



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**HIDROGENÓLISE DO GLICEROL SOBRE CATALISADORES
DE COBRE E CROMO**

Raildo Alves Fiuza Junior

Salvador – Bahia
2012

RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR

**HIDROGENÓLISE DO GLICEROL SOBRE CATALISADORES
DE COBRE E CROMO**

Dissertação submetida ao programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade
Co-orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Salvador – Bahia
2012

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Fiuza Junior, Raildo Alves
Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo / Raildo Alves Fiuza Junior.
- 2012.
113 f. : il.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade .
Co-orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador,
2012.

1. Catalisadores. 2. Glicerina. 3. Catalisadores de cobre. 4 Catalisadores - Cromo. I.
Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Mascarenhas, Artur José Santos. III. Universidade
Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.


CDD – 541.395
CDU – 544.47


TERMO DE APROVAÇÃO

RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR

Hidrogenólise de glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade - Orientadora 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jaime Soares Boaventura Filho 
Doutorado em Chemical Engineering, Universidade de Delaware, U.D., Estados Unidos
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 30 de março de 2012.

À

Deus, por ter me fortalecido em todos os momentos.
Lucineide & Corinta, mãe querida, por ter me ensinado a aprender,
Raildo & Roque, pai por ter apoiado minha caminhada e ensinou a inventar,

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus

Agradeço a Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade por ter confiado em mim e pela orientação e discussão no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas pelas discussões que muito enriqueceram esta dissertação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo recebida.

Ao meu irmão, Raigenis da Paz Fiuza, por compartilhar de todos os momentos bons ou difíceis durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço-lhe também pelas inúmeras vezes que dedicou seu tempo a ouvir minhas interpretações a respeito do trabalho.

À minha mãe, (Lucineide & Corinta), meu Pai, (Raildo & Roque), e minha irmã, Leilane da Paz Fiuza, e meus familiares que mesmo à distância me incentivaram e apostaram na minha competência.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Materiais – LABCAT – Jefferson, Camilinha, Fernanda (TSU), Allison, Ednaldo, Fabio, Olivalter, Ingrid, Maria Fernanda, Vieira, Paulo, Carol, Jessica, Renan, Kleber, Maurício, Daniel, Camila e Marina pela amizade e auxílio em uma infinidade de momentos.

Ao técnico Vilberto pela paciência e disposição para a realização de muitas análises de DRX.

Enfim, todos que contribuem diariamente na minha formação pessoal e me dão apoio para a concretização de meus objetivos.

Não esqueço também das pessoas que disseram que eu estava errado. Estas me ensinaram a rever meus conceitos. Muito obrigado. Talvez estas me ensinaram mais que as pessoas que disseram que eu estava certo.

Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
Acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém
Tem gente que machuca os outros
Tem gente que não sabe amar
Mas eu sei que um dia a gente aprende
Se você quiser alguém em quem confiar
Confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança!

(Renato Russo)

Fiuza Junior, Raildo Alves. Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cromo e cobre. 113f. il. 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2012.

RESUMO

A conversão catalítica do glicerol em insumos químicos de maior valor agregado é desejável para valorizar a cadeia de produção do biodiesel. O glicerol é obtido principalmente como co-produto do biodiesel, com rendimento de 10% em massa. Uma das vias mais promissoras na valorização do glicerol está na hidrogenólise do glicerol a propilenoglicol (1,2-PD), que é empregado como agente anti-congelante, na produção de polímeros, na indústria de alimentos e cosméticos. Muitos estudos têm relatado a hidrogenólise em fase líquida, que requer altas pressões de hidrogênio e demanda altos custos operacionais. Recentes estudos têm relatado a hidrogenólise do glicerol a 1,2-PDO em fase vapor, utilizando principalmente catalisadores a base de cobre. O principal catalisador empregado na hidrogenólise do glicerol tanto na fase líquida como vapor é a cromita de cobre, CuCr_2O_4 . Neste trabalho, a atividade catalítica da cromita de cobre foi avaliada em fase vapor, estudando três fatores: a estruturação da cromita de cobre por diferentes temperaturas de calcinação (500-800°C); mudanças estruturais provocadas por diferentes métodos de síntese (Combustão e Pechini); e a modificação da estrutura da cromita pela introdução do alumínio em substituição do cromo. Todos os catalisadores foram caracterizados por DRX, FTIR, EDX, BET, TPR- H_2 e área metálica do cobre. A hidrogenólise do glicerol em fase vapor se mostrou promissora e os resultados obtidos indicaram que a fase cromita de cobre propicia uma maior estabilidade para a fase ativa o cobre metálico. O aumento da área metálica do cobre é influenciado diretamente pelo método de síntese, maximizando a hidrogenólise. A introdução do alumínio provocou o aumento da seletividade ao propanodiol pela melhora nas propriedades texturais.

Palavras-chave: glicerina, propilenoglicol, cromita de cobre, fase vapor.

Fiuza Junior, Raildo Alves. Hydrogenolysis of glycerol in the vapor phase over copper chromite. 113 pp. ill. 2012. Master Dissertação – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2012.

ABSTRACT

The catalytic conversion of glycerol in chemical products with higher value is desirable to enhance the production chain of biodiesel. Glycerol is obtained mainly as co-product of biodiesel, with a yield of 10% by weight. One of the most promising routes in recovery of the glycerol is the hydrogenolysis to propylene glycol (1,2-PD), which is used as an anti-freeze agent, in the production of polymers, in the food and cosmetics industry. Many studies have been reported about the hydrogenolysis in liquid phase, which requires high pressures of hydrogen and higher operating costs. Recent studies have reported to hydrogenolysis of glycerol to 1,2-PDO in the vapor phase, using mainly catalysts of copper. The main catalyst employed in the hydrogenolysis of glycerol in both liquid phase and vapor is copper chromite, CuCr_2O_4 . In this work, the catalytic activity of copper chromite was evaluated in the vapor phase, considering three factors: the structure of the copper chromite for different temperatures of calcination (500-800°C), structural changes caused by different synthesis methods (Combustion and Pechini) and modifying the structure of the chromite by the introduction of aluminum to replace chromium. All catalysts were characterized by XRD, FTIR, EDX, BET, TPR-H₂ and metal area of copper. The hydrogenolysis of glycerol in vapor phase showed promising results and indicated that copper chromite phase provides greater stability for the active phase of copper. The increase in the copper metal surface area is influenced directly by synthesis method, maximizing hydrogenolysis. The introduction of aluminum caused an increase in selectivity to propanediol by the improvement in textural properties.

Keywords: glycerin, propylene glycol, copper chromite, vapor phase

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.....	23
Figura 2. Exemplos de reações de conversão de glicerol	24
Figura 3. Exemplos de reação de hidrogenólise do glicerol a propanodíóis	25
Figura 4. Mecanismos de reação. (a) Mecanismos E1, (b) Mecanismo E2	26
Figura 5. Mecanismo de hidrogenólise catalítica.....	27
Figura 6 .Proposta de desidratação do glicerol	27
Figura 7. Desidratação versus hidrogenação, endotérmico versus exotérmico.....	27
Figura8. Energias de reação de glicerol para 1,2-PD e 1,3-PD, acroleína, seus intermediários e produtos de degradação	28
Figura 9. Esquema de reação da hidrogenólise do glicerol e reações de degradação.	29
Figura 10. Representação da célula unitária da estrutura espinélio normal.	32
Figura 11. (A) gel formado pela mistura dos nitratos e do combustível, (B) produto da queima do gel.....	39
Figura 12. Esquema experimental do teste catalítico para reação de hidrogenólise do glicerol.	47
Figura 13 Teste de difusão de filme para o catalisador CU6 a W/F = 2,78 g.h.mol ⁻¹ . Conversão de glicerol na reação de hidrogenólise a temperatura de 280°C, após 7h de reação.....	51
Figura 14. Atividade catalítica do catalisador CU6 na hidrogenólise do glicerol, variando a razão glicerol/hidrogênio. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol.(c) seletividade a 1,2-PD em relação ao aumento do vazão de H ₂ . Condições de reação: temperatura de reação 280°C; solução de glicerina de 10% com vazão de 2,2 cm ³ h ⁻¹	52
Figura 15. Atividade catalítica do catalisador CU6 na hidrogenólise do glicerol, variando a temperatura. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol; (c) seletividade a 1,2-PD em relação a temperatura de reação. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; razão H/G, 90:1; solução de glicerina de 10% com vazão de 2,2 cm ³ h ⁻¹	53
Figura 16. Esquema de reação de degradação do 1,2-PD	54
Figura 17 . Atividade catalítica do catalisador CU6 na hidrogenólise do glicerol, variando o tempo de contato (W/F): (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol e etilenoglicol. Condições de reação: razão H/G = 90; Vazão de glicerina 10% = 2,2 cm ³ h ⁻¹ e temperatura de reação de 240°C.	55

