágios iniciais. Além disso, os compostos com menor solubilidade precipitam primeiro, o que pode levar a uma sequência indesejada de precipitação dos produtos [52, 62, 65].

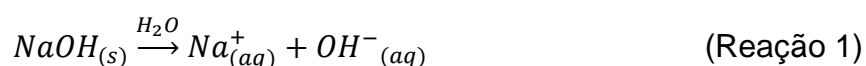
Quando a coprecipitação é realizada por pH decrescente, o excesso inicial de base (agente precipitante), faz com que produtos ricos em hidróxidos sejam precipitados durante a maior parte do tempo de operação, enquanto uma menor parte dos produtos formados nos estágios finais de operação possuem outros ânions em sua composição, resultando em uma mistura com maior homogeneidade dos materiais precipitados [62]. Com relação às características texturais, o método de coprecipitação por pH crescente leva a formação de produtos com maior volume de poros, pois diminui a formação de plaquetas de hidróxidos metálicos, as quais apresentam baixa porosidade [14, 62].

1.4.1.1. Agentes precipitantes

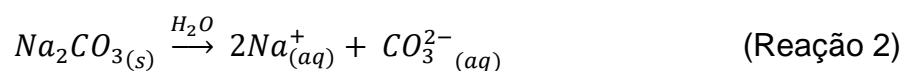
O controle (ou variação) de pH durante a síntese de coprecipitação é realizado com a utilização de um agente precipitante, o qual é geralmente uma substância de caráter básico, como NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₂)₂CO, NH₄OH ou Et₃N (trietilamina).

De maneira geral, os agentes precipitantes podem ser classificados com relação aos ânions formados por eles: os hidróxidos (NaOH, KOH, NH₄OH) e os carbonatos (Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₂)₂CO) [68].

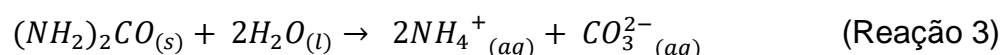
Os agentes precipitantes hidróxidos dissociam íons hidróxidos quando dissolvidos em água, aumentando o pH da solução diretamente, de acordo com o exemplo apresentado na Reação 1 [68, 69]:



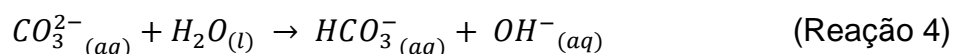
Quando os sais de carbonato são dissolvidos em água, a dissociação ocorre conforme o exemplo apresentado na Reação 2 [68, 69]:



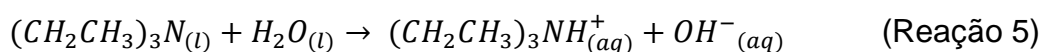
No caso de (NH₂)₂CO (ureia), este composto se decompõe em água (entre 80 °C e 100 °C) conforme a Reação 3 mostra a seguir [68]:



Íons de carbonato (CO₃²⁻) são altamente nucleofílicos, capazes de promover a hidrólise da água conforme apresentado na Reação 4 [69]:



Assim, a concentração dos íons (OH⁻) aumenta no meio, elevando o pH das soluções ao adicionar agentes precipitantes que formam carbonatos. De modo similar, o grupo das aminas atuam na desprotonação da água, aumentando a concentração dos íons (OH⁻) no meio, como mostrado na Reação 5, no exemplo da trietilamina [69]:



A escolha adequada do agente precipitante passa por vários fatores, desde o modo de operação, o tipo de catalisador e, principalmente suas propriedades. A utilização de NaOH por exemplo, exige uma maior atenção ao controle do pH, pois uma pequena adição pode causar uma grande mudança, principalmente quando a síntese é operada na faixa de pH próximo a 7. O pH muito elevado pode levar a formação de precipitados de baixa porosidade, possivelmente pelo empilhamento causado por compostos ricos em hidróxidos. Por causa disso, algumas vezes pode-se optar pelo uso de bases mais fracas, como o Na_2CO_3 , para manter uma maior estabilidade de operação ou também uma mistura de agentes precipitantes para conferir características desejadas aos catalisadores [14, 62, 70].

A literatura apresenta alguns estudos sobre efeito de diferentes agentes precipitantes na síntese de coprecipitação de diversos materiais [15, 67, 68, 71–73]. Na coprecipitação de óxidos de Ni-Co usando NaOH ou Na_2CO_3 foi observado que o material precipitado com NaOH apresentou maior área específica ($67 \text{ m}^2/\text{g}$), menor tamanho de partícula e maior uniformidade morfológica quando comparado ao material precipitado com Na_2CO_3 [67].

Wang e colaboradores (2013) estudaram a coprecipitação de catalisadores Ni-CeO₂ (1% Ni em massa) utilizando NaOH, Na_2CO_3 e uma mistura equimolar de ambos. Esses catalisadores foram aplicados na reação de deslocamento gás-água, sendo que o material precipitado com a mistura equimolar foi o mais eficiente. Além disso, os autores verificaram que os materiais apresentaram diferenças estruturais entre si. Os catalisadores precipitados apenas com NaOH apresentaram maior área específica ($16,9 \text{ m}^2/\text{g}$) e maior volume total de poros ($0,075 \text{ cm}^3/\text{g}$) quando comparado aos catalisadores precipitados com Na_2CO_3 ou a mistura de ambos. No entanto, o catalisador precipitado com Na_2CO_3 apresentou o maior tamanho de poro médio (29 nm) e maior tamanho de cristalito de CeO₂ (62,3 nm) em relação aos outros materiais [73].

Segundo Calvo, Menéndez e Arenillas (2016), íons carbonatos possuem uma geometria molecular trigonal plana, o que pode causar impedimento estérico, e como resultado disso pode gerar intermediários com poros maiores (e conseqüentemente mais volumosos) durante o processo de precipitação [74].

A Figura 17 apresenta a análise termogravimétrica realizada por Wang e colaboradores (2013). Observa-se que enquanto o material precipitado com NaOH teve uma perda de massa total em torno de 10%, o material precipitado com Na₂CO₃ apresentou uma perda de massa acima de 30%. Essa diferença é explicada pela decomposição do carbonato de cério, conforme a Reação 6 [73].

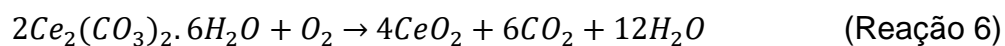
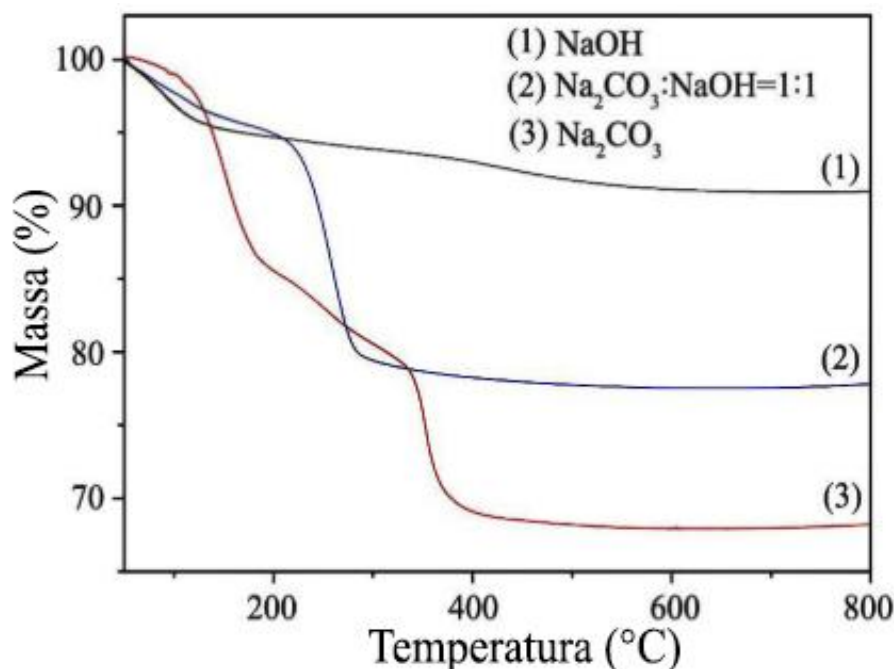


Figura 17 – Análise termogravimétrica para Ni-CeO₂ precipitado com NaOH, Na₂CO₃ e mistura equimolar de ambos



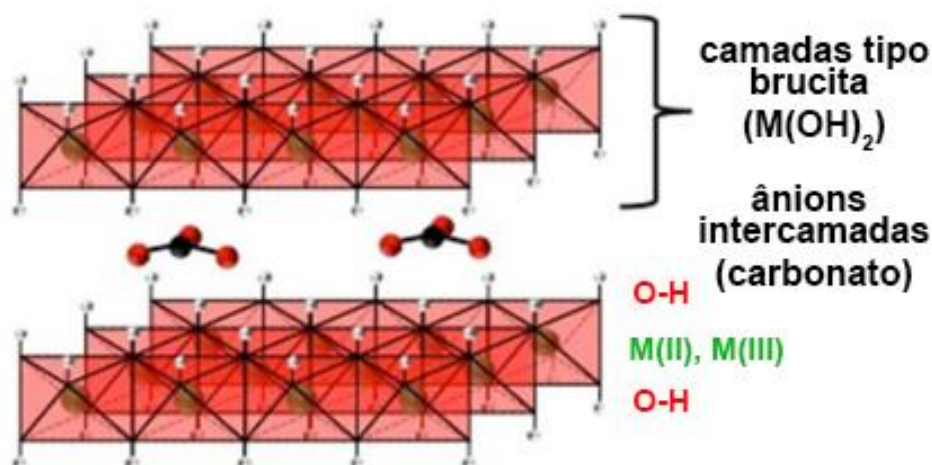
Fonte: adaptado de (WANG et al., 2013) [73]

Catalisadores de Ni-Al₂O₃ foram preparados por coprecipitação utilizando uma série de agentes precipitantes diferentes: (NH₂)₂CO, Na₂CO₃, NaOH, K₂CO₃, KOH e NH₄OH [68]. De maneira geral, Jung e colaboradores (2012) verificaram que os catalisadores preparados com agentes precipitantes contendo carbonatos apresentaram maiores volumes de poros e maiores tamanhos médios de poros em comparação com os materiais precipitados com hidróxidos. Isso ocorre pois os carbonatos promovem a formação de estruturas similares às hidrotalcitas, ou hidróxidos duplo lamelares, como: Ni_(1-x)Al_x(OH)₂CO₃. Enquanto os materiais

formados sem a presença de carbonato apresentam estrutura de hidróxidos metálicos: $Ni_{(1-x)}Al_x(OH)_2$ [68].

A Figura 18 mostra uma representação de um material hidróxido duplo lamelar, onde 'M' pode ser metais M(II) ou M(III). As camadas de hidróxidos metálicos são intercaladas com carbonatos [14].

Figura 18 – Representação de um material hidróxido duplo lamelar



Fonte: adaptado de (BEHRENS, 2015)[14]

A formação de hidróxidos duplo lamelares com altas cargas de Al (em um sistema Cu, Zn e Al) pode ser obtida através da síntese por coprecipitação utilizando combinação adequada de NaOH e Na_2CO_3 . Esse tipo de material é capaz de apresentar uma distribuição uniforme dos metais em nível atômico em uma única fase. E assim, a formação de catalisadores de microestrutura homogênea com uma alta dispersão das espécies metálicas e alta interação metal/óxido pode ser obtida após a redução [14, 70].

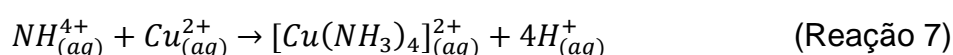
Em alguns casos, é preferível evitar a contaminação dos catalisadores com compostos como sódio (Na), ou (K) [63]. Nessas situações, o uso de agentes precipitantes a base de nitrogênio como $(NH_2)_2CO$ ou Et_3N pode ser o mais adequado, pois tanto a parte aniônica, quanto a parte catiônica dessas substâncias são facilmente removidas durante as etapas de tratamento térmico dos catalisadores [75].

1.4.1.2. Coprecipitação de materiais contendo Cu e Zr

A síntese de catalisadores contendo Cu por coprecipitação é extensamente estudada em compostos Cu/ZnO/Al₂O₃, principalmente pelo uso industrial desses materiais na produção de metanol [14, 53, 70, 76]. No entanto, os compostos Cu-Zr ainda possuem muitas lacunas de conhecimento referente à sua atividade catalítica, sendo ainda tema de debate na comunidade científica, especialmente no que diz respeito às propriedades da zircônia [77]. Dessa forma, é necessário avançar no desenvolvimento dos materiais Cu-Zr em diversos âmbitos, especialmente nos métodos de síntese, sendo a coprecipitação um dos mais relevantes [57, 77–79].

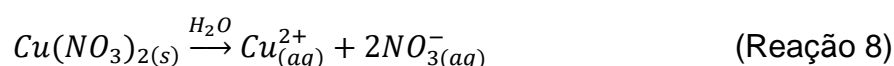
A síntese por coprecipitação de materiais Cu-Zr é realizada para diversos fins, como: oxidação seletiva de CO [78], conversão de CO₂ a metanol [13], redução de NO com CO [57], produção de hidrogênio a partir do metanol [50, 79] e conversão de glicerol a produtos de maior valor agregado [10, 37, 46, 60].

Agentes precipitantes que formam NH⁴⁺ em solução não são boas opções para realizar a precipitação de compostos contendo cobre, pois pode levar à uma grande lixiviação do metal, através da formação de um complexo metal-amônia altamente estável e solúvel, conforme a Reação 7 [78, 80]:

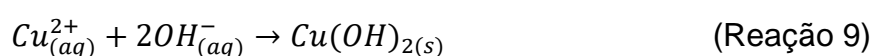


Dessa forma, o uso de agentes precipitantes como NaOH, Na₂CO₃ e K₂CO₃ são comumente utilizados para síntese de materiais Cu-Zr por coprecipitação [10, 46, 60, 79]. As Reações 8 a 11 apresentam alguns dos possíveis produtos de precipitação na síntese de cobre utilizando íons hidróxidos e/ou carbonatos [53, 81].

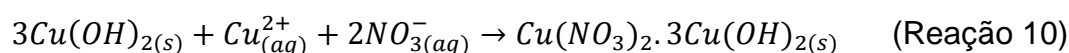
Diluição de Cu(NO₃)₂ em meio aquoso:



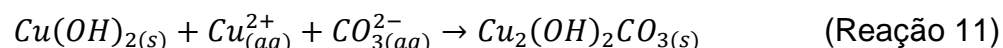
Precipitação de hidróxido de cobre:



Formação de hidroxinitrato de cobre:



Formação de hidroxicarbonato de cobre (malaquita):



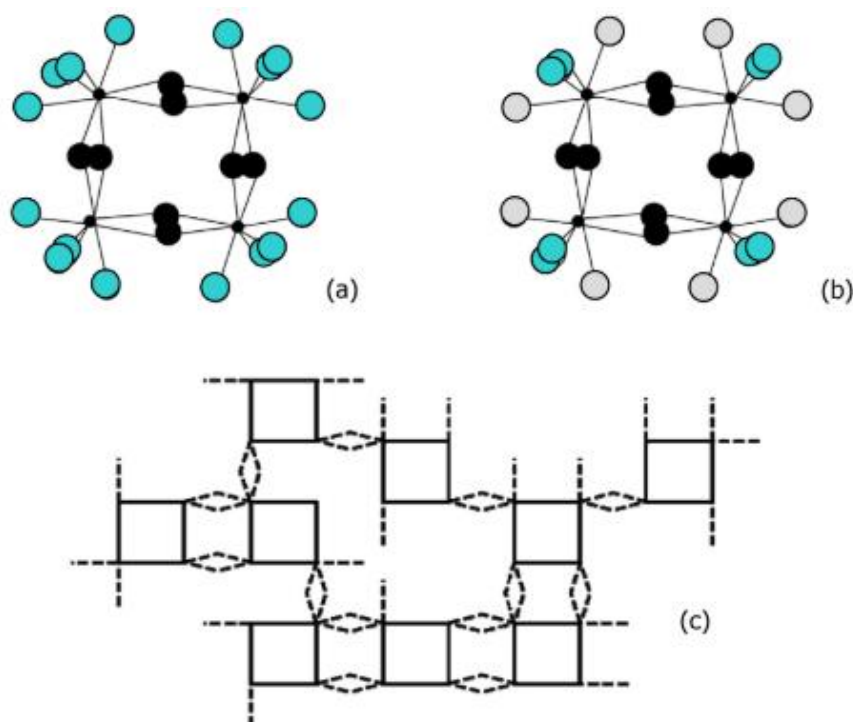
Segundo Li e Inui (1996), a formação de hidroxinitrato de cobre ocorre favoravelmente em $\text{pH} = 4$, enquanto a formação de hidroxicarbonato de cobre é favorecida em $\text{pH} = 7$.

O estudo químico de compostos contendo zircônio em solução aquosa é considerado complicado, pois envolve uma série de possibilidades em relação à formação de íons, complexos, precipitados e suas respectivas fases. As principais variáveis que regem o comportamento dessas soluções, são: pH , temperatura, agentes precipitantes e precursores [55, 82–85].

Até 1956, acreditava-se que o oxiclreto de zircônio (usualmente escrito como $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) possuía o íon ZrO^{2+} , porém esse pressuposto foi contestado por Clearfield e Vaughan [86]. Os autores indicaram a existência do íon $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$ em soluções aquosas (contrabalanceado por íons cloreto), o que foi comprovado por Muha e Vaughan (1960) [87].

Além disso, atualmente sabe-se que o íon $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$ é um tetrâmero, conforme apresentado na Figura 19 [88].

Figura 19 – Estrutura tetramérica de Zr(IV)



Onde: ● Zircônio; ● grupos OH ligantes; ○ grupos OH terminais; ● moléculas de água coordenadas; cada linha tracejada representa um grupo OH formado por hidrólise.

Fonte: adaptado de (WANG et al., 2016) [88]

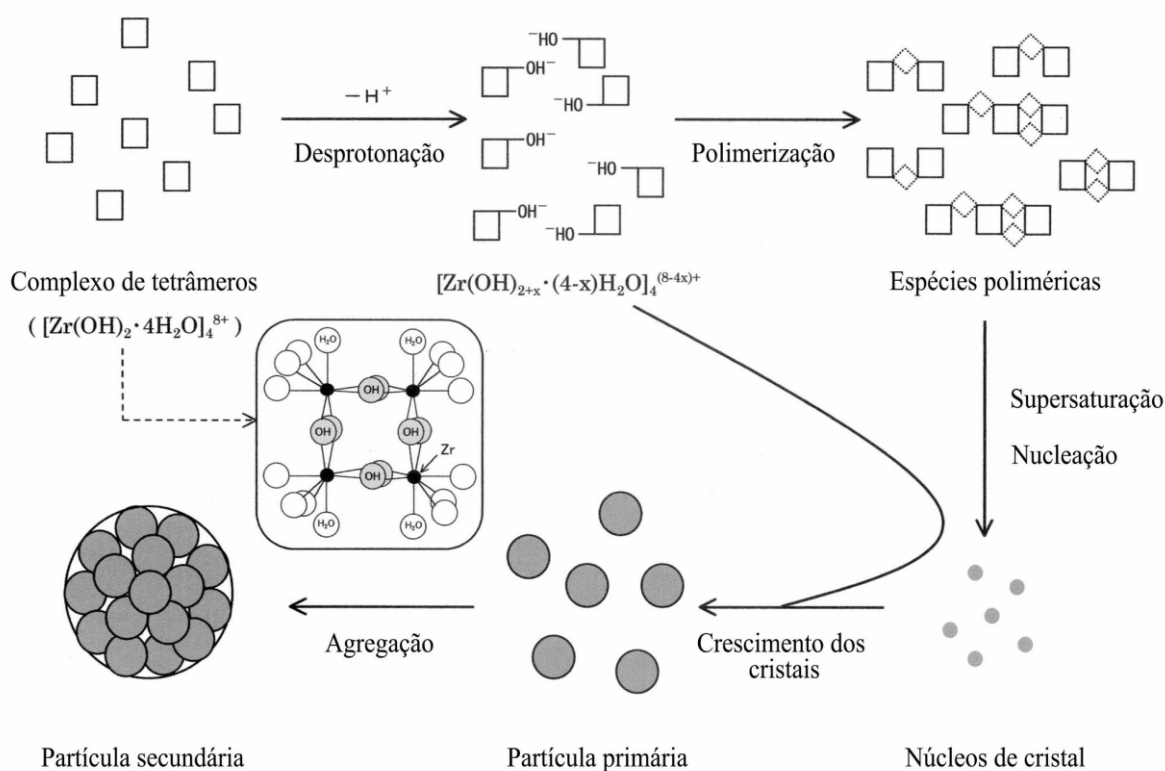
O íon $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$ é formado por uma estrutura na qual cada átomo de zircônio liga-se com 4 moléculas de água e 4 hidroxilas que formam as pontes entre os átomos de zircônio [Figura 19 (a)] [88, 89]. A adição de compostos básicos faz com que moléculas de água sejam substituídas por hidroxilas terminais, formando uma estrutura em estágio de transição [Figura 19 (b)]. Quando o número suficiente de moléculas de água é substituído, o estágio de polimerização dos tetrâmeros inicia por intermédio das ligações entre hidroxilas, formando uma estrutura polimérica bidimensional, inicialmente amorfa [Figura 19 (c)] [83, 88, 90]. A reação de polimerização é concluída mediante a associação de duas camadas bidimensionais, formando uma estrutura tridimensional, via oxalação [55, 83, 88, 89].

Portanto, a estrutura de zircônio formada por esse processo é composta por grupos hidroxilas, moléculas de água e oxigênio (O), sendo conhecida como zircônia hidratada, possui uma estrutura amorfa, e tem a fórmula geral $[\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}]_n$.

A quantidade de oxigênio (O) que compõe o sistema depende das condições de síntese [55, 83, 84, 90]. Porém, encontra-se na literatura a simplificação da estrutura da zircônia hidratada como $ZrO_2 \cdot nH_2O$ [84, 91, 92].

A Figura 20 apresenta um esquema da formação da zircônia hidratada e a formação dos precipitados. A nucleação ocorre a partir do aumento do grau de supersaturação, seguida do crescimento dos cristais (formação dos cristalitos) e, por fim, acontece a agregação dos cristalitos e formação das partículas [92].

Figura 20 – Esquema da formação e precipitação de zircônia hidratada



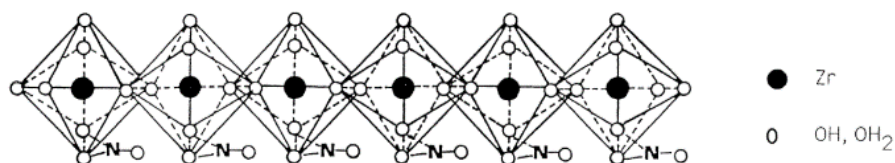
Fonte: adaptado de (MATSUI E OHGAI, 2004) [92]

O oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) é comumente utilizado na síntese de catalisadores contendo Zr em sua formulação [10, 93–95]. Entretanto, a literatura mostra casos onde compostos contendo cloro podem influenciar negativamente a atividade de alguns catalisadores, inclusive causando o envenenamento de sítios de Cu [96–98]. Sendo assim, o uso de precursores de zircônio (assim como precursores de cobre) a base de nitratos é mais indicado para síntese de catalisadores [37, 96, 99].

Encontra-se na literatura que o comportamento de soluções aquosas compostas de zircônio e nitratos, como quando $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (oxinitrato de zircônio) é utilizado como precursor, é similar às soluções cloradas [84, 90]. De fato, a obtenção de $ZrO_2 \cdot nH_2O$ e posteriormente de ZrO_2 , ocorre de maneira muito semelhante com relação ao procedimento experimental. O método mais usual é a precipitação por meio de adição de compostos básicos e posterior tratamento térmico [100–102].

No entanto, a natureza do sal precursor (em especial o ânion que compõe esta substância) pode alterar as etapas de formação de $ZrO_2 \cdot nH_2O$, e futuramente da ZrO_2 [91]. O material comercial $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ teve sua estrutura cristalina determinada por Bénard e Louër (1991) [103]. Os autores verificaram que a fórmula apropriada para essa molécula seria $Zr(OH)_2(NO_3) \cdot 4,7H_2O$. Essa estrutura consiste em cadeias longas, não interconectadas, formadas por dodecaedros trigonais conectados entre si por pares de hidroxilas, conforme representado na Figura 21 [104].

Figura 21 – Fase sólida $(Zr(OH)_2(NO_3) \cdot 4,7H_2O)$ formada a partir da de precursores Zr^{IV} na presença de nitratos



Fonte: adaptado de (LIVAGE, 1998) [104]

Nessa estrutura, o zircônio está octacoordenado por 4 hidroxilas, 2 moléculas de água e um grupo nitrato bidentado. As cadeias são interconectadas por pontes de hidrogênio formadas por moléculas adicionais de água e grupos nitratos localizados entre as cadeias [90, 103].

Quando em solução aquosa, é sugerida a formação do íon $[Zr(OH)_2(OH_2)(NO_3)]^+$ [104–106]. Segundo alguns autores, a formação de $ZrO_2 \cdot nH_2O$ poderia acontecer pela adição de compostos básicos e conseguinte substituição dos fracos íons NO_3^- por hidroxilas (OH^-) e o mecanismo de ligação entre as cadeias de

zircônio poderia acontecer da mesma forma como ocorre nas soluções cloradas de zircônio, contendo o íon $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$ [55, 84, 90, 106].

Contudo, outros estudos indicam que a utilização de precursores de zircônio a base de nitratos leva a formação de materiais com características diferentes, tais como: a quantidade de água presente na zircônia hidratada ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [91], maior volume de microporos [91, 107], além de várias propriedades de superfície e estabilização da fase *t*- ZrO_2 (zircônia tetragonal) [89, 105]. Dentro das possíveis razões para essas diferenças ocorrerem (entre sistemas contendo Cl^- ou NO_3^-), está a forte tendência da formação de espécies Zr – OH lineares nos sistemas contendo NO_3^- [108].

O pH é outro importante fator na obtenção de zircônia pela síntese de precipitação, principalmente no que diz respeito a estabilização de fases [55, 84, 89, 100, 109]. A literatura indica que após calcinação em 600 °C, a fase tetragonal de zircônia apresenta maior estabilidade quando a precipitação ocorre em pH entre 2 e 4, e a fase monoclinica é favoravelmente formada em pH entre 6 e 10,5 [55, 109].

No sistema de coprecipitação Cu-Zr utilizando pH crescente, pode ocorrer precipitação sequencial, pois os compostos sólidos de zircônia podem ser formados em pH baixo (<4) [109], enquanto os compostos de cobre (como $\text{Cu}(\text{OH})_2$) tendem a precipitar em pH próximo a 6 [110]. Outro fator a ser considerado com relação a precipitação sequencial é a possibilidade de nucleação heterogênea, o que pode diminuir o pH de formação dos compostos após a formação das primeiras partículas estáveis em solução [65].

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência do uso de diferentes agentes precipitantes (trietilamina, hidróxido de sódio e carbonato de sódio) na obtenção de catalisadores mistos de cobre e zircônio preparados por coprecipitação em diferentes composições mássicas, e seu desempenho catalítico na desidratação de glicerol ao acetol.

E, com isso, avançar no conhecimento no que se refere a:

- i) influência do agente precipitante na formação dos catalisadores;
- ii) influência das propriedades físicas e químicas na reação de desidratação;
- iii) influência da interação e composição de Cu/Zr na formação do acetol e propilenoglicol.

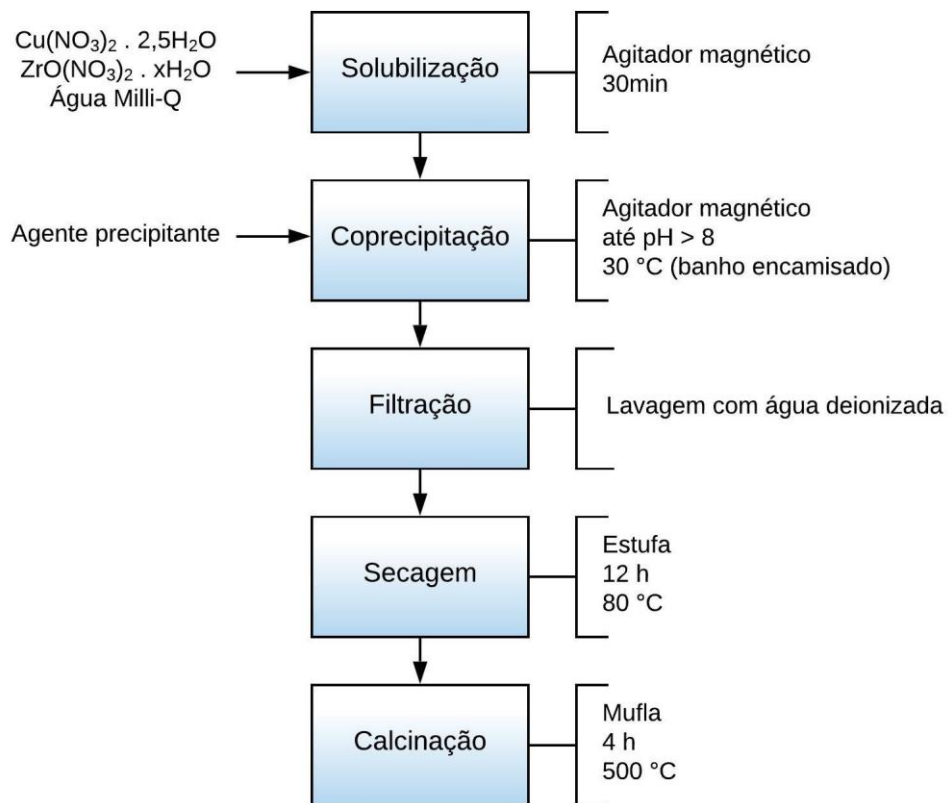
3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, os tópicos relacionados às metodologias do trabalho são abordados. Primeiramente, é apresentado o método de síntese de catalisadores e os materiais utilizados. Posteriormente, são demonstrados os métodos relacionados à caracterização dos catalisadores. Por fim, é apresentada a metodologia utilizada referente aos ensaios reacionais realizados.

3.1. Síntese dos catalisadores

A Figura 22 apresenta o diagrama do método de síntese dos catalisadores por coprecipitação. Os sais metálicos $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e agentes precipitantes foram comprados junto à Sigma-Aldrich. As massas dos sais metálicos foram pesadas nas quantidades necessárias para síntese de 2 g de catalisador. Após isso, a mistura dos sais foi completamente solubilizada em 100 mL de água Milli-Q®. O meio de síntese apresentou pH inicial de aproximadamente 1 para todas as composições metálicas (Cu/Zr), foi mantido sob agitação vigorosa constante (900 rpm) e a temperatura foi controlada por um banho termostático (30 °C). Precursores com diferentes composições mássicas de cobre e zircônio foram precipitados por soluções aquosas 1 M de três agentes precipitantes diferentes: trietilamina (Et_3N), hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Para cada síntese, a solução do agente precipitante foi gotejada na solução de sais metálicos até o pH do meio atingir 8. Depois dessa etapa, o precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada. A seguir, o precursor foi completamente seco em estufa por 12 h a 80 °C. Por fim, o material foi calcinado em mufla por 4 h a 500 °C, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min.

Figura 22 - Diagrama do método de síntese dos materiais por coprecipitação



Fonte: própria

A Tabela 2 apresenta os diferentes catalisadores obtidos após a etapa de calcinação e suas respectivas nomenclaturas.

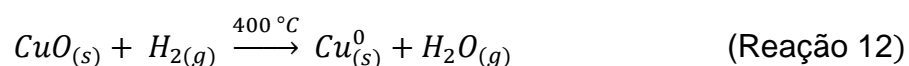
Tabela 2 - Nomenclatura dos catalisadores após calcinação com suas respectivas composições nominais dos óxidos metálicos e agente precipitante usado na síntese

Nome do material	CuO (m/m)	ZrO ₂ (m/m)	Cu/Zr (mol/mol)	Agente precipitante
ZrO2A	0%	100%	0	Et ₃ N
1CuOZrA	10%	90%	0,17	Et ₃ N
2CuOZrA	20%	80%	0,39	Et ₃ N
3CuOZrA	30%	70%	0,66	Et ₃ N
4CuOZrA	40%	60%	1,03	Et ₃ N
ZrO2B	0%	100%	0	NaOH
1CuOZrB	10%	90%	0,17	NaOH
2CuOZrB	20%	80%	0,39	NaOH
3CuOZrB	30%	70%	0,66	NaOH
4CuOZrB	40%	60%	1,03	NaOH
ZrO2C	0%	100%	0	Na ₂ CO ₃
1CuOZrC	10%	90%	0,17	Na ₂ CO ₃
2CuOZrC	20%	80%	0,39	Na ₂ CO ₃
3CuOZrC	30%	70%	0,66	Na ₂ CO ₃
4CuOZrC	40%	60%	1,03	Na ₂ CO ₃

Fonte: própria

3.1.1. Pré-tratamento dos catalisadores (redução de CuO)

Os catalisadores passaram por uma etapa de pré-tratamento, na qual foi realizada a redução de cobre oxidado (CuO) a cobre metálico (Cu⁰), conforme a seguinte reação:



A etapa de pré-tratamento foi realizada em reator de borossilicato, onde as amostras foram submetidas a uma corrente de 200 cm³/min de H₂ durante 4 h a

400 °C. O resfriamento até a temperatura ambiente ocorreu sob a mesma vazão de H₂.

A Tabela 3 apresenta a nomenclatura dos materiais após o pré-tratamento (ou quando foram reduzidos durante análises) e suas respectivas composições mássicas. A composição mássica de Cu⁰ e ZrO₂ de cada material foi calculada considerando a composição nominal dos materiais pós calcinação, como também que 100% das moléculas de CuO foram reduzidas (calculadas a partir da composição nominal de CuO) após a etapa de pré-tratamento.

Tabela 3 - Nomenclatura dos catalisadores reduzidos com suas respectivas composições nominais de Cu⁰ e ZrO₂

Nome do material	Cu ⁰ (m/m)	ZrO ₂ (m/m)	Cu/Zr (mol/mol)	Agente precipitante
1CuZrA	8,15%	91,85%	0,17	Et ₃ N
2CuZrA	16,65%	83,35%	0,39	Et ₃ N
3CuZrA	25,51%	74,49%	0,66	Et ₃ N
4CuZrA	34,75%	65,25%	1,03	Et ₃ N
1CuZrB	8,15%	91,85%	0,17	NaOH
2CuZrB	16,65%	83,35%	0,39	NaOH
3CuZrB	25,51%	74,49%	0,66	NaOH
4CuZrB	34,75%	65,25%	1,03	NaOH
1CuZrC	8,15%	91,85%	0,17	Na ₂ CO ₃
2CuZrC	16,65%	83,35%	0,39	Na ₂ CO ₃
3CuZrC	25,51%	74,49%	0,66	Na ₂ CO ₃
4CuZrC	34,75%	65,25%	1,03	Na ₂ CO ₃

Fonte: própria

3.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados quanto a suas propriedades físicas e químicas. Foram realizadas análises de difratometria de raios X, redução a temperatura programada, fisissorção de N₂, oxidação seletiva de Cu por N₂O, dessorção a temperatura programada de NH₃, espectroscopia de infravermelho no modo transmissão com e sem piridina como molécula sonda.

3.2.1. Difração de raios X (DRX)

O difratômetro Rigaku modelo MultiFlex foi utilizado para identificar as fases presentes nos catalisadores e seus planos cristalinos. O escaneamento foi realizado no modo contínuo 2theta/theta de 10° a 90°, passo de 0,02°, velocidade 5°/min e radiação CuK α (40kV, 15mA, $\lambda = 0,1542$ nm).

O tamanho médio aparente de cristalito foi estimado a partir da equação de Scherrer [111], onde os picos foram aproximados por equação gaussiana.

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} = \frac{K \cdot \lambda}{[(FWHM_{OBS})^2 - (FWHM_{Si})^2]^{0,5} \cos \theta}$$

Onde: d_{hkl} = tamanho médio aparente do cristalito no plano (nm)
 K = constante de forma do cristalito (0,94 para esférico)
 λ = comprimento de onda (CuK α = 0,1541 nm)
 θ = ângulo de difração (rad)
 β = largura a meia altura do pico de difração com correção
 $FWHM_{OBS}$ = largura a meia altura do pico de difração da amostra
 $FWHM_{Si}$ = largura a meia altura do pico mais intenso do padrão de Si

3.2.2. Redução a temperatura programada (TPR)

As análises de TPR dos catalisadores foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. Amostras de aproximadamente 30 mg foram colocadas em um reator de quartzo, tratadas com N₂ a uma vazão de 30 cm³/min de 25 °C até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantidas a 200 °C durante 1 h. O forno foi resfriado até 50 °C e posteriormente aquecido até 700 °C a uma taxa de 10 °C/min em uma vazão de 30 cm³/min de 10% H₂/N₂. A curva analítica de consumo de H₂ foi realizada com padrão de Ag₂O, conforme está demonstrado no APÊNDICE A.

3.2.3. Fisissorção de N₂

As análises de fisissorção de N₂ foram realizadas em equipamento ASAP 2420 na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) com a finalidade de determinar as propriedades texturais dos materiais, a área específica e o volume total de poros. Aproximadamente 400 mg de amostra foi previamente tratada na temperatura de 150 °C para a retirada de água e gases fisicamente adsorvidos na superfície. O volume total de poros foi calculado pelo volume máximo adsorvido na pressão relativa de $p/p_0 = 0,92$ (antes do aumento na adsorção devido a formação de multicamadas). O cálculo BET foi realizado na região de $p/p_0 = 0,1 - 0,3$ a fim de obter a área superficial [112]. A distribuição de poros foi obtida a partir do método BJH da isoterma de adsorção, devido a possíveis bloqueios de poros e efeitos de cavitação na isoterma de dessorção. Foi utilizada a equação de Harkins e Jura para o cálculo da espessura utilizada no método BJH [113].

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{p}{p_0}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

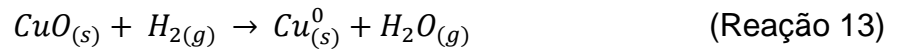
Onde: t = espessura média da camada de nitrogênio adsorvido
 p = pressão no equilíbrio
 p_0 = pressão de vapor saturado na temperatura de análise

3.2.4. Oxidação seletiva de Cu por N₂O

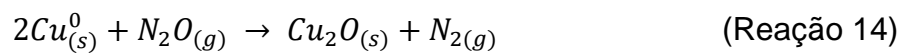
As análises de dispersão metálica foram realizadas pela oxidação seletiva de Cu por N₂O no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. Amostras de aproximadamente 100 mg foram colocadas em reator de quartzo, tratadas com N₂ a um fluxo de 30 cm³/min até 300 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantidas por 1 h. As amostras, então, foram resfriadas até 50 °C. Após estabilizar a temperatura, realizou-se a redução das amostras com uma vazão de 30 cm³/min de 10% H₂/N₂ até 500 °C e mantido por 1 h nesta temperatura. Após um novo resfriamento até 50 °C, uma vazão de 30 cm³/min de N₂O foi passada pelas amostras por 1 h. Em seguida, o sistema foi purgado com N₂ (30 cm³/min) por 30 min. Por fim, as amostras foram

submetidas a uma vazão de 30 cm³/min de 10% H₂/N₂ para a redução do cobre da superfície (<300 °C).

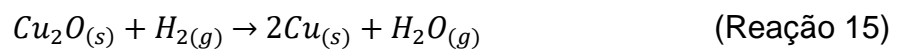
A sequência de reações e o cálculo da dispersão de Cu são demonstrados a seguir:



A oxidação de cobre por N₂O se dá como segue [114]:



Observa-se que a cada molécula de N₂O consumida, dois átomos de cobre são oxidados. O que resulta na seguinte reação na segunda redução do material [115, 116]:



O número de mols de Cu na superfície foi estimado através do consumo de hidrogênio conforme a Reação 15. A dispersão (D_{Cu}) de cobre foi calculado conforme a equação:

$$D_{Cu} = \frac{\text{mols Cu}_{\text{superfície}}}{\text{mols Cu}_{\text{nominal}}} \times 100\%$$

A partir da dispersão metálica de cobre, é possível obter a área específica de cobre (A_{Cu}) e o tamanho médio de partícula de cobre (d_{Cu}) dos catalisadores [117].

A área específica de cobre (A_{Cu}) é obtida conforme a seguir:

$$A_{Cu} = a_m \left(\frac{N_A}{M} \right) D_{Cu}$$

O tamanho médio de partícula de Cu (d_{Cu}) em nanômetro pode ser obtido por:

$$d_{Cu} = \frac{6000}{A_{Cu}\rho}$$

Onde:

$a_m = 6,85 \text{ \AA}^2$ é a área ocupada por um átomo de Cu em uma superfície policristalina.

$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro.

M é a massa atômica de Cu.

$\rho = 8,96 \text{ cm}^3$ é a densidade do Cu.

3.2.5. Dessorção a temperatura programada com NH₃ (TPD-NH₃)

As análises de TPD-NH₃ dos catalisadores foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. Foram realizados TPD-NH₃ dos materiais com cobre oxidado e reduzido. Para a obtenção da quantidade de NH₃ dessorvida, foi utilizada calibração de concentração NH₃ realizada previamente no equipamento.

Amostras de aproximadamente 100 mg foram colocadas em reator de quartzo, tratadas com He a uma vazão de 30 cm³/min até 300 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantidas por 30 min. As amostras foram, então, resfriadas até 120 °C e a adsorção de NH₃ foi realizada a uma vazão de 30 cm³/min de 10%NH₃/He por 30 min. Após esta etapa, foi passado He pela amostra durante 1 h (30 cm³/min) para remoção de NH₃ fracamente adsorvida. Sob a mesma vazão de He a amostra foi aquecida de 120 °C a 500 °C (10 °C/min).

Logo a seguir, foi realizado TPD-NH₃ para amostras (sem retirá-las do equipamento) após a redução de CuO, conforme descrito a seguir. Após a primeira dessorção de NH₃, as amostras foram resfriadas até 50 °C sob vazão de 30 cm³/min de He. Ao estabilizar a temperatura, realizou-se a redução das amostras com uma vazão de 30 cm³/min de 10%H₂/N₂ até 500 °C. As amostras foram, então, resfriadas até 120 °C, onde o mesmo procedimento de TPD-NH₃ foi realizado conforme etapa anterior.

3.2.6. Análise de FTIR no modo transmissão

Os espectros de infravermelho no modo transmissão com e sem piridina como molécula sonda foram obtidos em equipamento da Bruker modelo Vertex 70. As medidas foram realizadas *in situ* uma célula de transmissão com janelas ZnSe e detector MCT. Foram realizadas medidas de todas as amostras calcinadas e das amostras 1CuZrA, 1CuZrB, 1CuZrC após pré-tratamento (conforme seção 3.1.1).

As amostras foram utilizadas na forma de pastilha autossuportada e argônio (Ar) foi utilizado como gás de arraste. Os espectros de FTIR foram coletados a 150 °C com uma resolução de 4 cm⁻¹, 64 escaneamentos, na região de 4000 a 625 cm⁻¹.

Primeiramente, foi realizado a tomada do *background* das medidas com célula de transmissão vazia, a 150 °C, para diminuição dos ruídos das análises. Posteriormente, uma pastilha autossuportada do material puro, com massa entre 10 mg e 12 mg, prensada com 5 toneladas, foi colocada na célula de transmissão. Com a amostra já colocada, o sistema foi submetido a uma vazão constante de argônio (100 cm³/min) e aquecido até 350 °C a uma taxa de 5 °C/min. Ao atingir 350 °C, a amostra foi mantida nessa temperatura por mais 1 h e, então, foi resfriada até 100 °C.

Após a estabilização da temperatura do sistema em 100 °C, foi obtido um espectro da amostra sem adição da molécula sonda (espectro de referência). Logo então, vapor de piridina foi manualmente injetado juntamente a corrente de argônio e vários espectros foram coletados. Os espectros coletados foram tratados (subtraindo-se o espectro de referência) e esperou-se a dessorção de toda a piridina fisicamente adsorvida da amostra.

O cálculo da concentração de sítios ácidos de Lewis ($c_{py, Lewis}$) foi realizado utilizando o coeficiente de extinção integrado ($\epsilon_{i, Lewis} = 1,73$) = determinado por Tamura, Shimizu e Satsuma (2012). A equação utilizada para a determinação da concentração de sítios ácidos de Lewis foi:

$$c_{py, Lewis}(\text{mmol/g}) = \frac{A_{i, Lewis}}{\varepsilon_{i, Lewis}} \frac{1}{\alpha}$$

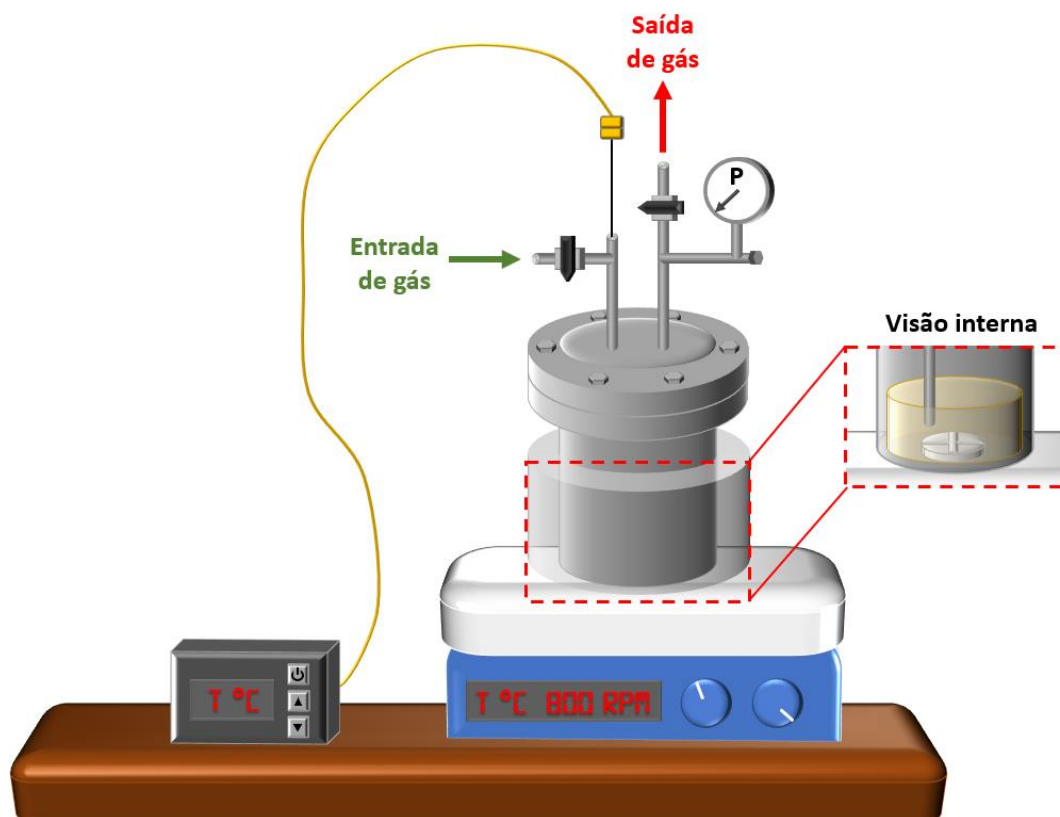
Onde: $A_{i, Lewis}$ = área integrada a partir do espectro FTIR próximo ao número de onda 1445 cm^{-1} .

α = área específica

3.3. Ensaio reacionais

Os ensaios reacionais foram realizados conforme esquema apresentado na Figura 23. Foi utilizado um reator batelada de aço inoxidável com aproximadamente 80 mL de volume interno. A temperatura e agitação pretendidas para a mistura reacional foram alcançadas com auxílio de uma chapa de aquecimento com agitação magnética. A agitação foi realizada por uma barra magnética de tipo estrela. A temperatura de reação foi aferida através de um leitor de temperatura conectado ao termopar mantido dentro de uma tubulação que se encontra ao nível da solução. Para melhor controle de temperatura, o reator foi colocado ao centro de um bloco metálico cilíndrico vazado, representado com transparência para melhor visualização do sistema.

Figura 23 - Esquema do sistema reacional



Fonte: própria

3.3.1. Avaliação dos catalisadores em condições de reação padrão

Os catalisadores apresentados na Tabela 3 foram estudados na conversão de glicerol ao acetol e propilenoglicol sob as mesmas condições e procedimento, conforme relatado a seguir. Primeiramente, foi feita uma solução de 80% em massa de glicerol em água ultrapura (Milli-Q®). Em seguida, o sistema de reação foi preenchido com 30 mL dessa solução, juntamente com 300 mg de catalisador. Antes de cada ensaio, o sistema foi preenchido com 40 bar de N₂ a fim de identificar possíveis vazamentos. Após, o reator foi despressurizado até pressão atmosférica. Então, o sistema de reação foi purgado com 500 cm³/min de N₂ por 5 min

Após o teste de vazamento e a purga, a solução foi submetida à agitação de 800 rpm, e o reator foi aquecido até 180 °C. O tempo de reação começou a ser contado quando a mistura reacional atingiu a temperatura almejada. Ao término do tempo de reação, o reator foi colocado em banho de gelo e rapidamente resfriado a temperatura

ambiente. Uma alíquota da mistura reacional foi retirada e filtrada em um filtro de seringa PTFE hidrofílico 13 mm; 0,22 µm.

Além dos catalisadores apresentados na Tabela 3, ensaios reacionais em condições padrão foram realizados utilizando os seguintes materiais: ZrO₂A, ZrO₂B, ZrO₂C, 3CuOZrC, e cobre metálico puro, precipitado com Na₂CO₃ (denominado CuC).

3.3.2. Avaliação dos parâmetros de reação

Após os ensaios em condições padrão, foi escolhido um dos catalisadores (3CuZrC) a fim de realizar novos ensaios para avaliação dos parâmetros de operação. Nesses ensaios, um dos parâmetros de reação foi alterado (como temperatura, por exemplo), enquanto os outros parâmetros foram mantidos constantes. Dessa forma, foi possível avaliar como cada parâmetro pode afetar os resultados catalíticos.

3.3.3. Ensaio de reuso de catalisador

O material 3CuZrC foi utilizado para avaliação da sua capacidade de reuso. O primeiro ensaio foi realizado utilizando 600 mg de catalisador. O material foi recuperado mediante filtração, lavado com água ultrapura para remoção de solução reacional em contato com o sólido. Após isso, o sólido foi seco em estufa a 80 °C por 24 h. Devido a perdas decorrentes da operação e da recuperação do catalisador, após o primeiro uso, foi possível recuperar pouco mais de 450 mg de material, e após o segundo uso, foi recuperado 300 mg de material. Foi escolhido manter o volume da solução reacional constante para os ensaios. Dessa forma, o ensaio de segundo uso foi realizado com 450 mg de catalisador, e o terceiro uso com 300 mg de catalisador.

3.3.4. Análise das amostras por cromatografia a gás

As amostras dos ensaios reacionais de conversão de glicerol foram analisadas por cromatografia a gás, utilizando o cromatógrafo CG2010-Shimadzu, com detector de ionização de chama, conforme método apresentado na Tabela 4.

A coluna utilizada foi a Rtx[®]-Wax, com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 µm. Para cada análise, foi coletada uma

alíquota de 50 μL da amostra desejada e diluída em 200 μL de metanol. Cada amostra foi analisada em duplicata e o resultado foi calculado pela média das duas análises.

As curvas analíticas para o cálculo de rendimento de acetol, de propilenoglicol e de conversão de glicerol estão apresentadas no APÊNDICE B. Durante a realização da curva analítica e após diversas análises cromatográficas do glicerol, observou-se que as análises da concentração desse composto, pela cromatografia gasosa, apresentavam discrepâncias entre injeções de uma mesma amostra. A ocorrência do erro experimental referente a quantificação da concentração de glicerol foi notada não somente na confecção da curva analítica, mas também nas análises das amostras provenientes dos ensaios reacionais. Já foi reportado na literatura dificuldades analíticas com relação ao glicerol devido a sua alta viscosidade, levando até mesmo na sua retenção no catalisador [12]. Dessa forma, optou-se por calcular a conversão de glicerol a partir da somatória dos rendimentos dos produtos.

Além de acetol e propilenoglicol, as análises de cromatografia gasosa apresentaram picos de outros produtos (não identificados), de baixa intensidade e em diversos tempos de retenção. Dois desses picos apareceram com maior recorrência e intensidade, com tempo de retenção maior que o glicerol, conforme os exemplos de cromatogramas obtidos em análises estão apresentados no APÊNDICE C. As concentrações dos produtos desconhecidos foram estimadas a partir das curvas de calibração dos compostos com tempo de retenção mais próximos, pois a natureza desses compostos tende a ser similar. Isso se deve ao fato de que o tempo de retenção está diretamente relacionado a interação do analito com a fase estacionária [118].

As condições de operação para análise de cromatografia a gás estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições de operação para análise de cromatografia a gás

Parâmetros	
Temperatura do injetor	260 °C
Temperatura do detector (FID)	280 °C
Temperatura inicial da coluna	50 °C (estável por 1 min)
Primeira rampa de aquecimento	10 °C/min (até 60 °C)
Segunda rampa de aquecimento	60 °C (estável por 2 min)
Terceira rampa de aquecimento	15 °C/min (até atingir 125 °C)
Temperatura final da coluna	15 °C/min (até atingir 240 °C)
Injeção (Split)	240 °C
Gás de arraste	Hélio
Vazão da coluna	2,62 cm ³ /min

Fonte: própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados obtidos pela caracterização dos catalisadores e pelos ensaios reacionais, acompanhados de suas respectivas discussões.

4.1. Caracterizações

A presente seção expõe os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização de catalisadores e suas discussões.

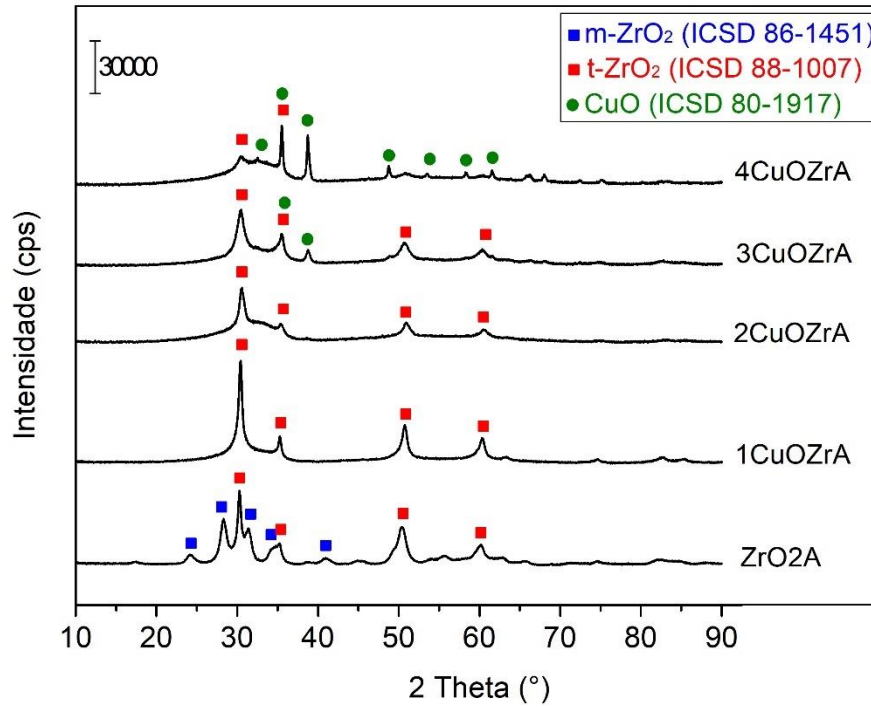
4.1.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 24 apresenta os difratogramas dos materiais precipitados utilizando Et_3N . Para a amostra ZrO_2 observou-se a presença de fases mistas de zircônia tetragonal (ICSD 88-1007) e monoclinica (ICSD 86-1451). A presença de cobre durante a síntese por coprecipitação favoreceu a formação de zircônia tetragonal (t-ZrO_2). Entretanto, quanto maior a composição mássica de cobre, menor é a intensidade dos picos de difração de t-ZrO_2 . Quando a carga mássica nominal de CuO foi de 10% e 20%, não foi possível identificar os picos de difração de CuO , o que pode indicar uma elevada dispersão deste composto nesses materiais [119] ou alguma outra disposição do CuO na amostra que resultou no não cumprimento da lei de Bragg (como quantidade insuficiente de planos alinhados em um material policristalino para difração) [120]. Os picos de difração de CuO (ICSD 80-1917) foram observados para as amostras com 30% e 40% de CuO , sendo que uma maior composição mássica de CuO favoreceu o aparecimento de picos com maior intensidade.

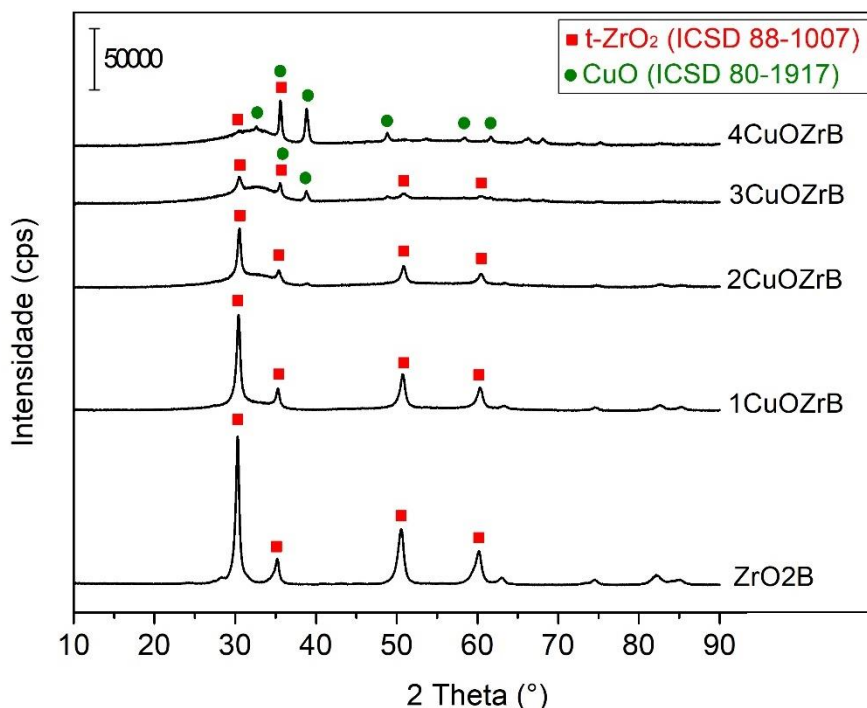
A Figura 25 apresenta os difratogramas dos materiais precipitados utilizando NaOH . Apenas a formação de zircônia tetragonal (ICSD 88-1007) foi observada na amostra de ZrO_2 pura. Quando a carga mássica nominal de CuO foi de 10% e 20%, também não foi possível identificar os picos de difração de CuO , assim como observado para os materiais precipitados com Et_3N . Os picos de difração de CuO (ICSD 80-1917) foram observados para as amostras com 30% e 40% de CuO . A maior

composição mássica de CuO favoreceu o aparecimento de picos de maior intensidade.

Figura 24 - Difração de raios X dos materiais de CuO-ZrO₂ precipitados com Et₃N



Fonte: própria

Figura 25 - Difração de raios X dos materiais de CuO-ZrO₂ precipitados com NaOH

Fonte: própria

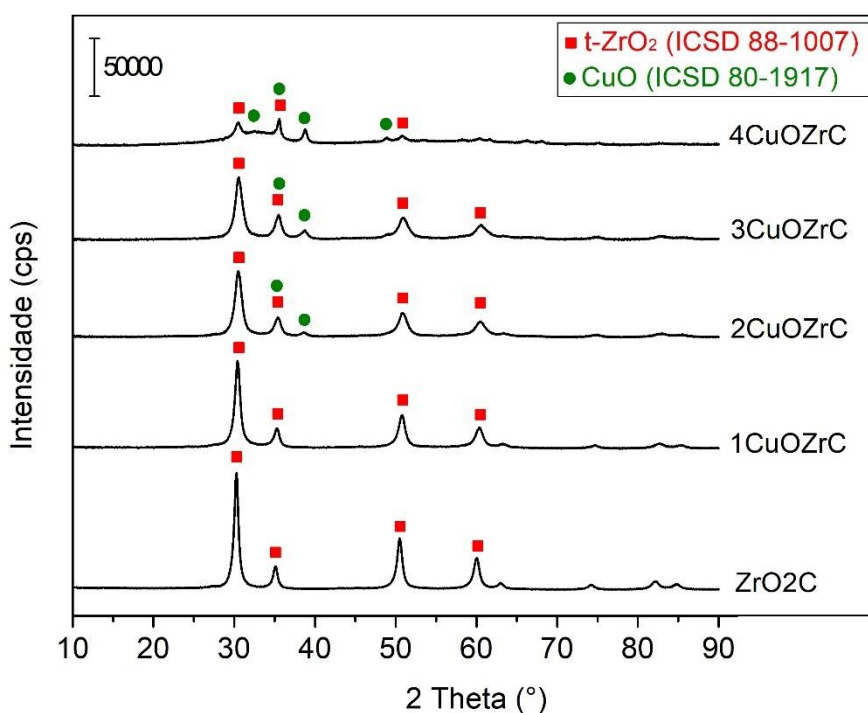
A Figura 26 apresenta os difratogramas dos materiais precipitados utilizando Na₂CO₃. Observa-se que houve apenas a formação de zircônia tetragonal (ICSD 88-1007) para a amostra ZrO₂, assim como no material precipitado com NaOH. Os resultados indicam uma maior cristalinidade de ZrO₂ para os materiais precipitados com Na₂CO₃. Quando a carga mássica nominal de CuO foi de 10% não foi possível identificar os picos de difração de CuO, indicando alta dispersão deste composto nesses materiais, assim como observado para os materiais precipitados com Et₃N e NaOH. Porém, quando a composição de CuO utilizada foi de 20%, já foi possível observar picos de difração de CuO (ICSD 80-1917) de baixa intensidade. Os picos de difração de CuO de maior intensidade foram observados para as amostras com 30% e 40% de CuO.

Cabe salientar que para todos os catalisadores calcinados, independente do agente precipitante utilizado na síntese, não é possível observar nenhum pico de difração referente a fase cristalina Cu₂O em 2θ = 36,9° (ICSD 78-2076) [121]. Dessa forma, indicando que não houve formação desse material ou, se houve, ocorreu em

quantidade insuficiente para apresentar picos de difração nas condições de análise [120].

Schittkowski e colaboradores (2017) observaram resultados similares para amostras Cu/ZrO₂ preparadas por coprecipitação utilizando NaOH como agente precipitante. Os autores observaram picos referentes a t-ZrO₂ (30,2°; 35,3°; 50,3° e 60,2° 2θ) para baixas composições de cobre (<5% em massa de Cu). No entanto, quando a composição de cobre variou de 10% até 31%, isso resultou no surgimento de uma banda ampla de fase amorfa, enquanto os picos definidos da fase tetragonal de zircônia não puderam mais ser detectados [122].

Figura 26 - Difração de raios X dos materiais de CuO-ZrO₂ precipitados com Na₂CO₃

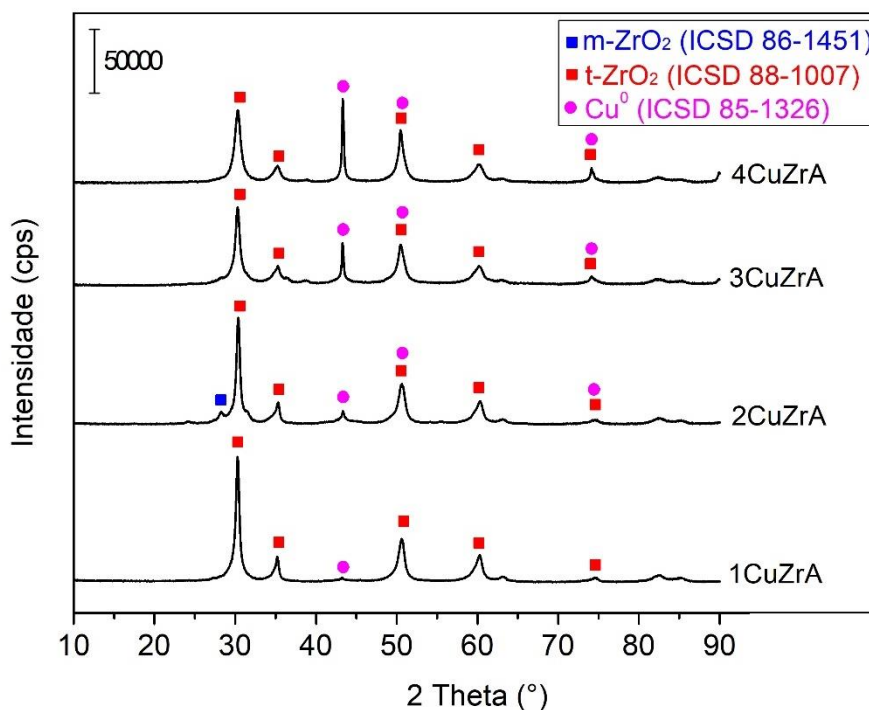


Fonte: própria

A Figura 27 apresenta os difratogramas dos materiais preparados com a Et₃N após a etapa de redução. Para a amostra 1CuZrA pode-se observar picos de t-ZrO₂ bem definidos e um pico de Cu⁰ (ICSD 85-1326) de baixa intensidade em 2θ = 43,4°. A baixa intensidade do pico de Cu sugere uma alta dispersão de Cu⁰. Os materiais com maior fração mássica de cobre apresentaram os picos de difração de Cu⁰ (ICSD 85-1326) bem definidos, sendo que quanto maior a composição de cobre, maior a intensidade dos picos de difração. Os resultados mostram que as amostras

reduzidas apresentaram picos de t-ZrO₂ de maior intensidade quando comparados aos materiais calcinados. Além disso, o material 2CuZrA apresentou um pico de baixa intensidade referente a m-ZrO₂.

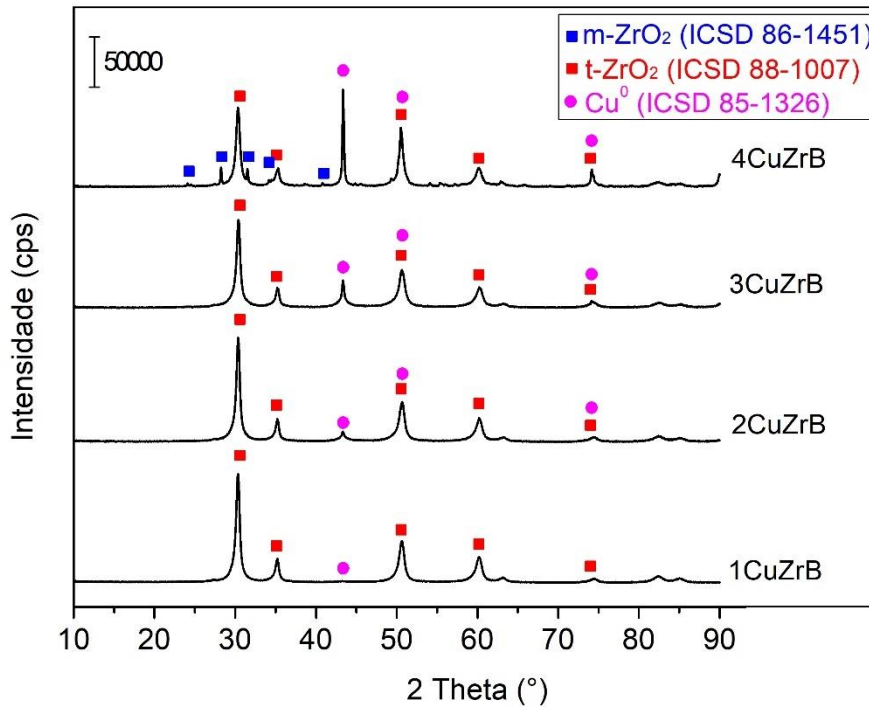
Figura 27 - Difração de raios X dos materiais de Cu-ZrO₂ preparados com a Et₃N após etapa de redução



Fonte: própria

A Figura 28 apresenta os difratogramas dos materiais preparados com NaOH após a etapa de redução. Com relação a amostra 1CuZrB, pode-se observar picos de t-ZrO₂ bem definidos e um pico de Cu⁰ (ICSD 85-1326) de baixa intensidade em $2\theta = 43,4^\circ$. Para melhor visualização, pode-se observar na Figura 89 (APÊNDICE D). Os materiais com maior fração mássica de cobre apresentaram os picos de difração de Cu⁰ (ICSD 85-1326), sendo que quanto maior a composição de cobre, maior a intensidade dos picos de difração. O material 4CuZrB reduzido apresentou picos de baixa intensidade referente a m-ZrO₂ (ICSD 86-1451).

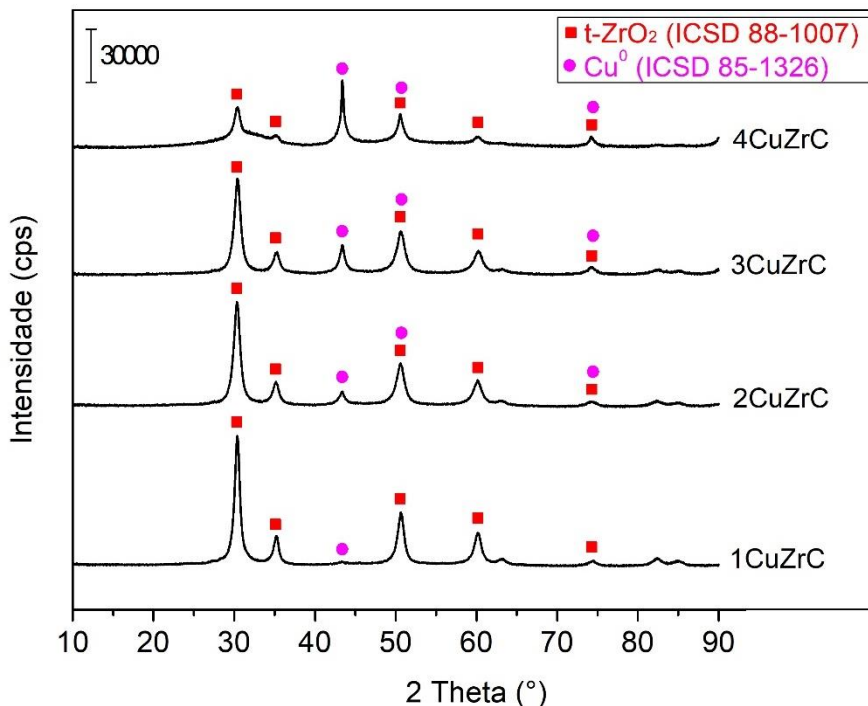
Figura 28 - Difração de raios X dos materiais de Cu-ZrO₂ preparados com NaOH após etapa de redução



Fonte: própria

A Figura 29 apresenta os difratogramas dos materiais preparados com Na₂CO₃ após a etapa de redução. Picos característicos de t-ZrO₂ (ICSD-88-1007) e um pico de Cu⁰ (ICSD 85-1326) de baixa intensidade em $2\theta = 43,4^\circ$ foram observados para a amostra 1CuZrC. Para melhor visualização desses picos, ver Figura 91, que se encontra no APÊNDICE D.

Figura 29 - Difração de raios X dos materiais de Cu-ZrO₂ preparados com o Na₂CO₃ após etapa de redução



Fonte: própria

Quando em estado puro, m-ZrO₂ é estável abaixo de 1000 °C. Porém, é amplamente conhecido que t-ZrO₂ pode ser obtida em temperaturas mais brandas utilizando agentes estabilizadores como Y, La, Ce e outros [93]. Nesse sentido, observa-se que quando ZrO₂ pura foi sintetizada, apenas o material ZrO₂A apresentou fases mistas de m-ZrO₂ e t-ZrO₂. O que sugere que os agentes precipitantes NaOH e Na₂CO₃ podem atuar na estabilização da fase tetragonal de zircônia. De fato, já foi observado que a utilização de sódio durante a síntese de ZrO₂ pode desempenhar papel fundamental na estabilização da fase tetragonal [94].

A formação da fase de zircônia tetragonal (t-ZrO₂) é atribuída a variados fatores. Entre esses possíveis fatores estão efeitos químicos (como a presença de impurezas aniônicas) ou similaridade estrutural entre a fase tetragonal e o precursor de zircônia. Além disso, o tamanho da partícula também pode ser um fator importante, visto que a fase tetragonal tem uma energia de superfície menor que a fase monoclinica da zircônia [123].

A temperatura de calcinação das amostras também pode ter favorecido a formação da fase t-ZrO₂. Wang e colaboradores (2007) estudaram a estrutura de

catalisadores Cu/ZrO₂ (com razão molar Cu/Zr = 1/2) calcinados em diferentes temperaturas e observaram a formação de m-ZrO₂ via DRX somente após tratamento térmico a 650 °C. Os autores ainda destacaram que a fase monoclinica de zircônia foi detectada apenas por espectroscopia Raman nas amostras calcinadas a 550 °C. É interessante notar que, neste mesmo estudo, a baixa cristalinidade de zircônia também foi observada para as amostras calcinadas abaixo de 550 °C. Wang e colaboradores (2007) também observaram deslocamento do pico de t-ZrO₂ referente $2\theta = 30,6^\circ$ para um ângulo maior para a amostra calcinada a 550 °C. Os autores atribuíram esse deslocamento a presença de Cu na rede cristalina da zircônia. Nota-se que em nenhum difratograma esse fenômeno foi observado no presente trabalho, sugerindo que não há a presença de cobre na rede de ZrO₂ indiferente da composição de cobre ou do agente precipitante utilizado.

4.1.2. Diâmetro aparente de cristalito

A Tabela 5 apresenta o diâmetro aparente de cristalito para os materiais mistos de cobre reduzido e zircônia. O diâmetro aparente foi calculado pela equação de Scherrer usando o pico de difração $2\theta = 43,24^\circ$ de Cu⁰ e $2\theta = 30,30^\circ$ para a t-ZrO₂, conforme apresentado no APÊNDICE D.

Observa-se que para todos os materiais houve um aumento do tamanho aparente de cristalito de Cu⁰ de acordo com o aumento da sua composição mássica. A tendência análoga foi observada para o diâmetro aparente do cristalito de zircônia, especialmente para os materiais precipitados com Et₃N. Para os catalisadores precipitados com NaOH e Na₂CO₃, nota-se uma maior homogeneidade do diâmetro aparente de cristalito da zircônia.

Tabela 5 - Diâmetro aparente de cristalito de Cu e t-ZrO₂ para os materiais reduzidos

	t-ZrO ₂ (nm)	Cu ⁰ (nm)
1CuZrA	16	19
2CuZrA	16	20
3CuZrA	13	27
4CuZrA	10	30
1CuZrB	16	8
2CuZrB	16	17
3CuZrB	15	22
4CuZrB	15	33
1CuZrC	11	6
2CuZrC	9	11
3CuZrC	9	12
4CuZrC	9	20

Fonte: própria

Destaca-se que os materiais preparados com o Na₂CO₃ apresentaram diâmetro aparente de cristalito de Cu⁰ e t-ZrO₂ menor em todas as faixas de composição em comparação aos catalisadores preparados com Et₃N e NaOH.

4.1.3. Oxidação seletiva de Cu por N₂O

A Tabela 6 apresenta a dispersão metálica de Cu e demais resultados obtidos através da análise de oxidação seletiva de Cu por N₂O, conforme metodologia apresentada na seção 3.2.4.

Tabela 6 – Resultados obtidos por oxidação seletiva de Cu por N₂O

Catalisador	Dispersão de Cu	Área específica de Cu (m ² /g _{Cu})	Tamanho médio de partícula de Cu (nm)
1CuZrA	26,5%	172	3,9
2CuZrA	5,5%	36	18,9
3CuZrA	9,6%	62	10,8
4CuZrA	7,3%	47	14,2
1CuZrB	47,6%	309	2,2
2CuZrB	15,6%	101	6,7
3CuZrB	9,4%	61	11,0
4CuZrB	10,5%	68	9,9
1CuZrC	33,9%	220	3,1
2CuZrC	12,3%	80	8,4
3CuZrC	17,9%	116	5,8
4CuZrC	8,7%	57	11,9

Fonte: própria

Observa-se que, de acordo com o que já tinha sido indicado nas análises de DRX, os materiais com 10% de CuO apresentaram dispersão deste metal maior que os catalisadores com 20%, 30% e 40%. Além disso, percebe-se que de maneira geral, os materiais precipitados com Et₃N apresentaram dispersão metálica de Cu menores que seus respectivos pares precipitados com NaOH e Na₂CO₃.

A área específica de Cu é diretamente proporcional a dispersão de Cu. Dessa forma, quanto maior a dispersão, maior a área específica do metal. Já o tamanho médio de partícula de Cu é inversamente proporcional a dispersão, e assim, quanto maior a dispersão, menor o tamanho médio das partículas.

Ao comparar os valores de tamanho médio das partículas de Cu com o tamanho aparente de cristalito, percebe-se que ocorre incoerências entre esses resultados, pois o tamanho aparente de cristalito deveria ser sempre igual ou menor que o tamanho médio de partículas, pois uma partícula é formada a partir de um ou mais cristalitos.

Uma das possíveis causas dessa incongruência entre resultados é que a equação de Scherrer, em geral, é melhor aplicável em amostras com cristalitos entre

100 nm e 200 nm, devido a efeitos de alargamento do pico de difração que independem do tamanho aparente de cristalito fora dessa faixa [124]. Outro fator a ser considerado é que partículas altamente dispersas (e de menor tamanho) podem não apresentar picos de difração de raios X, ou seja, o tamanho aparente médio de cristalito é obtido apenas a partir da difração de partículas de maior tamanho [125].

4.1.4. Redução a temperatura programada (TPR)

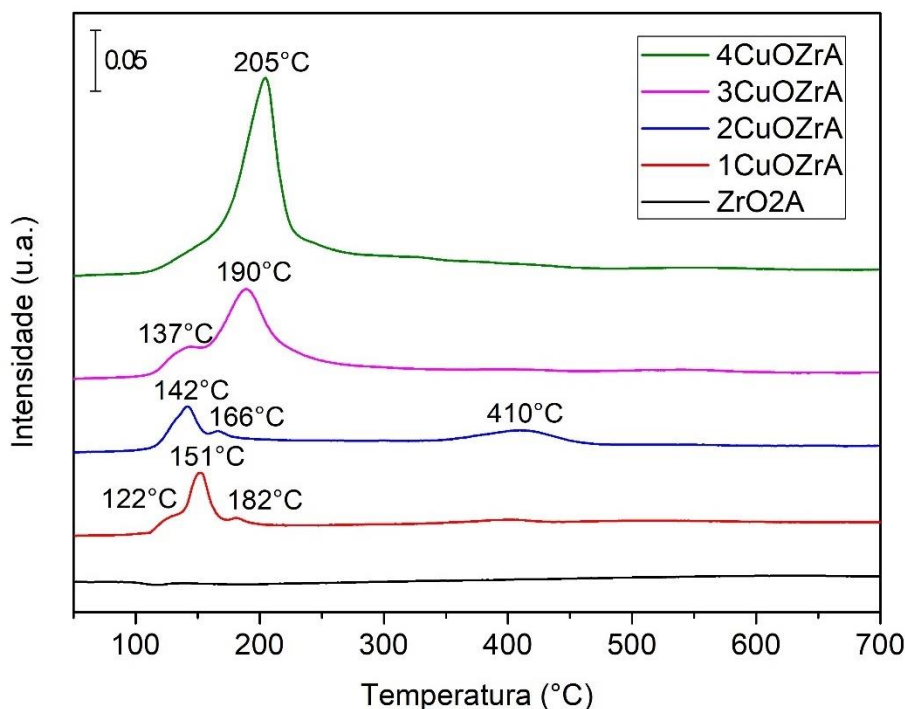
A seguir, são apresentados os resultados dos ensaios de redução a temperatura programada dos materiais sintetizados com Et_3N , NaOH e Na_2CO_3 como agente precipitante.