- Figura 18. Atividade catalítica do catalisador CU6 na hidrogenólise do glicerol, variando a concentração da solução de glicerina. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol e etilenoglicol. Condições de reação: Massa de catalisador de 200 mg; razão H/G = 90; vazão de glicerina = de $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ e a temperatura de reação = 240°C 56
- Figura 19. Atividade catalítica dos óxidos dos metais precursores dos catalisadores estudados na hidrogenólise do glicerol. (a) conversão de glicerol; (b) seletividade a 1,2-PD; (c) seletividade a acetol; (d) seletividade a etilenoglicol. Condições de reação: razão Hidrogênio/Glicerol, 90:1; Vazão de glicerina 10% = $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, temperatura de reação = 240°C e massa de catalisado r = 600mg..... 58
- Figura 20. Esquema reacional de conversão de glicerol a propilenoglicol 58
- Figura 21. A avaliação dos efeitos sinérgicos na composição e estrutura do catalisador. Condições de reação: razão H/G = 90; vazão de glicerina 10% = $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, temperatura de reação = 240°C e massa de catalisado r = 600 mg..... 59
- Figura 22. Difratoograma de raios-X do catalisador CU6 reduzido *in situ*. 61
- Figura 23. Isotermas de adsorção de N_2 para os catalisadores. 62
- Figura 24. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores obtido pelo método BJH.... 64
- Figura 25. Atividade catalítica dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão utilizando ureia como combustível na hidrogenólise do glicerol, variando a temperatura de calcinação. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol e etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; razão Glicerol/Hidrogênio, 90:1; solução de glicerina de 10% com vazão de $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ e temperatura de reação de 240°C 65
- Figura 26. Relação entre a seletividade a 1,2-PD após 8 h de reação e (a) área metálica do cobre e (B) dispersão metálica do cobre, nos catalisadores preparados pelo método de combustão utilizando ureia como combustível. 66
- Figura 27 . Atividade catalítica do catalisador CU5 na hidrogenação do acetol. Conversão de acetol e seletividade a 1,2-PD;. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; razão Glicerol/Hidrogênio, 90:1; vazão de $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ da solução de acetol de 50% e a temperatura de reação de 240°C 67
- Figura 28. Transformação catalítica da glicerina a propilenoglicol. 68
- Figura 29. Difratoograma de raios-X do precursor CU não calcinado, sintetizado pelo método de combustão com uréia..... 69
- Figura 30. DRX das cromitas de cobre preparadas pelo método de combustão com uréia (CU), calcinadas a 500°C (CU5), 600°C (CU6), 700°C (CU7) e 800°C (CU8) por 6h. 70
- Figura 31. Tamanho de cristalito dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão (CU), calcinados em diferentes temperaturas. 71

Figura 32. FTIR das cromitas de cobre sintetizada pelo método de combustão com uréia. .	74
Figura 33. Perfis de TPR-H ₂ dos catalisadores preparados por combustão utilizando uréia como combustível e calcinados de 500 a 800°C.....	75
Figura 34. Percentagem normalizada de óxido de cobre reduzido no TPR-H ₂ até a temperatura de 300°C, dos catalisadores preparados por combustão utilizando ureia como combustível calcinados de 500 a 800°C..	77
Figura 35 Percentagem normalizada de óxido de cobre reduzido no TPR-H ₂ até a temperatura de 300°C, dos catalisadores preparados por combustão utilizando ureia como combustível calcinados de 500 a 800°C, relacionados com a área metálica superficial do cobre metálico.....	79
Figura 36.(a)Relação entrea área metálica superficial do cobre e sua dispersão, (b) Relação entre a temperatura e área metálica superficial e dispersão do cobre sobre os catalisadores.....	80
Figura 37. Isotermas de adsorção de N ₂ para os catalisadores: (a) CU, (b) CU5, (c) CU6, (d) CU7, (e) CU8.....	81
Figura 38. Atividade catalítica das cromitas de cobre sintetizadas por diferentes métodos na hidrogenólise do glicerol. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol e etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador = 600mg; razão Hidrogênio/Glicerol = 90; vazão de glicerina 10% = 2,2 cm ³ h ⁻¹ e temperatura de reação = 240°C.....	83
Figura 39. Relação entre a área superficial do cobre na superfície dos catalisadores preparados por diferentes métodos e a seletividade a 1,2-PD após 8 horas de reação.....	84
Figura 40. Atividade catalítica do catalisador CG6 na hidrogenólise do glicerol, variando a concentração da glicerina. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador = 600 mg, temperatura = 240°C; vazão de glicerina = 2,2 cm ³ h ⁻¹	85
Figura 41. Difratoogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados pelos diferentes métodos e calcinados a 600°C por 6h.....	86
Figura 42. FTIR das cromitas de cobre preparados pelos diferentes métodos, calcinados a 600°C por 6 h.....	88
Figura 43. Perfis de TPR-H ₂ dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos calcinados a 600°C por 6h.....	89
Figura 44. (a) Relação entre a dispersão e a área metálica; (b) Relação da área metálica e dispersão com a percentagem de óxido de cobre reduzido no TPR-H ₂ até a temperatura de 350°C para os diferentes métodos de preparação das cromitas de cobre.....	91

Figura 45. Isotermas de adsorção de N ₂ para os catalisadores: (a) CU6, (b) PE6, (c) CG6.	92
Figura 46. Avaliação catalítica dos vários catalisadores na hidrogenólise do glicerol. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol; Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; temperatura, 240°C; razão Glicerol/Hidrogênio, 90:1; solução de glicerina de 10% com vazão de 2,2 cm ³ h ⁻¹	93
Figura 47. Atividade catalítica do catalisador Al0.5-6 na hidrogenólise do glicerol, variando a concentração da glicerina.(a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; temperatura, 240°C; vazão de glicerina de 2, 2 cm ³ h ⁻¹	94
Figura 48. Difrátogramas de raios-X dos catalisadores modificados com alumínio.	96
Figura 49. Espectro DRIFTS dos catalisadores CU6 e Al0.5-6.	97
Figura 50. Perfis de TPR-H ₂ dos catalisadores modificados com alumínio calcinados a 600°C por 6h.	98
Figura 51. Comparação entre quantidade de óxido de cobre redutível até a temperatura de 300°C, dispersão e área metálica do cobre para os catalisadores CU6 e Al0.5-6.	99
Figura 52. Isotermas de adsorção de N ₂ para os catalisadores	100
Figura 53. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores modificados com alumínio e calcinados a 600°C por 6h.....	101
Figura 54. Comparação entre todos os catalisadores testados. Relação entre área metálica superficial e seletividade a 1,2-PD.....	102
Figura 55. Comparação entre todos os catalisadores testados. Relação entre volume de poro e seletividade a 1,2-PD.....	103
Figura 56. Atividade catalítica do catalisador Al0.5 na reação de hidrogenólise do glicerol em 35 horas(a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; temperatura, 240°C; razão Hidrogênio/Glicerol, 90:1 ; vazão de glicerina de 2,2 cm ³ h ⁻¹	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Catalisadores para hidrogenólise do glicerol em fase líquida.	31
Tabela 2. Catalisadores e condições experimentais para a hidrogenólise do glicerol em fase vapor à pressão ambiente.....	36
Tabela 3 Reagentes utilizados em todo o trabalho.	37
Tabela 4 Identificação dos catalisadores de acordo com métodos de síntese e temperaturas de calcinação.....	41
Tabela 5.Cálculos da concentração de glicerina e vazão de hidrogênio.	47
Tabela 6. Condições experimentais estudadas na hidrogenólise do glicerol.....	49
Tabela 7. Propriedades texturais do catalisador CU6, tratado por diferentes razão H/G.....	63
Tabela 8.Composição estimada pela análise de EDX (m/m%) do catalisador cromita de cobre sem calcinar (CU), que posteriormente foi calcinado nas diferentes temperaturas.....	72
Tabela 9. Área superficial do cobre, S_{Cu} , nos catalisadores sintetizados pelo método de combustão, determinados por quimissorção de N_2O	78
Tabela 10. Propriedades texturais das cromitas de cobre calcinados em diferentes temperaturas.....	82
Tabela 11. Análise elementar por EDX (m/m%) dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos.	85
Tabela 12. Tamanho de cristalito calculado por DRX (nm)	87
Tabela 13. Área metálica e dispersão do cobre determinados por quimissorção de N_2O	90
Tabela 14. Propriedades texturais das cromitas de cobre preparadas por diferentes métodos.....	92
Tabela 15. Área superficial do cobre, S_{Cu} , das cromitas de cobre sintetizadas pelos diferentes métodos e dispersão metálica, determinados por quimissorção de N_2O	94
Tabela 16. Análise elementar por EDX dos catalisadores preparados por combustão com e sem alumínio como promotor textural.	95
Tabela 17. Propriedades texturais dos catalisadores de cobre e cromo calcinados a 600°C e modificados com alumínio.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	- Brunauer, Emmett e Teller
BJH	- Barret, Joyner e Halenda
D	- diâmetro médio de cristalito (nm)
DCT	- detector de condutividade térmica
D _{BET}	- diâmetro de partícula por BET (nm)
d _p	- diâmetro de poro calculado pelo método BJH (nm)
DRIFTS	- <i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Difusa)
DRX	- Difractometria de Raios-X
EDX	- <i>Energy Dispersion X-ray</i>
FTIR	- <i>Fourier Trasformed Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)
Nm	- Nanômetro
P/P ₀	- pressão relativa
AS	- seletividade à produtos
S _{BET}	- área superficial determinada pelo método BET (m ² .g ⁻¹)
S _t	- área de microporo determinado pelo método BJH (m ² .g ⁻¹)
TIC	- indicador-controlador de temperatura
TPR	- <i>Temperature-Programed Reduction</i> (Redução Termoprogramada)
V _p	- volume médio de poro calculado pelo método BJH (cm ³ .g ⁻¹)
W/F	- razão massa do catalisador / vazão total