A Figura 30 mostra o perfil de redução dos materiais preparados com Et_3N . O material 1CuOZrA apresentou um pico de redução de maior intensidade em 151 °C, com um ombro em torno de 122 °C e um pico de menor intensidade em 182 °C. A amostra 2CuOZrA apresentou um pico de redução em 142 °C, seguido de picos de menor intensidade em 166 °C e 410 °C. O material 3CuOZrA apresentou picos de redução em 137 °C e 190 °C. Já a amostra 4CuOZrA apresentou um pico de redução em 205 °C. Observa-se que há uma tendência de aumento da temperatura de redução com o aumento da composição mássica de cobre nos materiais. Segundo Liu, Amiridis e Chen (2005), partículas mais dispersas de cobre apresentam menor temperatura de redução, enquanto maiores aglomerados de cobre cristalino tendem a apresentar maiores temperaturas de redução; o que está de acordo com os ensaios de dispersão de cobre por oxidação seletiva de Cu por N_2O , bem como com o discutido a partir das análises de DRX.

Além disso, Sato e colaboradores (2013) relataram que CuO combinado com t-ZrO₂ apresenta picos de redução em menores temperaturas que quando combinado com zircônia amorfa (am-ZrO₂) [126]. Isto está de acordo com as análises de DRX, que demonstraram uma menor cristalinidade de ZrO₂ em materiais com alta composição de Cu. Por fim, segundo o mesmo estudo, quando CuO é combinado com m-ZrO₂, ocorre redução de cobre em temperaturas mais elevadas. Observa-se que o material 2CuOZrA apresentou um pico de redução em 410 °C e que a difração de raios X para esse material apresentou picos de difração de baixa intensidade de

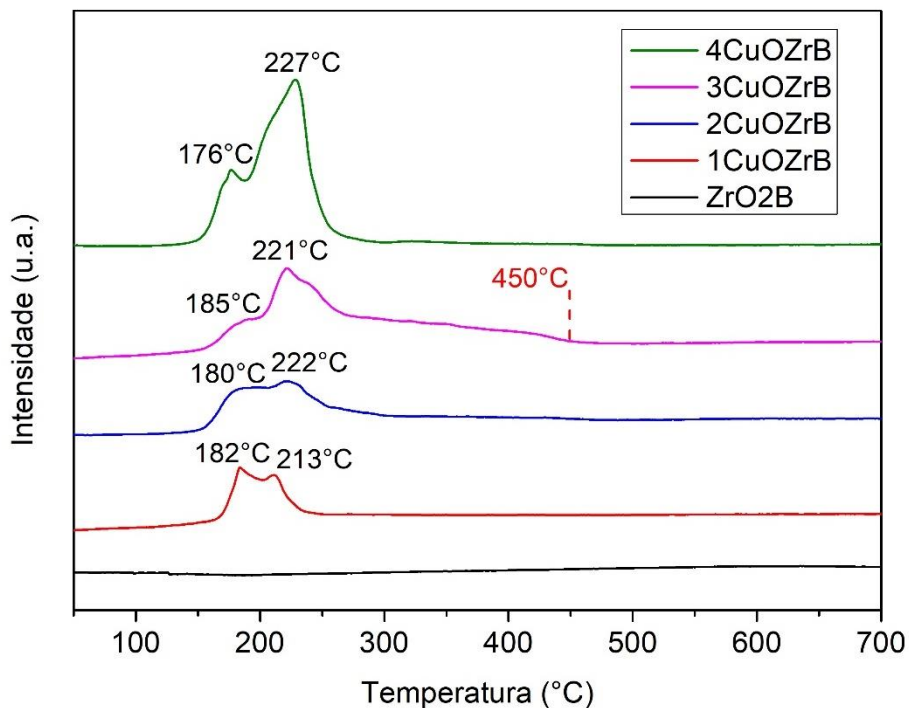
m-ZrO₂. Esse resultado indica que o pico de redução em 410 °C pode ter relação com a presença de m-ZrO₂, conforme relatado na literatura.

Figura 30 – Perfis de redução dos materiais CuO-ZrO₂ preparados com Et₃N



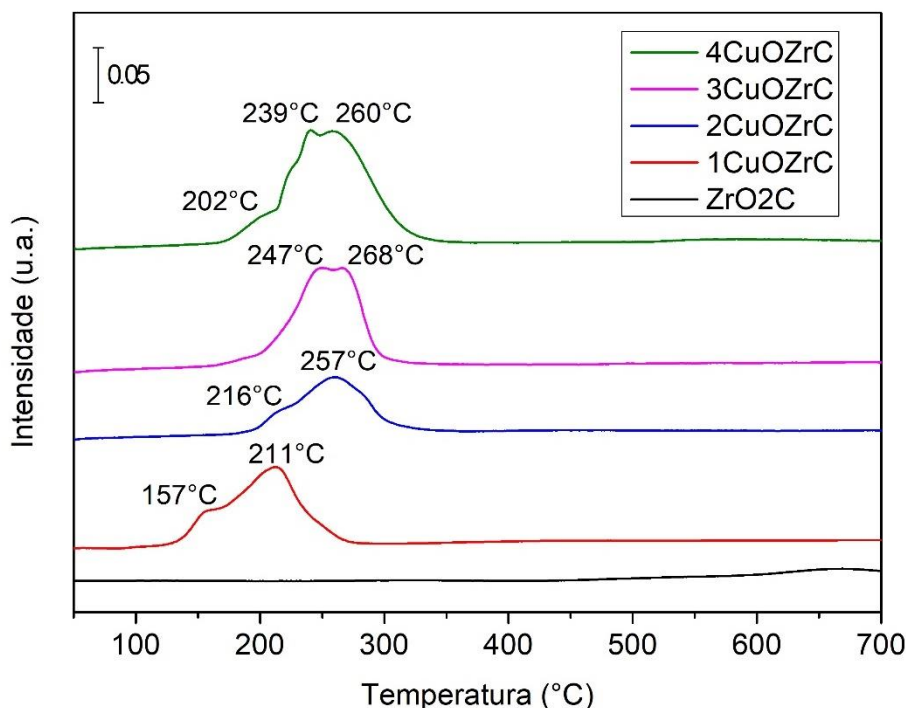
Fonte: própria

A Figura 31 apresenta os perfis de redução dos materiais precipitados com NaOH. A amostra 1CuOZrB apresentou picos de redução em 182 °C e 213 °C. O material 2CuOZrB apresentou picos de redução em 180 °C e 222 °C. Enquanto os materiais 1CuOZrB e 2CuOZrB apresentaram perfis de redução similares, a amostra 3CuOZrB apresentou picos de redução em 185 °C, 221 °C e uma redução contínua de CuO até 410 °C. O perfil de redução de 4CuOZrB apresentou dois picos bem definidos em 176 °C e 227 °C. Os compostos precipitados com NaOH também apresentaram tendência de aumento da temperatura de redução com o aumento da carga mássica de cobre, com exceção de 3CuOZrB, em que uma parcela das partículas de CuO reduziram a temperaturas maiores. Esse fenômeno pode ser devido a interação das partículas de CuO com a m-ZrO₂ [126, 127].

Figura 31 - Perfis de redução dos materiais CuO-ZrO₂ preparados com NaOH

Fonte: própria

Os perfis de redução dos materiais preparados com o Na₂CO₃ são apresentados na Figura 32. O material 1CuOZrC apresentou picos de redução em 157 °C e 211 °C enquanto a amostra 2CuOZrC apresentou pico de redução em 257 °C com um ombro em 216 °C. O perfil de redução de 3CuOZrC apresentou picos de redução em 247 °C e 268 °C. A amostra 4CuOZrC apresentou picos de redução entre 202 °C e 260 °C. Além disso, houve uma região de redução de menor intensidade entre 300 °C e 475 °C. Como observado nas análises de difração de raios X para esta amostra reduzida (Figura 29), há a presença de picos de baixa intensidade de m-ZrO₂, o que pode levar a partículas de CuO com temperatura de redução mais elevadas [126, 127].

Figura 32 - Perfis de redução dos materiais CuO-ZrO₂ preparados com o Na₂CO₃

Fonte: própria

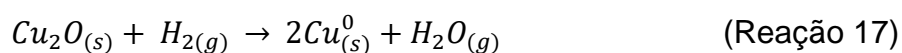
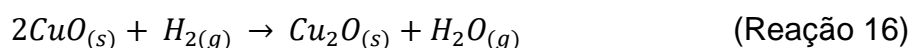
De maneira geral, quanto maior a composição de cobre, maior a temperatura de redução observada. Esse resultado é esperado, pois maiores partículas de cobre tendem a reduzir a temperaturas maiores. No entanto, a temperatura de redução para cada composição seguiu a tendência Grupo C > Grupo B > Grupo A, invertendo a expectativa com relação ao tamanho de partícula. Sugere-se que esse efeito ocorra devido a maior porosidade dos Grupos B e C (conforme demonstrado na seção 4.1.6), que podem conter partículas de cobre oclusas, dificultando a redução [128].

Para todas as amostras, observa-se que houve mais de um pico de redução de Cu, indicando que há partículas de cobre com diferentes características. Segundo a literatura, cobre *bulk* é reduzido em 320 °C, onde o perfil de redução demonstra somente um pico [50]. Dessa forma, observa-se que a interação entre Cu e Zr conduz a redução de cobre em temperaturas mais baixas.

O aumento da temperatura de redução com o aumento da composição de cobre, observado para todos os materiais do presente trabalho, também foi notada em catalisadores Cu/ZrO₂ estudados por Chary e colaboradores (2008). Além disso, os autores também perceberam que o primeiro pico de redução (temperatura mais baixa)

apresenta uma tendência de máximo de consumo de hidrogênio, ou seja, que há uma quantidade máxima de cobre altamente disperso.

Quando a redução de CuO ocorre em temperaturas mais altas, observa-se que em algumas amostras há um pico de redução bem definido (como nos materiais precipitados com Et₃N), enquanto outras amostras apresentam dois ou mais picos de redução. Esse comportamento, que é atribuído a partículas de cobre cristalino, pode ocorrer devido à redução de CuO em duas etapas [129]. Conforme demonstrado pelas reações abaixo, a redução de Cu²⁺ passaria pela espécie Cu⁺ e em uma segunda etapa para cobre metálico (Cu⁰).



O grau de redução de CuO (dados apresentados no APÊNDICE E) foi determinado através do consumo de hidrogênio (H₂) aferido por meio dos ensaios de redução a temperatura programada e apresentado da Tabela 7. A curva analítica de consumo de hidrogênio foi obtida conforme exposto na 3.2.2.

Tabela 7 – Grau de redução da amostra estimada por consumo de H₂

Catalisador	Grau de redução
1CuOZrA	105%
2CuOZrA	96%
3CuOZrA	97%
4CuOZrA	106%
1CuOZrB	108%
2CuOZrB	106%
3CuOZrB	110%
4CuOZrB	90%
1CuOZrC	82%
2CuOZrC	99%
3CuOZrC	97%
4CuOZrC	99%

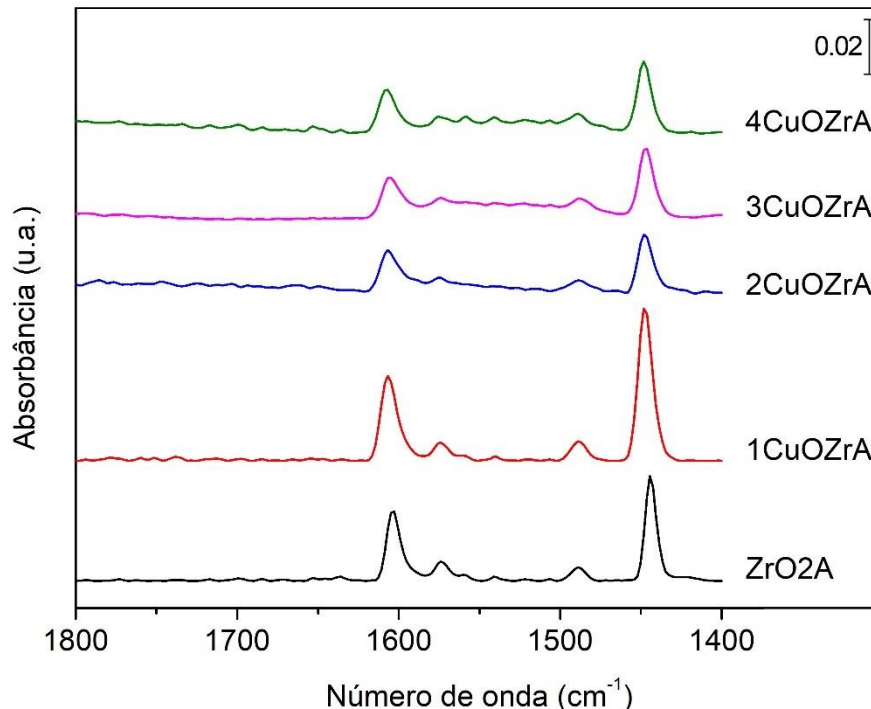
Fonte: própria

Observa-se que o grau de redução das amostras variou entre 82% até 110%, mantendo-se em geral em valores próximos a 100%. Como o cálculo do grau de redução foi realizado utilizando a composição nominal de cobre, pode haver discrepância associada a composição real de cobre nas amostras.

4.1.5. Análise de FTIR no modo transmissão

Os espectrogramas de FTIR utilizando piridina como molécula sonda para análise de sítios ácidos para os materiais pós calcinação preparados com Et₃N estão apresentados na Figura 33. Os espectrogramas análogos, referente aos materiais preparados com NaOH e Na₂CO₃, estão apresentados no APÊNDICE F. Para o material ZrO₂B e todos os materiais preparados com Na₂CO₃ pós-calcinação, não foram observadas bandas de piridina adsorvida quimicamente, conforme é apresentado na Figura 92 e na Figura 93, respectivamente.

Figura 33 – Espectrogramas de FTIR de adsorção de piridina referentes aos materiais CuOZrA



Fonte: própria

Observa-se a presença de bandas de infravermelho referente aos modos vibracionais da piridina (ν_{CCN}) quando ligada a sítios ácidos de Lewis próximas aos

números de onda 1445 cm^{-1} (ν_{19b}) e 1610 cm^{-1} (ν_{8a}) [99, 130]. No entanto, não é possível observar bandas de infravermelho referente aos modos vibracionais de piridina quando ligada a sítios ácidos de Brønsted próximo a 1545 cm^{-1} (ν_{19b}) ou 1638 cm^{-1} (ν_{8a}) [99, 131]. Dessa forma, entende-se que os materiais não apresentaram a presença de sítios ácidos de Brønsted.

Para os materiais que apresentaram a presença de sítios ácidos de Lewis, foi realizada a estimativa da concentração de sítios, conforme metodologia exposta na seção 3.2.6. A Tabela 8 apresenta a quantificação de sítios ácidos para os materiais pós-calcinação.

Tabela 8 – Concentração de sítios ácidos de Lewis para amostras calcinadas

Catalisador	C_{Lewis} (μmol/g)
ZrO ₂ A	19
1CuOZrA	63
2CuOZrA	16
3CuOZrA	17
4CuOZrA	20
1CuOZrB	14
2CuOZrB	12
3CuOZrB	7
4CuOZrB	14

Fonte: própria

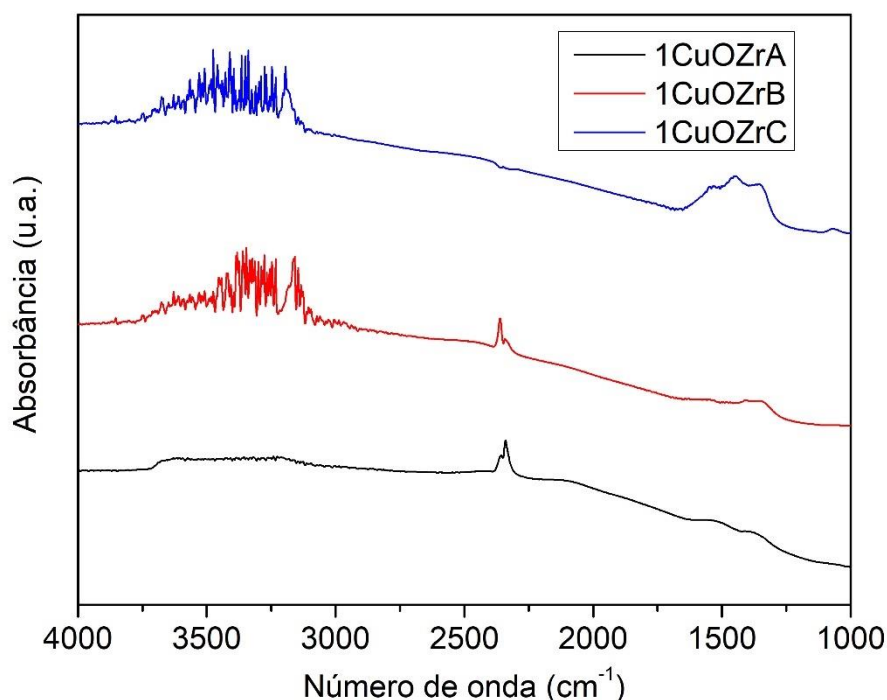
Observa-se que a concentração dos sítios ácidos de Lewis ficou em uma faixa de proximidade para praticamente todos os materiais, com exceção de 1CuOZrA. Alguns fatores para isso ocorrer podem estar relacionados com uma alta dispersão de Cu deste catalisador. No entanto, 1CuOZrB também apresenta uma alta dispersão de Cu, porém uma menor concentração de sítios ácidos de Lewis. Sugere-se assim, a possibilidade de que por Et₃N ser uma base mais fraca em relação ao NaOH, isso faz com que um excesso de hidroxilas permaneça ligado ao material 1CuOZrB mesmo após a calcinação, em comparação a 1CuZrA.

A Figura 34 apresenta os espectrogramas de infravermelho referente as amostras 1CuOZrA, 1CuOZrB e 1CuOZrC. Nessas imagens, pode-se observar que

há saturação do espectrograma na região referente aos modos vibracionais das hidroxilas, entre 2750 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} [132, 133], ligadas aos materiais 1CuOZrB e 1CuOZrC. Além disso, o espectrograma de 1CuOZrC apresentou bandas de infravermelho referentes a modos vibracionais de carbonatos ligados a superfície do material na região de número de onda entre 1250 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} [132]. A presença de carbonatos nas amostras preparadas com Na_2CO_3 , juntamente com uma elevada presença de hidroxilas, pode ser a razão de não ser possível a identificação de sítios ácidos de Lewis através da técnica de FTIR utilizando piridina como molécula sonda.

Ainda é possível observar a presença de bandas de infravermelho nas amostras 1CuOZrA e 1CuOZrB na região de número de onda próximo a 2341 cm^{-1} . Bandas de infravermelho nessa região são características de modos vibracionais de $\text{CO}_{2(g)}$ (gás carbônico atmosférico) [132]. Segundo Tankov e colaboradores (2012), a adsorção de CO_2 pode levar a formação de carbonatos ligados à superfície, o que pode ter sido o caso da amostra 1CuOZrC.

Figura 34 – Espectrogramas de FTIR referentes aos materiais 1CuOZrA, 1CuOZrB e 1CuOZrC

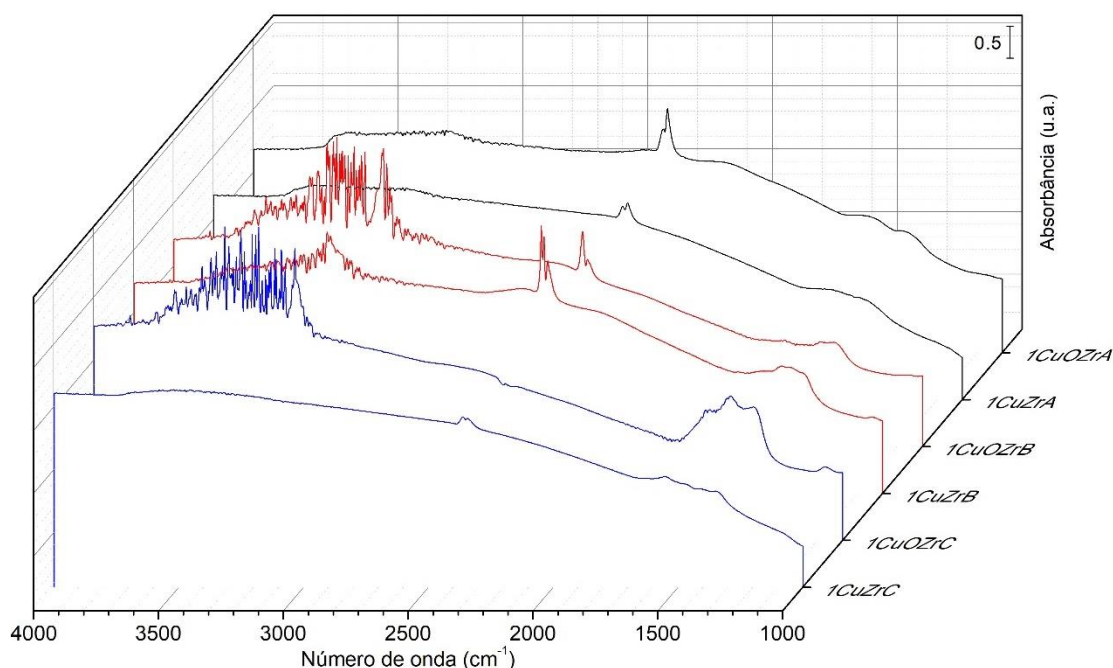


Fonte: própria

A Figura 35 apresenta os espectrogramas de infravermelho comparativo das amostras calcinadas e após a redução de CuO. Observa-se que após o tratamento

térmico com H_2 (seção 3.1.1), houve uma diminuição da intensidade das bandas de infravermelho referente aos modos vibracionais de hidroxila ligadas à superfície dos catalisadores. Além disso, para a amostra preparada com Na_2CO_3 , é possível observar uma diminuição da intensidade das bandas referentes aos modos vibracionais de carbonato ligados à superfície da amostra 1CuZrC em comparação a 1CuOZrC.

Figura 35 - Espectrogramas de FTIR comparativos entre amostras calcinadas e após redução de CuO



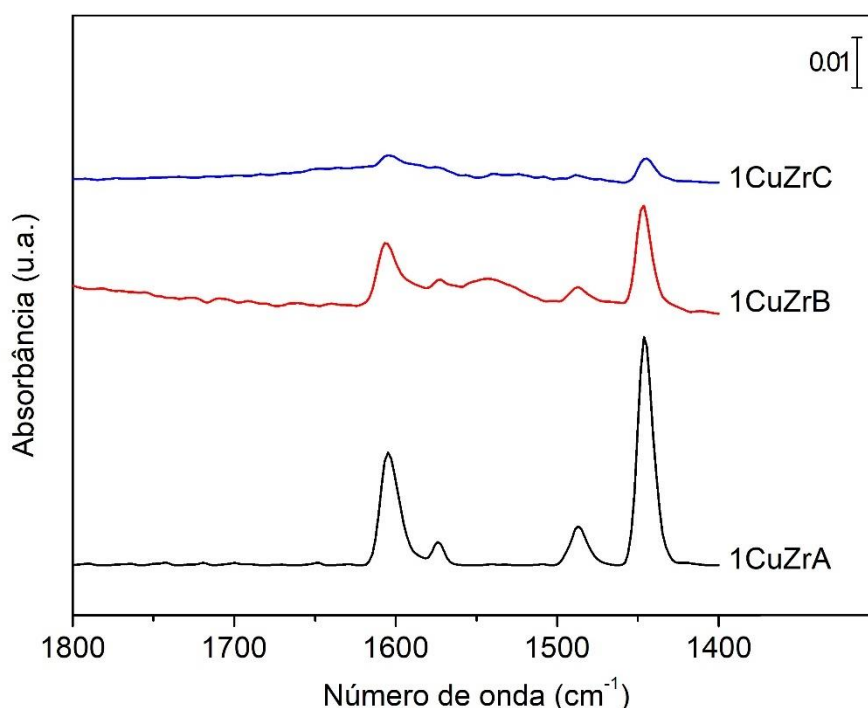
Fonte: própria

Percebe-se, então, que o tratamento térmico com H_2 altera propriedades dos catalisadores para além do estado de oxidação de cobre. Sendo assim, foram realizadas análises de FTIR utilizando piridina como molécula sonda para as amostras 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC. Não foi possível realizar as análises de FTIR para as amostras reduzidas com maior teor de cobre devido a saturação do espectro, provocado por uma alta absorção na região do infravermelho (devido a uma coloração escura dessas amostras), conforme está apresentado na Figura 94.

A Figura 36 apresenta os espectrogramas de FTIR com piridina como molécula sonda para as amostras com cobre reduzido: 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC. Observa-se que todos os materiais apresentaram bandas de infravermelho referentes aos modos vibracionais da piridina (ν_{CCN}) quando ligada a sítios ácidos de Lewis próximas aos

números de onda 1445 cm^{-1} (ν_{19b}) e 1610 cm^{-1} (ν_{8a}) [99, 130]. Destaca-se o fato de o material preparado com Na_2CO_3 ter apresentado sítios ácidos de Lewis após o tratamento térmico com H_2 . Apesar de não ter sido possível realizar essa análise para amostras com maiores teores de cobre, é possível inferir que esses materiais (2CuZrC, 3CuZrC e 4CuZrC) tenham mesmo comportamento observado em 1CuZrC.

Figura 36 – Espectrogramas de FTIR de adsorção de piridina referentes aos materiais 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC



Fonte: própria

Dessa forma, foi possível calcular a concentração de sítios ácidos de Lewis para as amostras 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC, e os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentração de sítios ácidos de Lewis para as amostras 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC

Catalisador	C_{Lewis} ($\mu\text{mol/g}$)
1CuZrA	39
1CuZrB	18
1CuZrC	5

Fonte: própria

Para o material preparado com Et_3N , foi observada uma redução de $63 \mu\text{mol/g}$ para $39 \mu\text{mol/g}$ na concentração de sítios ácidos de Lewis. Esse comportamento pode ser explicado por uma possível sinterização das partículas de cobre durante o processo de redução [134], o que reduziria a concentração de sítios catalíticos. Já o material preparado com NaOH apresentou um pequeno aumento na concentração de sítios ácidos, subindo de $14 \mu\text{mol/g}$ para $18 \mu\text{mol/g}$. Apesar de um aumento pequeno da concentração de sítios em termos absolutos, pode-se sugerir que a diminuição da quantidade de hidroxilas na superfície do material (Figura 35) pode ter influenciado neste resultado. Por fim, o material preparado com Na_2CO_3 , o qual não continha sítios ácidos de Lewis detectáveis para a amostra calcinada, apresentou uma concentração de $5 \mu\text{mol/g}$ para a amostra reduzida (1CuZrC). Sugere-se, assim, que a remoção de hidroxilas e carbonatos da superfície desse material tenha contribuído para a detecção de sítios ácidos de Lewis pela análise de FTIR utilizando piridina como molécula sonda.

4.1.6. Fisissorção de N_2

A Tabela 10 apresenta os resultados de área BET e volume total de poros obtidos por fisissorção de N_2 .

As isotermas de fisissorção de N_2 estão apresentadas no APÊNDICE G. De acordo com a classificação da IUPAC, são isotermas do tipo IV, apresentando diferentes tipos de histereses entre elas [135].

Tabela 10 – Resultados das análises texturais

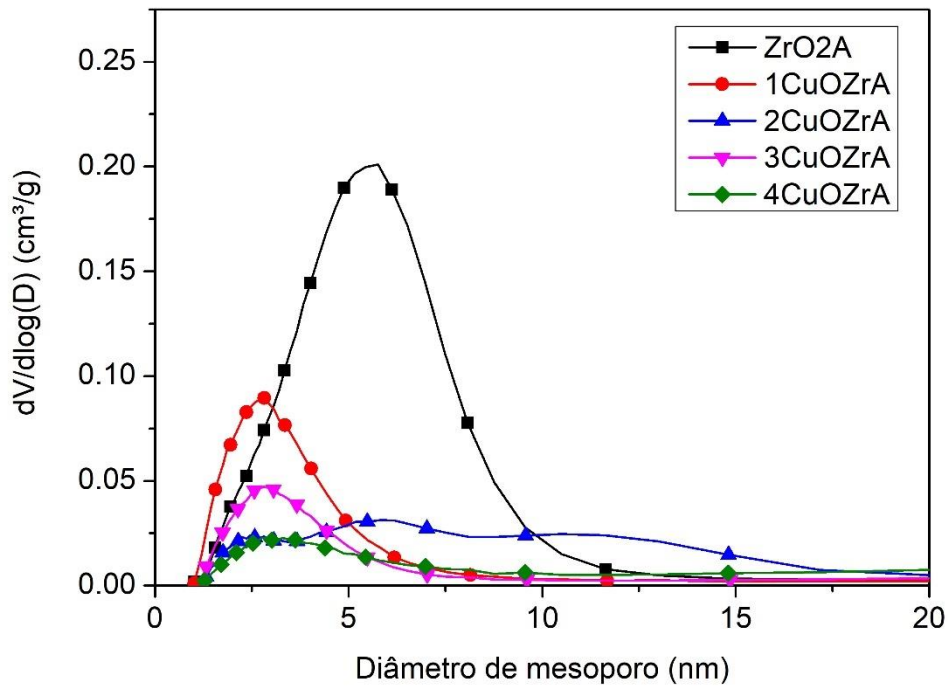
Catalisador	Área BET (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)
ZrO ₂ A	76	0,085
1CuOZrA	59	0,041
2CuOZrA	22	0,025
3CuOZrA	29	0,022
4CuOZrA	16	0,016
ZrO ₂ B	52	0,079
1CuOZrB	74	0,081
2CuOZrB	48	0,047
3CuOZrB	31	0,03
4CuOZrB	56	0,055
ZrO ₂ C	60	0,087
1CuOZrC	50	0,069
2CuOZrC	43	0,057
3CuOZrC	34	0,072
4CuOZrC	36	0,073

Fonte: própria

Para os materiais precipitados com Et₃N e Na₂CO₃, observa-se que as amostras sem cobre apresentaram a maior área específica, e que a presença de cobre acarretou a diminuição da área específica conforme o aumento da composição de cobre. O mesmo ocorre com relação ao volume total de poros. Para os catalisadores sintetizados com NaOH, não é possível observar uma tendência clara com relação a área específica ou ao volume total de poros.

A Figura 37 apresenta a distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrA. Observa-se que a amostra ZrO₂A possuiu maior concentração de poros com diâmetro maior que 5 nm, enquanto para os materiais contendo cobre, a distribuição do diâmetro de poros fica próxima de 2,5 nm. A exceção é o material 2CuOZrA, que apresentou distribuição de diâmetro de poros heterogênea.

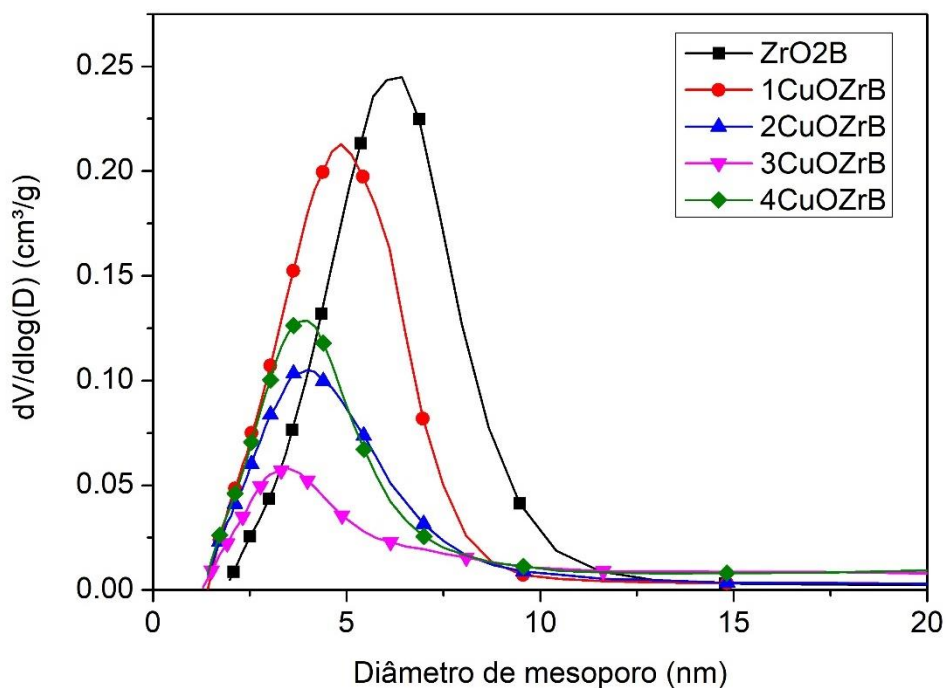
Figura 37 - Distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrA



Fonte: própria

A Figura 38 apresenta a distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrB. Pode-se observar que ZrO₂B apresentou maior concentração de poros com diâmetro maior que 5 nm. Já o material 1CuOZrB apresentou maior concentração de poros com diâmetro ligeiramente menor que 5 nm. Os materiais CuOZrB contendo maiores composições de cobre (20%, 30% e 40%) apresentaram maior concentração de poros com diâmetros menores, próximo de 3 nm.

Figura 38 - Distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrB

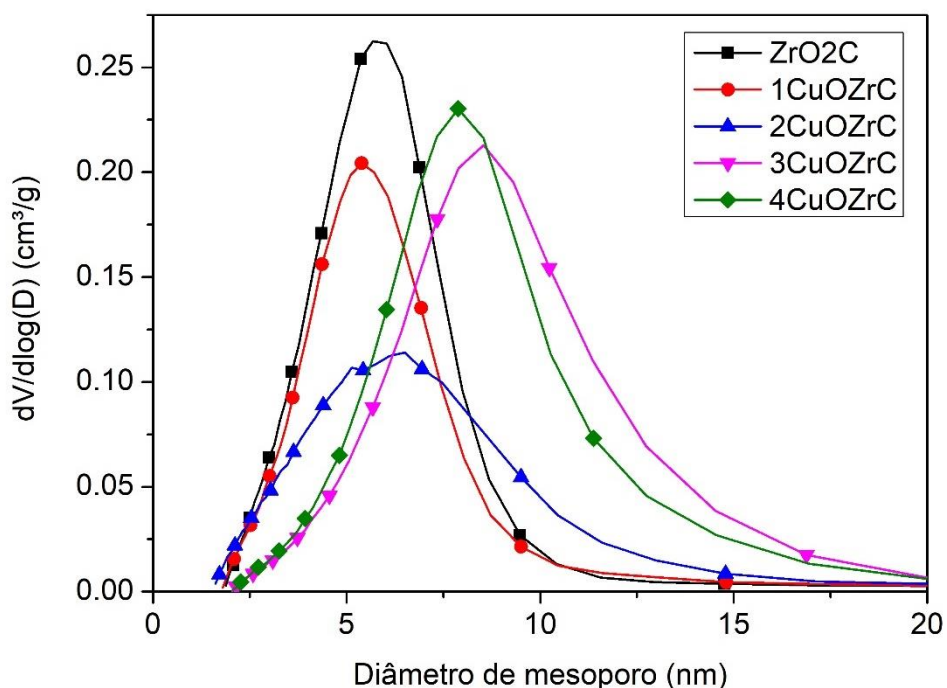


Fonte: própria

A Figura 39 apresenta a distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrC. Observa-se que a distribuição de diâmetro de poros para os materiais CuOZrC apresentou tendências muito diferentes dos catalisadores precipitados com Et_3N e NaOH .

Os materiais ZrO_2C e 1CuOZrC apresentaram maior concentração de poros com diâmetro ligeiramente maior que 5 nm. Ao contrário dos outros conjuntos apresentados anteriormente, para os materiais CuOZrC com maior concentração de óxido cobre (20%, 30% e 40%), houve um aumento na concentração de poros com maiores diâmetros, entre 7,5 nm e 10 nm.

Figura 39 - Distribuição do diâmetro de poros para os materiais CuOZrC



Fonte: própria

As análises texturais mostram que os agentes precipitantes influenciaram criticamente nas características texturais dos catalisadores. Pode-se destacar que os materiais CuOZrA apresentaram, em geral, menores áreas específicas quando comparados aos seus equivalentes precipitados com NaOH ou Na₂CO₃, principalmente com maiores composições de cobre. A principal influência, no entanto, é notada no volume total de poros e na distribuição do diâmetro de poros.

Para todos os materiais contendo cobre, o volume total de poros foi maior para os materiais sintetizados utilizando NaOH e Na₂CO₃ em comparação com os sintetizados com Et₃N. Em relação a distribuição do diâmetro de poros, os materiais precipitados com Na₂CO₃ apresentaram, de forma geral, poros com maiores diâmetros.

O efeito de agentes precipitantes contendo o ânion carbonato nas propriedades texturais de diversos materiais é conhecido na literatura. O aumento do tamanho médio de poros é a característica mais observada quando compostos contendo carbonatos são usados como precipitantes [73, 74]. Além disso, um aumento de volume total de poros e de área específica BET também pode ser obtido ao usar um

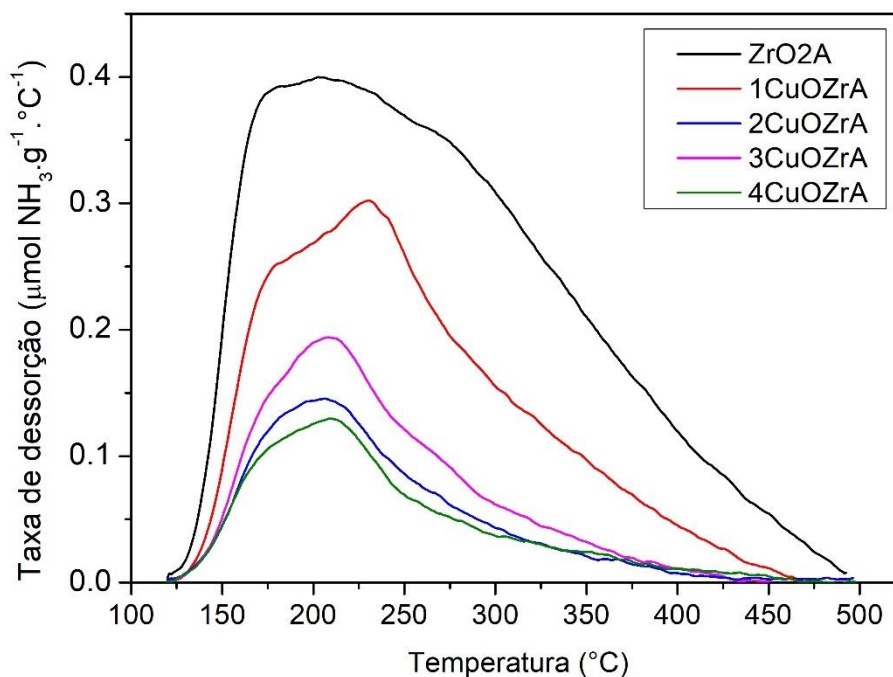
precipitante contendo carbonato em comparação a outro precipitante contendo OH como ânion [15].

4.1.7. Dessorção a temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃)

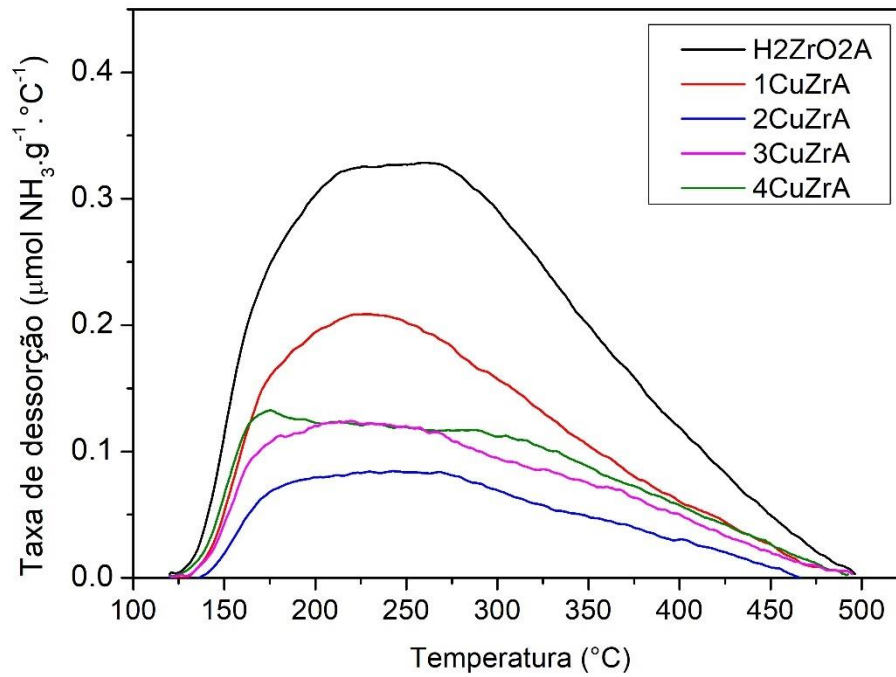
A análise de dessorção a temperatura programada de amônia é um método amplamente conhecido para determinação de acidez de catalisadores sólidos, principalmente com relação ao perfil da dessorção, que pode indicar a distribuição de força dos sítios ácidos [136].

Os resultados de TPD-NH₃ para os materiais CuOZrA, CuZrA, CuOZrB, e CuZrB são apresentados na Figura 40, Figura 41, Figura 42 e Figura 43, respectivamente.

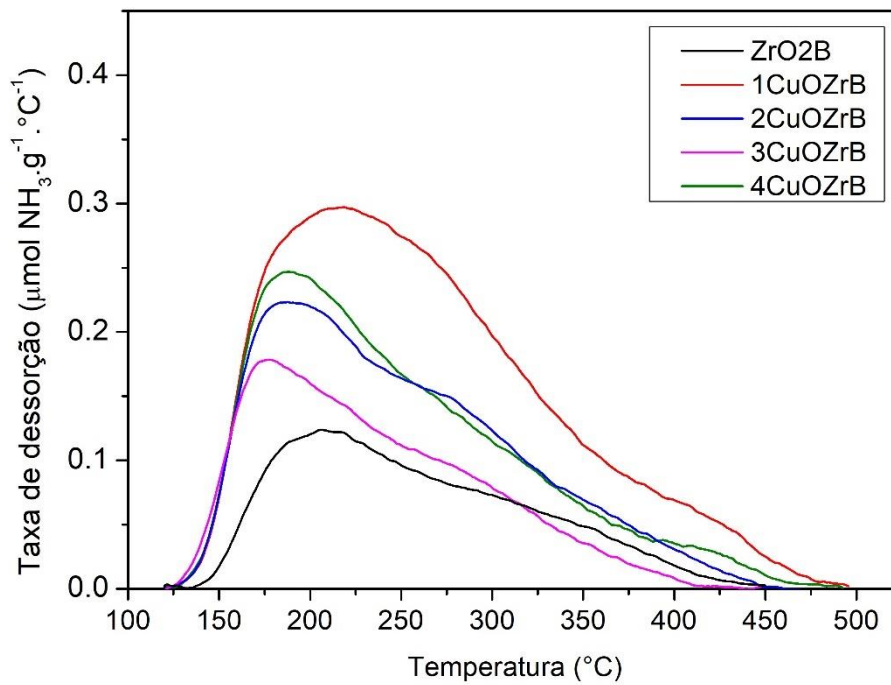
Figura 40 - TPD-NH₃ para os materiais precipitados com Et₃N pós calcinação



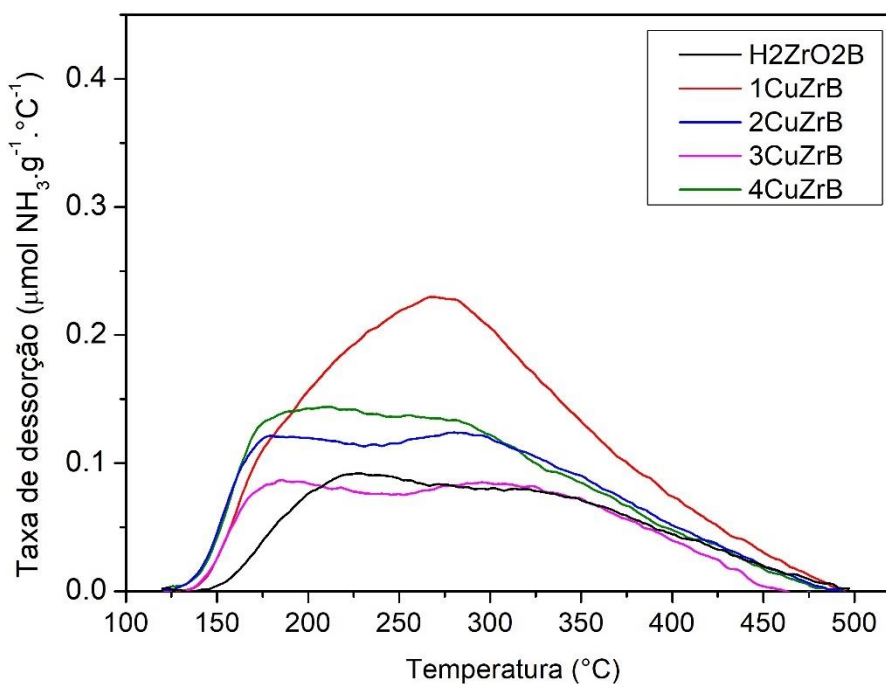
Fonte: própria

Figura 41 - TPD-NH₃ para os materiais precipitados com Et₃N e tratados com H₂ (500 °C)

Fonte: própria

Figura 42 - TPD-NH₃ para os materiais precipitados com NaOH pós calcinação

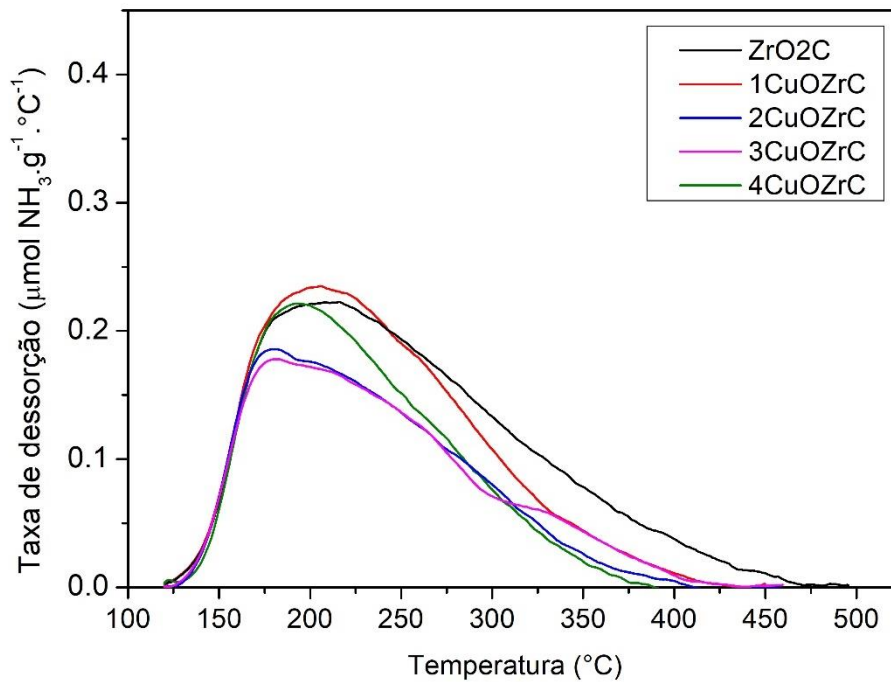
Fonte: própria

Figura 43 - TPD-NH₃ para os materiais precipitados com NaOH tratados com H₂ (500 °C)

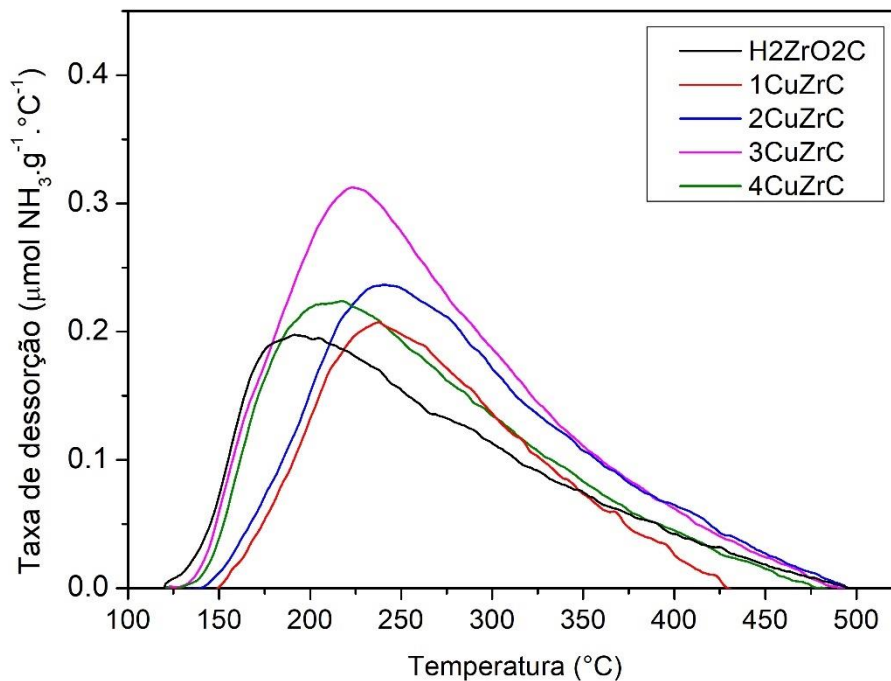
Fonte: própria

Pode-se observar que os catalisadores precipitados com Et₃N e NaOH pós calcinação (ou seja, contendo CuO) apresentaram um máximo de dessorção entre 150 °C e 250 °C, o que indica uma maior concentração de sítios ácidos fracos [12]. Quando esses materiais estavam na forma reduzida, o perfil de dessorção de amônia não apresentou um máximo bem definido para a maioria das amostras, o que indica uma distribuição de sítios ácidos com uma maior variedade de forças e que o estado de oxidação do cobre pode desempenhar um papel relevante nessa análise [137].

Para as amostras sintetizadas com Na₂CO₃, o comportamento dos perfis de dessorção de amônia foi distinto. A Figura 44 apresenta o perfil de TPD-NH₃ para os materiais CuOZrC. Nesta imagem, percebe-se que o perfil de dessorção de amônia apresentou um máximo de dessorção em torno de 200 °C. Já o TPD-NH₃ para as amostras CuZrC (Figura 45), mostra um deslocamento do máximo de dessorção de amônia para temperaturas maiores e com maior intensidade. Isso indica que a redução do óxido de cobre a cobre metálico nessas amostras acarretou sítios ácidos mais fortes nesses materiais.

Figura 44 - TPD-NH₃ para os materiais precipitados com Na₂CO₃ pós calcinação

Fonte: própria

Figura 45 - TPD-NH₃ para os materiais precipitados com Na₂CO₃ tratados com H₂ (500 °C)

Fonte: própria

Muitas características dos materiais podem influenciar os resultados de TPD-NH₃, como: heterogeneidade da amostra, interações adsorvente/adsorvato e

limitações no conhecimento dos sítios [138]. Por exemplo, para as amostras ZrO₂A e ZrO₂B, as análises de TPD-NH₃ apresentaram diferença de perfis e quantidade de NH₃ dessorvida. Em comparação com os outros catalisadores precipitados com Et₃N, o material ZrO₂A demonstrou uma maior quantidade de amônia dessorvida, e em geral, quanto maior a composição de cobre, menor a área do TPD-NH₃. Esse resultado está de acordo com o observado por Wang e colaboradores (2010). O mesmo comportamento não foi constatado para os materiais precipitados com NaOH e Na₂CO₃ (contendo CuO). Dessa forma, buscou-se uma relação entre a área do TPD-NH₃ e outras características desses materiais.

No APÊNDICE H é apresentado a relação entre o volume total de poros e a área de TPD-NH₃ para os catalisadores pós calcinação. Esses resultados indicam uma tendência na qual quanto maior o volume total de poros, maior a quantidade de amônia adsorvida/dessorvida.

A Tabela 11 apresenta a concentração de sítios ácidos determinada pela estimativa do total de amônia dessorvida. Observa-se que após a redução das amostras, houve uma tendência de diminuição do total de amônia dessorvida para as amostras precipitadas com Et₃N e NaOH (com exceção do material 4CuZrA). A tendência inversa foi observada para as amostras precipitadas com Na₂CO₃.

Tabela 11 – Concentração de sítios ácidos determinada por dessorção de NH₃

Amostra calcinada	Amônia total dessorvida (μmol/g)	Amostra tratada com H ₂ (500 °C)	Amônia total dessorvida (μmol/g)
ZrO ₂ A	81	H ₂ ZrO ₂ A	69
1CuOZrA	47	1CuZrA	39
2CuOZrA	17	2CuZrA	18
3CuOZrA	23	3CuZrA	25
4CuOZrA	16	4CuZrA	30
ZrO ₂ B	19	H ₂ ZrO ₂ B	19
1CuOZrB	52	1CuZrB	43
2CuOZrB	35	2CuZrB	28
3CuOZrB	24	3CuZrB	20
4CuOZrB	36	4CuZrB	29
ZrO ₂ C	37	H ₂ ZrO ₂ C	34
1CuOZrC	33	1CuZrC	31
2CuOZrC	25	2CuZrC	39
3CuOZrC	26	3CuZrC	49
4CuOZrC	27	4CuZrC	37

Fonte: própria

4.2. Ensaios catalíticos da conversão de glicerol

A seguir, são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos de conversão do glicerol a acetol, propilenoglicol e outros produtos. Onde ‘outros produtos’ refere-se à somatória do rendimento de produtos não identificados, como detalhado na seção 3.3.4.

Primeiramente, são mostrados os ensaios relativos à avaliação dos parâmetros de reação, tais como: tempo, temperatura, concentração inicial de glicerol e massa de catalisador. A partir dos parâmetros estabelecidos, são apresentados os resultados dos ensaios reacionais a fim de avaliar a influência do agente precipitante no desempenho catalítico.

Posteriormente, são demonstrados os difratogramas de raios X para catalisadores após reação, seguido de uma análise sobre a relação entre a concentração de sítios ácidos dos catalisadores e a seletividade a acetol,

propilenoglicol e outros produtos obtidos nos ensaios reacionais. Por fim, é apresentada a avaliação do reuso dos catalisadores.

4.2.1. Avaliação do tempo de reação

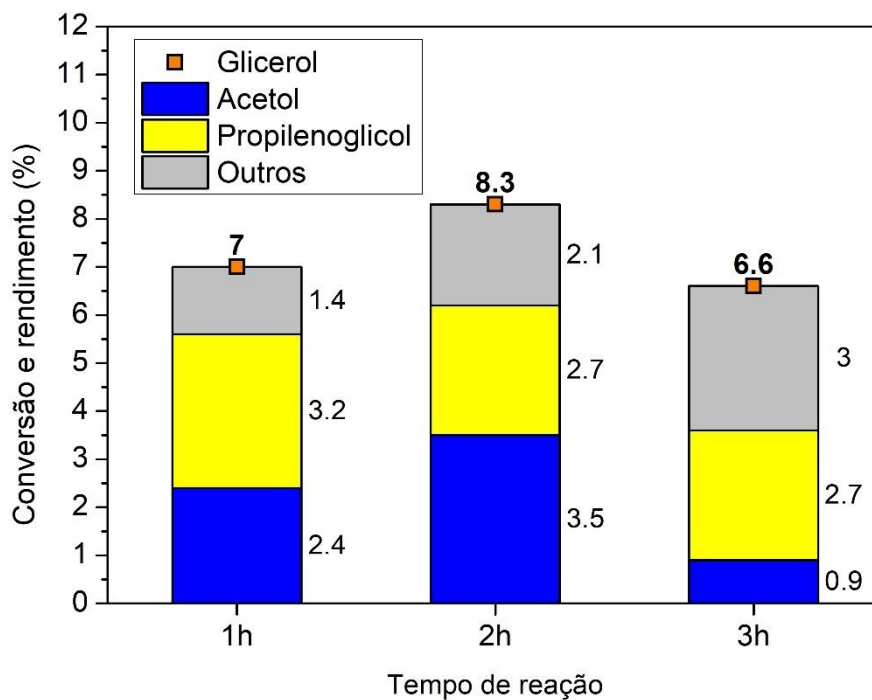
A seguir são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos na conversão do glicerol utilizando o catalisador 3CuZrC em diferentes condições de operação. Este material foi escolhido pela alta conversão global, bem como alto rendimento ao propilenoglicol (diferenciando-se dos outros catalisadores) e seletividade relativamente baixa a formação de outros produtos que não acetol e propilenoglicol.

A Figura 46 apresenta os resultados na avaliação da influência do tempo de reação para a conversão catalítica do glicerol ao acetol, propilenoglicol e outros produtos. Observa-se que para o tempo de reação de 2 horas houve um pequeno aumento da conversão de 7% (em 1 h) para 8,3% (em 2 h), ao passo que para o tempo de reação de 3 horas a conversão de glicerol caiu para 6,6%.

Isso provavelmente deve-se às reações de oligomerização e condensação, as quais formam compostos mais pesados como diglicerol, triglicerol e outros produtos pesados [46]. Esses produtos formam sólidos, com cor amarelo queimado e odor característico [139], características essas que foram observadas em algumas reações. A formação desses produtos gera problemas na hora da coleta da amostra (em relação a homogeneidade) e são de difícil solubilização. De forma que a conversão do glicerol foi calculada com base no rendimento dos produtos (como explicado na metodologia), se alguma parte dos produtos não conseguir ser analisada, logo a conversão de glicerol irá decair.

Mesmo assim, observa-se questões interessantes em relação ao rendimento de acetol e propilenoglicol. Em relação aos tempos de reação de 1 h e 2 h, houve praticamente uma inversão do rendimento de acetol e propilenoglicol, entretanto, a soma do rendimento de ambos se manteve muito próximo: 5,6% para 1 h de reação e 6,2% para 2 h de reação. Para 3 h de reação, o rendimento de acetol caiu consideravelmente (para 0,7%).

Figura 46 - Influência do tempo de reação. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol



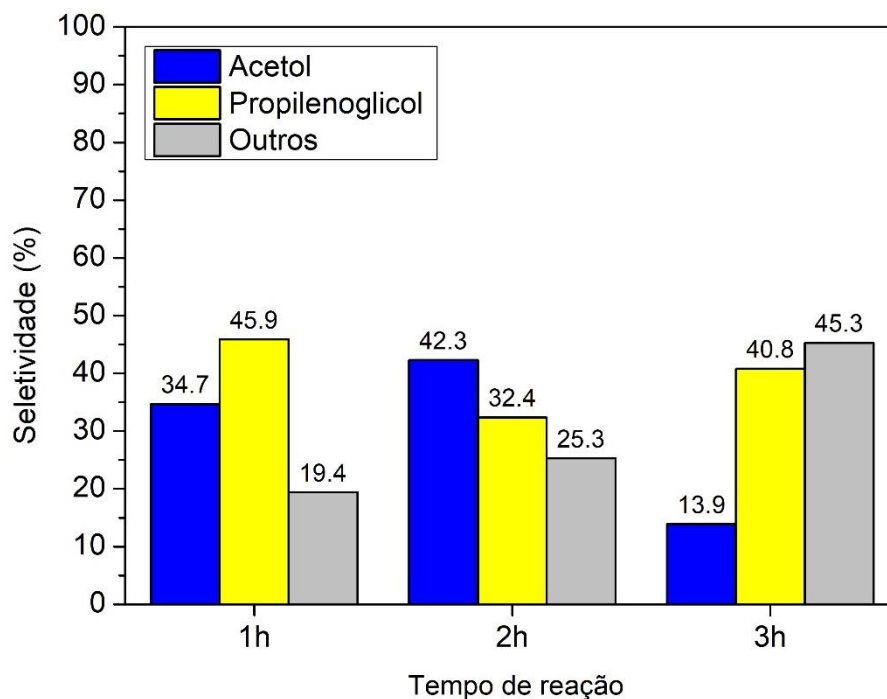
Condições: 300 mg de catalisador (3CuZrC); 800 rpm;

$P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, $V = 30 \text{ mL}$ (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

Esses resultados evidenciam que o acetol e o propilenoglicol são consumidos para formação de outros produtos, como pode ser observado na Figura 47, a qual apresenta a distribuição de seletividade das reações. Observa-se a clara tendência de aumento da seletividade a outros produtos (principalmente oligômeros) com o aumento do tempo de reação. Considerando ainda, que parte dos produtos não puderam ser analisados, pode-se deduzir que a seletividade ao acetol e propilenoglicol poderia ser ainda menor, principalmente para a reação de 3 h.

Figura 47 - Influência do tempo de reação. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol



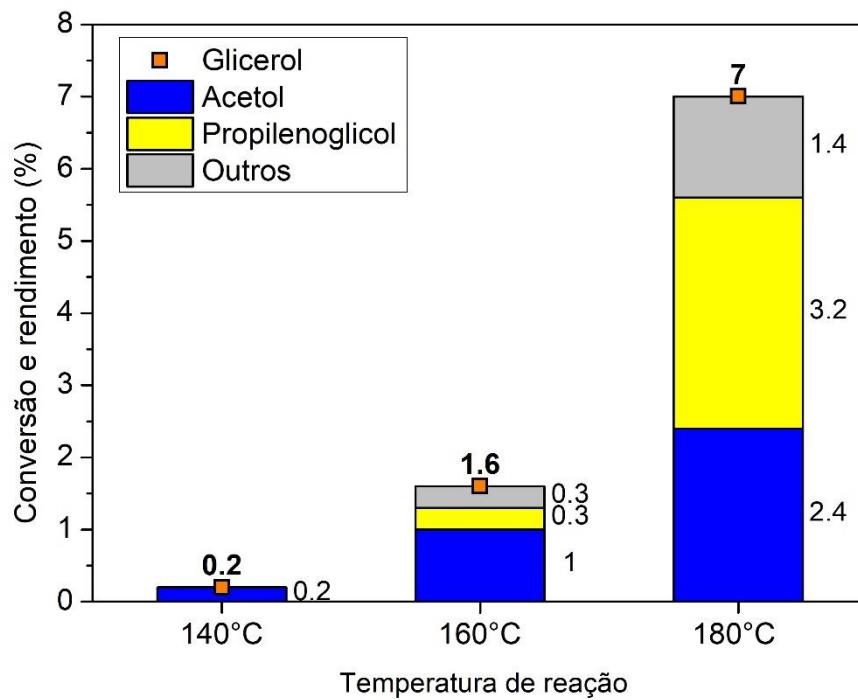
Condições: 300 mg de catalisador (3CuZrC); 800 rpm; T = 180 °C
P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

4.2.2. Avaliação da temperatura de reação

A Figura 48 apresenta os resultados na avaliação da influência da temperatura de reação para a conversão catalítica do glicerol ao acetol, propilenoglicol e outros produtos. Observa-se um grande decréscimo nos valores de conversão do glicerol com a diminuição de temperatura. A 160 °C, a conversão de glicerol foi de 1,6% e em 140 °C a conversão caiu para apenas 0,2%. No entanto, conforme é apresentado na Figura 49, a diminuição de temperatura levou a uma elevada seletividade ao acetol: em 140 °C, acetol foi o único produto formado, ao passo que em 160 °C, houve 64,6% de seletividade ao acetol.

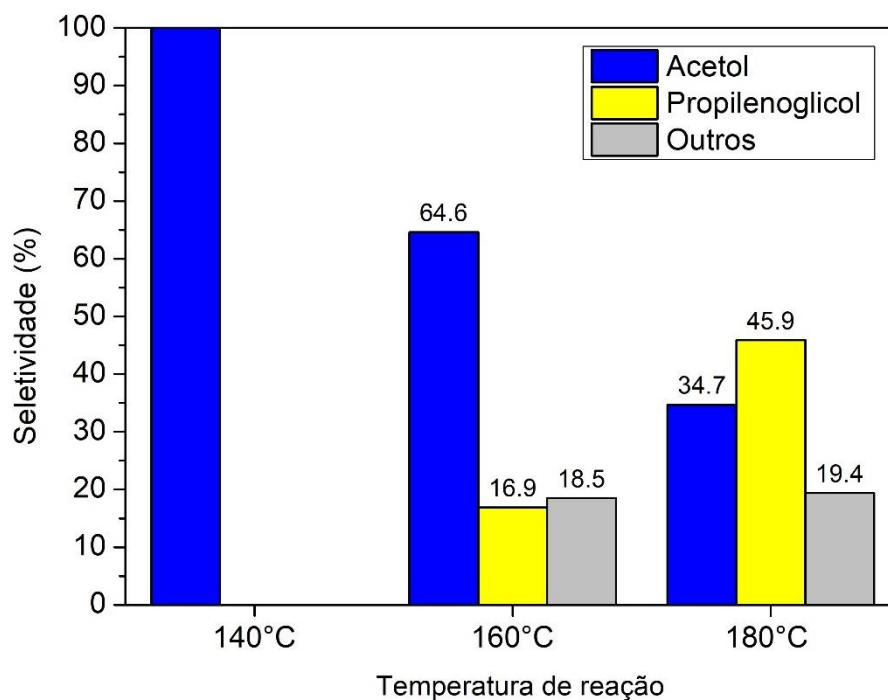
Figura 48 – Influência da temperatura de reação. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol



Condições: 300 mg de catalisador (3CuZrC); t = 1 h; 800 rpm;
P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

Figura 49 - Influência da temperatura de reação. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol



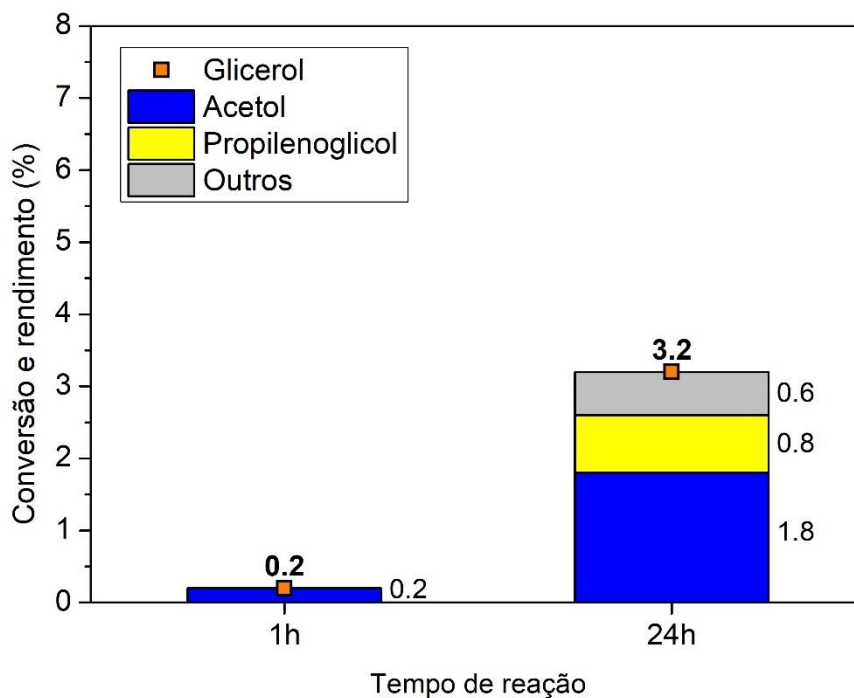
Condições: 300 mg de catalisador (3CuZrC); t = 1 h; 800 rpm;
P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

4.2.3. Avaliação da reação em 24 h

Diante desses resultados, decidiu-se realizar uma reação a 140 °C com um longo tempo de reação (24 h). Os resultados são apresentados na Figura 50 e Figura 51. Observa-se que a conversão de glicerol aumentou de 0,2% (ensaio de 1 h) para 3,2% no ensaio de 24 h. Apesar do aumento de conversão, observa-se que há uma limitação na velocidade de reação devido à baixa temperatura. O ensaio de 1 h não havia apresentado rendimento de propilenoglicol ou outros produtos, porém, após 24 h foi possível observar a formação desses compostos mesmo com a baixa temperatura.

Figura 50 – Reação em 140 °C e 24 h. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol



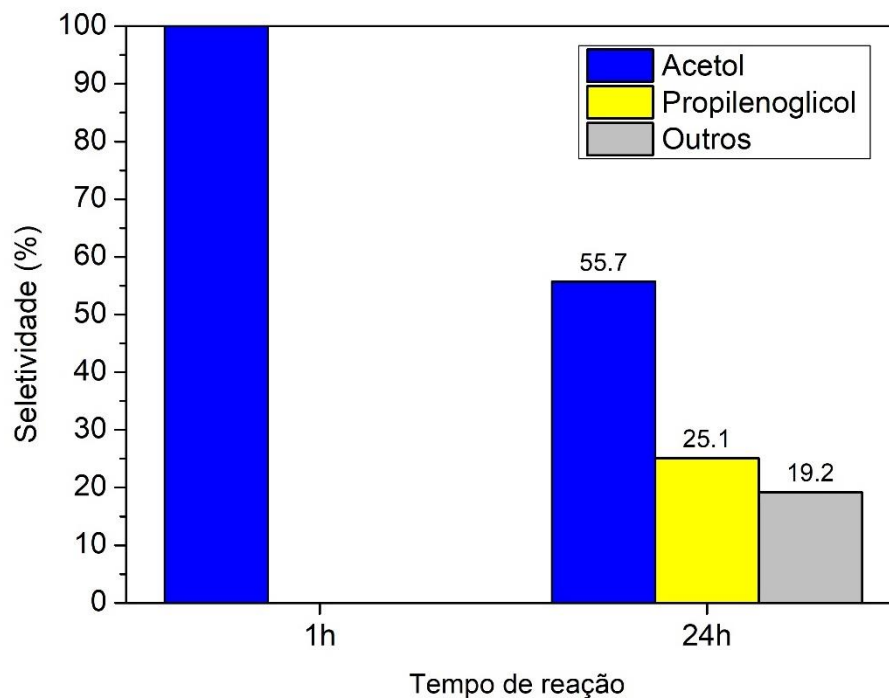
Condições: 300 mg de catalisador (3CuZrC); 24h; T = 140 °C; 800 rpm;

$P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

Os resultados de seletividade para a reação após 24 h mostram um perfil observado em outras reações, com seletividade do acetol em 55,7%, ao propilenoglicol de 25,1% e outros produtos de 19,2%.

Figura 51 - Reação em 140 °C e 24 h. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol



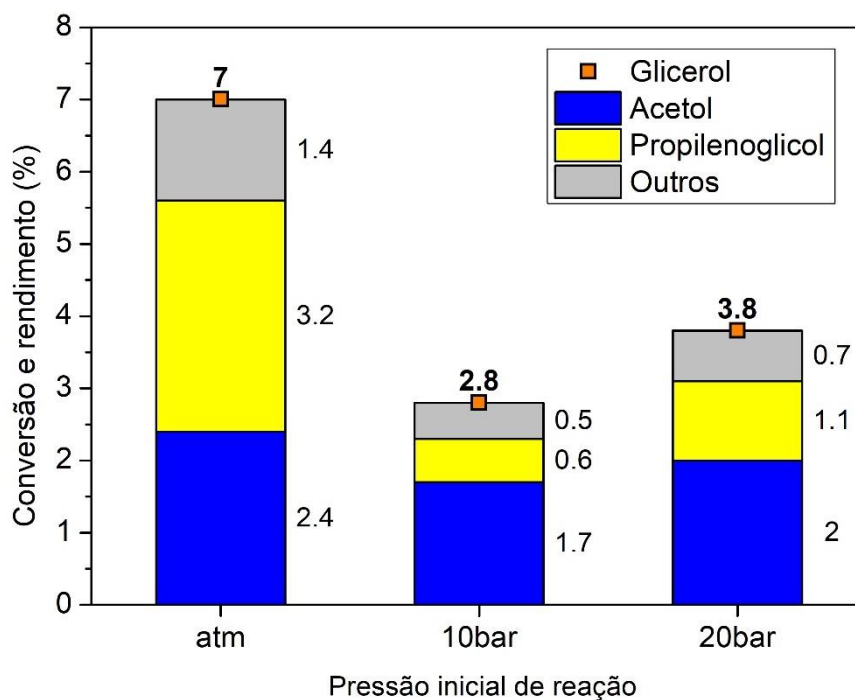
Condições: 300 mg de catalisador (3CuZrC); 24h; T = 140 °C; 800 rpm;

$P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 52 apresenta os resultados na avaliação da influência da pressão inicial (N_2) de reação para a conversão catalítica do glicerol ao acetol, propilenoglicol e outros produtos. Observa-se que o aumento da pressão inicial acarretou a diminuição da conversão do glicerol. No entanto, o aumento de pressão inicial de 10 bar para 20 bar não resultou em uma nova perda de conversão do glicerol.

Figura 52 - Influência da pressão inicial (N₂) de reação. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol

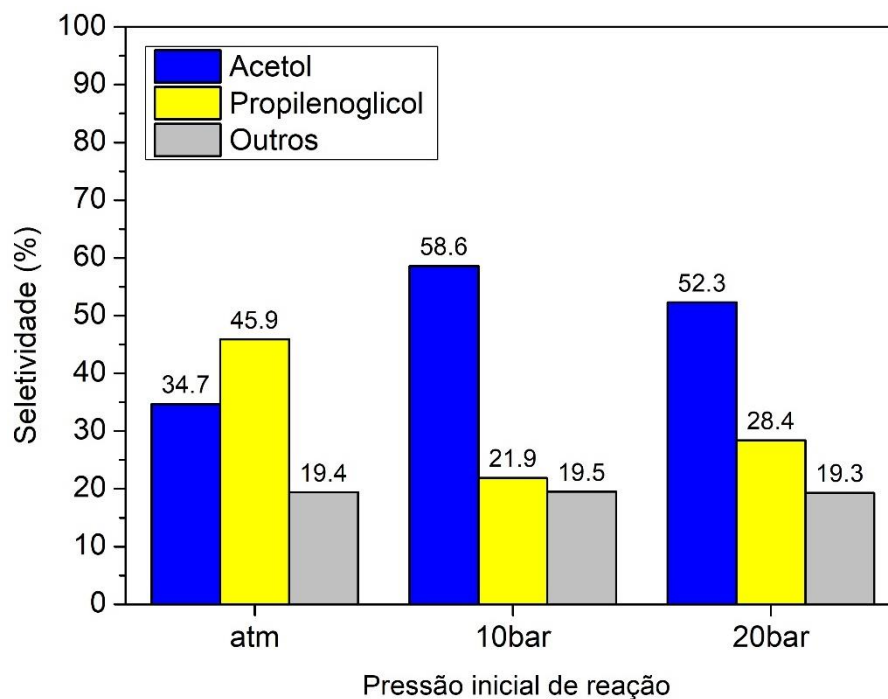


Condições: 300 mg de catalisador (3CuZrC); T = 180 °C por 1h;
800 rpm; V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 53 apresenta os resultados de seletividade para os ensaios de avaliação de influência da pressão inicial no sistema de reação. Observa-se que, de forma geral, o aumento da pressão levou ao acréscimo de seletividade ao acetol, e decréscimo da seletividade ao propilenoglicol.

Figura 53 - Influência da pressão inicial (N₂) de reação. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol



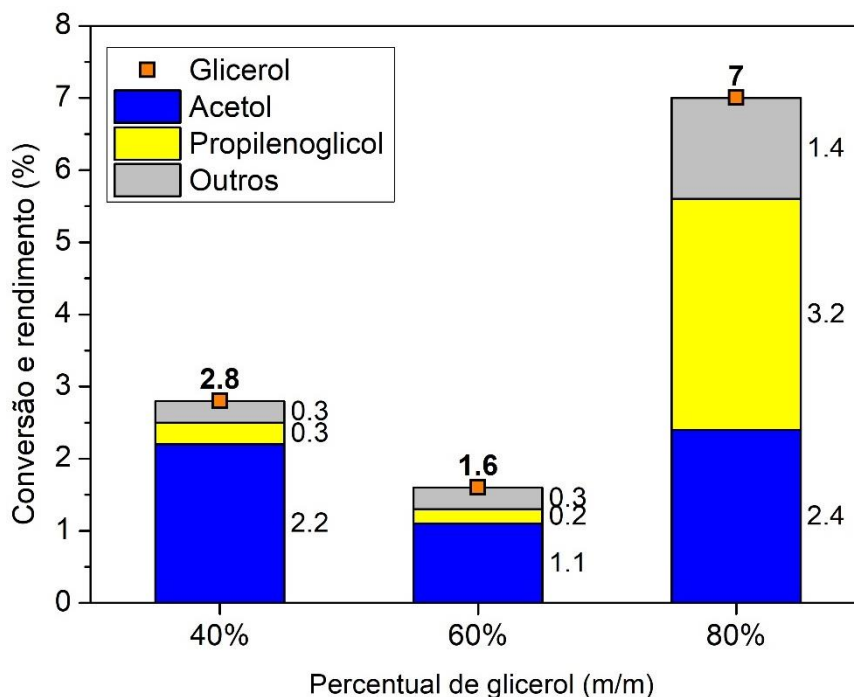
Condições: 300 mg de catalisador (3CuZrC); T = 180 °C por 1h;
800 rpm; V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

4.2.4. Avaliação da concentração inicial de glicerol

A Figura 54 apresenta os resultados na avaliação da influência da concentração inicial da solução aquosa de glicerol (em massa) na reação de conversão catalítica do glicerol ao acetol, propilenoglicol e outros produtos. Quando a solução inicial de reação era composta por 40% de glicerol, a conversão foi de 2,8%. Já para a concentração inicial de 60% de glicerol, a conversão ficou em 1,6% após 1 h.

Figura 54 - Influência da concentração de glicerol. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol



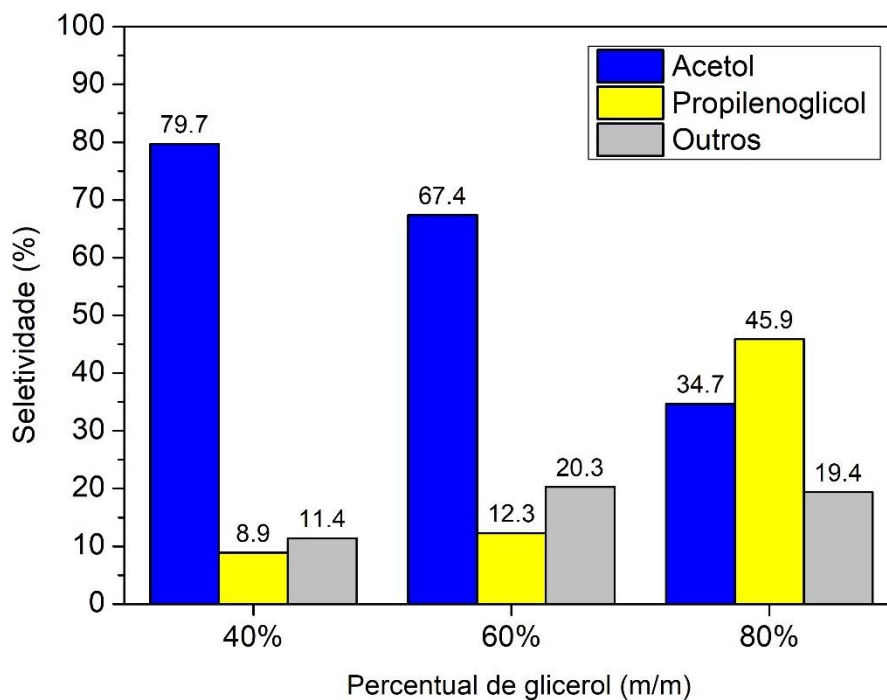
Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;

$P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL

Fonte: própria

A Figura 55 apresenta os resultados de seletividade nos ensaios de avaliação da concentração inicial da solução aquosa de glicerol (em massa) na reação para a conversão catalítica do glicerol ao acetol, propilenoglicol e outros produtos. Observa-se uma clara tendência de aumento da seletividade ao acetol de acordo com a diminuição da concentração de glicerol. No entanto a seletividade ao propilenoglicol diminuiu quanto menos concentrado glicerol estava no meio reacional.