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 ESTADO DA ARTE	22
3.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL / GLICEROL.....	22
3.2 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DO GLICEROL	24
3.3 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS PROPANODIÓIS	25
3.4 HIDROGENÓLISE DO GLICEROL	26
3.6 CATALISADORES PARA HIDROGENÓLISE.....	29
3.7 CROMITAS DE COBRE.....	32
3.5 REAÇÃO EM FASE VAPOR E LÍQUIDA	34
4 EXPERIMENTAL	37
4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	37
4.1.1 Reagentes	37
4.1.2 Métodos de Síntese.....	38
4.1.2.1 Método da combustão	38
4.1.2.2 Método dos precursores poliméricos ou método Pechini.....	39
4.1.3 Modificação dos catalisadores	40
4.1.3.1 Síntese $\text{CuCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x = 0.5$) pelo método de combustão.....	40
4.1.3.2 Misturas físicas	40
4.1.4 Tratamento térmico dos catalisadores.....	41
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
4.2.1 Difractometria de Raios – X (DRX).....	41
4.2.2 Espectroscopia por Reflectância Difusa no Infravermelho (DRIFTS).....	42
4.2.3 Análise Elementar por Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX)	42
4.2.5 Redução Termoprogramada (TPR)	43
4.2.6 Área Metálica Superficial	44
4.2.7 Análise Textural (BET e BJH)	46
4.3 MEDIDAS DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	46

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 ESTUDOS EXPLORATÓRIOS DAS CROMITAS DE COBRE.....	50
5.1.1 Efeito de difusão de filme	50
5.1.2 Efeito da razão Hidrogênio/Glicerol.....	51
5.1.3 Avaliação da temperatura de reação	53
5.1.4 Influência do tempo de contato	55
5.1.4.1 Influência da concentração da solução de glicerina.....	56
5.1.5. Atividade catalítica dos óxidos precursores	57
5.1.6. Avaliação da redução <i>in situ</i> das cromitas de cobre.	60
5.1.6.1. Difratomia de raios-X.....	60
5.1.6.2. Análise Textural.....	62
5.2. CROMITAS DE COBRE SINTETIZADAS PELO MÉTODO DA COMBUSTÃO UTILIZANDO UREIA COMO COMBUSTÍVEL.	64
5.2.1 Atividade catalítica	65
5.2.1 Caracterização dos catalisadores.....	68
5.2.1.1 Influências da temperatura de calcinação	68
5.2.1.2 Análise Elementar por Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX).....	72
5.2.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (DRIFTS).....	72
5.2.1.4 Perfis de redução termoprogramada (TPR)	74
5.2.1.5 Determinação de área metálica	78
5.2.1.6 Análises textural (BET e BJH)	80
5.3 INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE.....	82
5.3.1 Avaliação catalítica	82
5.3.2 Concentração da glicerina.....	84
5.3.2 Caracterização dos catalisadores.....	85
5.3.2.1 Análise Elementar por Energia dispersiva de Raios-X (EDX).....	85
5.3.5 Difratomia de raios-X (DRX).....	86
5.3.6 Espectroscopis na região do infravermelho (DRIFTS).....	87
5.3.6 Perfis de redução termoprogramada (TPR)	88
5.3.7 Análise de área metálica superficial e dispersão	90
5.3.8 Análises textural (BET e BJH)	91
5.4 INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO COMO PROMOTOR TEXTURAL (CuAl _{2-x} Cr _x O ₄)	93
5.4.1 Atividade catalítica	93
5.4.1 1. Avaliação da concentração de glicerina	94

5.4.2 Caracterização dos catalisadores.....	95
5.4.2.1 Análise Elementar por Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX).....	95
5.4.4 Difratometria de Raios-X (DRX).....	95
5.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	96
5.4.6 Perfis de redução termoprogramada (TPR)	97
5.4.7 Área metálica e Dispersão.....	99
5.4.8 Análise textural (BET e BJH)	100
5.5 COMPARAÇÃO ENTRE TODOS CATALISADORES TESTADOS	101
5.6 TESTES DE LONGA DURAÇÃO	103
6 CONCLUSÕES.....	105
PERSPECTIVAS.....	107
REFERÊNCIAS.....	108

1. INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia como a exemplo as células a combustível (Fiuza e outros, 2011). O etanol extraído da cana de açúcar e o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais, são os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil. Estes apresentam escala crescente de produção, principalmente o biodiesel, que é adicionado ao diesel de petróleo em proporções crescentes.

A produção de biodiesel no Brasil se iniciou em 2005, com o lançamento do Programa Brasileiro de Biodiesel e vem crescendo anualmente, alcançando uma produção de aproximadamente 2,4 bilhões de litros em 2010. Em 26 de outubro de 2009 houve um aumento de 4% para 5% no percentual de mistura de biodiesel ao óleo diesel (B5). Neste mesmo período, as indústrias brasileiras de biodiesel apresentavam uma capacidade instalada de produção de 5,8 bilhões de litros, indicando uma possibilidade de crescimento de 3,4 bilhões de litros (ANP, 2012).

O biodiesel é gerado através da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), em uma reação chamada de transesterificação. Na produção do biodiesel, para cada 9 kg de biodiesel produzido, cerca de 1 kg de glicerina é formado (Mota, Silva e Gonçalves, 2009).

Com o aumento da produção de biodiesel, a quantidade de glicerol no mercado tornou-se muito maior que a demanda, fazendo com que o preço do glicerol tenha apresentado uma desvalorização de mais de 50% em 2010. Portanto, para valorizar a cadeia de produção do biodiesel faz-se necessário buscar alternativas para o aproveitamento do glicerol excedente, pela sua conversão em produtos de maior valor agregado. O glicerol é uma substância com diversas aplicações na indústria química e pode ser transformado química ou biologicamente em vários produtos de alto valor agregado (Mota, Silva e Gonçalves, 2009; Fiuza e outros, 2011).

As principais rotas químicas de transformação do glicerol são as catalíticas, que têm sido muito estudadas para produção de acetais e éteres, aplicados na indústria de combustíveis e solventes; ésteres, aplicados como surfactantes; ácidos

carboxílicos e aldeídos, para a produção de polímeros; gás de síntese (uma mistura de CO e H₂); e alcoóis, principalmente o propilenoglicol, que é um produto de grande interesse para a aplicação em indústrias de alimentos, polímeros, cosméticos e produtos farmacêuticos (Gu e Jerome, 2010).

A reação de conversão de glicerol em propilenoglicol é chamada de hidrogenólise do glicerol. Muitas pesquisas têm sido realizadas sobre a hidrogenólise em fase líquida, que requer altas pressões de hidrogênio e demanda altos custos operacionais. Trabalhos recentes vem sendo relatados na reação de hidrogenólise do glicerol a 1,2-propanodiol (1,2-PD) em fase vapor em reatores de leito fixo, utilizando principalmente catalisadores a base de cobre, embora catalisadores a base de metais nobres como paládio, platina e rutênio também tenham sido estudados (Van Ryneveld e outros, 2011).

O catalisador mais empregado na hidrogenólise do glicerol, tanto na fase líquida como na fase vapor, é a cromita de cobre, CuCr₂O₄, que tem apresentado bons resultados tanto na conversão quanto na seletividade a 1,2-PD. A cromita de cobre possui uma estrutura de espinélio e tem se mostrado um catalisador muito versátil, sendo utilizado na hidrogenação, desidratação e hidrogenólise de óleos e álcoois, na foto-eletrólise da água, na síntese de fragrâncias, na pirólise rápida de biomassa, na oxidação preferencial de CO, na reação de shift, entre outras (Prasad e Singh, 2011).

Neste trabalho, a hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo foi estudada em fase vapor e pressão ambiente, com vistas a maximizar a seletividade a 1,2-propanodiol (1,2-PD). Foram investigadas a influência do método de preparação e da temperatura de calcinação sobre a estrutura dos óxidos mistos, bem como o uso do alumínio como promotor textural.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta dissertação tem como objetivo o estudo de catalisadores à base de cobre e cromo empregados na reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor e a pressão ambiente, visando estudar/avaliar as variáveis que afetam a seletividade desta reação ao propilenoglicol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar materiais baseados em cobre e cromo (CuCr_2O_4) pelo método da combustão utilizando ureia como combustível;
- Estudar a influência da temperatura de calcinação na formação da fase cromita de cobre;
- Comparar o método de síntese da combustão, utilizando ureia ou glicina como combustível, e o método dos precursores poliméricos (ou método Pechini);
- Investigar a influência da área metálica superficial e dispersão metálica dos catalisadores sobre a seletividade da reação;
- Investigar o efeito das condições experimentais: temperatura, concentração de glicerol, razão molar hidrogênio/glicerol e massa de catalisador na reação de hidrogenólise do glicerol;
- Estudar a estabilidade do catalisador sob condições operacionais.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL / GLICEROL

O uso de recursos renováveis como substitutos aos combustíveis fósseis é essencial para o desenvolvimento sustentável da nossa sociedade. A biomassa é a única fonte renovável de matéria orgânica rica em carbono, sugerindo que substituições de combustíveis derivados do petróleo requerem o uso da biomassa (Shahid e Jamal, 2011). Os biocombustíveis, principalmente o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais, ou de gorduras animais, e o etanol extraído da cana de açúcar, poluem menos porque emitem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo.