Figura 55 - Influência da concentração de glicerol. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol



Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;

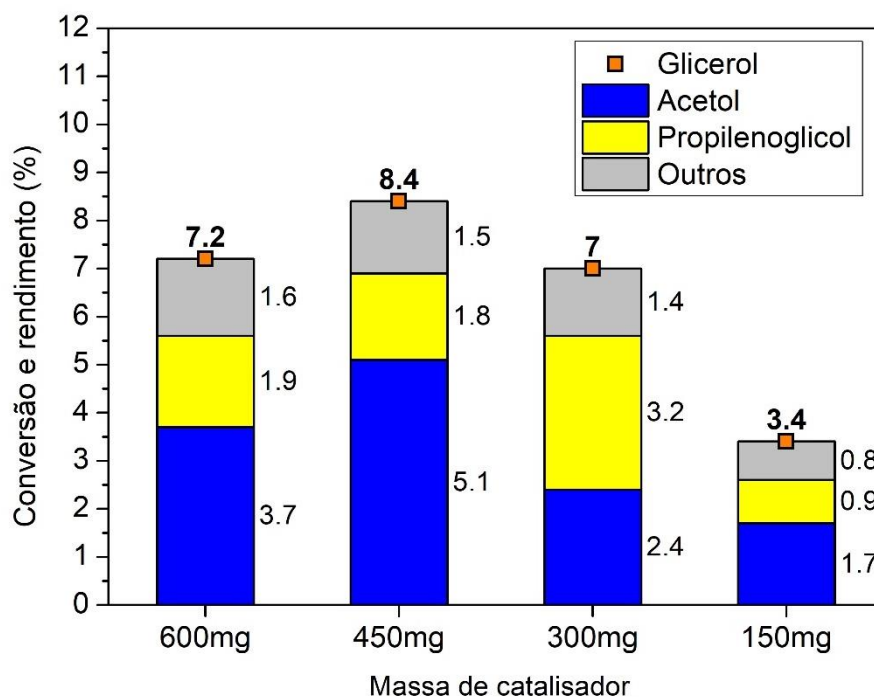
P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL

Fonte: própria

4.2.5. Avaliação da massa de catalisador

A Figura 56 apresenta os resultados na avaliação da influência da massa de catalisador na reação de conversão catalítica do glicerol ao acetol, propilenoglicol e outros produtos. Como esperado, a menor conversão de glicerol foi observada quando foi utilizado apenas 150 mg de catalisador. A maior conversão de glicerol (8,4%) foi obtida ao utilizar 450 mg de catalisador (3CuZrC). Esperava-se que a maior conversão fosse obtida ao utilizar 600 mg de catalisador, no entanto, isso possivelmente não ocorreu devido a aglomeração do catalisador (observada ao final da reação).

Figura 56 - Influência da massa de catalisador. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol

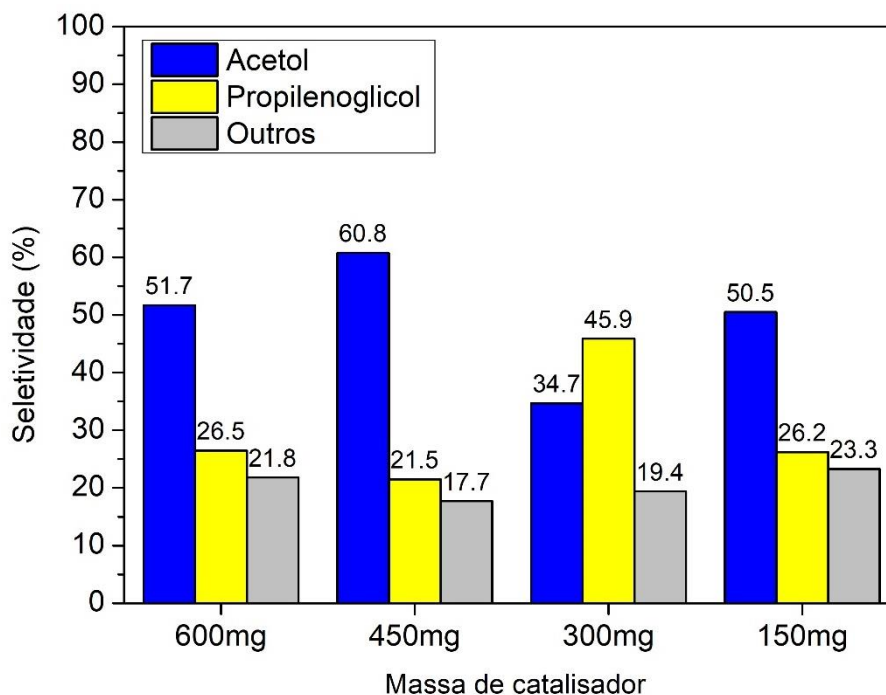


Condições: catalisador 3CuZrC; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 57 apresenta os resultados de seletividade nos ensaios de avaliação da massa inicial de catalisador (3CuZrC) na reação para a conversão catalítica do glicerol ao acetol, propilenoglicol e outros produtos. Observa-se que apenas o ensaio com 300 mg apresentou maior seletividade ao propilenoglicol que em relação ao acetol, enquanto os outros ensaios apresentaram a maior seletividade ao acetol.

Figura 57 - Influência da massa de catalisador. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol



Condições: catalisador 3CuZrC; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

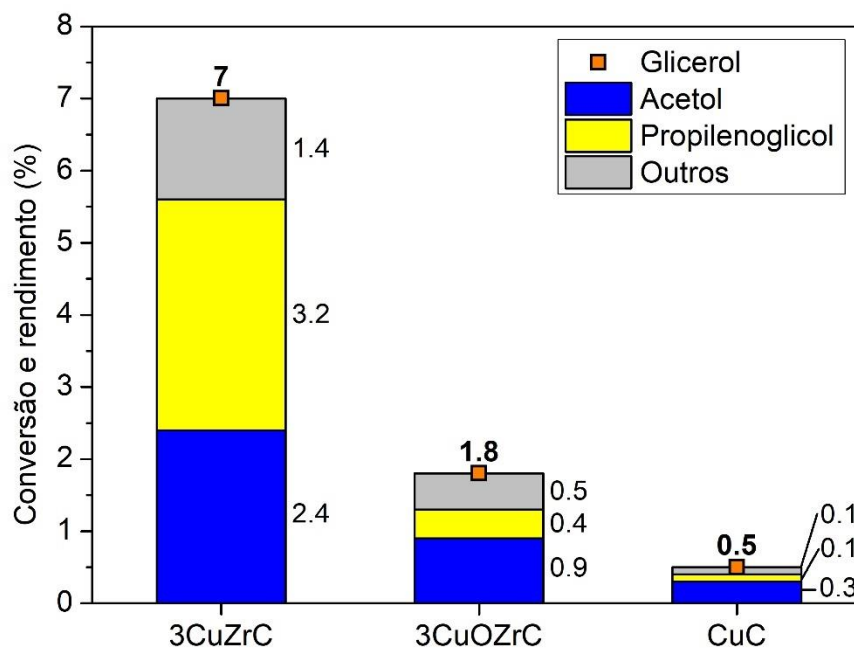
4.2.6. Ensaio complementares

Nesta seção são apresentados resultados de ensaios para conversão de glicerol utilizando os seguintes materiais: 30% de CuO e 70% ZrO₂ (3CuOZrC) e cobre metálico puro, precipitado com Na₂CO₃ (CuC).

A Figura 58 apresenta o resultado para as reações de conversão de glicerol utilizando 3CuOZrC e CuC. O resultado do ensaio referente ao material 3CuZrC foi inserido para fins comparativos. Os ensaios utilizando 3CuOZrC e CuC apresentaram conversão de glicerol de 1,8% e 0,5% respectivamente. Percebe-se que além da baixa conversão de glicerol, esses materiais demonstraram uma seletividade maior aos outros produtos, como apresentado na Figura 59.

Dessa forma, fica claro que tratamento térmico com H₂ (ativação do catalisador) é fundamental para o aumento de conversão e como cobre *bulk* (sem interação com ZrO₂) é praticamente inativo para a reação de desidratação de glicerol.

Figura 58 – Ensaio reacionais com cobre oxidado e cobre metálico *bulk*. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol

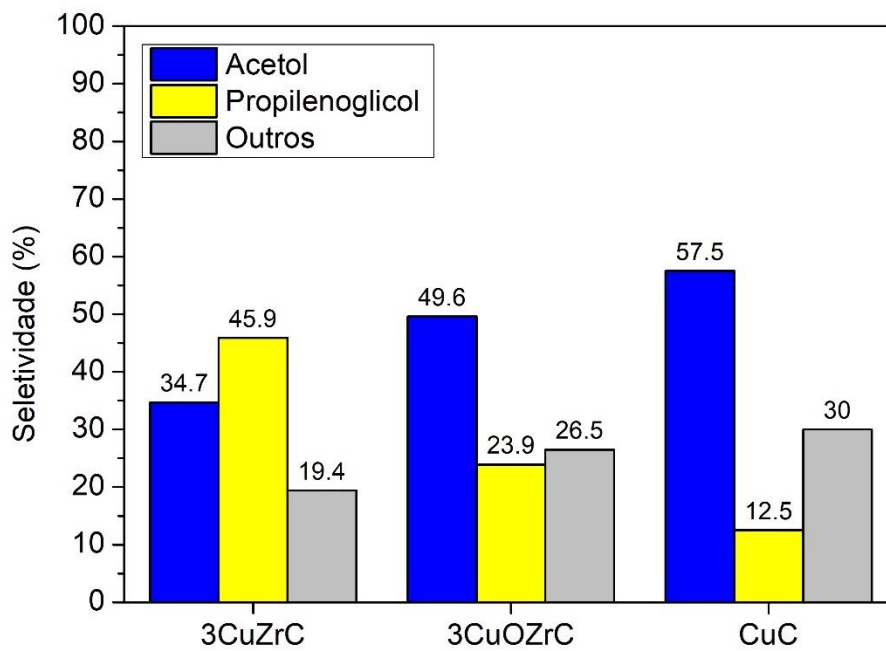


Condições: 300 mg; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;

P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

Figura 59 – Ensaio reacional com cobre oxidado e cobre metálico bulk. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol



Condições: 300 mg; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;

$P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

4.2.7. Resultados dos ensaios reacionais agrupados por agentes precipitantes

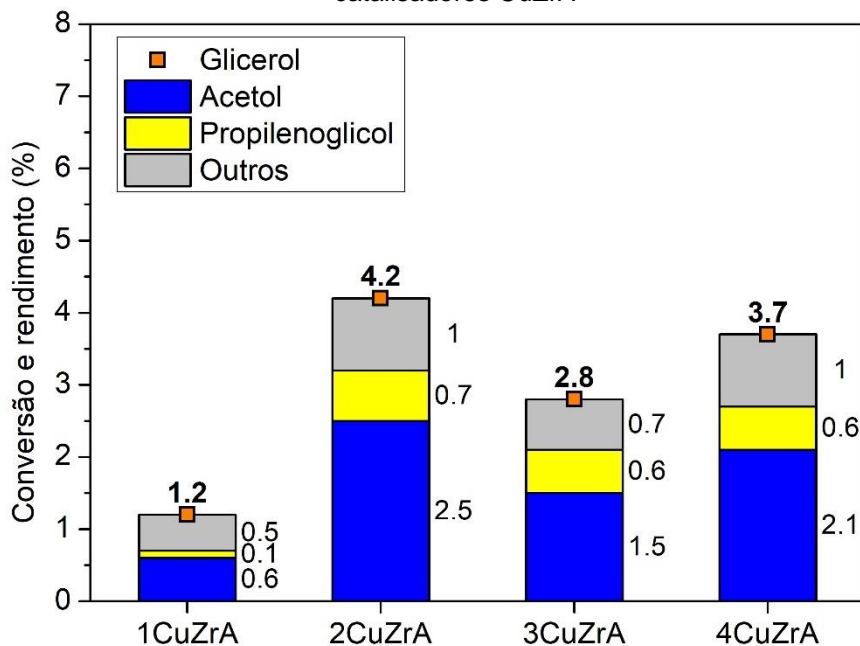
Nesta seção são apresentados os resultados de conversão de glicerol agrupados com relação ao agente precipitante utilizado na síntese. Dessa forma, é possível avaliar o efeito da composição de cobre dos ensaios catalíticos.

As amostras contendo apenas ZrO_2 , que foram sintetizadas com três diferentes agentes precipitantes (ZrO_2A , ZrO_2B e ZrO_2C), foram testadas na desidratação do glicerol e nenhuma amostra apresentou conversão de glicerol. Dessa forma, os resultados foram omitidos das figuras.

A Figura 60 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos de conversão do glicerol utilizando os materiais do grupo CuZrA (precipitados com Et_3N), enquanto a Figura 61 apresenta a distribuição de seletividade de cada ensaio.

Observa-se que a amostra 1CuZrA apresentou a menor conversão de glicerol (1,2%), além de uma baixa seletividade a propilenoglicol (7,6%) e alta seletividade a outros produtos (41,7%) em comparação aos outros catalisadores do grupo CuZrA. Entre as amostras 2CuZrA, 3CuZrA e 4CuZrA não é possível observar uma tendência entre a fração de cobre nos catalisadores e a conversão de glicerol, sendo que a maior conversão de glicerol foi obtida com o material 2CuZrA (4,2%).

Figura 60 – Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrA



Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;

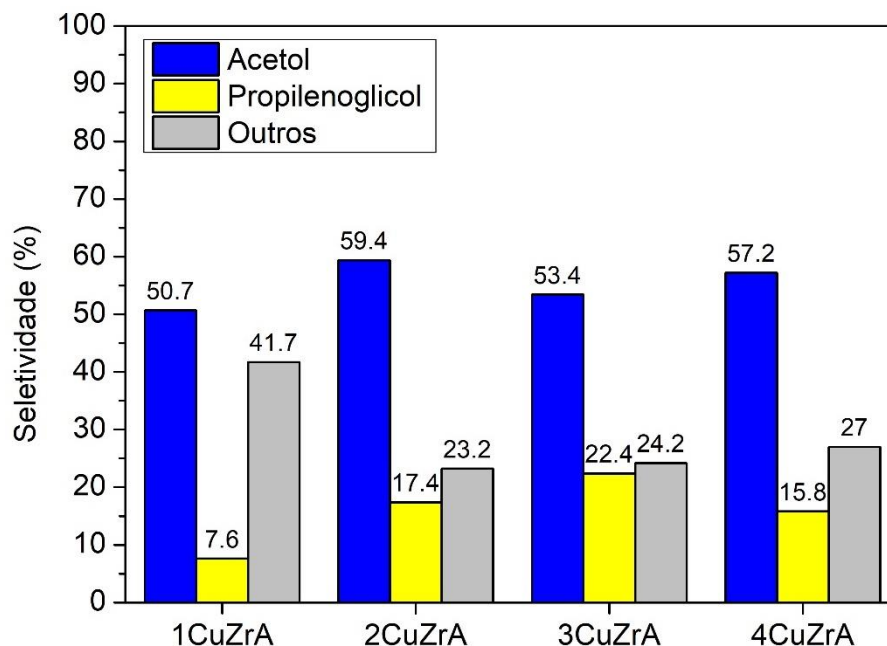
P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

De maneira geral, a baixa conversão de glicerol era esperada. Entre os principais fatores que pode contribuir para uma baixa conversão estão o uso de água como solvente [11], bem como o a baixa proporção de massa de catalisador para massa de glicerol (aproximadamente 1:100 em massa). Além disso, o uso de baixa temperatura, baixo tempo de reação e alta concentração de glicerol quando comparados à literatura [10, 44, 140] podem influenciar em uma baixa conversão.

Os catalisadores do grupo CuZrA apresentaram seletividade de acetol entre 50,7% e 59,4%. Observa-se que ao aumentar a composição de cobre nos catalisadores, houve uma diminuição na seletividade a outros produtos (entre 23,2% e 27%) e um acréscimo de seletividade ao propilenoglicol (entre 15,8% e 22,4%).

Figura 61 – Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrA

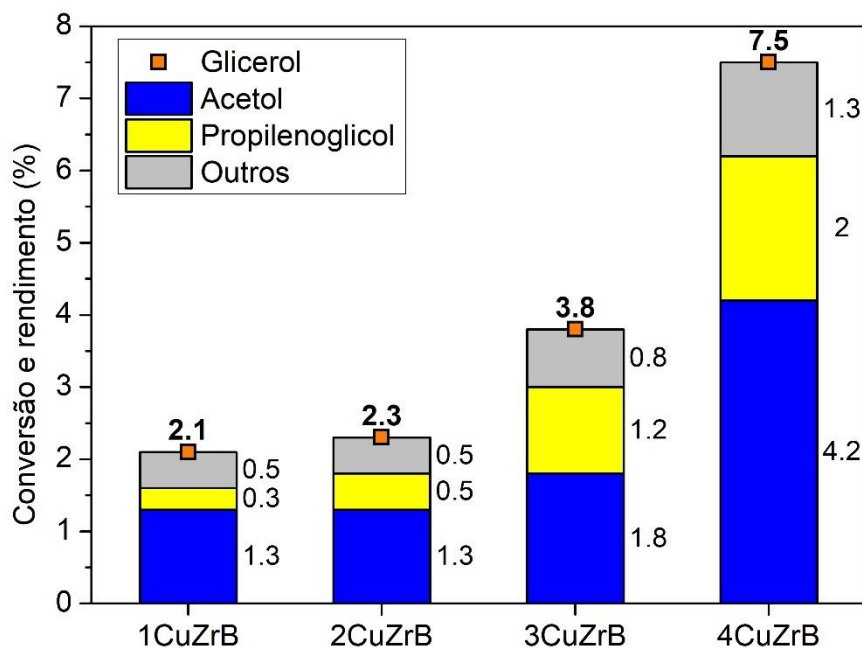


Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 62 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos para conversão do glicerol utilizando-se os materiais CuZrB (precipitados com NaOH). Em comparação com os materiais precipitados com Et₃N, observa-se que em geral, houve aumento na conversão do glicerol. Além disso, é possível observar uma tendência do aumento da conversão do glicerol em relação ao aumento da fração de cobre nos catalisadores. A maior conversão alcançada com o uso desses catalisadores foi de 7,5%, com rendimento de 4,2% de acetol e 2% de propilenoglicol.

Figura 62 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrB

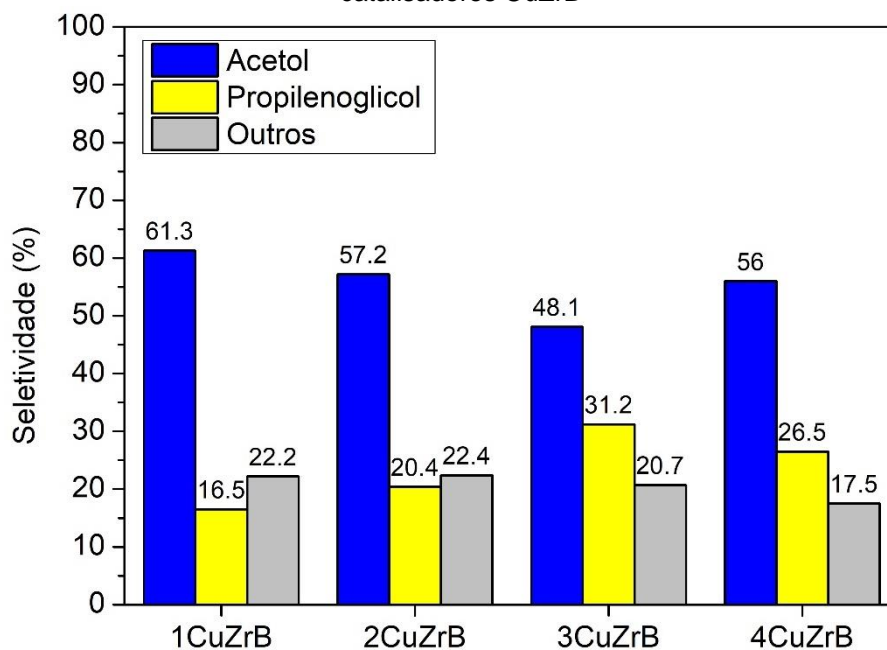


Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 63 apresenta os resultados de seletividade aos produtos obtidos nas reações do conjunto CuZrB. Todos os catalisadores demonstraram elevada seletividade em relação ao acetol, (entre 48,1% e 61,3%). O material 3CuZrB apresentou a maior seletividade ao propilenoglicol (31,2%), enquanto o catalisador 1CuZrB demonstrou a menor seletividade ao propilenoglicol (16,5%). A seletividade a outros produtos variou entre 17,5% e 22,4% para as reações do grupo CuZrB.

Figura 63 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrB



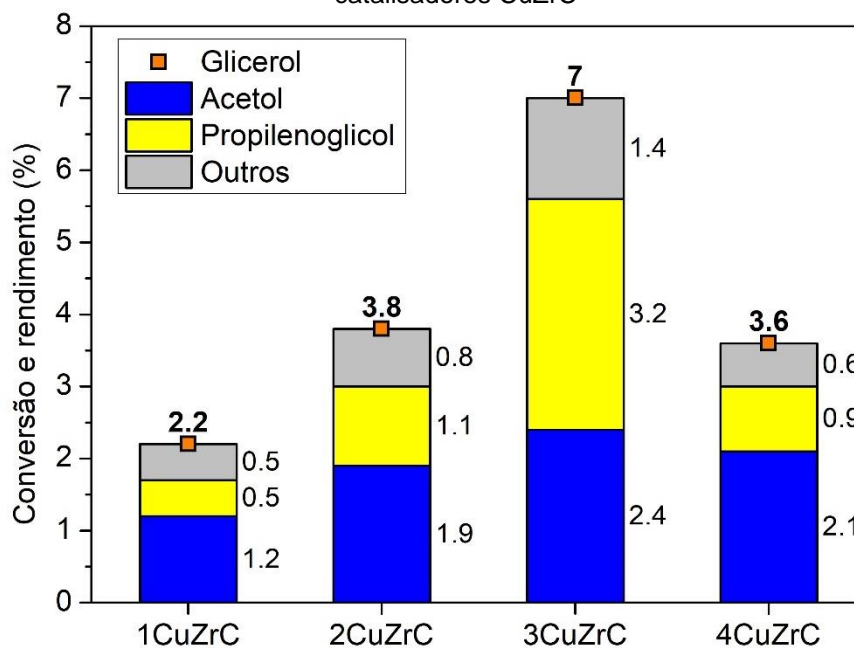
Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 64 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos para conversão do glicerol utilizando-se os materiais CuZrC (precipitados com Na_2CO_3). O catalisador 1CuZrC apresentou a menor conversão de glicerol (2,2%), indicando uma tendência de baixas conversões para o grupo 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC. O máximo de conversão de glicerol (7%) para esse grupo foi obtido usando o catalisador 3CuZrC, com um rendimento de 2,4% ao acetol e 3,2% ao propilenoglicol.

Inclusive, como é apresentado na Figura 65, o catalisador 3CuZrC demonstrou a maior seletividade ao propilenoglicol (45,9%), sendo o único material que apresentou maior seletividade ao propilenoglicol do que a acetol. Além disso, é possível observar que os catalisadores 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC apresentaram a maior seletividade ao propilenoglicol em comparação aos materiais com diferentes composições de cobre em seus respectivos grupos.

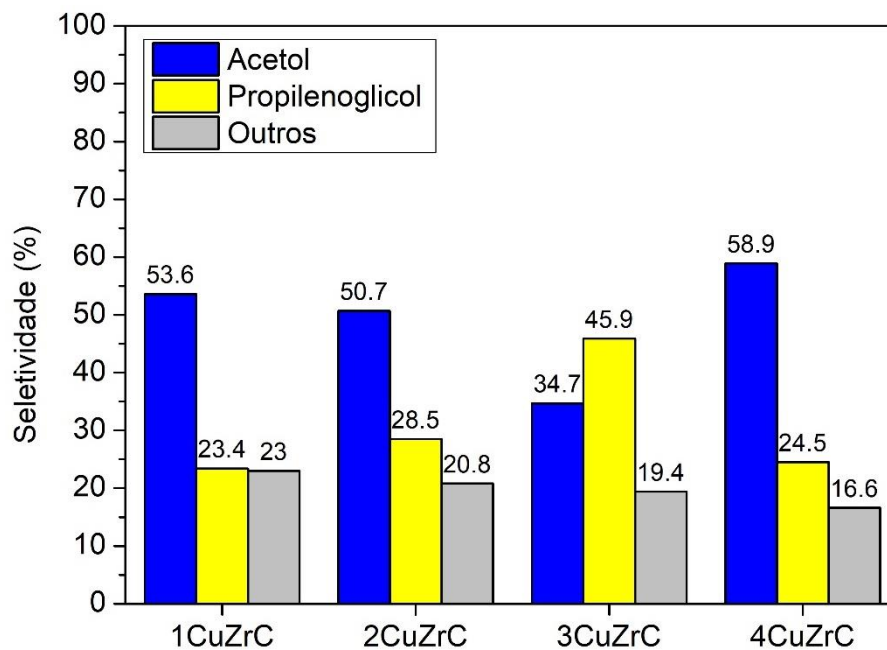
Figura 64 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrC



Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

Figura 65 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores CuZrC



Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

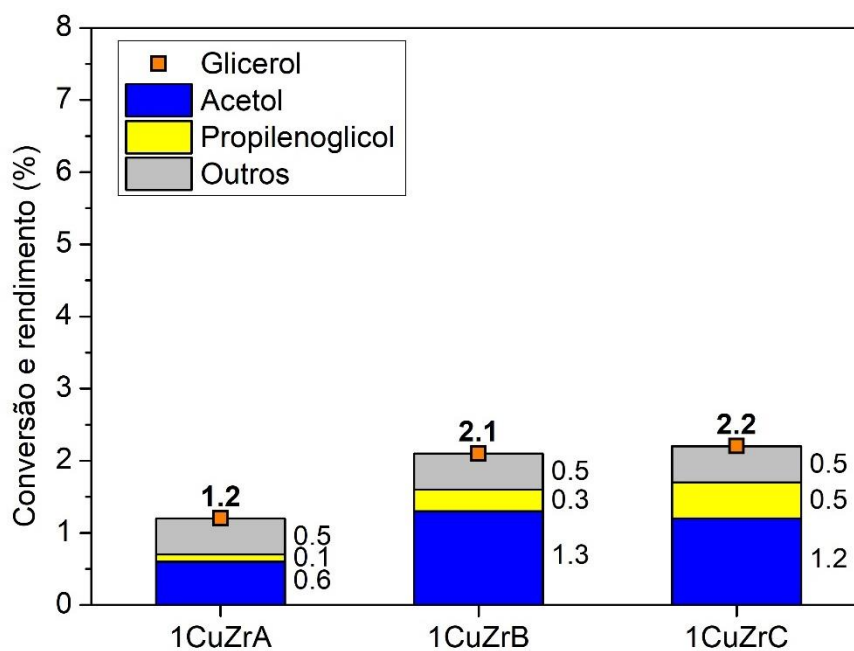
Fonte: própria

4.2.8. Resultados dos ensaios reacionais agrupados pela composição de cobre

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios catalíticos da conversão do glicerol comparando os catalisadores com a mesma composição de cobre, com o propósito de avaliar o efeito dos diferentes agentes precipitantes no desempenho dos materiais em reação.

A Figura 66 apresenta a comparação dos ensaios catalíticos na conversão do glicerol usando catalisadores com composição nominal de 8,15% de Cu^0 e 91,85% de ZrO_2 . A Figura 67 apresenta a distribuição da seletividade para os mesmos ensaios.

Figura 66 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC



Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;

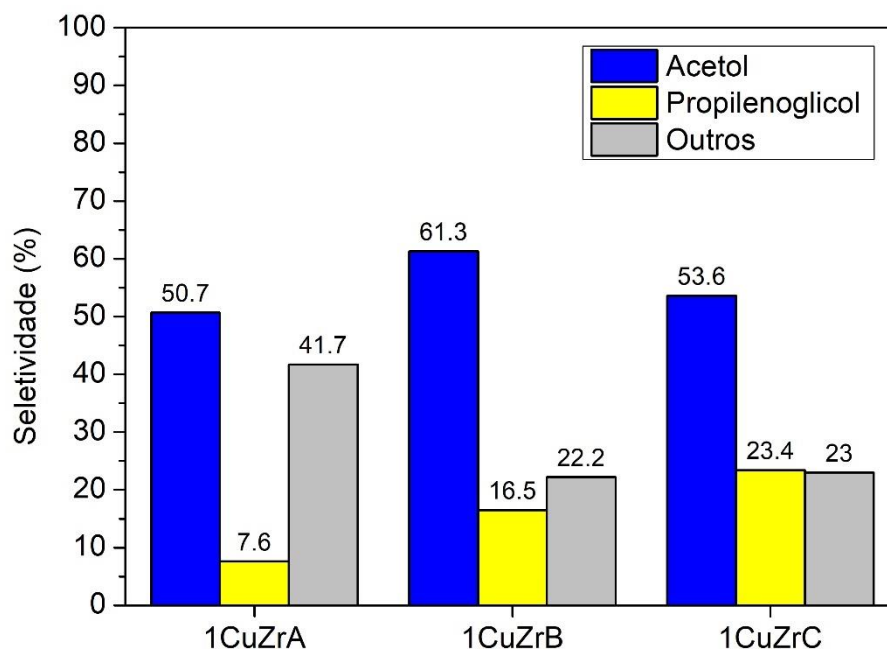
$P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

Observa-se que o material 1CuZrA apresentou menor conversão de glicerol (1,2%), embora todo o conjunto demonstrou baixa conversão em relação aos demais catalisadores. O catalisador 1CuZrB apresentou a maior seletividade ao acetol (61,3%). Outra diferença entre os materiais desse conjunto foi baixa seletividade do

catalisador 1CuZrA em relação ao propilenoglicol e alta seletividade aos outros produtos.

Figura 67 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 1CuZrA, 1CuZrB e 1CuZrC

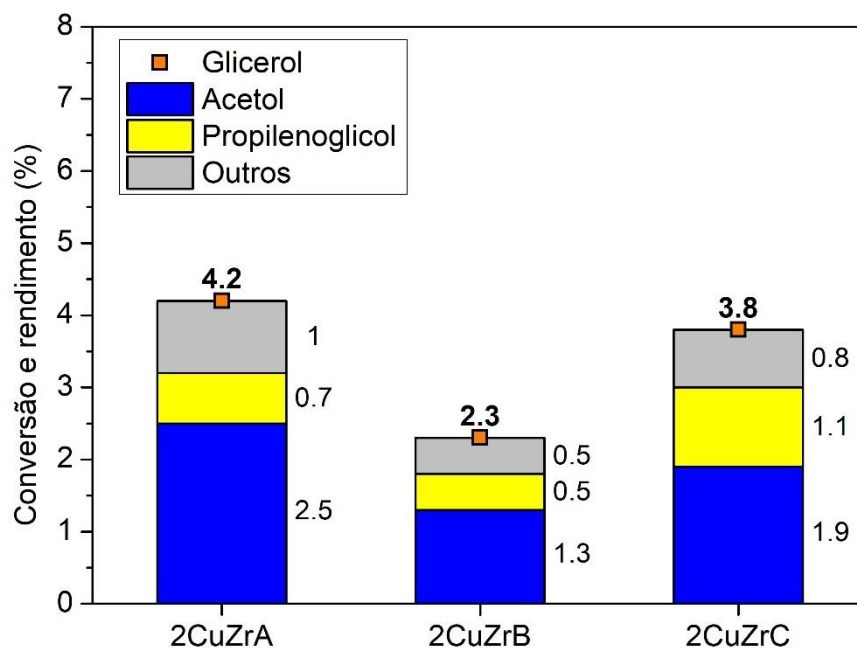


Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 68 apresenta a comparação dos ensaios catalíticos na conversão do glicerol usando catalisadores com composição nominal de 16,65% de Cu^0 e 83,35% de ZrO_2 . O catalisador 2CuZrB apresentou o menor valor de conversão de glicerol (2,3%). Os ensaios catalíticos dos materiais 2CuZrA e 2CuZrC resultaram conversão de glicerol de 4,2% e 3,8% respectivamente, o que são resultados muito próximos. Conforme observa-se na Figura 69, novamente o catalisador precipitado com Et_3N demonstrou a menor seletividade ao propilenoglicol (17,4%). A maior seletividade ao propilenoglicol (28,5%) foi obtida usando o catalisador 2CuZrC, o mesmo que apresentou menor seletividade ao acetol (50,7%). Os catalisadores 2CuZrA e 2CuZrB apresentaram seletividade ao acetol de 59,4% e 57,2%, respectivamente. A seletividade a outros produtos variou entre 20,8% e 23,2%, demonstrando um comportamento muito similar dos catalisadores nesse quesito.

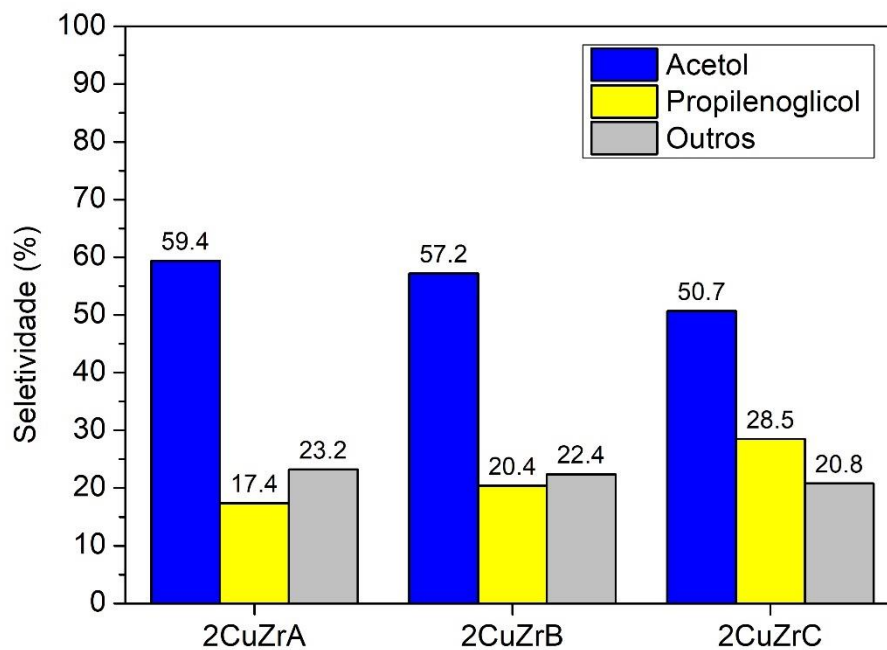
Figura 68 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 2CuZrA, 2CuZrB e 2CuZrC



Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

Figura 69 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 2CuZrA, 2CuZrB e 2CuZrC

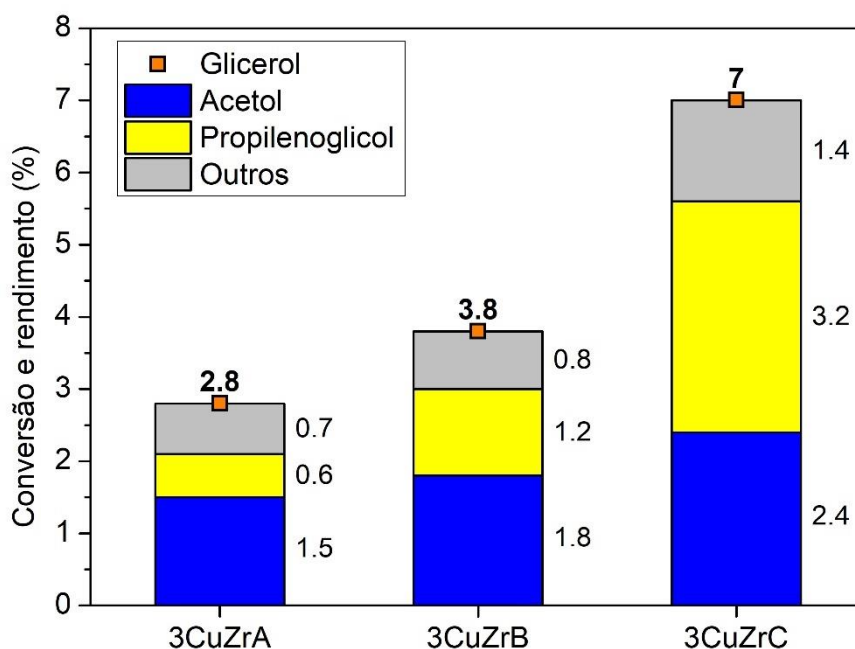


Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 70 apresenta a comparação dos ensaios catalíticos na conversão do glicerol usando catalisadores com composição nominal de 25,51% de Cu^0 e 74,49% de ZrO_2 . Esse grupo de catalisadores apresentou uma grande diferença nos resultados catalíticos, evidenciando a importância do agente precipitante na síntese dos materiais. O catalisador 3CuZrC alcançou uma conversão de 7% de glicerol, enquanto os materiais 3CuZrA e 3CuZrB obtiveram conversões de 2,8% e 3,8%, respectivamente.

Figura 70 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC



Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

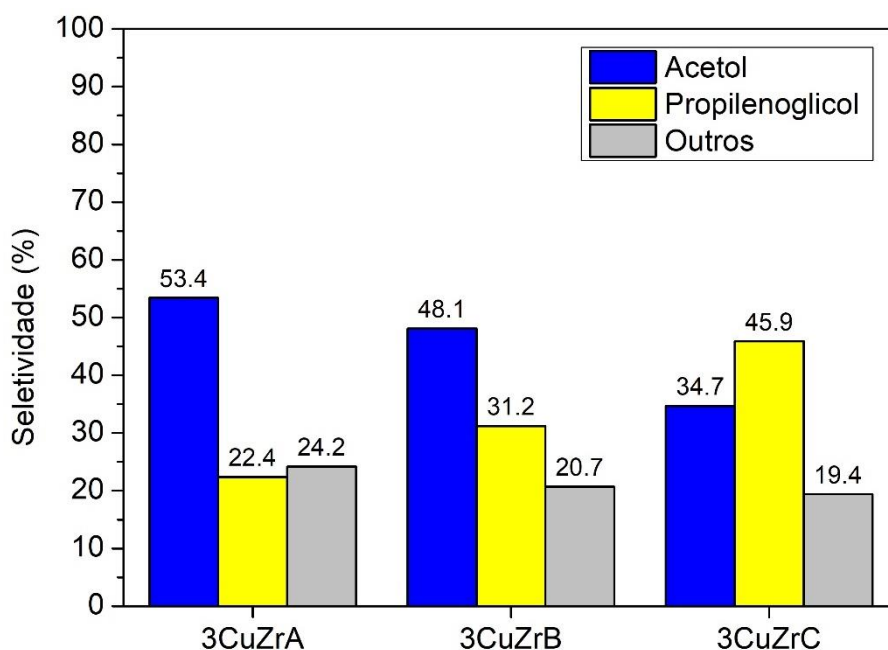
Fonte: própria

Nota-se, comparativamente, o alto rendimento de propilenoglicol (3,2%) para a amostra 3CuZrC, o que reflete na alta seletividade para esse composto, como apresentado na Figura 71. Este foi o único ensaio em que a seletividade ao propilenoglicol (45,9%) foi maior que ao acetol (34,7%). Esse resultado ressalta duas tendências: i) catalisadores de composição 25,51% de Cu^0 e 74,49% de ZrO_2 (3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC) apresentam maior seletividade ao propilenoglicol em relação aos catalisadores com outras composições mássicas e, ii) os catalisadores precipitados com Na_2CO_3 apresentaram, em geral, maior seletividade ao

propilenoglicol quando comparados aos catalisadores preparados com os demais agentes precipitantes.

Os demais catalisadores deste grupo, 3CuZrA e 3CuZrB, apresentaram o comportamento observado na maioria dos ensaios, com seletividade ao acetol de 53,4% e 48,1%, e seletividade ao propilenoglicol de 22,4% e 31,2%, respectivamente.

Figura 71 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC

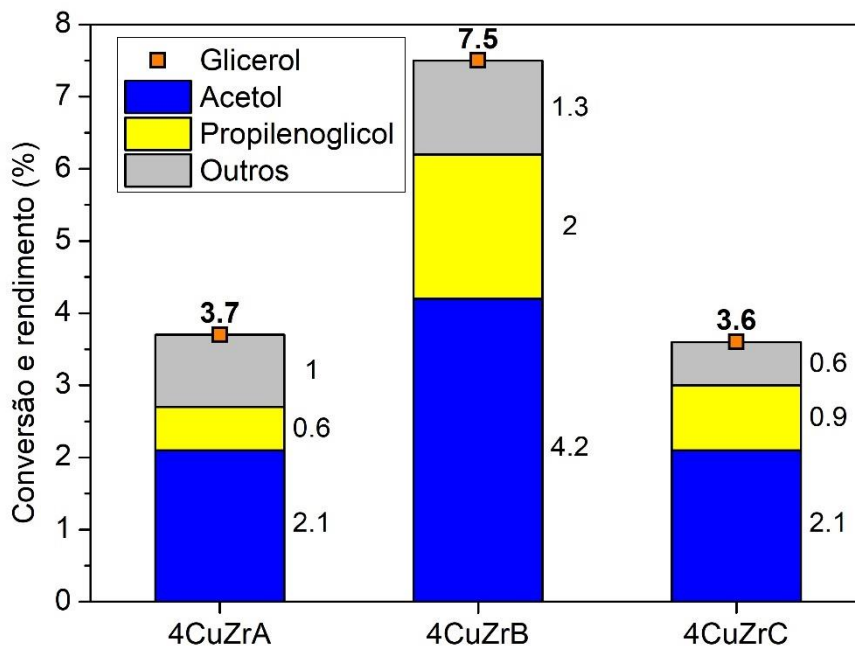


Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 72 apresenta a comparação dos ensaios catalíticos na conversão do glicerol usando catalisadores com composição nominal de 34,75% de Cu^0 e 65,25% de ZrO_2 . O catalisador 4CuZrB apresentou maior conversão de glicerol (7,5%), com rendimento de acetol de 4,2% e de propilenoglicol igual a 2%. Enquanto os materiais 4CuZrA e 4CuZrC apresentaram conversão de glicerol de 3,7% e 3,6%, respectivamente.

Figura 72 - Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC

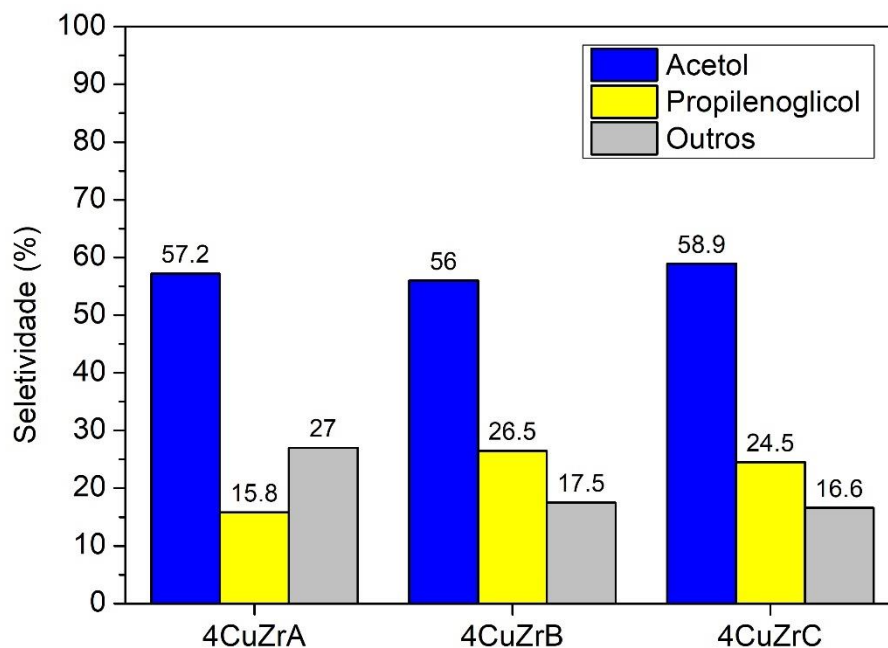


Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 73 apresenta os resultados da seletividade dos ensaios na conversão do glicerol para os catalisadores 4CuZrA, 4CuZrB e 4CuZrC. Os ensaios apresentaram seletividade ao acetol muito similares, variando de 56% a 58,9%. O 4CuZrA apresentou a menor seletividade ao propilenoglicol (15,8%) enquanto os ensaios utilizando 4CuZrB e 4CuZrC demonstraram seletividade ao propilenoglicol de 26,5% e 24,5%, respectivamente. Em relação a seletividade para outros produtos, o catalisador 4CuZrA apresentou um valor relativamente alto (27%), comparado aos valores de 17,5% e 16,6% para 4CuZrB e 4CuZrC, respectivamente.

Figura 73 - Seletividade ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol com catalisadores 4CuZrA, 4CuZrB e 4CuZrC



Condições: 300 mg de catalisador; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

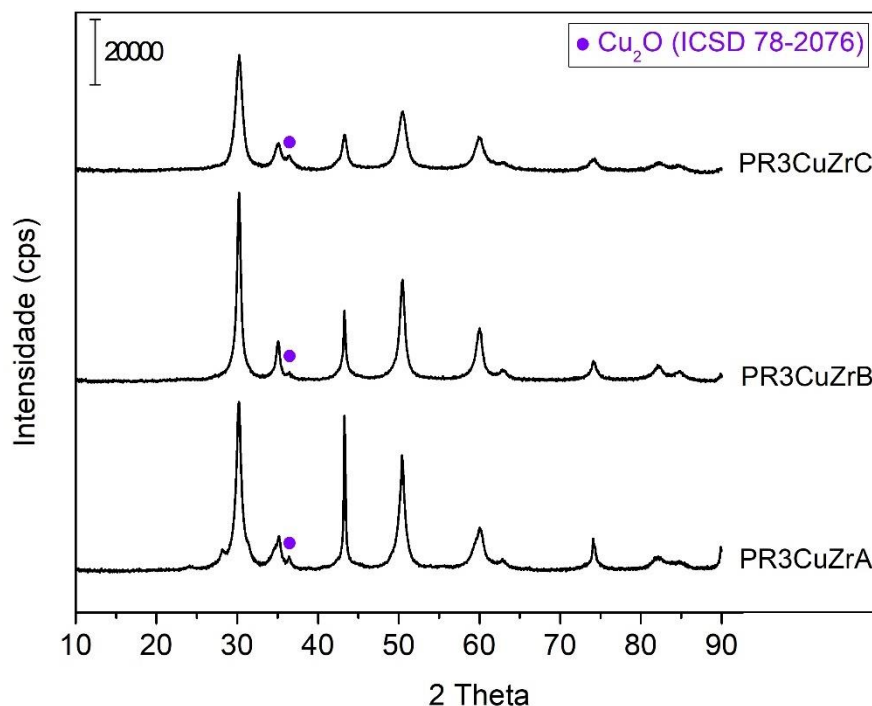
Fonte: própria

De forma geral, percebe-se que para cada composição mássica dos catalisadores (relação entre cobre e zircônio), há uma variação dos resultados dos ensaios catalíticos em função do agente precipitante utilizado para síntese dos catalisadores. Isso indica que a composição mássica de cobre não é o fator determinante para o aumento da atividade e seletividade ao acetol e propilenoglicol.

4.2.9. Difração de raios X para catalisadores pós-reação

A Figura 74 apresenta a análise de difração de raios X para os catalisadores 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC após serem utilizados em reação. Observa-se que além dos picos de difração referentes ao Cu^0 (ICSD 85-1326), ocorreu o surgimento de um pico de difração relativo ao composto Cu_2O (ICSD 78-2076). Dessa forma, compreende-se que ocorre a oxidação parcial de Cu^0 a Cu^{1+} durante a conversão catalítica de glicerol.

Figura 74 - Difração de raios X dos catalisadores pós-reação 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC

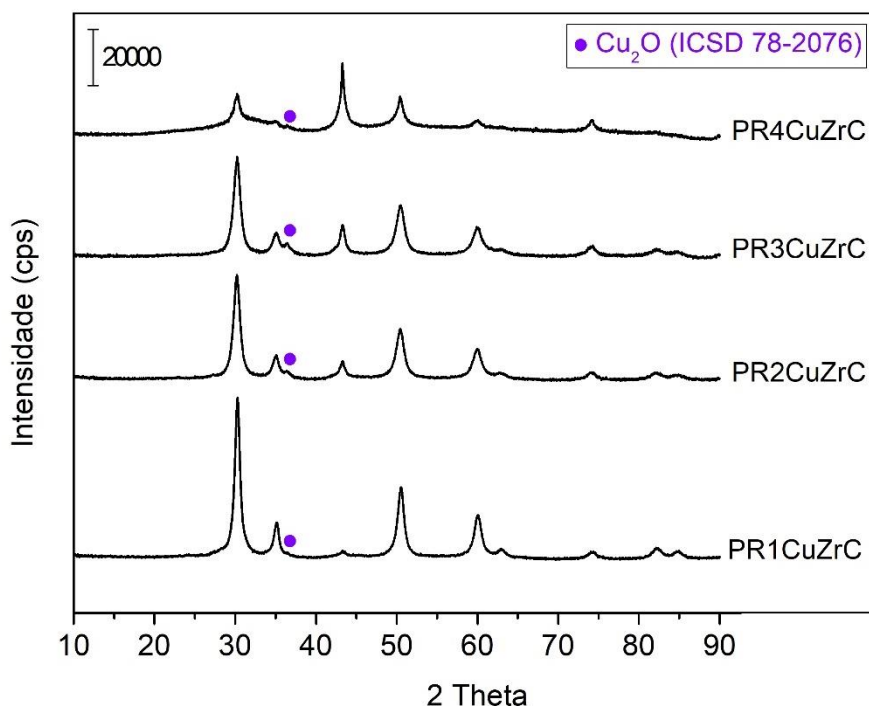


Fonte: própria

A Figura 75 apresenta a análise de difração de raios X para os catalisadores 1CuZrC, 2CuZrC, 3CuZrC e 4CuZrC após serem utilizados em reação. Novamente, observa-se picos de difração referentes ao composto Cu_2O (ICSD 78-2076). Assim, percebe-se que esse comportamento ocorre em todas as composições mássicas de cobre. Infere-se, então, que o mesmo acontece para todas as amostras.

Esse resultado está de acordo com a literatura, que indica que a estabilização da espécie Cu^{1+} desempenha um papel fundamental na reação de desidratação do glicerol ao acetol devido a presença de sítios de Lewis [12, 44, 141].

Figura 75 - Difração de raios X dos catalisadores pós-reação 3CuZrA, 3CuZrB e 3CuZrC



Fonte: própria

4.2.10. Relação entre a seletividade e concentração de sítios ácidos

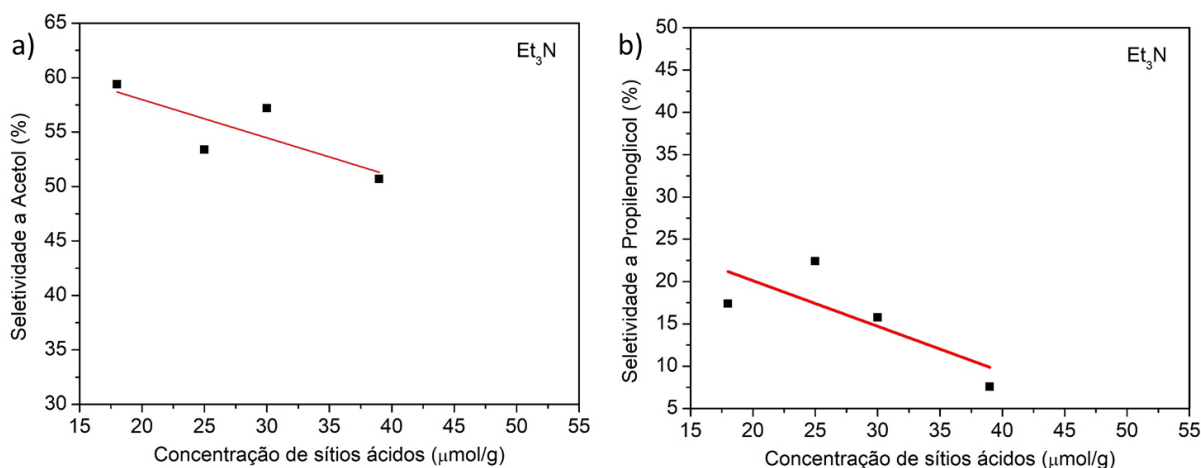
A literatura relaciona a atividade e seletividade da reação da conversão de glicerol a acetol e propilenoglicol a diversas propriedades dos catalisadores, tais como: presença de espécie Cu¹⁺ [12, 44, 141], acidez de Lewis [44, 45, 141], acidez de Brønsted [10] e área específica de cobre [35].

Dentre as diversas caracterizações de catalisadores realizadas neste trabalho, observou-se que a concentração de sítios ácidos estimada pelo TPD-NH₃ foi a propriedade que apresentou tendência com relação à seletividade ao acetol e ao propilenoglicol considerando todos os ensaios catalíticos. Assim sendo, é apresentada a seguir uma avaliação da relação entre a seletividade dos produtos de interesse e a concentração de sítios ácidos.

A Figura 76 apresenta a relação entre a seletividade aos produtos de interesse e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com Et₃N. Observa-se que o aumento da concentração de sítios ácidos desfavoreceu a formação de acetol e propilenoglicol após 1 h de reação. Esse resultado demonstra que os

catalisadores preparados com Et_3N podem ter a tendência de formação de outros produtos com o aumento da concentração dos sítios ácidos.

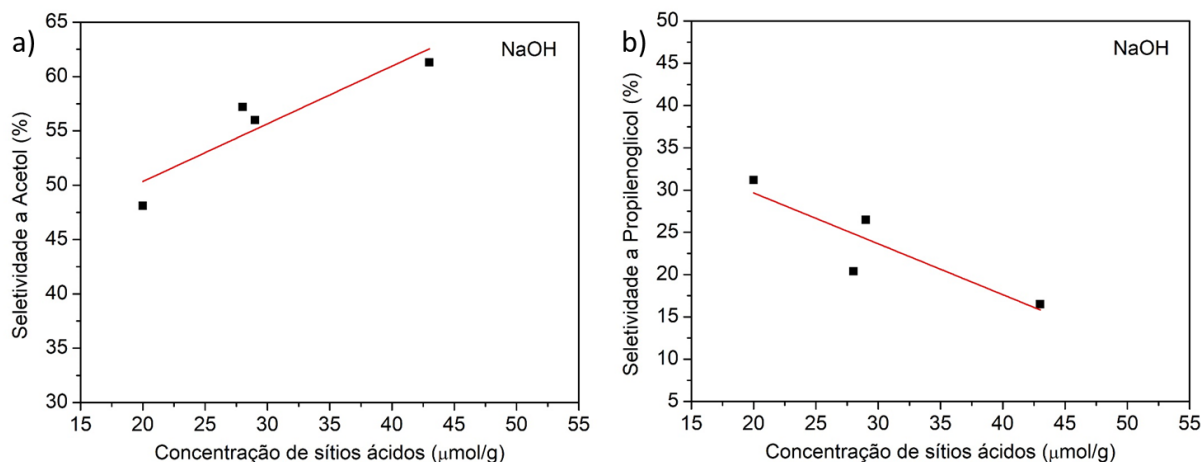
Figura 76 – Relação entre a seletividade ao acetol (a); propilenoglicol (b) e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com Et_3N



Fonte: própria

A Figura 77 apresenta a relação entre a seletividade aos produtos de interesse e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com NaOH . Observa-se que após 1 h de reação houve um aumento da seletividade para o acetol e diminuição da seletividade ao propilenoglicol com o aumento da concentração de sítios ácidos. Dado que o propilenoglicol é um derivado do acetol nesse sistema reacional [37], esse resultado demonstra uma elevada seletividade desses catalisadores ao acetol.

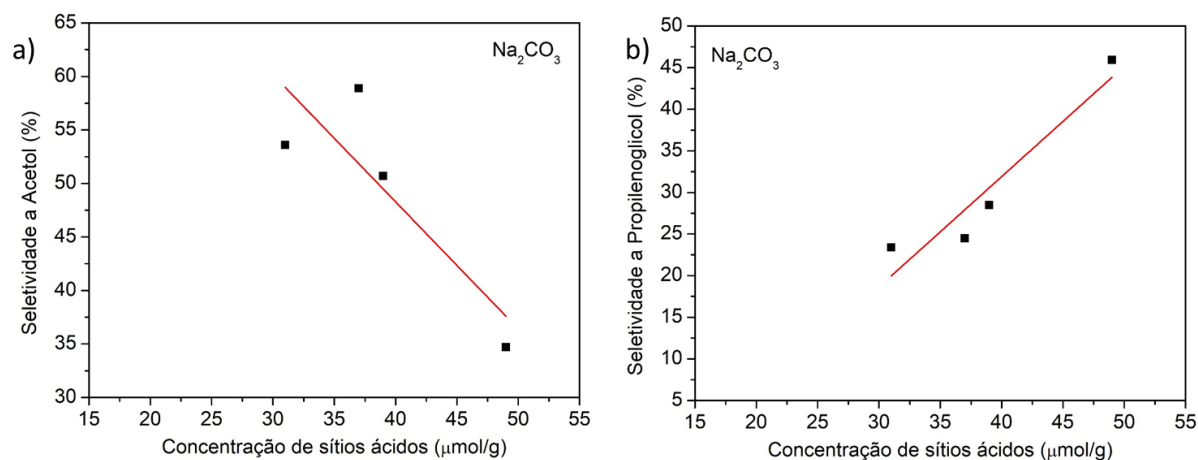
Figura 77 - Relação entre a seletividade ao acetol (a); propilenoglicol (b) e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com NaOH



Fonte: própria

A seguir, a Figura 78 apresenta a relação entre a seletividade aos produtos de interesse e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com Na_2CO_3 . A tendência apresentada por esse material é interessante, pois com o aumento da concentração dos sítios ácidos ocorre a diminuição da seletividade referente ao acetol, porém associado a um grande aumento da seletividade ao propilenoglicol. Demonstrando assim, uma elevada atividade para a hidrogenação do acetol a propilenoglicol.

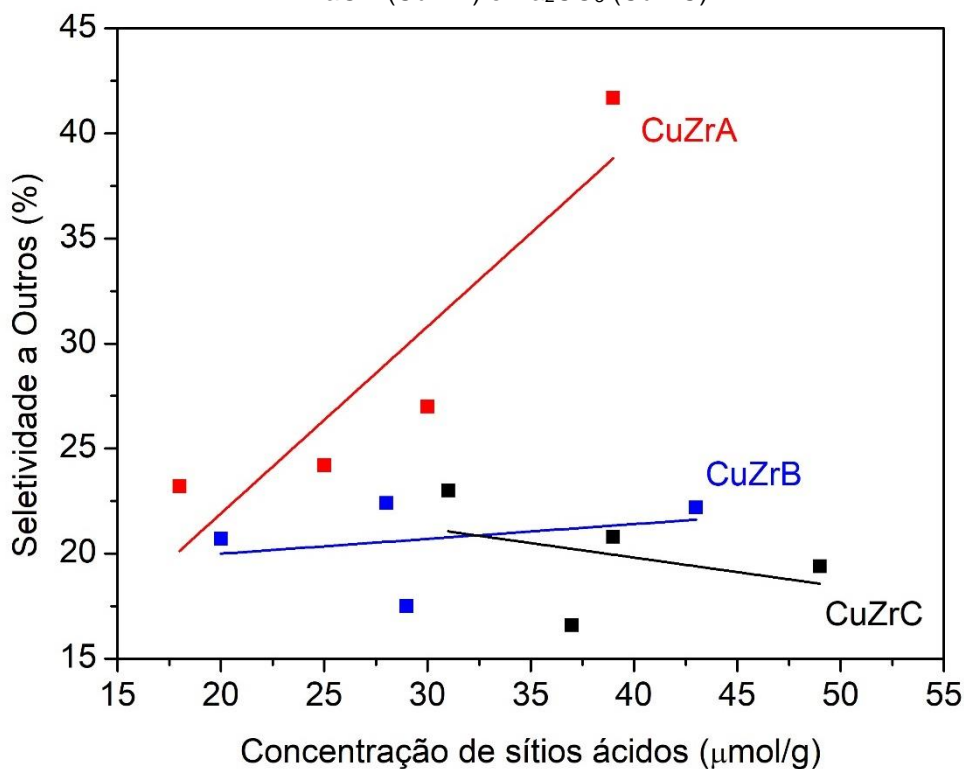
Figura 78 - Relação entre a seletividade ao acetol (a); propilenoglicol (b) e a concentração de sítios ácidos para os catalisadores preparados com Na_2CO_3



Fonte: própria

A Figura 79 apresenta a tendência da seletividade a outros produtos para cada grupo de catalisadores, preparados com Et₃N (CuZrA), NaOH (CuZrB) e Na₂CO₃ (CuZrC). Nota-se que para o grupo de catalisadores CuZrA há um aumento acentuado na seletividade a outros produtos de acordo com a elevação da concentração de sítios ácidos. Essa tendência já havia sido indicada na Figura 76, a qual demonstra diminuição da seletividade para o acetol e para o propilenoglicol com ao aumento da concentração de sítios ácidos dos catalisadores do grupo CuZrA. Para os catalisadores do grupo CuZrB, percebe-se que a tendência de seletividade a outros produtos apresenta um leve aumento de acordo com a elevação da concentração de sítios ácidos, porém, muito mais atenuada quando comparada com a tendência do grupo CuZrA. Dessa forma, indicando seletividade a outros produtos próxima a um valor médio para as reações realizadas com os catalisadores do grupo CuZrB. Por fim, as reações realizadas com catalisadores do grupo CuZrC apresentaram uma queda da tendência de seletividade a outros produtos com o aumento da concentração de sítios ácidos, implicando que esses catalisadores favorecem a formação de produtos de interesse com o aumento da concentração de sítios ácidos.

Figura 79 – Seletividade a outros produtos para os catalisadores preparados com Et₃N (CuZrA), NaOH (CuZrB) e Na₂CO₃ (CuZrC)



Fonte: própria

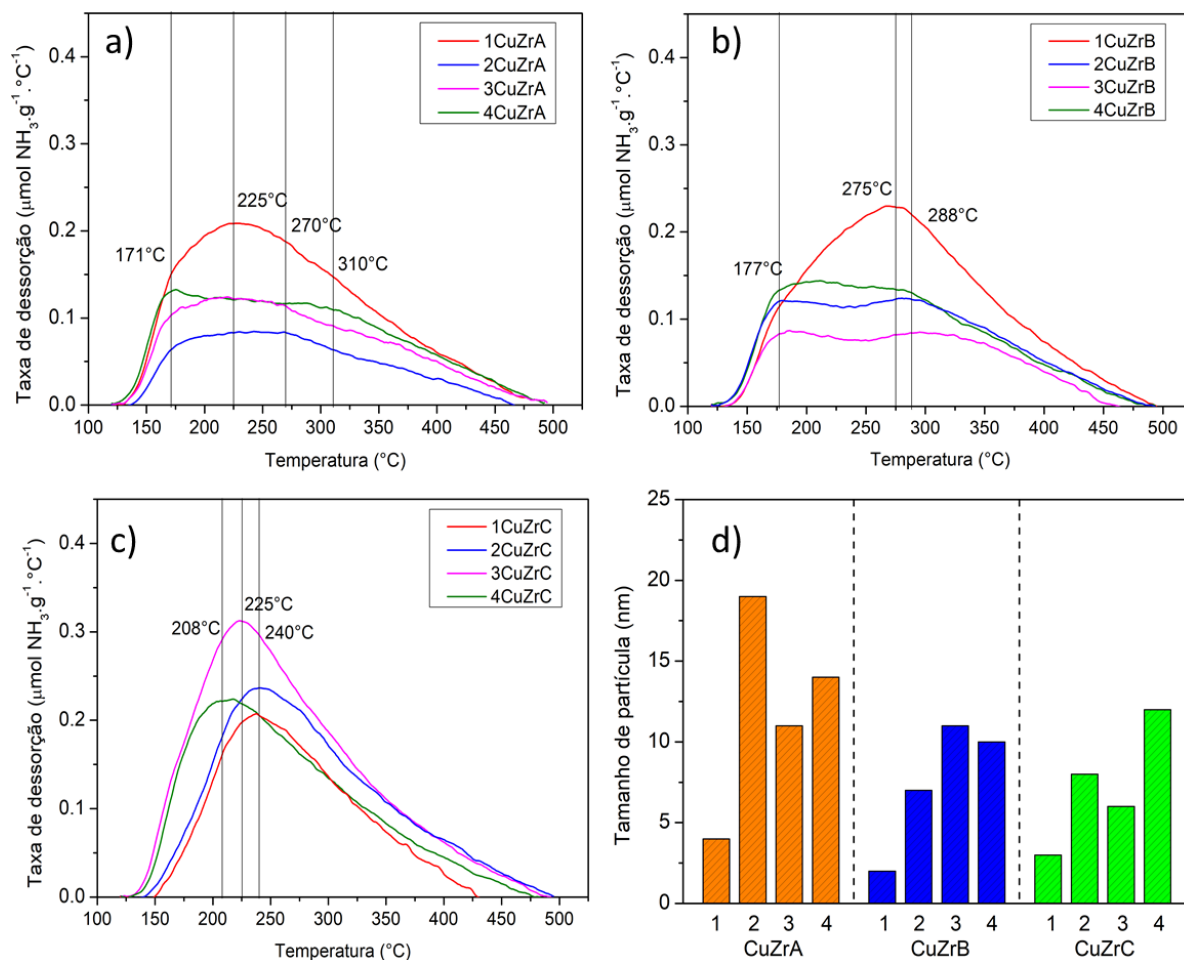
A Figura 80 apresenta um compilado dos ensaios de TPD-NH₃ para cada grupo de catalisadores, juntamente com o tamanho de partícula obtido pela análise de oxidação seletiva de Cu por N₂O. As linhas verticais indicam em quais temperaturas houve maior taxa de dessorção de NH₃ para o conjunto de ensaios. Encontra-se na literatura que a temperatura de dessorção de NH₃ é um indicativo da força dos sítios ácidos [12, 142]. Segundo Shao e colaboradores (2020), quando NH₃ é dessorvida até 250 °C, a força dos sítios ácidos é considerada fraca; quando a dessorção ocorre entre 250 °C e 400 °C, a força dos sítios é moderada; e quando a dessorção de NH₃ ocorre acima de 400 °C, os sítios ácidos são considerados fortes.

Nesse sentido, percebe-se que os grupos de catalisadores CuZrA e CuZrB apresentam uma distribuição de força de sítios heterogênea, variando entre sítios ácidos fracos e moderados. Apesar de apresentarem distribuição de força de sítios similares, o grupo CuZrA apresentou tendência de seletividade na direção de outros produtos com o aumento da concentração de sítios ácidos (Figura 76 e Figura 79), ao passo que o grupo CuZrB apresentou tendência de seletividade na direção de acetol com o aumento da concentração de sítios ácidos (Figura 77).

A literatura mostra que um menor tamanho de partícula está relacionado com a seletividade a propilenoglicol na reação de conversão de glicerol [143, 144], dessa forma, além a distribuição de força dos sítios ácidos, o tamanho de partícula tem influência na seletividade. Como pode ser observado na Figura 80 (d), o grupo CuZrA apresenta tamanho médio de partícula maior quando comparado com o grupo CuZrB, portanto, sugere-se que o grupo CuZrA apresenta uma tendência de formação de outros produtos devido ao maior tamanho de partícula associado a presença de sítios ácidos fracos e moderados.

Os grupos de catalisadores CuZrB e CuZrC apresentam tamanho de partícula em uma faixa similar (Figura 80 (d)), no entanto o grupo CuZrB apresenta uma tendência para formação de acetol com o aumento da concentração de sítios ácidos, e o grupo CuZrC demonstra tendência de formação de propilenoglicol com o aumento da concentração de sítios ácidos. Uma das diferenças entre esses dois grupos é que o grupo CuZrC demonstrou homogeneidade na distribuição da força de sítios, apresentando uma concentração maior de sítios fracos, (Figura 80 (c)), à medida que o grupo CuZrB é composto por sítios ácidos de força fraca e moderada (Figura 80 (b)).

Figura 80 – Ensaio de TPD-NH₃ para os materiais preparados com Et₃N (a), NaOH (b) e Na₂CO₃ (c); tamanho médio de partícula obtido por oxidação seletiva de Cu por N₂O (d)



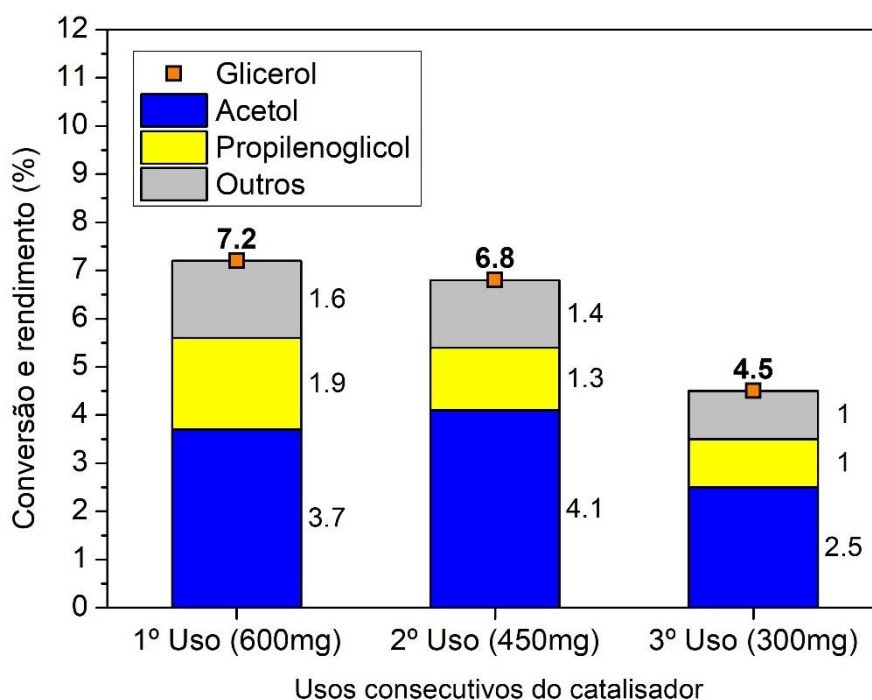
Fonte: própria

Embora a distribuição de força dos sítios ácidos possa ser determinante para a seletividade na conversão de glicerol a propilenoglicol na reação de hidrogenólise [145], a conversão do glicerol onde água participa como reagente ou produto da reação pode ser controlada por outros fatores além da força e quantidade de sítios ácidos [146]. Nesse sentido, sugere-se que a maior seletividade a propilenoglicol demonstrada nas reações do grupo CuZrC tenha relação com a maior porosidade desses catalisadores, o que facilitaria a difusão de espécies de hidrogênio, promovendo a hidrogenação do acetol ao propilenoglicol.

4.2.11. Avaliação do reuso do catalisador

A Figura 81 apresenta os resultados referentes aos ensaios de reuso do catalisador. A metodologia para os ensaios de reuso de catalisador estão descritos na seção 3.3.3. Observa-se que a conversão de glicerol teve um pequeno decréscimo de 7,2% (1° uso com 600 mg de catalisador) para 6,8% (2° uso com 450 mg de catalisador). Comparado com o ensaio com 450 mg de catalisador (1° uso) apresentado na Figura 56, observa-se uma queda na conversão de glicerol (de 8,4% para 6,8%) comparado ao ensaio com 450 mg (2° uso). Quando 3CuZrC (1° uso; 300 mg; Figura 64) foi utilizado na reação, obteve-se uma conversão de glicerol de 7%, enquanto o ensaio com 3° uso do catalisador (300 mg), apresentou conversão de glicerol de 4,5%. Percebe-se, então, que 3CuZrC apresentou perda de atividade conforme o número de usos. Algumas possibilidades para a queda de conversão de glicerol incluem a oxidação parcial de cobre, bem como o depósito de compostos carbonílicos sobre a superfície do catalisador [46].

Figura 81 – Ensaios de reuso do catalisador. Rendimento de acetol, propilenoglicol e outros produtos na conversão de glicerol

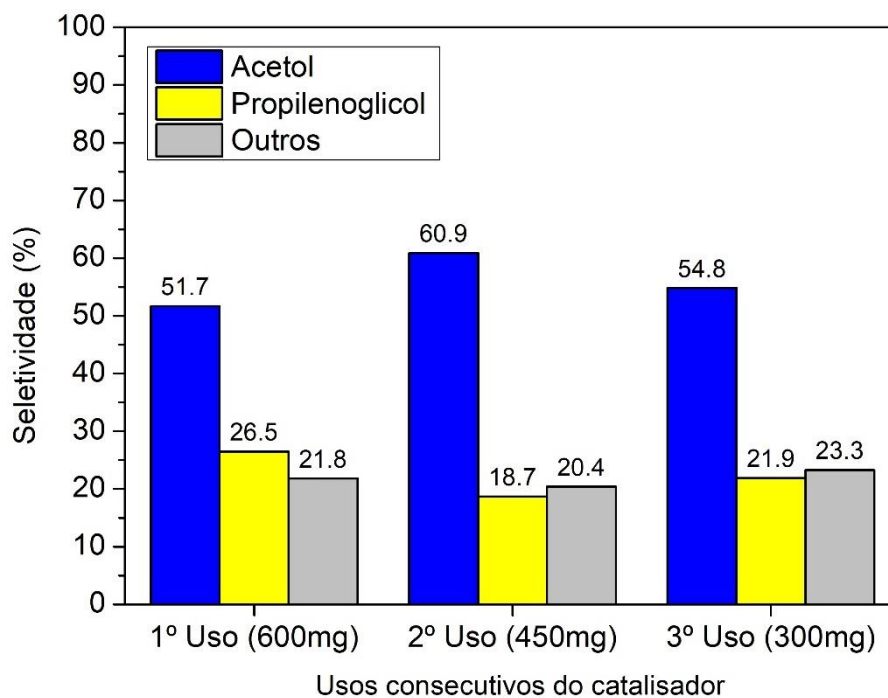


Condições: catalisador 3CuZrC; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
 $P_0 = 1 \text{ atm (N}_2\text{)}$, V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

A Figura 82 apresenta os resultados de seletividade referente aos ensaios de reuso do catalisador. Observa-se que o perfil de seletividade manteve certa estabilidade durante os ensaios de reuso, somente ocorrendo pequenas oscilações entre os ensaios, sem demonstrar nenhuma tendência clara.

Figura 82 - Ensaios de reuso do catalisador. Seletividade ao acetol, propilenoglicol e aos outros produtos na conversão de glicerol



Condições: catalisador 3CuZrC; T = 180 °C por 1 h; 800 rpm;
P₀ = 1 atm (N₂), V = 30 mL (80% de massa de glicerol em água)

Fonte: própria

5. CONCLUSÕES

Os catalisadores contendo cobre e zircônio foram sintetizados por coprecipitação utilizando três diferentes agentes precipitantes: Et_3N , NaOH e Na_2CO_3 . Pode ser observado pelas análises realizadas que o uso dessas diferentes substâncias resultou em características distintas entre os materiais. Nas análises de difração de raios X, destaca-se a estabilização da ZrO_2 tetragonal com a adição de cobre e a presença de ZrO_2 monoclinica em algumas amostras após o tratamento térmico com H_2 . Para as análises de TPR, em geral, as diferentes composições Cu/Zr geraram maiores efeitos do que a utilização de diferentes precipitantes. Os ensaios de fisissorção com N_2 demonstraram que um dos principais efeitos dos agentes precipitantes diz respeito às características texturais dos catalisadores. Os materiais sintetizados com Na_2CO_3 apresentaram alto volume de poros, principalmente para as amostras com maior teor de cobre (o que foi totalmente o oposto do observado para os outros conjuntos).

A oxidação seletiva de Cu por N_2O mostrou que a dispersão metálica de Cu também foi mais afetada pela relação Cu/Zr, embora os materiais precipitados com Et_3N apresentaram valores de dispersão de cobre menor (e maior tamanho médio de partículas) que os outros conjuntos. Nos ensaios de TPD- NH_3 , mais uma vez as amostras do conjunto precipitado com Na_2CO_3 apresentaram propriedades diferentes. Quando o TPD- NH_3 foi realizado para as amostras reduzidas, houve o deslocamento do pico de dessorção de amônia para temperaturas mais elevadas, indicando aumento da força dos sítios. A partir do TPD- NH_3 foi possível estimar a concentração de sítios ácidos das amostras calcinadas e após tratamento térmico com H_2 . Foi demonstrado, então, que a concentração de sítios ácidos pode variar para mais, ou para menos a depender do agente precipitante usado na síntese e há influência da composição de cobre.

As análises FTIR das amostras com e sem piridina como molécula sonda demonstraram que o tratamento térmico com H_2 pode causar importantes alterações nas características dos materiais, como remoção de impurezas (hidroxilas e carbonatos) como também ativação de sítios ácidos de Lewis.

De maneira geral, os ensaios catalíticos para desidratação do glicerol demonstraram baixa conversão de glicerol, porém com elevada seletividade ao acetol

e moderada seletividade ao propilenoglicol. Destaca-se que a produção de propilenoglicol no meio reacional ocorreu possivelmente devido a hidrogenação *in situ* de acetol, ou seja, sem adição de H₂ externo. Dessa forma, indicando que há perda de rendimento de acetol devido a reação deste a propilenoglicol. As análises de difração de raios X para os catalisadores utilizados em reação mostraram a estabilização de uma parte do cobre em Cu¹⁺, considerado importante para a seletividade ao acetol segundo a literatura.

Os catalisadores preparados com Et₃N (grupo CuZrA) favoreceram a rota de outros produtos (decomposição, condensação). Sugere-se que esse comportamento esteja associado ao maior tamanho de partícula em comparação aos grupos CuZrB e CuZrC, bem como maior concentração de centros ácidos de força moderada. Os materiais preparados com NaOH foram mais seletivos ao acetol. Sugere-se que isso esteja associado ao menor tamanho de partícula em comparação aos materiais do grupo CuZrA, bem como maior concentração de sítios ácidos fracos, o que minimizaria as rotas de decomposição e condensação. Já os catalisadores preparados com Na₂CO₃ mostraram-se mais seletivos ao propilenoglicol, apresentando tamanho de partícula de Cu similar ao grupo CuZrB, mas com concentração de sítios ácidos fracos homogeneamente distribuídos. Adicionalmente, cabe destacar o possível efeito da porosidade na regulação (difusão das espécies de hidrogênio nos poros do óxido misto) na rota de hidrogenação do acetol levando a formação de propilenoglicol.