Estudos demonstram que o biodiesel apresenta grandes vantagens ambientais, pois na sua queima pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); e 67% menos hidrocarbonetos (Hoekman e outros, 2012). Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de biodiesel puro (B100) adicionado ao diesel de petróleo, essas reduções ocorrem de modo proporcional.

A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol) usando catálise básica, Figura 1. O etanol e o biodiesel são os principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil. Estes apresentam escala crescente de produção, principalmente o biodiesel, que é adicionado ao diesel de petróleo em proporções crescentes (ANP, 2012).

O uso do etanol também favorece o combate ao aquecimento global, pois reduz as emissões de gás carbônico. Parte do CO₂ emitido pelos veículos movidos a etanol é reabsorvido pelas plantações de cana-de-açúcar. O etanol também pode ser utilizado na reação de produção de ésteres etílicos. Isso faz com que as emissões do CO₂ sejam parcialmente compensadas (Brunschwig e outros, 2012).

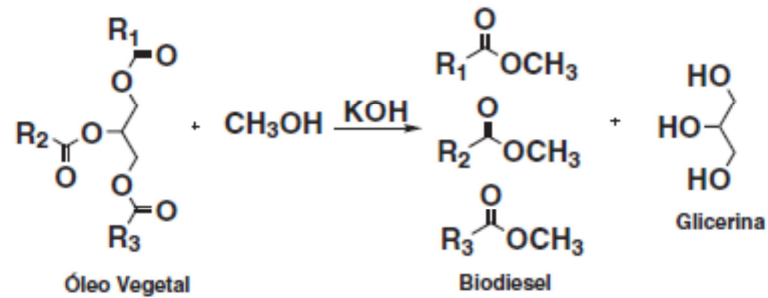


Figura 1. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.

Mais de três milhões de toneladas de biodiesel foram produzidas no mundo em 2005, representando um crescimento de 64,7% em relação a 2004, de acordo com dados do Instituto Europeu Biodiesel. Em 2006, o aumento foi de 54% em relação a 2005, com uma produção de cinco milhões de toneladas. Acompanhando essa tendência, em 2010 foi produzido cerca de 2,4 bilhões de litros, conseqüentemente, cerca de 2,4 milhões de toneladas de glicerina.

A grande produção de biodiesel do Brasil para atender ao mercado interno criado pela introdução de 5% de biodiesel no diesel de petróleo (B5), provocou uma crescente produção de glicerina, sendo que esta é 10% em massa da produção do biodiesel. Atualmente, as principais aplicações desse produto são na indústria de cosméticos, saboaria e fármacos, setores incapazes de absorver sozinhos toda a glicerina gerada na produção do biodiesel (Mota, Silva e Gonçalves, 2009), indicam que a viabilidade comercial do biodiesel envolve a busca por aplicações em larga escala desse volume extra de glicerina formada no processo.

O aproveitamento da glicerina tem se tornado um tema de grande importância na literatura (Fiuza e outros, 2009; Rahmat e outros, 2010; De Souza e outros, 2011), pois sua transformação em produtos com maior valor agregado, a exemplo dos dióis que tem interesse voltado para a indústria de transformação. Dessa forma, torna-se necessário o estudo das transesterificações do glicerol para agregar valor à indústria do biodiesel e dar um fim nobre ao excesso de glicerina.

3.2 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DO GLICEROL

O glicerol apresenta grandes potencialidades de utilização na indústria química de transformação para produtos de alto valor agregado, podendo substituir parte dos produtos oriundos do petróleo.

Vários processos de conversão do glicerol são relatados na literatura como: hidrogenólise, fermentação, oxidação, redução, desidratação, gaseificação, carbonatação, esterificação, entre outros, Figura 2.

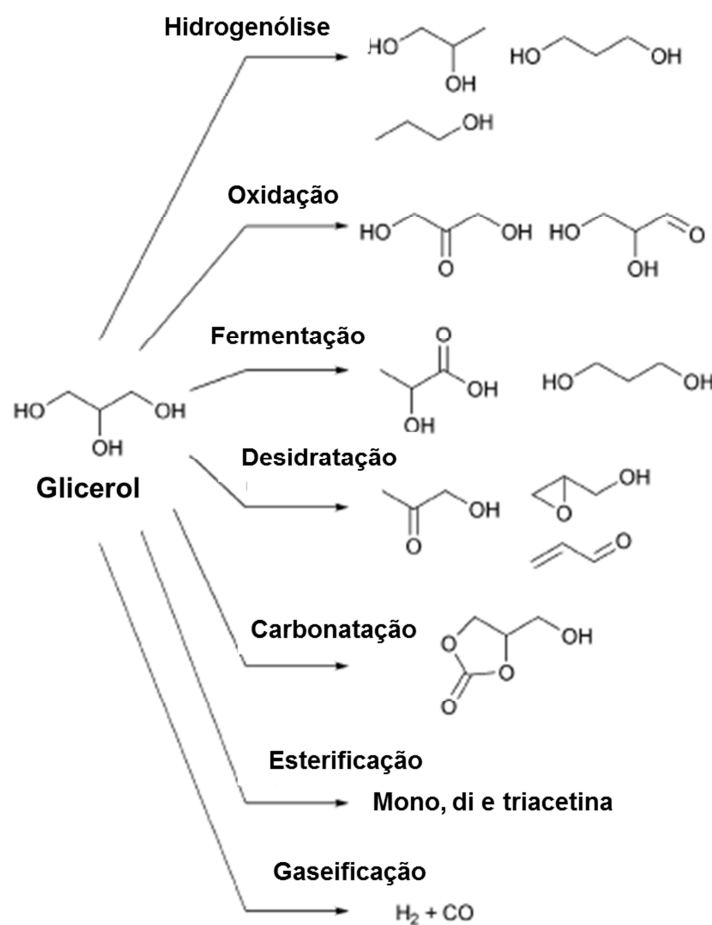


Figura 2. Exemplos de reações de conversão de glicerol. (Zhou e outros, 2008; Nakagawa e Tomishige, 2011)

O glicerol é um composto químico que tem um teor de carbono e oxigênio maior que a maioria das “*commodities*”. Uma das reações de transformação química do glicerol mais estudadas na literatura e muito atraente do ponto de vista

econômico é a hidrogenólise do glicerol, que leva a 1,2 e 1,3 propanodiol (1,2 PD e 1,3 PD) (Zhou e outros, 2008; Guo e outros, 2009; Marinoiu e outros, 2009).

A hidrogenólise na essência é uma reação de ruptura de ligações carbono-carbono ou carbono-outro elemento efetuada com o auxílio do hidrogênio (Ciola, 1981), porém na literatura todo um conjunto de reações é também chamado de hidrogenólise, assim como foi utilizado neste trabalho. O 1,2-PD, também conhecido como propilenoglicol, tem aplicação como agente anticongelante na produção de polímeros e o 1,3-PD é utilizado na produção de fibras sintéticas de poliésteres. Os produtos da reação global da hidrogenólise do glicerol são: 1,3-propanodiol (1,3-PD); 1,2-propanodiol (1,2-DP; propileno glicol); 1-propanol (1-PO); 2-propanol (2-PO); e etileno glicol, são industrialmente importantes. As vias e os produtos da hidrogenólise do glicerol são mostrados na Figura 3.

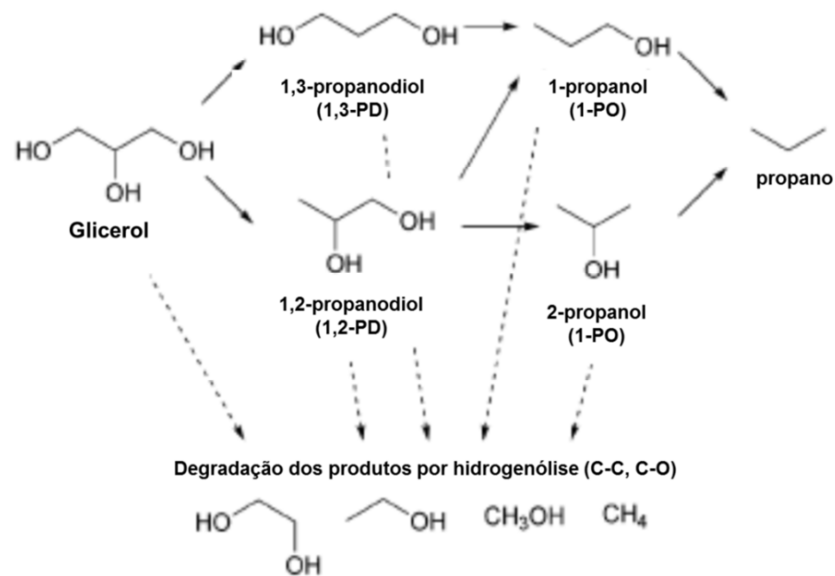


Figura 3. Exemplos de reação de hidrogenólise do glicerol a propanodióis.(Nakagawa e Tomishige, 2011)

3.3 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS PROPANODIÓIS

Os propanodióis, principalmente o 1,2-PD e 1,3-PD, são muito utilizados nas indústrias de cosméticos, alimentos e farmacêuticas, sendo uma mercadoria de valor

médio(Perosa e Tundo, 2005). São produzidos principalmente a partir de recursos petroquímicos.

Algumas das aplicações mais comuns do 1,2-PG incluem: Agente de acoplamento em formulações de filtros solares, xampus, cremes de barbear, hidratante em medicamentos, cosméticos, alimentos, pastas de dentes, enxaguatórios bucais, e produtos de tabaco; fixador para perfumes; fluido anticongelante; solvente para aromas na indústria de aromas, essências e fragrâncias; solvente para tintas de impressão; umectante para resinas naturais; e um meio de transferência de calor para baixas temperaturas em sistemas de resfriamento em cervejarias e indústrias de laticínios.

3.4 HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

A hidrogenólise do glicerol é uma reação muito estudada na reação de produção dos dióis a partir do glicerol. O 1,2-PD é formado pela hidrogenação do acetol que é um produto intermediário da reação, produzido pela desidratação inicial do glicerol(Chaminand e outros, 2004; Dasari e outros, 2005). A desidratação pode ocorrer através de uma eliminação ou pela clivagem homolítica da ligação C-O em uma superfície metálica. A reação de desidratação da molécula do glicerol pode ocorrer via eliminação por mecanismo E₁ ou E₂, Figura 4.

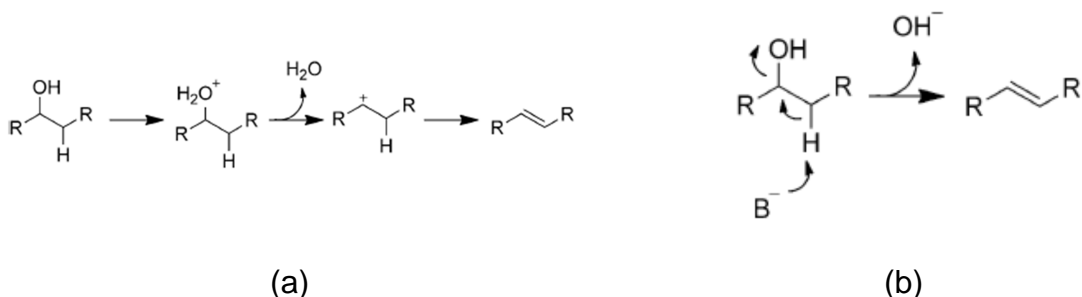


Figura 4. Mecanismos de reação. (a) Mecanismos E₁, (b) Mecanismo E₂

Para reações com características ácidas ocorrerá via mecanismo E₁, com a protonação da hidroxila e liberação de uma molécula de água. Se a reação ocorrer por via básica, a desidratação seguirá o mecanismo E₂ com a participação de um grupo carregado negativamente formado.

A clivagem da ligação C-O na superfície de um catalisador ocorre por uma ruptura homolítica. Posteriormente, a união dos fragmentos com o hidrogênio clivado produzirá uma molécula de H₂O e um produto desidroxilado, Figura 5.

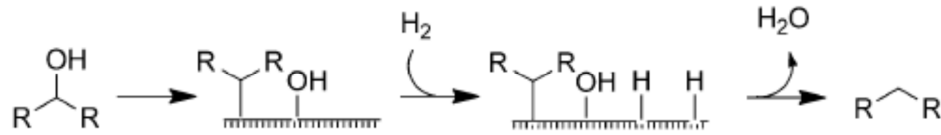


Figura 5. Mecanismo de hidrogenólise catalítica(Ten Dam e Hanefeld, 2011).

A Figura 6, mostra a desidratação do glicerol a acetol na superfície do cobre metálico, com a formação de uma espécie instável que sofre tautomerização formando o acetol (Sato e outros, 2008). Numa próxima etapa é hidrogenado a 1,2-PD, não mostrado na figura.

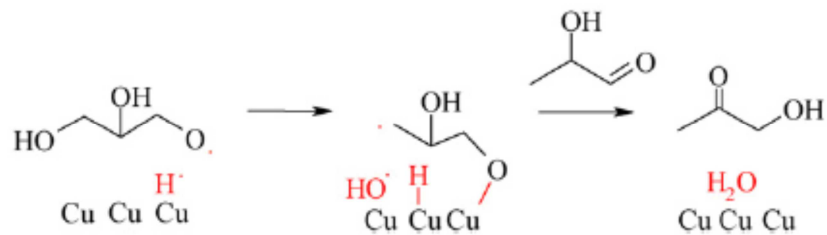


Figura 6 . Proposta de desidratação do glicerol(Sato e outros, 2008).

Temos também que considerar a termodinâmica na reação de hidrogenólise do glicerol que ocorre em duas etapas: a desidratação que é um processo endotérmico versus a hidrogenação que é exotérmico, Figura 7. Estas necessidades opostas de calor pode ser prejudicial para a seletividade ao produto que se deseja, pois a temperaturas relativamente elevadas necessárias para iniciar a desidratação inicial pode causar a degradação de glicerol a produtos intermediários.

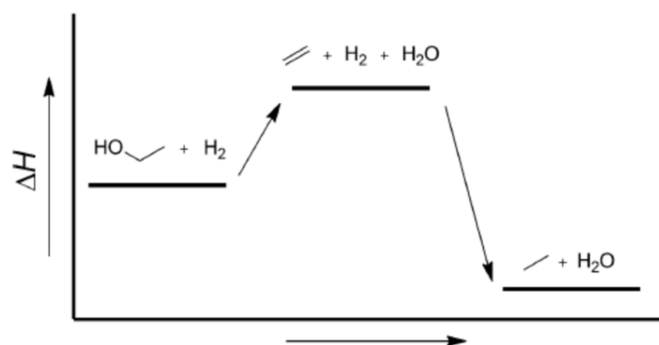


Figura 7. Desidratação versus hidrogenação, endotérmico versus exotérmico (Ten Dam e Hanefeld, 2011).

A Figura 8 mostra que a desidratação inicial do glicerol para formar acetol é termodinamicamente favorecida em relação à formação de 3-hydroxypropanal. Mesmo assim a formação de 3-hydroxypropanal é relatada, a próxima desidratação para formar acroleína é termodinamicamente mais provável do que a hidrogenação a 1,3-propanodiol. Isto sugere as dificuldades em alcançar altas seletividades a 1,3-propanodiol, logo pode-se deduzir que a formação de 1,3-propanodiol é termodinamicamente controlada (Nimlos e outros, 2006).

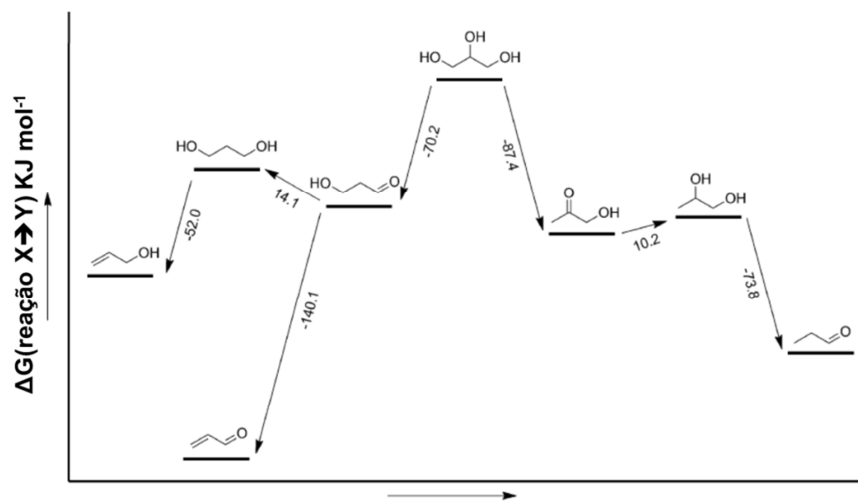


Figura 8. Energias de reação de glicerol para 1,2-PD e 1,3-PD, acroleína, seus intermediários e produtos de degradação (Ten Dam e Hanefeld, 2011).

Vários trabalhos na literatura relatam os mecanismos de hidrogenólise do glicerol, sendo que a consolidação do acetol como produto intermediário ocorreu com o trabalho publicado por (Dasari e outros, 2005).