Foi realizada uma série de experimentos para avaliação dos parâmetros de reação, que demonstraram ser importantes na condução da conversão de glicerol aos produtos de interesse. Destaca-se: temperatura de 180 °C; tempo de 1 h; concentração de glicerol de 80% em meio aquoso; massa de catalisador de 300 mg; pressão inicial atmosférica após purga do sistema com N₂. Os ensaios de reuso do catalisador demonstraram uma moderada perda de atividade conforme o número de usos, porém, destaca-se que não foi realizado um novo tratamento térmico com H₂. Por fim, os ensaios complementares demonstraram a importância do tratamento térmico com H₂ (ativação do catalisador) para um aumento de conversão e como cobre *bulk* (sem interação com ZrO₂) é praticamente inativo para a reação estudada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANP, Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, (2020).
- [2] MELERO, J.A. et al., Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts, **Bioresource Technology** v. 103, n. 1, p. 142–151, 2012.
- [3] AYOUB, M., ABDULLAH, A.Z., Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012.
- [4] OPIS, OPIS Ethanol & Biodiesel Market Overview, v. 14, n. 10, p. 17, 2017.
- [5] PAGLIARO, M. et al., From glycerol to value-added products, **Angewandte Chemie - International Edition** v. 46, n. 24, p. 4434–4440, 2007.
- [6] LARI, G.M. et al., Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery, **Energy and Environmental Science** v. 11, n. 5, p. 1012–1029, 2018.
- [7] DASARI, M.A. et al., Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, **Applied Catalysis A: General** v. 281, n. 1–2, p. 225–231, 2005.
- [8] CHIU, C.-W. et al., Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation, **AIChE Journal** v. 52, n. 10, p. 3543–3548, 2006.
- [9] MIYAZAWA, T. et al., Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism, **Journal of Catalysis** v. 240, n. 2, p. 213–221, 2006.
- [10] MANE, R.B. et al., Active sites in modified copper catalysts for selective liquid phase dehydration of aqueous glycerol to acetol, **RSC Advances** v. 3, n. 37, p. 16499–16508, 2013.
- [11] MANE, R.B., RODE, C. V., Continuous dehydration and hydrogenolysis of glycerol over non-chromium copper catalyst: Laboratory-scale process studies, **Organic Process Research and Development** v. 16, n. 5, p. 1043–1052, 2012.
- [12] MAZARÍO, J. et al., Continuous catalytic process for the selective dehydration of glycerol over Cu-based mixed oxide, **Journal of Catalysis** v. 385, p. 160–175, 2020.
- [13] KOEPEL, R.A. et al., Effect of preparation variables on catalytic behaviour of copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide, **Studies in Surface Science and Catalysis** v. 63, n. C, p. 59–68, 1991.
- [14] BEHRENS, M., Coprecipitation: An excellent tool for the synthesis of supported metal catalysts - From the understanding of the well known recipes to new materials, **Catalysis Today** v. 246, p. 46–54, 2015.
- [15] TARKA, A. et al., Effect of precipitating agent on the properties of cobalt

- catalysts promoted with cerium and barium for NH₃ synthesis obtained by coprecipitation, **Applied Catalysis A: General** v. 532, p. 19–25, 2017.
- [16] KNOTHE, G. et al., *The Biodiesel Handbook: Second Edition*, Elsevier (2010) 1–501 pp.
- [17] GERPEN, J. Van, *Biodiesel processing and production*, v. 86, p. 1097–1107, 2005.
- [18] LEUNG, D.Y.C. et al., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, **Applied Energy** v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.
- [19] MA, F., HANNA, M.A., *Biodiesel production : a review 1*, v. 70, p. 1–15, 1999.
- [20] ANUAR, M.R., ABDULLAH, A.Z., Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 58, p. 208–223, 2016.
- [21] MONTEIRO, M.R. et al., Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 88, n. November 2016, p. 109–122, 2018.
- [22] HE, Q. (Sophia) et al., Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 71, n. December 2016, p. 63–76, 2017.
- [23] ANITHA, M. et al., The potential of glycerol as a value-added commodity, **Chemical Engineering Journal** v. 295, p. 119–130, 2016.
- [24] GONZALEZ, R., CLOMBURG, J.M., Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals, **Trends in biotechnology** v. 31, n. 1, p. 20–28, 2013.
- [25] LUO, X. et al., Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers, **Bioresource Technology** v. 215, p. 144–154, 2016.
- [26] CIRIMINNA, R. et al., Understanding the glycerol market, **European Journal of Lipid Science and Technology** v. 116, n. 10, p. 1432–1439, 2014.
- [27] ROSSI, M., PAGLIARO, M., Glycerol: Properties and Production, **Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material** p. 1–28, 2010.
- [28] MOTA, C.J.A. et al., *Glycerol*, Springer International Publishing, Cham (2017).
- [29] ZHOU, C.H. et al., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, **Chemical Society Reviews** v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.
- [30] JOHNSON, D.T., TACONI, K.A., The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production, **Environmental Progress** v. 26, n. 4, p. 338–348, 2007.
- [31] NAKAGAWA, Y. et al., Perspective on catalyst development for glycerol reduction to C₃ chemicals with molecular hydrogen, **Research on Chemical Intermediates** v. 44, n. 7, p. 3879–3903, 2018.
- [32] SUN, D. et al., Glycerol hydrogenolysis into useful C₃ chemicals, **Applied**

- Catalysis B: Environmental** v. 193, p. 75–92, 2016.
- [33] WANG, Y. et al., Sustainable Value-Added C3 Chemicals from Glycerol Transformations: A Mini Review for Heterogeneous Catalytic Processes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27, The Chemical Industry and Engineering Society of China, and Chemical Industry Press Co., Ltd. (2019) pp. 1536–1542.
- [34] SAYOUD, N. et al., Homogeneously-acid catalyzed oligomerization of glycerol, **Green Chemistry** v. 17, n. 8, p. 4307–4314, 2015.
- [35] DMITRIEV, G.S. et al., Copper-Containing Catalysts in the Liquid-Phase Hydrogenolysis of Glycerol, **Petroleum Chemistry** v. 60, n. 9, p. 1066–1072, 2020.
- [36] CAI, F. et al., Promoting effect of zirconium oxide on Cu-Al₂O₃ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol, **Catalysis Science and Technology** v. 6, n. 13, p. 4889–4900, 2016.
- [37] GABRYSCH, T. et al., The kinetics of glycerol hydrodeoxygenation to 1,2-propanediol over Cu/ZrO₂ in the aqueous phase, **Applied Catalysis A: General** v. 576, n. October 2018, p. 47–53, 2019.
- [38] TENDAM, J., HANEFELD, U., Renewable chemicals: Dehydroxylation of glycerol and polyols, **ChemSusChem** v. 4, n. 8, p. 1017–1034, 2011.
- [39] NANDA, M.R. et al., Recent advancements in catalytic conversion of glycerol into propylene glycol: A review, **Catalysis Reviews** v. 58, n. 3, p. 309–336, 2016.
- [40] MARIS, E.P., DAVIS, R.J., Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts, **Journal of Catalysis** v. 249, n. 2, p. 328–337, 2007.
- [41] VAN HAASTERECHE, T. et al., Transformations of polyols to organic acids and hydrogen in aqueous alkaline media, **Catalysis Science and Technology** v. 4, n. 8, p. 2353–2366, 2014.
- [42] MUSOLINO, M.G. et al., Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen, **Green Chemistry** v. 11, n. 10, p. 1511–1513, 2009.
- [43] MANE, R.B., RODE, C. V., Simultaneous glycerol dehydration and in situ hydrogenolysis over Cu–Al oxide under an inert atmosphere, **Green Chemistry** v. 14, n. 10, p. 2780, 2012.
- [44] BASU, S. et al., Synthesis and performance evaluation of silica-supported copper chromite catalyst for glycerol dehydration to acetol, **Journal of Chemical Sciences** v. 131, n. 8, p. 1–15, 2019.
- [45] CHIMENTÃO, R.J. et al., Selective dehydration of glycerol on copper based catalysts, **Catalysis Today** v. 367, n. September 2020, p. 58–70, 2021.
- [46] DURÁN-MARTÍN, D. et al., Stability and regeneration of Cu-ZrO₂ catalysts used in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, **Catalysis Today** v. 210, n. 3, p. 98–105, 2013.

- [47] MUNNIK, P. et al., Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts, **Chemical Reviews** v. 115, n. 14, p. 6687–6718, 2015.
- [48] COURTY, P., MARCILLY, C., A Scientific Approach to the Preparation of Bulk Mixed Oxide Catalysts, Vol. 16, (1983) 485–519 pp.
- [49] PEREGO, C., VILLA, P., Catalyst preparation methods, **Catalysis Today** v. 34, n. 3–4, p. 281–305, 1997.
- [50] YAO, C.Z. et al., Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts, **Applied Catalysis A: General** v. 297, n. 2, p. 151–158, 2006.
- [51] NISHIMURA, S. et al., Novel catalytic behavior of Cu/Al₂O₃ catalyst against daily start-up and shut-down (DSS)-like operation in the water gas shift reaction, **Applied Catalysis A: General** v. 387, n. 1–2, p. 185–194, 2010.
- [52] CAMPANATI, M. et al., Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, **Catalysis Today** v. 77, n. 4, p. 299–314, 2003.
- [53] BALTES, C. et al., Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis, **Journal of Catalysis** v. 258, n. 2, p. 334–344, 2008.
- [54] KIRCHNER, S. et al., Effect of precipitation process parameters on boehmite properties: In situ optical monitoring, **Chemical Engineering Journal** v. 280, p. 658–669, 2015.
- [55] SRINIVASAN, R. et al., Zirconium oxide crystal phase: The role of the pH and time to attain the final pH for precipitation of the hydrous oxide, **Journal of Materials Research** v. 3, n. 4, p. 787–797, 1988.
- [56] HELLGARDT, K., CHADWICK, D., Effect of pH of precipitation on the preparation of high surface area aluminas from nitrate solutions, **Industrial & engineering chemistry ...** v. 37, n. 2, p. 405–411, 1998.
- [57] YU, Q. et al., Effect of ZrO₂ addition method on the activity of Al₂O₃-supported CuO for NO reduction with CO: Impregnation vs. coprecipitation, **Applied Catalysis A: General** v. 423–424, p. 42–51, 2012.
- [58] LI, G. et al., Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation, v. 301, p. 16–24, 2006.
- [59] NAKANISHI, M. et al., Effects of preparation method on the properties of cobalt supported B-zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, **Catalysis Today** v. 291, p. 124–132, 2017.
- [60] YANG, G.-Y. et al., The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalysts, **Chemical Engineering Journal** v. 283, p. 759–767, 2016.
- [61] CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDRIET, J.W., Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, (2003).
- [62] LOK, M., “Coprecipitation”, Synthesis of Solid Catalysts, Wiley-VCH Verlag

- GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009) 135–151.
- [63] ALEJANDRE, A. et al., Preparation and study of Cu-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors, **Chemistry of Materials** v. 11, n. 4, p. 939–948, 1999.
- [64] BASRUR, A., SABDE, D., “Catalyst Synthesis and Characterization”, *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Elsevier (2016) 113–186.
- [65] SCHTH, F., UNGER, K., “Precipitation and Coprecipitation”, *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (1999) 60–84.
- [66] SHANMUGANATHAN, K., ELLISON, C.J., “Layered Double Hydroxides”, *Polymer Green Flame Retardants*, Elsevier (2014) 675–707.
- [67] CHI, B., Effect of precipitant on preparation of Ni–Co spinel oxide by coprecipitation method, **Materials Letters** v. 58, n. 9, p. 1415–1418, 2004.
- [68] JUNG, Y.-S. et al., The effect of precipitants on Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by a co-precipitation method for internal reforming in molten carbonate fuel cells, **Catalysis Communications** v. 26, p. 103–111, 2012.
- [69] OLGA MARIA MASCARENHAS DE FARIA OLIVEIRA; KLAUS SCHLÜNZEN JUNIOR; ELISA TOMOE MORIYA SCHLÜNZEN, *Coleção Temas de Formação - Química Vol. 3, ACADÊMICA, C., Ed, 1^a.*, (2013).
- [70] BEHRENS, M. et al., Phase-Pure Cu,Zn,Al Hydrotalcite-like Materials as Precursors for Copper rich Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts, **Chemistry of Materials** v. 22, n. 2, p. 386–397, 2010.
- [71] MOTJOPE, T.R. et al., Effect of precipitating agent on the catalytic behaviour of precipitated iron catalysts, v. 121, p. 763–767, 1999.
- [72] AIDA ZUBIR, N. et al., Influence of precipitating agent on catalytic activity of Fe_{3-x}CoxO₄ catalyst, **Materials Today: Proceedings** v. 5, n. 10, p. 22063–22068, 2018.
- [73] WANG, L. et al., Effect of precipitants on Ni-CeO₂ catalysts prepared by a co-precipitation method for the reverse water-gas shift reaction, **Journal of Rare Earths** v. 31, n. 10, p. 969–974, 2013.
- [74] CALVO, E.G. et al., Influence of alkaline compounds on the porosity of resorcinol-formaldehyde xerogels, **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 452, n. D, p. 286–290, 2016.
- [75] ERTL, G. et al., *Preparation of Solid Catalysts*, (1999) 150–235 pp.
- [76] BEHRENS, M. et al., The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts, **Science** v. 336, n. 6083, p. 893–897, 2012.
- [77] SCOTTI, N. et al., Copper–Zirconia Catalysts: Powerful Multifunctional Catalytic Tools to Approach Sustainable Processes, **Catalysts** v. 10, n. 2, p. 168, 2020.
- [78] DONG, X. et al., Effect of preparation conditions of CuO–CeO₂–ZrO₂ catalyst on CO removal from hydrogen-rich gas, **International Journal of Hydrogen**

- Energy** v. 31, n. 15, p. 2337–2344, 2006.
- [79] CHEN, H. et al., Sodium Hydroxide–Sodium Oxalate-Assisted Co-Precipitation of Highly Active and Stable Cu/ZrO₂ Catalyst in the Partial Oxidation of Methanol to Hydrogen, **Catalysis Letters** v. 131, n. 3–4, p. 632–642, 2009.
- [80] WALCARIUS, A. et al., Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode, **Analytica Chimica Acta** v. 385, n. 1–3, p. 79–89, 1999.
- [81] LI, J.-L., INUI, T., Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures, **Applied Catalysis A: General** v. 137, n. 1, p. 105–117, 1996.
- [82] FRATIELLO, A. et al., Direct nuclear magnetic resonance cation hydration study of zirconyl perchlorate and zirconyl nitrate solutions in water-hexamethylphosphoramide-acetone mixtures, **Inorganic Chemistry** v. 12, n. 2, p. 470–471, 1973.
- [83] CLEARFIELD, A., The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconyl solutions, **Journal of Materials Research** v. 5, n. 1, p. 161–162, 1990.
- [84] H. NIELSEN, R. et al., “Zirconium and Zirconium Compounds”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA (2013).
- [85] CEBALLOS, D.A.C., PÁEZ, J.E.R., Tetragonal ZrO₂ obtained by controlled precipitation method, **Dyna** v. 78, n. 165, p. 224–233, 2011.
- [86] CLEARFIELD, A., VAUGHAN, P.A., The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate, **Acta Crystallographica** v. 9, n. 7, p. 555–558, 1956.
- [87] MUHA, G.M., VAUGHAN, P.A., Structure of the Complex Ion in Aqueous Solutions of Zirconyl and Hafnyl Oxyhalides, **The Journal of Chemical Physics** v. 33, n. 1, p. 194–199, 1960.
- [88] WANG, Z. et al., One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water, **Applied Surface Science** v. 366, p. 67–77, 2016.
- [89] SRINIVASAN, R., DAVIS, B.H., Materials Synthesis and Characterization, PERRY, D.L., Ed, Springer US, Boston, MA (1997) 147–188 pp.
- [90] CLEARFIELD, A. et al., Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia, **Catalysis Today** v. 20, n. 2, p. 295–312, 1994.
- [91] TICHIT, D. et al., Preparation and anion exchange properties of zirconia, **Applied Catalysis A: General** v. 145, n. 1–2, p. 195–210, 1996.
- [92] MATSUI, K., OHGAI, M., Formation Mechanism of Hydrous Zirconia Particles Produced by the Hydrolysis of ZrOCl₂ Solutions: III, Kinetics Study for the Nucleation and Crystal-Growth Processes of Primary Particles, **Journal of the American Ceramic Society** v. 84, n. 10, p. 2303–2312, 2004.
- [93] YANG, X. et al., Interface effect of mixed phase Pt/ZrO₂ catalysts for HCHO

- oxidation at ambient temperature, **Journal of Materials Chemistry A** v. 5, n. 26, p. 13799–13806, 2017.
- [94] XIE, H. et al., Synthesis of Na-stabilized nonporous t-ZrO₂ supports and Pt/t-ZrO₂ catalysts and application to water-gas-shift reaction, **ACS Catalysis** v. 3, n. 1, p. 61–73, 2013.
- [95] BAGHERI, S. et al., Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 41, p. 113–127, 2015.
- [96] GRAHAM J HUTCHINGS, J.C.V., Heterogeneous Catalyst Preparation, **Springer Series in Chemical Physics** v. 75, n. Basic Principles in Applied Catalysis, p. 217–258, 2004.
- [97] BRUNO, A.M. et al., Lactic acid production from glycerol in alkaline medium using Pt- based catalysts in continuous flow reaction system, **Renewable Energy** v. 118, p. 160–171, 2018.
- [98] ARAMENDÍA, M.A. et al., Preparation of Pt/MgO catalysts. Influence of the precursor metal salt and solvent used, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 168, n. 1, p. 27–33, 2000.
- [99] TAMURA, M. et al., Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides, **Applied Catalysis A: General** v. 433–434, p. 135–145, 2012.
- [100] STENINA, I.A. et al., Effect of Precipitation pH and Heat Treatment on the Properties of Hydrated Zirconium Dioxide, **Russian Journal of Inorganic Chemistry** v. 53, n. 3, p. 350–356, 2008.
- [101] SRINIVASAN, R., DAVIS, B.H., Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia, **Catalysis Letters** v. 14, n. 2, p. 165–170, 1992.
- [102] GAYDHANKAR, T.R. et al., Influence of starting precursors and synthesis methods on the physicochemical properties of zirconia, **Materials Research Bulletin** v. 55, p. 8–12, 2014.
- [103] BÉNARD, P. et al., Crystal structure determination of Zr(OH)₂(NO₃)₂ · 4.7H₂O from X-ray powder diffraction data, **Journal of Solid State Chemistry** v. 94, n. 1, p. 27–35, 1991.
- [104] LIVAGE, J., Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions, **Catalysis Today** v. 41, n. 1–3, p. 3–19, 1998.
- [105] TAHMASEBPOUR, M. et al., Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method, **Journal of the European Ceramic Society** v. 28, n. 4, p. 773–778, 2008.
- [106] LIVAGE, J., Sol-Gel Chemistry and Molecular Sieve Synthesis, **Studies in Surface Science and Catalysis** v. 85, n. C, p. 1–42, 1994.
- [107] AFANASIEV, P. et al., Control of the textural properties of zirconium oxide, **Topics in Catalysis** v. 8, n. 3–4, p. 147–160, 1999.
- [108] BÉNARD-ROCHERULLÉ, P. et al., Structural Analysis of Zirconium Hydroxide Nitrate Monohydrates by X-Ray Powder Diffraction, **Journal of Solid State**

- Chemistry** v. 128, n. 2, p. 295–304, 1997.
- [109] DAVIS, B.H., Effect of pH on Crystal Phase of ZrO₂ Precipitated from Solution and Calcined at 600°C, **Journal of the American Ceramic Society** v. 67, n. 8, p. C-168-C-168, 1984.
- [110] CUPPETT, J.D. et al., Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response, **Chemical Senses** v. 31, n. 7, p. 689–697, 2006.
- [111] PATTERSON, A.L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, **Physical Review** v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.
- [112] BRUNAUER, S. et al., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **Journal of the American Chemical Society** v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- [113] BARRETT, E.P. et al., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, **Journal of the American Chemical Society** v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- [114] DONG, F. et al., Highly dispersed Cu nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of the biofuel 2-methylfuran, **Catalysis Science and Technology** v. 6, n. 3, p. 767–779, 2016.
- [115] NARITA, K. et al., Adsorption of nitrous oxide on metallic copper catalysts, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters** v. 19, n. 1–2, p. 91–94, 1982.
- [116] KING, T.S. et al., Dispersion of silica-supported copper catalysts determined by NMR of ⁶³Cu, **Journal of Catalysis** v. 107, n. 2, p. 583–586, 1987.
- [117] ERTL, G. et al., Handbook of Heterogeneous Catalysis, ERTL, G., KNÖZINGER, H., SCHÜTH, F., WEITKAMP, J., Eds, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2008).
- [118] BUSHRA, R., “Functionalized Nanomaterials for Chromatography”, *Nanomaterials in Chromatography*, Elsevier (2018) 403–414.
- [119] YIN, H. et al., Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics, **Chemical Engineering Journal** v. 288, p. 332–343, 2016.
- [120] TE NIJENHUIS, J. et al., Possibilities and limitations of X-ray diffraction using high-energy X-rays on a laboratory system, **Zeitschrift für Kristallographie Supplements** v. 2009, n. 30, p. 163–169, 2009.
- [121] FIRMANSYAH, D.A. et al., Crystalline Phase Reduction of Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles Accompanied by a Morphology Change during Ethanol-Assisted Spray Pyrolysis, **Langmuir** v. 25, n. 12, p. 7063–7071, 2009.
- [122] SCHITTKOWSKI, J. et al., On the bifunctional nature of Cu / ZrO₂ catalysts applied in the hydrogenation of ethyl acetate, **Journal of Catalysis** v. 352, p. 120–129, 2017.
- [123] DEL MONTE, F. et al., Chemical Interactions Promoting the ZrO₂ Tetragonal Stabilization in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides, **Journal of the American Ceramic Society** v. 83, n. 6, p. 1506–1512, 2004.

- [124] HOLZWARTH, U., GIBSON, N., The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”, **Nature Nanotechnology** v. 6, n. 9, p. 534–534, 2011.
- [125] CHARY, K.V.R. et al., Characterization and reductive amination of cyclohexanol and cyclohexanone over Cu/ZrO₂ catalysts, **Catalysis Communications** v. 9, n. 1, p. 75–81, 2008.
- [126] SATO, A.G. et al., Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion, **Journal of Catalysis** v. 307, p. 1–17, 2013.
- [127] ZHAO, Y. et al., Effect of zirconia phase on the reduction behaviour of highly dispersed zirconia-supported copper oxide, **Catalysis Communications** v. 5, n. 5, p. 249–252, 2004.
- [128] YU, Z. et al., Silica of varied pore sizes as supports of copper catalysts for hydrogenation of furfural and phenolics: Impacts of steric hindrance, **International Journal of Hydrogen Energy** v. 45, n. 4, p. 2720–2728, 2020.
- [129] LIU, Z. et al., Characterization of CuO supported on Tetragonal ZrO₂ Catalysts for N₂O decomposition to N₂, **Journal of Physical Chemistry B** v. 109, n. 3, p. 1251–1255, 2005.
- [130] ZAKI, M.I. et al., In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 190, n. 3, p. 261–274, 2001.
- [131] SAMSON, K. et al., Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂, **ACS Catalysis** v. 4, n. 10, p. 3730–3741, 2014.
- [132] TANKOV, I. et al., DRIFTS study of CO adsorption on praseodymium modified Pt/Al₂O₃, **Applied Surface Science** v. 259, p. 831–839, 2012.
- [133] CROITORU, C. et al., Obtaining and Characterization of Polyolefin-Filled Calcium Carbonate Composites Modified with Stearic Acid, **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering** v. 209, n. 1, p. 012041, 2017.
- [134] GAO, Y. et al., Novel copper particle paste with self-reduction and self-protection characteristics for die attachment of power semiconductor under a nitrogen atmosphere, **Materials and Design** v. 160, p. 1265–1272, 2018.
- [135] THOMMES, M. et al., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), 2015.
- [136] WANG, Z., Direct transformation of ethanol to ethyl acetate on Cu/ZrO₂ catalyst, p. 365–375, 2010.
- [137] TROMBETTA, M. et al., Ammonia adsorption and oxidation on Cu/Mg/Al mixed oxide catalysts prepared via hydrotalcite-type precursors, **Langmuir** v. 13, n. 17, p. 4628–4637, 1997.
- [138] CHEN, L. et al., Interpretation of NH₃-TPD Profiles from Cu-CHA Using First-Principles Calculations, **Topics in Catalysis** v. 62, n. 1–4, p. 93–99, 2019.

- [139] MARTIN, A., RICHTER, M., Oligomerization of glycerol - a critical review, **European Journal of Lipid Science and Technology** v. 113, n. 1, p. 100–117, 2011.
- [140] YAMAGUCHI, A. et al., Enhancement of glycerol conversion to acetol in high-temperature liquid water by high-pressure carbon dioxide, **Chemistry Letters** v. 37, n. 9, p. 926–927, 2008.
- [141] CÉLERIER, S. et al., Glycerol dehydration to hydroxyacetone in gas phase over copper supported on magnesium oxide (hydroxide) fluoride catalysts, **Applied Catalysis A: General** v. 557, n. March, p. 135–144, 2018.
- [142] SHAO, Y. et al., Competition between acidic sites and hydrogenation sites in Cu/ZrO₂ catalysts with different crystal phases for conversion of biomass-derived organics, **Green Energy & Environment** v. 6, n. 4, p. 557–566, 2021.
- [143] BALARAJU, M. et al., Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol Over Cu–ZnO Catalysts, **Catalysis Letters** v. 126, n. 1–2, p. 119–124, 2008.
- [144] PANDHARE, N.N. et al., Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Highly Active and Stable Cu/MgO Catalyst in the Vapor Phase, **Organic Process Research & Development** v. 20, n. 6, p. 1059–1067, 2016.
- [145] ZHAO, J. et al., Ni/NaX: A Bifunctional Efficient Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol, **Catalysis Letters** v. 134, n. 1–2, p. 184–189, 2010.
- [146] KIM, Y.T. et al., Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 131, n. 1–3, p. 28–36, 2010.

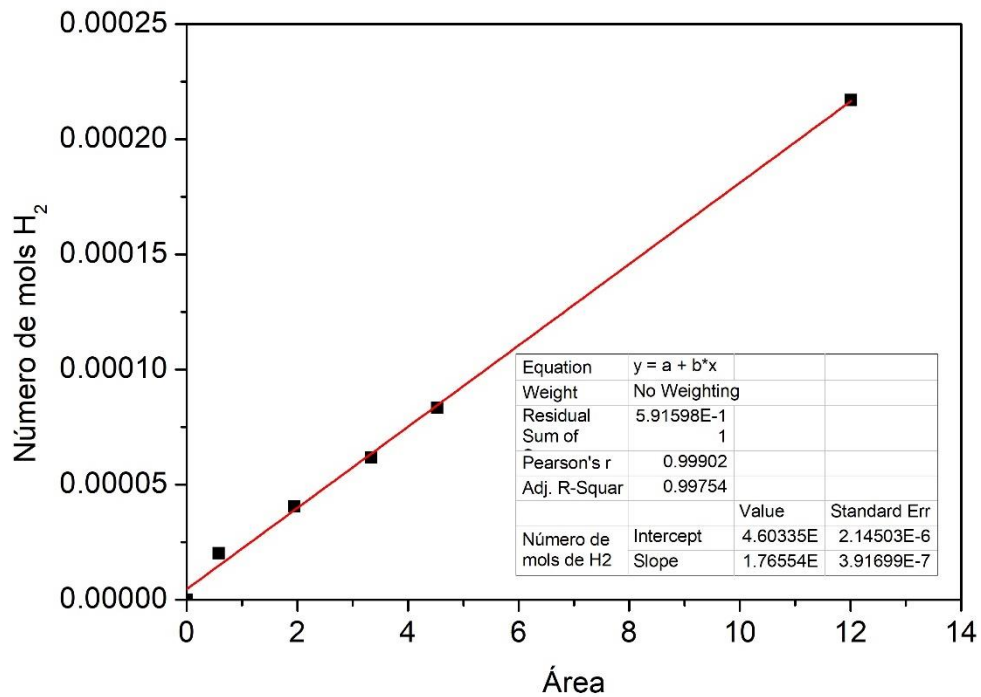
APÊNDICE A – Curva analítica de consumo de H₂

Tabela 12 – Dados para confecção da curva analítica de consumo de H₂

Massa (g)	MM Ag ₂ O(g/mol)	mols Ag ₂ O	mols H ₂	Área
0,0047	231,74	2,02813E-05	2,02813E-05	0,57471
0,0094	231,74	4,05627E-05	4,05627E-05	1,94456
0,0143	231,74	6,17071E-05	6,17071E-05	3,33208
0,0193	231,74	8,3283E-05	8,3283E-05	4,52738
0,0503	231,74	0,000217054	0,000217054	12,00924

Fonte: própria

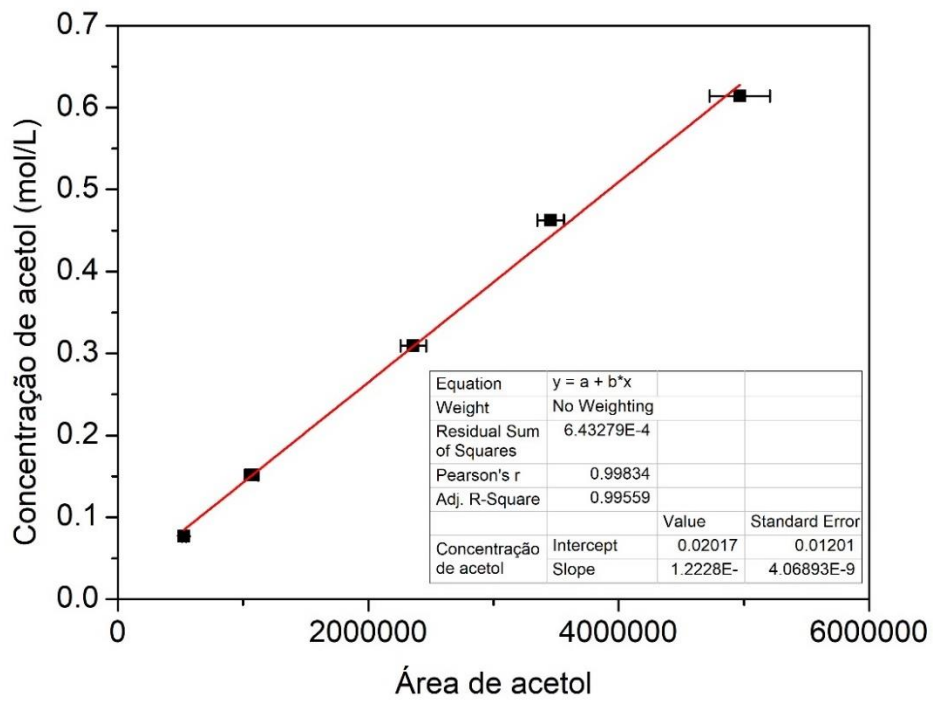
Figura 83 –Curva analítica de consumo de H₂



Fonte: própria

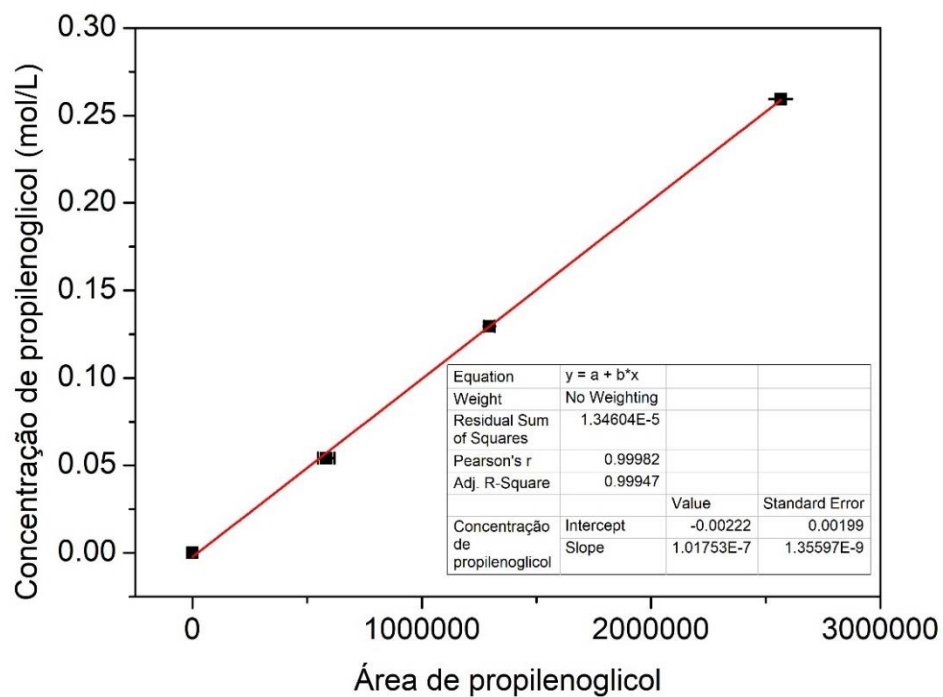
APÊNDICE B – Curvas analíticas de cromatografia a gás

Figura 84 – Curva analítica cromatográfica de acetol



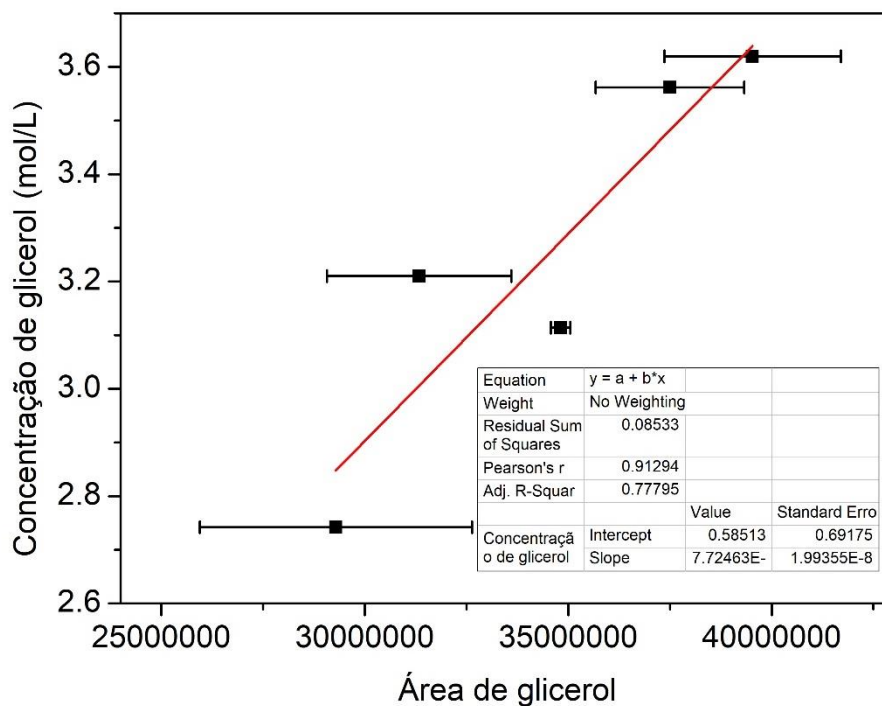
Fonte: própria

Figura 85 – Curva analítica cromatográfica de propilenoglicol



Fonte: própria

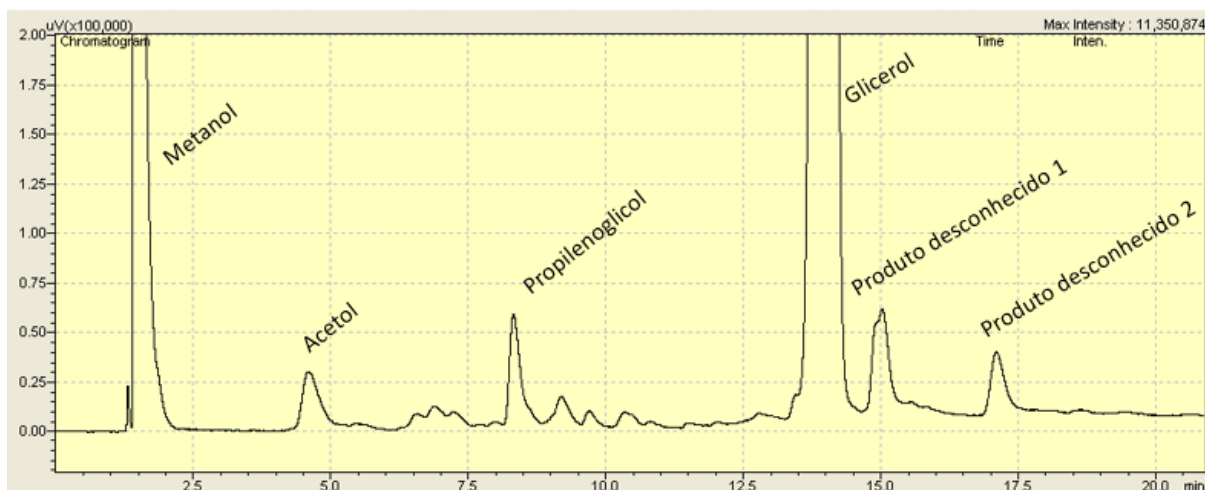
Figura 86 - Curva analítica cromatográfica de glicerol



Fonte: própria

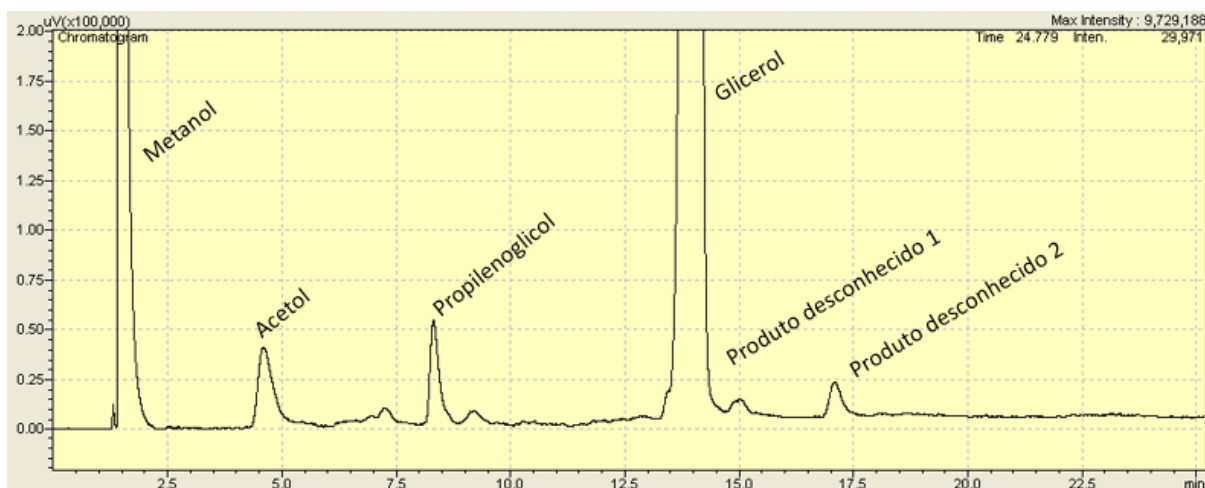
APÊNDICE C – Exemplo de análise por cromatografia gasosa

Figura 87 - Cromatograma reação utilizando 3CuZrB (200 °C; 150 mg)



Fonte: própria

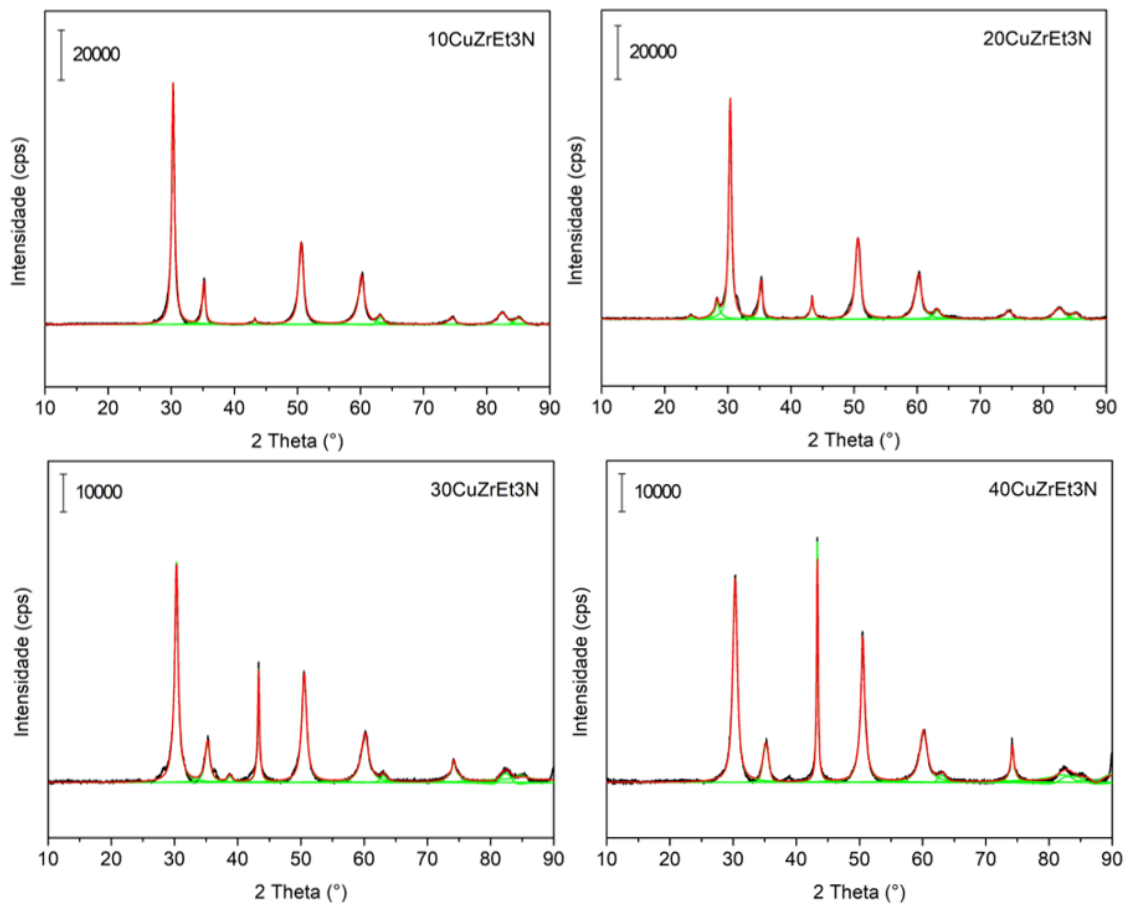
Figura 88 - Cromatograma reação utilizando 3CuZrB em condições padrão (180 °C; 300 mg)



Fonte: própria

APÊNDICE D – Determinação de diâmetro aparente de cristalito

Figura 89 – Ajuste dos picos dos materiais CuZrA para aplicação na equação de Scherrer