Outra contribuição importante foi realizada por Ryneveld e colaboradores (2011) publicando um esquema completo da reação da hidrogenólise do glicerol, que mostra várias rotas de desidratação do glicerol e hidrogenação do produto subsequente e posterior a degradação dos produtos a álcoois mais leves, representado na Figura 9.

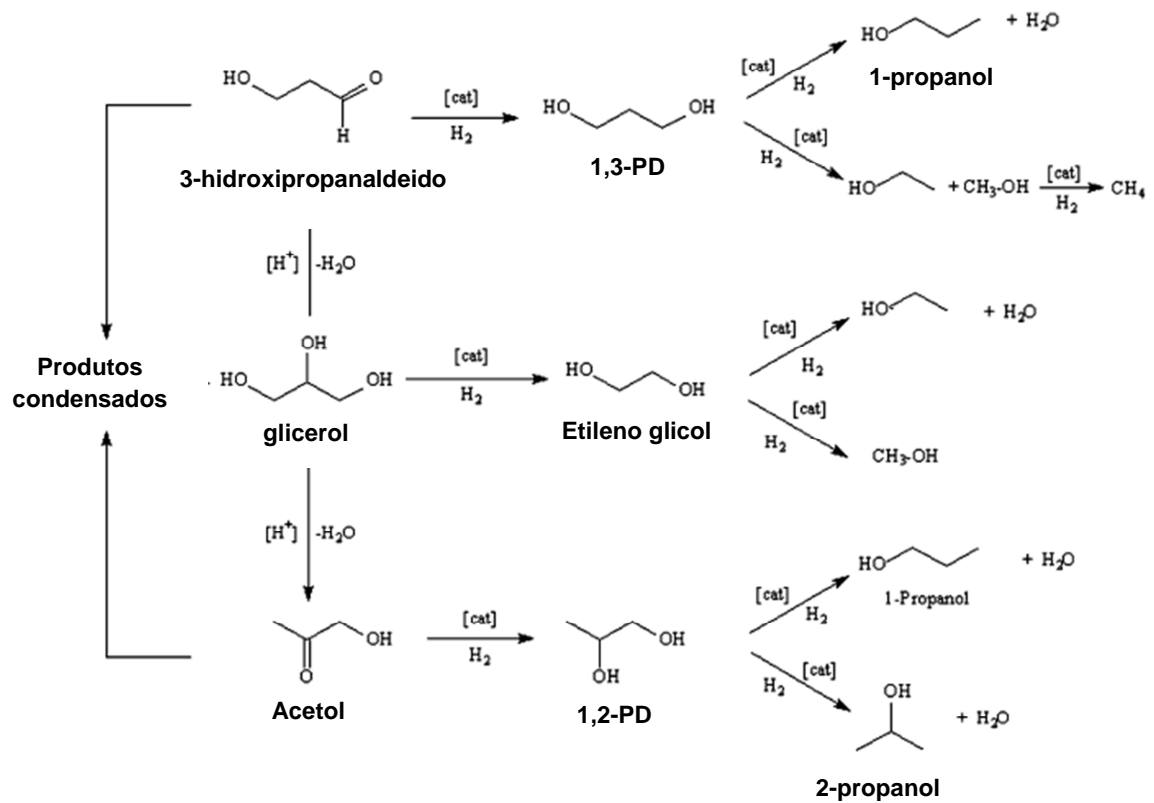


Figura 9. Esquema de reação da hidrogenólise do glicerol e reações de degradação.

3.6 CATALISADORES PARA HIDROGENÓLISE

Os catalisadores são materiais que modificam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o qual se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com conseqüente aumento da velocidade da reação.

Uma vez que a hidrogenólise utiliza hidrogênio como um reagente, o catalisador de hidrogenólise deve ter a capacidade de ativar o hidrogênio. Metais nobres são bem conhecidos por serem capazes de ativar moléculas de hidrogênio e são amplamente utilizados em catalisadores de hidrogenação. Por exemplo, o rutênio é frequentemente usado como um metal ativo, Tabela 1. Em um dos primeiros estudos com o rutênio na hidrogenólise do glicerol proposto por Montassier, (1991), mostrou bons resultados de seletividade para 1,2-PD. Neste

trabalho Montassier propôs um mecanismo de formação do propilenoglicol com a formação do intermediário gliceraldeído com posterior hidrogenação a 1,2-PD, que posteriormente foi evidenciado por Dasari e colaboradores (2005) que o intermediário mais provável seria o acetol.

Os catalisadores de metais nobres são muito seletivos a 1,2-PD, porém apresentam altos custos para aplicações industriais, incentivando o uso de metais não-nobres na hidrogenólise do glicerol, Tabela 1. Os catalisadores à base de cobre tem sido muito estudados em várias concentrações e formulações, pois apresentam altas seletividades a 1,2-PD. Entre estes, as cromitas de cobre que são catalisadores convencionais muito utilizados na indústria tem apresentado boa performance na seletividade a 1,2-PD.

Na Tabela 1, verifica-se que a hidrogenólise do glicerol em fase líquida, utiliza altas pressões de hidrogênio (1,38-10Mpa), temperaturas amenas (120-220°C) e grandes períodos de reação entre 7 a 24h, mostrando que as condições reacionais necessitam de altos custos operacionais.

Tabela 1. Catalisadores para hidrogenólise do glicerol em fase líquida.

	Catalisador	P _{H₂} (Mpa)	T (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)			Referência
						1,2-PD	1,3-PD	EG	
Metal nobre	Ru/C,5(%)	1,38	200	24	43,7	40,0	-	-	(Montassier e outros , 1991)
	Ru/C,10(%)	6	210	-	-	12	-	47	(Miyazawa e outros, 2007)
	Pt/C, 5(%)	1,38	200	24	34,6	82,7	-	-	(Montassier e outros, 1991)
	Pt/Al ₂ O ₃		220		50,1	47,2			(Furikado e outros, 2007)
	Pd/C, 5(%)	1,38	200	24	5,0	72,0	-	-	(Montassier e outros, 1991)
	Pd/C, 20(%)	1,38	200	24	11,2	57,1	-	-	(Dasari e outros, 2005)
	Rh/SiO ₂	8	200	10	7,2	38,1	7,9	-	(Furikado e outros , 2007)
	RuRe/ZrO ₂	8	160	10	56,9	47,0	-	4,0	(Ma e He, 2009)
	IrRe/SiO ₂	8	120	24	27,0	10	49	-	(Nakagawa e Tomishige, 2011)
Metal não-nobre	CuCr ₂ O ₄	2,1	200	24	65,3	89,6			(Dasari e outros, 2005)
	Cu-Zn-O	4,2	200	12	22,5	83,6	-	10,7	(Wang e Liu, 2007)
	Cu-Zn-Al-O	1,38	20	24	48	93,9			(Meher e outros, 2009)
	Cu/SiO ₂	9	200	12	73,4	91,3	3,6		(Huang e outros, 2008)
	CuZn/Al ₂ O ₃	10	190	7	25	74			(Brandner e outros, 2009)
	Raney/Cobre	1,4	205	-	100	94	1,6		(Schmidt e outros, 2010)
	Ni-Ce/C	5	220	7	35	72			(Yu e outros, 2010)

3.7 CROMITAS DE COBRE

As cromitas são compostos com fórmula geral $M\text{Cr}_2\text{O}_4$, onde M é um metal de transição que podem ser Fe, Mn, Ni, Cu ou Zn. Estes compostos estão inseridos no grupo dos espinélios com fórmula geral MX_2O_4 , Figura 10; e para a maioria dos compostos M (Cu^{2+} , Fe^{2+} etc.) é um cátion divalente e X(Cr^{3+} , Al^{3+} etc.) é um cátion trivalente(Santos e outros, 2005). Muitos metais de transição (por exemplo, Fe, Cr e Mn) são multivalentes e, como tal, poderiam se posicionar nos sítios correspondentes a M ou X(Qu e outros, 2006).

A cromita de cobre(II) deriva da estrutura cristalina do tipo espinélio pela compressão ao longo de um dos eixos, resultando em uma cela unitária tetragonal. A distorção tetragonal ocorre devido ao efeito Jahn-Teller, associado ao sítio tetraédrico dos íons Cu^{2+} . A distribuição atômica é normal, os quais os átomos de cobre ocupam sítios tetraédricos com quatro átomos de oxigênio vizinhos nos vértices de um tetraedro distorcido e os átomos de cromo ocupam os sítios octaédricos com seis átomos de oxigênio vizinhos nos vértices de uma octaedro distorcido. O cromo desempenha o papel de formador de rede, localizado em sítios octaédricos, e o metal M desempenha o papel de modificador da rede, localizado em sítios tetraédricos(Wang e outros, 2003).

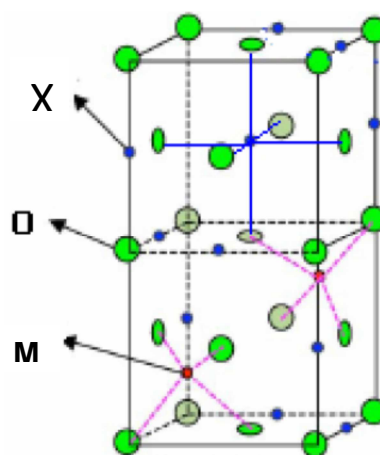


Figura 10. Representação da célula unitária da estrutura espinélio normal.

Estudos térmicos mostram que ocorre mudanças de fase no sistema cristalino da cromita de cobre(II), de tetragonal para cúbico a temperatura aproximada de

600°C (De e outros, 1981; Roy e Ghose, 1999). Os íons Cu^{2+} são redistribuídos entre os sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura, originando um espinélio cúbico em uma transformação reversível de primeira ordem na temperatura de 600°C (Roy e Ghose, 1999). Além disso, sua estrutura é utilizada como modelo para os estudos que exploram uma alta estabilidade de íons em coordenações octaédricas e tetraédricas, sem falar que muitos deles são estáveis termicamente até 1400°C (Mo e Ching, 1996).

As cromitas são consideradas como um importante espinélio com potenciais aplicações percorrendo os vários campos da física, ciências de materiais e geofísica. Este material é muito eficiente, tem ampla aplicação comercial como catalisadores utilizados na unidade de processos de síntese orgânica para: hidrogenação; desidrogenação; hidrogenólise; oxidação; alquilação; ciclização; etc (Mota, Silva e Gonçalves, 2009). Outra utilidade bastante interessante da cromita de cobre é como compósitos em sólidos propelentes para aumentar a eficiência da combustão destes propelentes utilizados em veículos espaciais e armas industriais (Kawamoto e outros, 2004; Li e Cheng, 2007).

A cromita atua na redução da poluição de resíduos orgânicos em soluções aquosas, de orgânicos voláteis e das emissões primárias de veículos (CO , NO_x e fuligem). É um catalisador promissor para a produção de H_2 por fenômenos fotocatalíticos, conversão de álcoois, reação de shift, pirólise rápida de biomassa para bio-óleo, produção de medicamentos e produtos químicos agrícolas, na indústria da química fina na produção de produtos de perfumaria e síntese de fragrâncias, eletrodos e sensores, semicondutores e pigmento resistente ao calor (Prasad e Singh, 2011).

A cromita pode ser preparada por diferentes e inovadores métodos de síntese que influenciam diretamente nas características do material resultante. Os principais métodos citados na literatura são: método da coprecipitação, método de coprecipitação-complexante, método de co-impregnação, decomposição térmica, método hidrotérmico, método da microemulsão, síntese por combustão autopropagante de alta temperatura, método de sonoquímica, processo sol-gel, método Pechini e rota sol-gel não-alcóxido.

A cromita de cobre é um catalisador muito singular por suas propriedades, com vasta aplicação em várias reações químicas, amplamente estudado na reação de desidratação (Chin e outros, 2006; Chiu e outros, 2008) e hidrogenólise do

glicerol, por apresentar elevada seletividade a 1,2-PD (Kim e outros 2010; Ma e outros, 2010). Porém, deve-se sempre levar em consideração que o cromo é um metal que pode causar danos a saúde dos seres vivos.

3.5 REAÇÃO EM FASE VAPOR E LÍQUIDA

A reação de hidrogenólise do glicerol pode ser realizada tanto no estado líquido como em fase vapor. No estado líquido normalmente são utilizados autoclaves para se alcançar altas pressões de hidrogênio deslocando o equilíbrio da segunda etapa para a produção de 1,2-PD favorecendo a hidrogenação do acetol. Na reação em fase vapor são utilizadas para o deslocamento do equilíbrio para o produto da hidrogenação do acetol altas razões molares de Hidrogênio/Glicerol. A reação em fase vapor tem recebido muita atenção recentemente devido a não utilização de altas pressões o que sugere o emprego de processos mais viáveis economicamente.

Nesta direção de reduzir a pressão utilizada nos testes, Huang e colaboradores (2008), obtiveram elevados rendimentos em fase líquida utilizando condições amenas com um catalisador à base de cobre ($\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$) obtido por coprecipitação. Relatando uma seletividade a 1,2-PD de 92,2% com uma conversão de 96,2% utilizando uma temperatura de 190°C e 0,64 MPa de H_2 . Para efeito de comparação o mesmo catalisador foi testado na hidrogenólise em fase líquida que requer condições mais severas (200°C e 5MPa de H_2) e apresentou seletividade inferior a 1,2-PD de 80,1% e conversão de 20%.

Resultados recentes utilizando pressão ambiente de hidrogênio na hidrogenólise do glicerol são reunidos na Tabela 2. Poucos relatos são encontrados na literatura, dentre estes, os resultados apresentados por Akiyama e colaboradores 2009, utilizando o catalisador Cu/SiO_2 mostrou a reação em fase vapor utilizando uma temperatura de 200°C e uma vazão de 360 mL/min de H_2 , obteve uma conversão de 100% e uma seletividade a 1,2-PD de 95,2%. Neste estudo, foi utilizado uma solução de glicerina de 30% e uma massa de catalisador de 8,7g. Akiyama avalia também alguns parâmetro de reação como: influência da temperatura; massa de catalisador; vazão de hidrogênio, que são muito importantes para

maximizar a conversão e seletividade. Estes estudos publicado por Akiyma mostraram que a influência do aumento da temperatura provoca um acréscimo uniforme na conversão de glicerol. Contudo, a seletividade a propilenoglicol diminui com o aumento da temperatura, indicando que ocorre uma hidrogenólise excessiva, convertendo os propanodióis e a glicerina a alcoóis menores como etilenoglicol, metanol, etanol e outros. A avaliação da quantidade de catalisador na reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor, mostrou que maiores quantidades de catalisador eleva a atividade catalítica uma vez que se tem um maior tempo de contato.

Tabela 2. Catalisadores e condições experimentais para a hidrogenólise do glicerol em fase vapor à pressão ambiente.

Catalisador	Vazão H ₂ (mL/min)	massa (g)	T (°C)	Glicerina (%)	Conversão (%)	Seletividade(%)		Referência
						1,2-PD	Acetol	
Cu/Al ₂ O ₃	360	2,9	200	30	100	78,2	16,1	
Cu/Al ₂ O ₃	360	2,0	200	30	100	75	13,2	(Akiyama e outros, 2009)
Cu/Zn	360	3,7	200	30	29,7	21,9	67,5	
Cu/Cr ₂ O ₃	360	3,1	200	30	100	77,3	16,4	
Cu/SiO ₂	240	2	245	40	19	78	-	(Bienholz e outros, 2011)
Cu/SiO ₂	240	2	245	40	28	73	-	

4 EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Reagentes

A Tabela 3 apresenta informação sobre os reagentes utilizados para a realização desta pesquisa. Como precursores metálicos para síntese dos catalisadores foram utilizados os nitratos, facilmente degradados da matriz do óxido formado quando submetidos à calcinação. Na síntese dos matérias por combustão foram utilizados ureia e glicina como combustíveis. Óxidos dos respectivos metais foram utilizados para a construção da curva analítica na análise de EDX.

Tabela 3 Reagentes utilizados em todo o trabalho.

Reagentes	Formula	Pureza	Marca
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P.A.	Vetec
Nitrato de Cromo	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,5	Alfa aesar
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	P.A.	Synth
Ureia	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	P.A.	Vetec
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	P.A.	Synth
Óxido de cromo	Cr_2O_3	P.A.	Merck
Óxido de cobre	CuO	P.A.	Merck
Óxido de alumínio	Al_2O_3	P.A.	Merck
1,2-propanodiol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	99%	Aldrich
1,3-propanodiol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	98%	Aldrich
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	P.A.	Q.M
Acetol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$	90%	Aldrich
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	P.A.	Synth
1-propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	99%	Synth
2-propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	99,5%	Synth
Metanol	CH_4O	99,8	Synth
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99,5%	Synth
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	P.A.	Synth
Água	H_2O		Deionizada

4.1.2 Métodos de Síntese

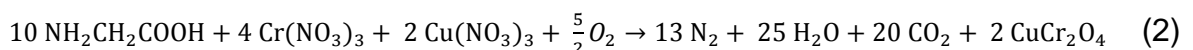
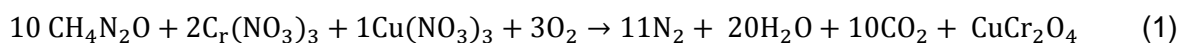
Dois métodos de síntese de catalisadores foram utilizados neste trabalho para preparar a cromita de cobre: 1) combustão, utilizando como combustível uréia ou glicina; 2) método dos precursores poliméricos, o método de Pechini.

4.1.2.1 Método da combustão

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de materiais cerâmicos.

O processo se baseia no princípio de que uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final o óxido com propriedades físicas e químicas características de materiais nano estruturados e de composição desejada, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água. Os combustíveis utilizados para a combustão são normalmente compostos que apresentam alta liberação de calor quando queimados e não deixam resíduos após a queima. A uréia e a glicina são os mais utilizados (Patil e outros, 2002).