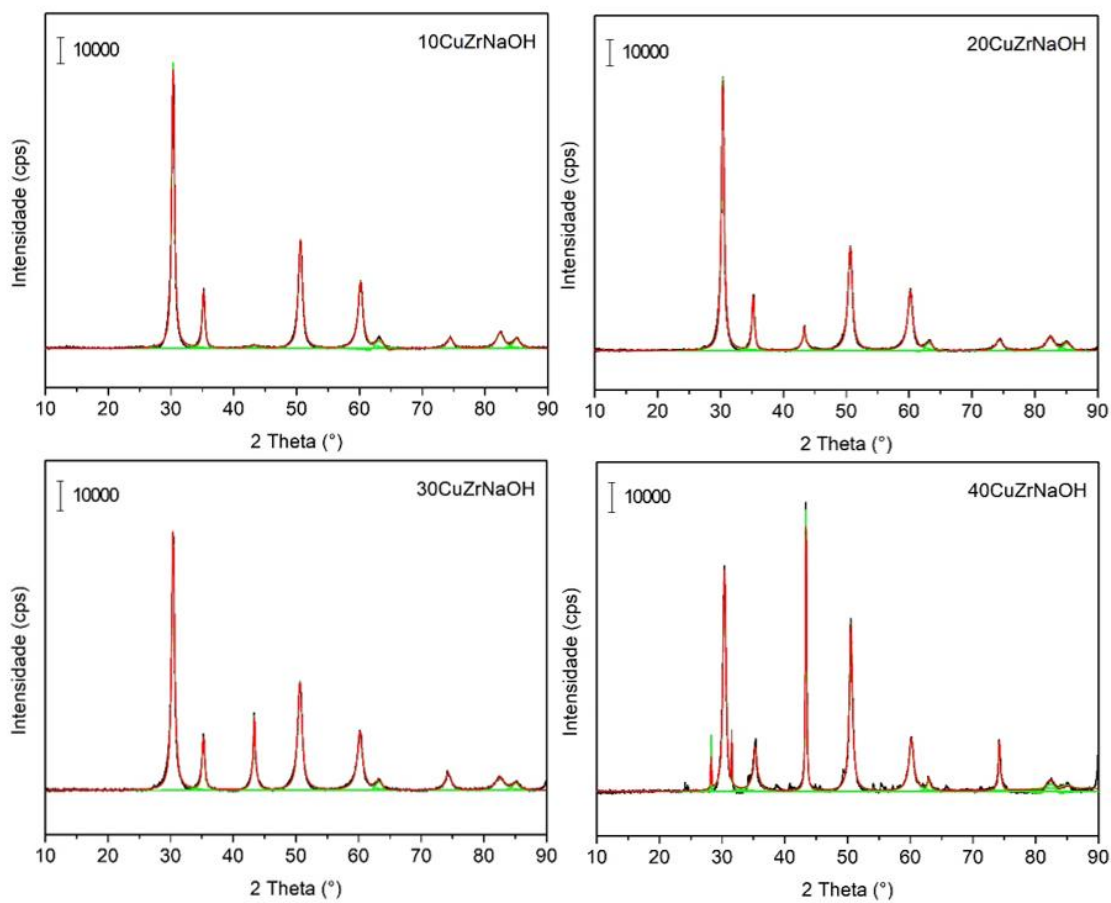
Fonte: própria

Tabela 13 - Cálculo da equação de Scherrer para os materiais CuZrA

1CuZrA							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,30	15,149	0,264	0,508	0,148		0,529	16,3
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,24	21,621	0,377	0,455	0,148		0,478	18,7
2CuZrA							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,38	15,188	0,265	0,513	0,148		0,534	16,1
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,34	21,672	0,378	0,419	0,148		0,444	20,1
3CuZrA							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,30	15,152	0,264	0,650	0,148		0,666	12,9
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,30	21,648	0,378	0,302	0,148		0,336	26,6
4CuZrA							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,31	15,156	0,265	0,874	0,148		0,886	9,7
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,33	21,667	0,378	0,261	0,148		0,300	29,8

Fonte: própria

Figura 90 - Ajuste dos picos dos materiais CuZrB para aplicação na equação de Scherrer



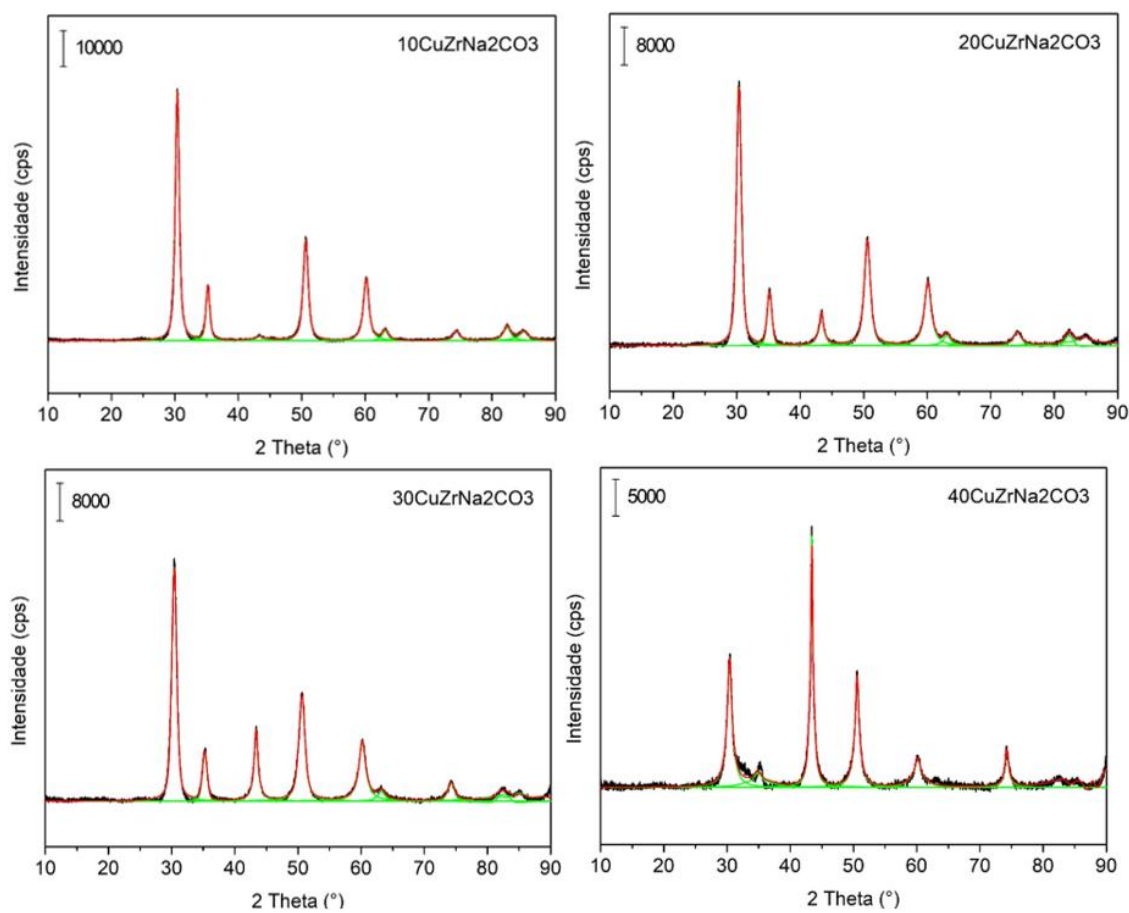
Fonte: própria

Tabela 14 - Cálculo da equação de Scherrer para os materiais CuZrB

1CuZrB							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,33	15,167	0,265	0,533	0,148	0,553	15,5	
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,25	21,624	0,377	1,167	0,148	1,176	7,6	
2CuZrB							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,36	15,180	0,265	0,517	0,148	0,538	16,0	
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,33	21,667	0,378	0,500	0,148	0,521	17,1	
3CuZrB							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,39	15,197	0,265	0,542	0,148	0,562	15,3	
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,35	21,673	0,378	0,376	0,148	0,404	22,1	
4CuZrB							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,37	15,185	0,265	0,570	0,148	0,589	14,6	
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,37	21,684	0,378	0,225	0,148	0,269	33,2	

Fonte: própria

Figura 91 - Ajuste dos picos dos materiais CuZrC para aplicação na equação de Scherrer



Fonte: própria

Tabela 15 – Cálculo da equação de Scherrer para os materiais CuZrC

1CuZrC							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,39	15,193	0,265	0,746	0,148		0,760	11,3
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,40	21,701	0,379	1,581	0,148		1,587	5,6
2CuZrC							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,35	15,174	0,265	0,932	0,148		0,944	9,1
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,33	21,666	0,378	0,826	0,148		0,839	10,6
3CuZrC							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,41	15,205	0,265	0,942	0,148		0,953	9,0
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,37	21,687	0,379	0,741	0,148		0,755	11,8
4CuZrC							
t-ZrO ₂ - zircônia tetragonal							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
30,40	15,202	0,265	0,898	0,148		0,910	9,5
Cu ⁰ - cobre metálico							
2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM _{OBS}	FWHM _{Si}	$\beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$	d (nm)	
43,40	21,701	0,379	0,423	0,148		0,448	19,9

Fonte: própria

APÊNDICE E – Determinação da composição mássica de CuO através da estimativa de consumo de H₂

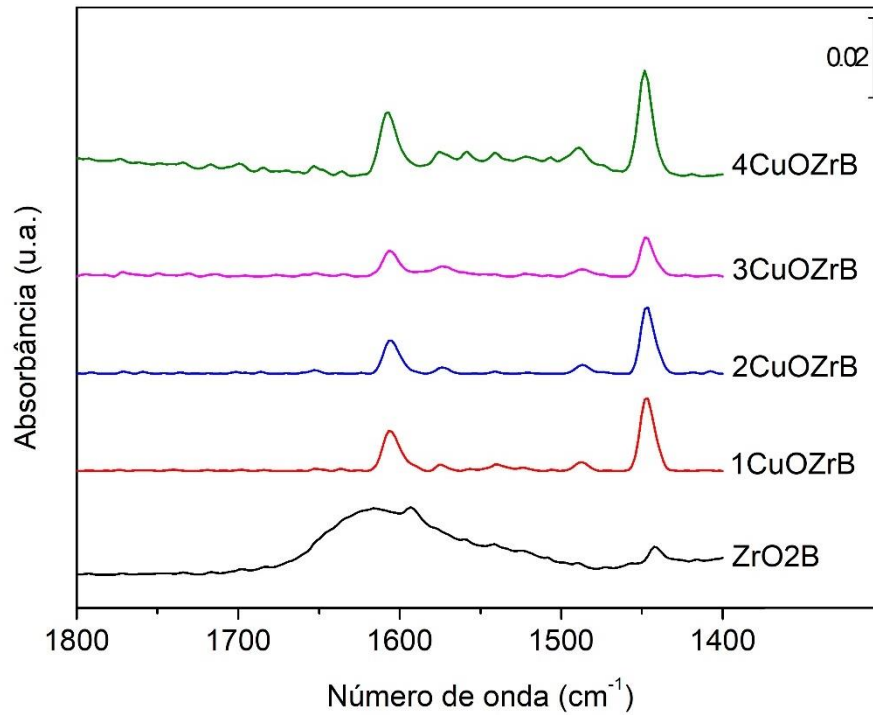
Tabela 16 – Cálculo para determinação de %CuO mássico

Catalisador	Área	Mols H ₂ (Mols O ⁻)	CuO (g)	Amostra (g)	Grau de redução
1CuOZrA	2,038	4,06E-05	3,23E-03	0,0307	105%
2CuOZrA	3,939	7,41E-05	5,90E-03	0,0306	96%
3CuOZrA	6,005	1,11E-04	8,80E-03	0,0303	97%
4CuOZrA	8,953	1,63E-04	1,29E-02	0,0306	106%
1CuOZrB	2,107	4,18E-05	3,32E-03	0,0308	108%
2CuOZrB	4,35	8,14E-05	6,47E-03	0,0304	106%
3CuOZrB	6,997	1,28E-04	1,02E-02	0,0308	110%
4CuOZrB	7,696	1,40E-04	1,12E-02	0,0309	90%
1CuOZrC	5,642	1,04E-04	8,29E-03	0,1014	82%
2CuOZrC	4,037	7,59E-05	6,04E-03	0,0306	99%
3CuOZrC	6,094	1,12E-04	8,92E-03	0,0308	97%
4CuOZrC	8,638	1,57E-04	1,25E-02	0,0317	99%

Fonte: própria

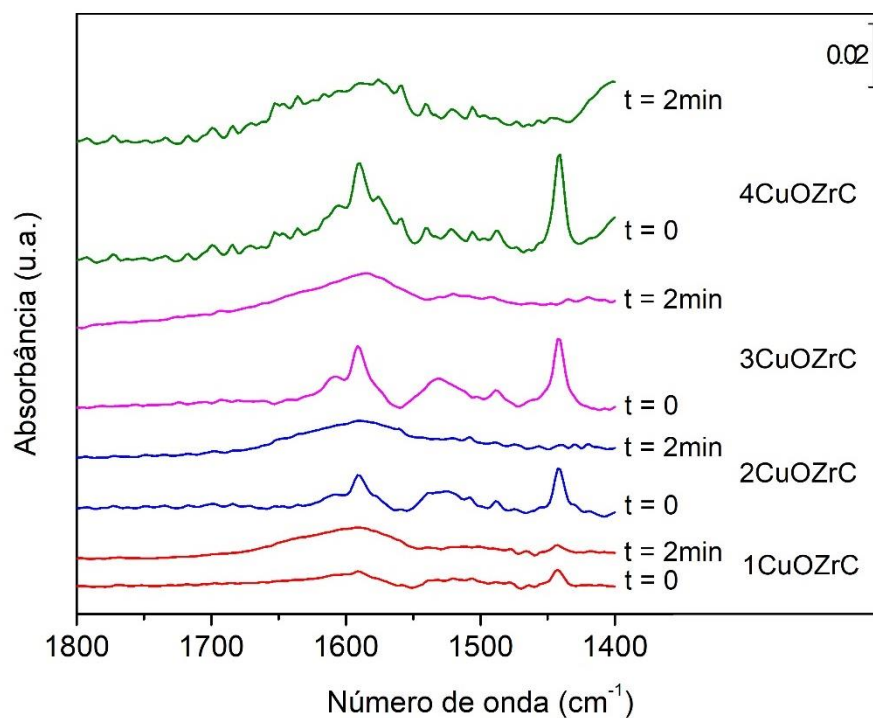
APÊNDICE F – Espectrogramas de FTIR no modo transmissão

Figura 92 - Espectros FTIR de adsorção de piridina referente aos materiais CuOZrB

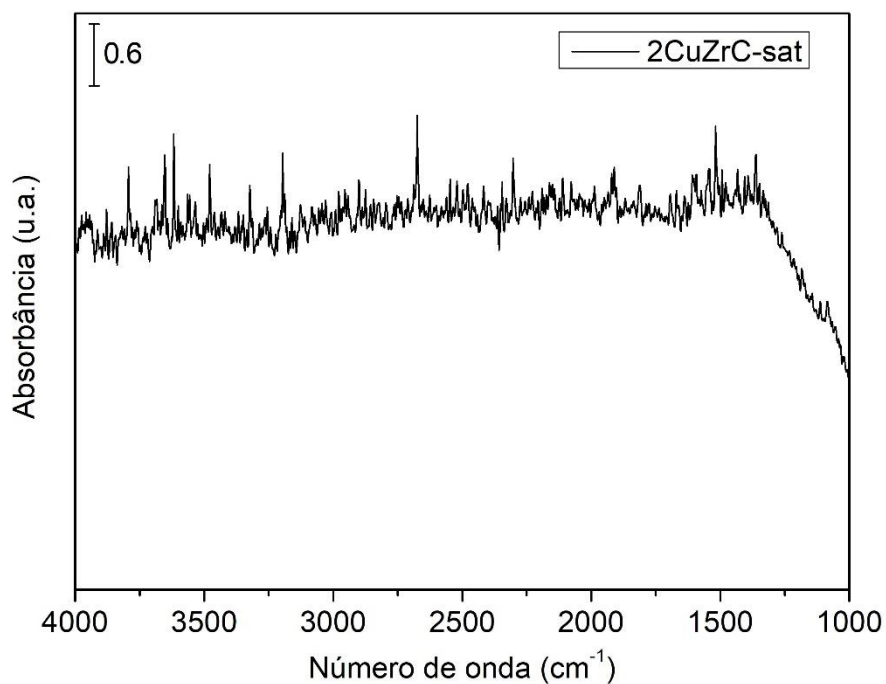


Fonte: própria

Figura 93 - Espectro FTIR de adsorção de piridina referente aos materiais CuOZrC

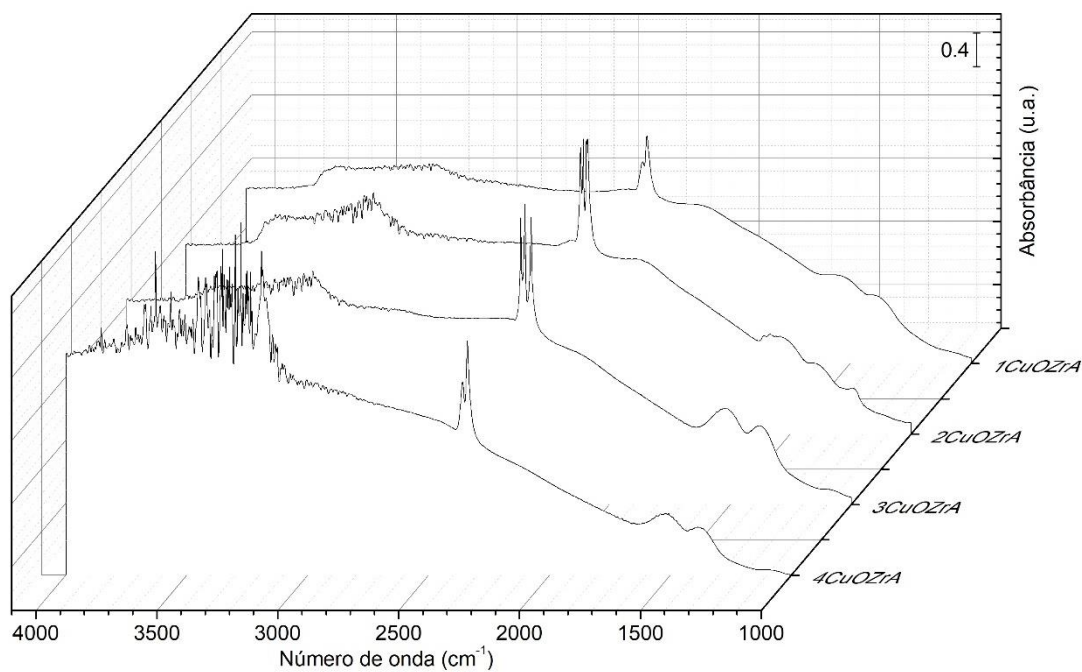


Fonte: própria

Figura 94 – Espectro saturado referente a amostra 2CuZrC (contendo Cu⁰).

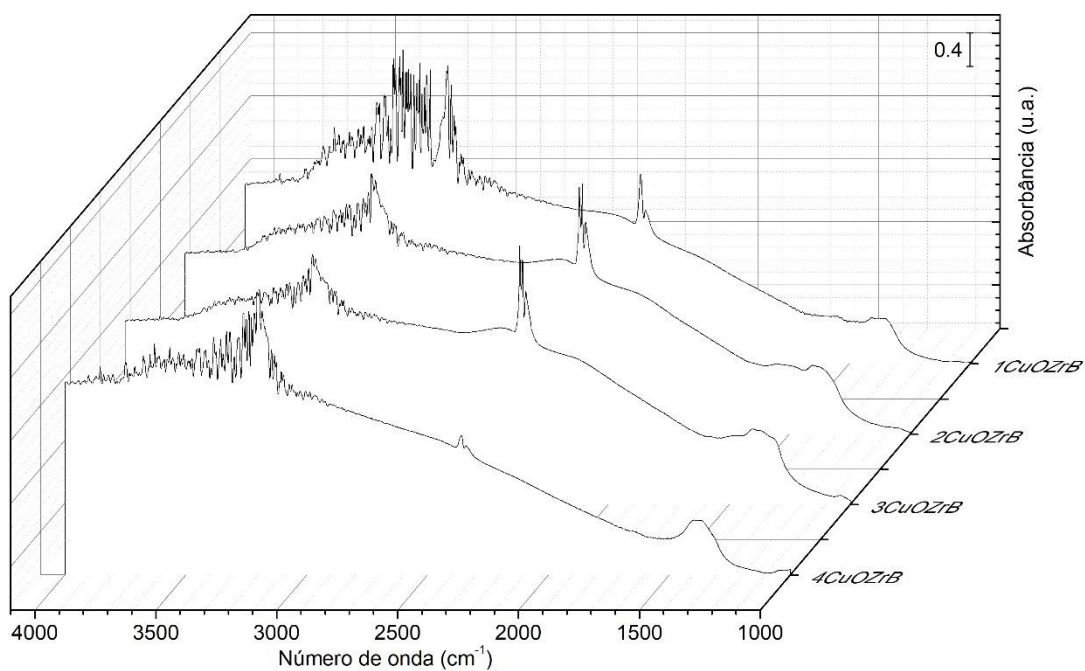
Fonte: própria

Figura 95 – Espectros de FTIR referente aos materiais do grupo CuZrA



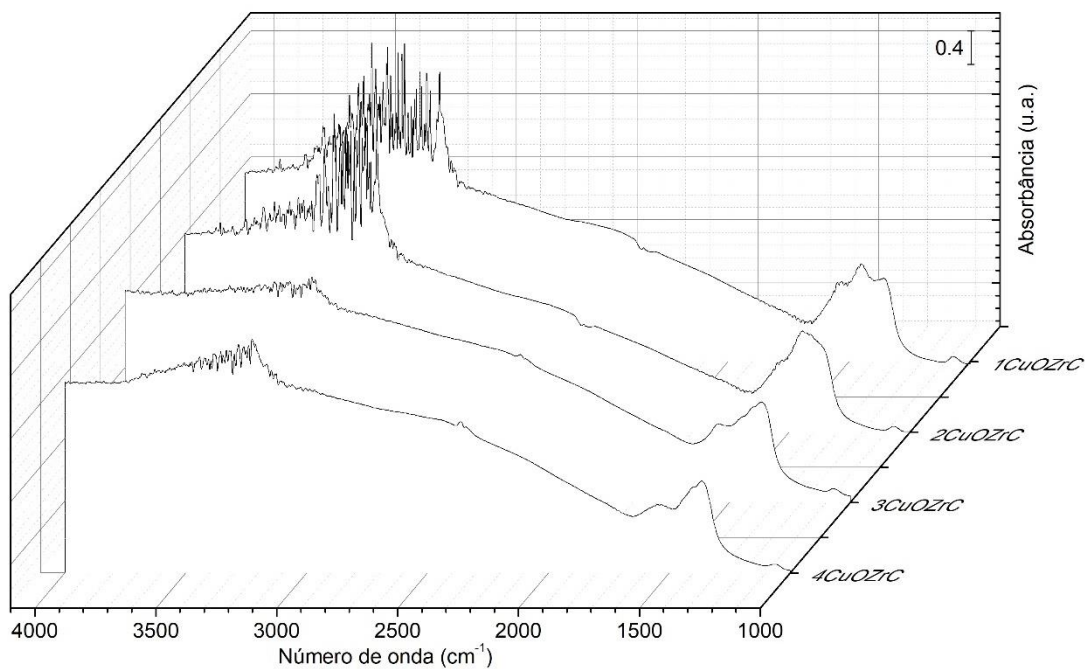
Fonte: própria

Figura 96 - Espectros de FTIR referente aos materiais do grupo CuZrB



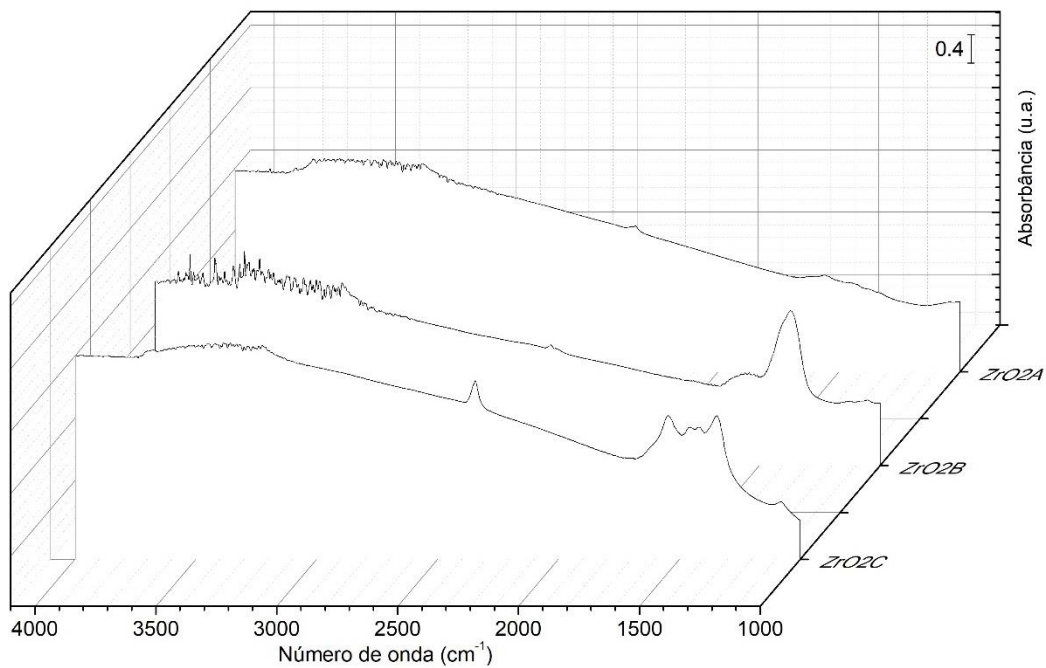
Fonte: própria

Figura 97 - Espectros de FTIR referente aos materiais do grupo CuZrC



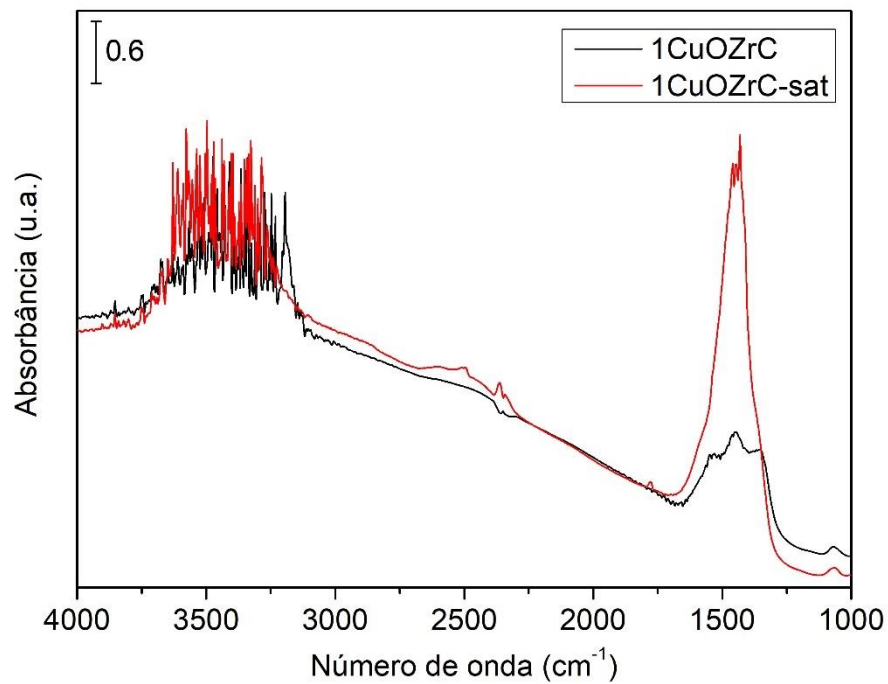
Fonte: própria

Figura 98 - Espectros de FTIR referente às amostras de ZrO_2 preparadas com Et_3N (ZrO2A), $NaOH$ (ZrO2B) e Na_2CO_3 (ZrO2C)



Fonte: própria

Figura 99 – Espectros de FTIR de duas amostras 1CuOZrC. Em vermelho, o espectro está saturado na região de número de onda entre 1750 cm^{-1} e 1250 cm^{-1}



Fonte: própria

APÊNDICE G – Isotermas de fisissorção de N₂

Figura 100 – Isotermas de fisissorção de N₂ para os materiais CuOZrA

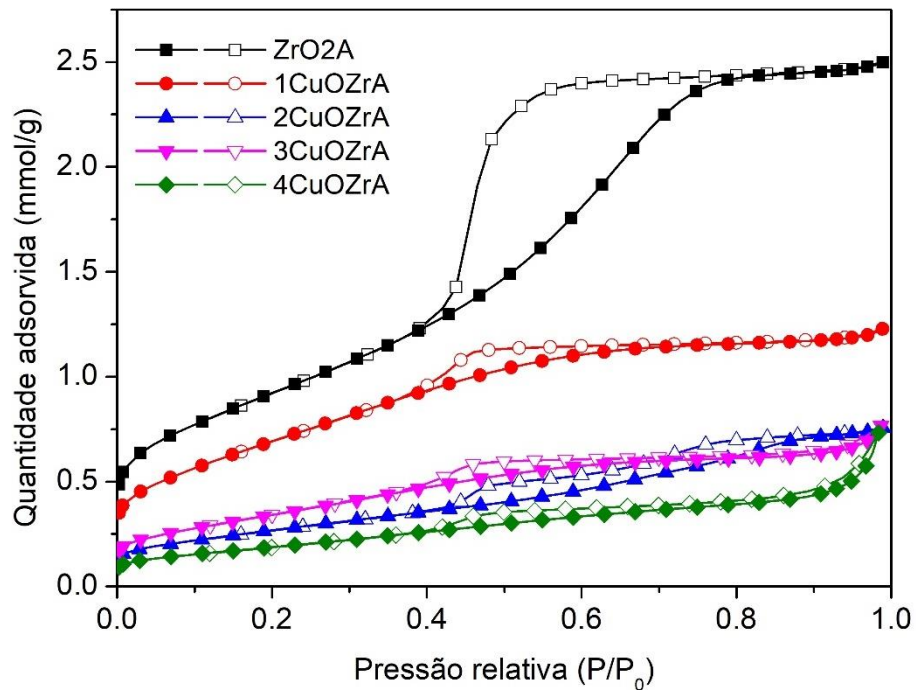


Figura 101 - Isotermas de fisissorção de N₂ para os materiais CuOZrB

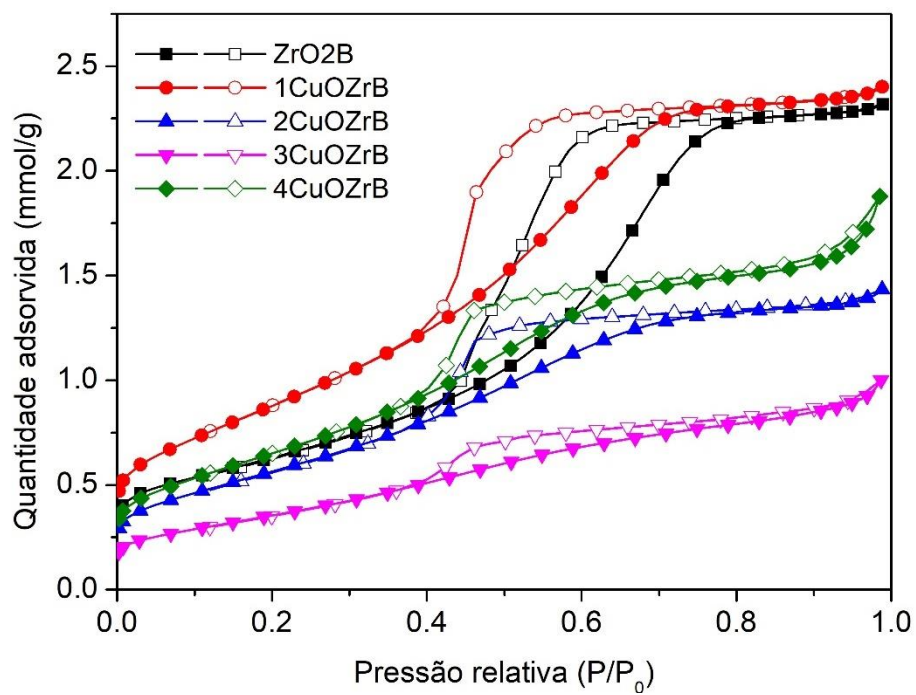
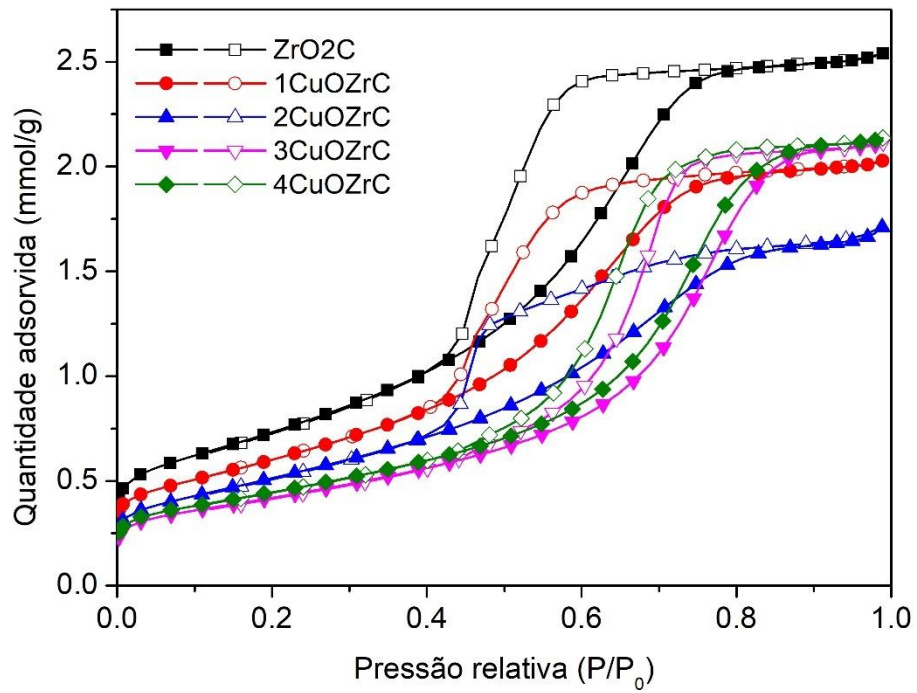
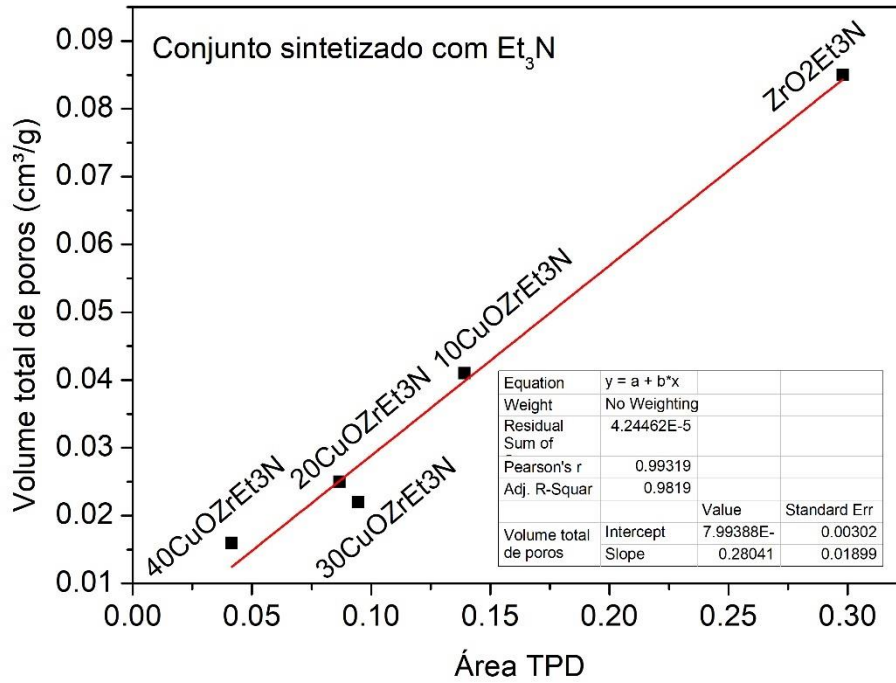


Figura 102 - Isotermas de fisissorção de N₂ para os materiais CuOZrC

Fonte: própria

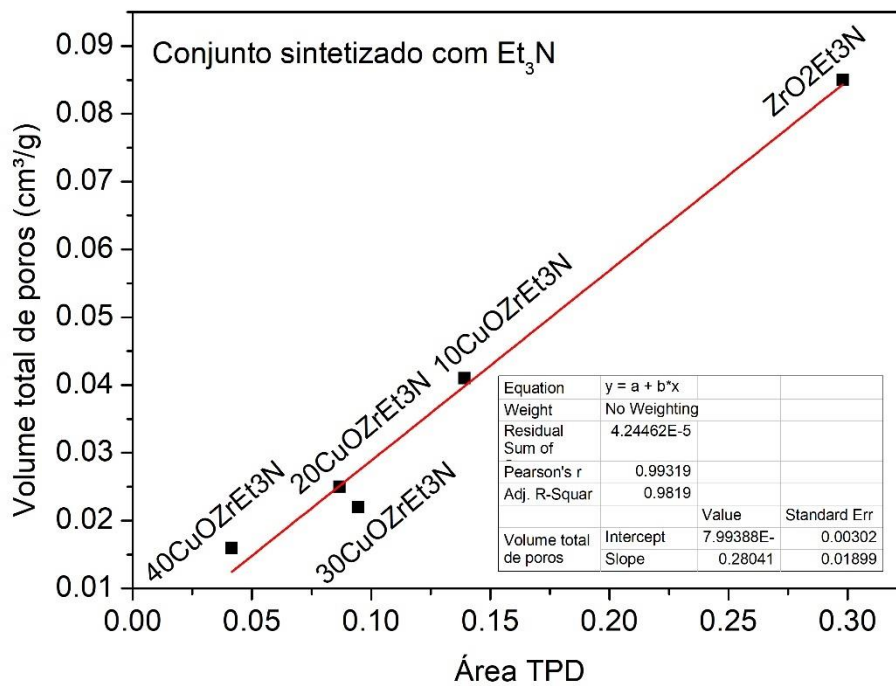
APÊNDICE H – Relação entre volume de poros e área do TPD-NH₃

Figura 103 – Relação entre o volume total de poros e área TPD-NH₃ para os materiais CuOZrA



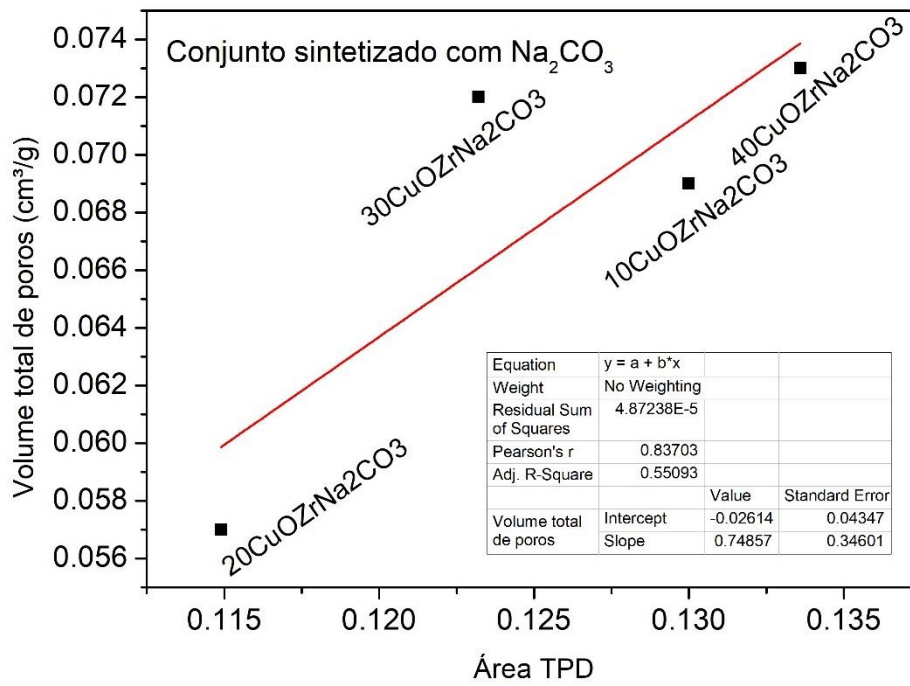
Fonte: própria

Figura 104 - Relação entre o volume total de poros e área TPD-NH₃ para os materiais CuOZrB



Fonte: própria

Figura 105 - Relação entre o volume total de poros e área TPD-NH₃ para os materiais CuOZrC



Fonte: própria