Os nitratos são misturados em quantidades estequiométricas calculados pela equação balanceada; para a cromita com ureia Equação 1 ou glicina Equação 2. Logo após a dissolução completa dos nitratos com o combustível à formação de uma espécie de uma emulsão, Figura 11.(A). Logo após a emulsão foi colocada em uma estufa pré-aquecida à 400°C, permanecendo por 20 minutos após o fim da auto-ignição, Figura 11(B). Os materiais obtidos por este método foram denominados **CU**, quando o combustível foi a ureia, ou **CG**, quando foi utilizada a glicina.



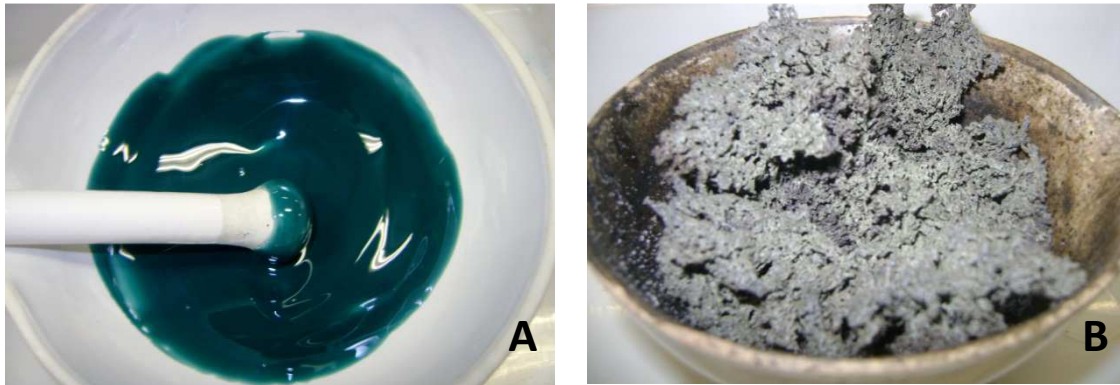


Figura 11. (A) gel formado pela mistura dos nitratos e do combustível, (B) produto da queima do gel.

4.1.2.2 Método dos precursores poliméricos ou método Pechini

O método consiste na preparação de quelatos com o ácido cítrico empregando-se uma solução multicomponente dos respectivos nitratos, seguido da formação de um polímero por adição de etilenoglicol.

Inicialmente adicionou-se ácido cítrico a um béquer contendo 200 mL de água deionizada a temperatura de 60°C sob agitação constante. Em seguida, com manutenção da agitação e aquecimento, foram adicionados lentamente os precursores metálicos de cobre e cromo, respectivamente. Após 45 minutos elevou-se a temperatura para 70°C, quando foi adicionado o etilenoglicol. O Etilenoglicol e ácido cítrico foram adicionados numa proporção de 40/60% em massa, correspondendo a uma razão de 1 mol de cátions para 3 mols de ácido cítrico. Após a adição de todos os reagentes, a temperatura foi elevada para 90°C, mantendo-se sob agitação a esta temperatura até que o volume total da dispersão se reduzisse à metade, quando se formou uma emulsão. Os mesmos foram calcinados a 300°C por 2h a uma taxa de aquecimento de 1°C por minuto para promover a ruptura da estrutura do polímero e a expansão da resina pelo que se denomina puff; após resfriado, o resíduo obtido foi moído em almofariz e peneirado a 100 mesh. Os materiais obtidos desta forma foram denominados **PE**.

4.1.3 Modificação dos catalisadores

Com o intuito de estudar um pouco mais o efeito do cromo nas cromitas de cobre foi realizado a substituição parcial do cromo pelo alumínio, permanecendo o cobre que é o sitio ativo.

4.1.3.1 Síntese $\text{CuCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x = 0.5$) pelo método de combustão.

Foi sintetizado um novo catalisador mantendo a proporção molar da cromita de cobre, com o intuito de estudar a substituição do cromo pelo alumínio na estrutura do espinélio. Para tanto foi utilizado o método de combustão utilizando a uréia como combustível. O novo material apresentou a fórmula molecular $\text{CuAl}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ para $x = 0.5$ e foi denominado de Al0.5. O novo catalisador foi calcinado a uma temperatura de 600°C por 6h. Depois de calcinado renomeado com (6) após o nome anterior. Ex. Al0.5-6

4.1.3.2 Misturas físicas

Foram preparadas duas misturas físicas dos óxidos correspondentes na mesma proporção estequiométrica do catalisador CuCr_2O_4 . Para comparação na atividade e seletividade dos componentes (óxidos puros) com os materiais sintetizados pelo método da combustão e Pechini. Os óxidos utilizados foram sintetizados pelo método da combustão utilizando uréia como combustível e calcinados a 600°C por 6h.

4.1.4 Tratamento térmico dos catalisadores

A calcinação é um passo necessário na preparação da cromita de cobre pelos diversos métodos estudados. A temperatura de calcinação desempenha um papel fundamental no tipo e tamanho de partícula cristalina formada. As cromitas de cobre sintetizadas foram calcinadas nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800°C, por 6h em atmosfera ambiente utilizando uma mufla.

Os catalisadores modificados foram calcinados a 600°C por 6h em atmosfera ambiente. Todos os materiais sintetizados foram nomeados de acordo com o método de síntese adicionando-se um número correspondente a temperatura de calcinação, Tabela 4.

Tabela 4 Identificação dos catalisadores de acordo com métodos de síntese e temperaturas de calcinação.

Código	Método de síntese	Composição nominal	T _{calcinação} (°C)
CU(-5, -6, -7, -8)		CuCr ₂ O ₄	500, 600, 700, 800
Al0.5		CuAl _{0,5} Cr _{1,5} O ₄	600
CuO	Combustão (Ureia)	CuO	600
Cr ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃	600
Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃	600
CG6	Combustão (Glicina)	CuCr ₂ O ₄	600
PE6	Pechini	CuCr ₂ O ₄	600
Mistura Física 1	Trituração	CuO:Cr ₂ O ₃	—
Mistura Física 2	Trituração	CuO:0,25Al ₂ O ₃ :0,75Cr ₂ O ₃	—

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Difractometria de Raios – X (DRX)

A análise qualitativa das estruturas cristalográficas presentes nos materiais foi realizada por difratometria de raios-X. Os difratogramas de raios-X permitem observar a cristalinidade dos materiais obtidos pelos diversos métodos de

preparação de catalisador utilizados. Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-6000, que opera com uma radiação $\text{CuK}\alpha$ a uma tensão de 40kV, uma corrente de 30mA e um monocromador de grafite, obtidos numa faixa de 5 a 80° (2θ) numa velocidade de 2°/min, em escala de 10.000 cps. O tamanho de cristalito foi calculado pelo alargamento da linha de difração de raios-X de acordo com a Equação 3 de Scherrer (Ma e outros, 2010).

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3)$$

em que:

D é o tamanho de cristalito;

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,5418Å);

θ é o ângulo de Bragg;

β é a largura a meia altura.

4.2.2 Espectroscopia por Reflectância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada no estudo da estrutura primária dos catalisadores. As análises foram realizadas na região de 4400 a 400 cm^{-1} em um espectrômetro SPECTRUM BX acoplado com um acessório para reflectância difusa (DRIFTS), Perkin Elmer, que permite a realização da análise de amostras na forma de pó sem a necessidade da prévia preparação.

4.2.3 Análise Elementar por Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX)

Para identificar e quantificar o teor de metais nos catalisadores, foi utilizada a técnica analítica de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX). Esta técnica tem sido empregada principalmente por não ser destrutiva e por permitir que vários elementos sejam analisados simultaneamente

com rapidez. Para isso, foi utilizado um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, EDX-720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm.

As amostras foram analisadas na forma de pó em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de 5 μm de espessura. Os espectros de fluorescência de raios-X foram coletados sob vácuo.

4.2.5 Redução Termoprogramada (TPR)

A técnica de redução termoprogramada consiste na redução de um sólido por uma mistura gasosa, geralmente H_2 em Ar ou He, à medida que a temperatura do sistema aumenta linearmente com o tempo. A posição do pico de máxima redução no perfil térmico é determinada pela natureza química e do ambiente dos componentes químicos, e a área reflete a concentração do componente reduzido no sólido. Os experimentos de TPR foram realizados em um equipamento ChemiSorb 2720, Pulse Chemisorption System, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

O sistema de alimentação de gases era composto por:

- - ar sintético super seco, 20% O_2/N_2 (Air Products);
- - mistura redutora, 10,08% mol/mol H_2/Ar (White Martins);
- - argônio (Ar), 5.0 analítico (White Martins).

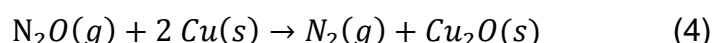
O procedimento consistia de um pré-tratamento oxidativo inicial da amostra (cerca de 10 mg) a 350°C sob vazão de ar sintético ($28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 1h com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, a amostra era resfriada até temperatura ambiente e submetida à mistura redutora a uma vazão de $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e aquecida até 1000°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no TCD, utilizando o software ChemisoftTPx.

A massa da amostra utilizada nas análises foi calculada de acordo com os parâmetros estabelecidos por Malet e Cabalero (1988), para que não ocorra efeito de artefatos nos resultados das análises.

4.2.6 Área Metálica Superficial

A técnica mais utilizada para determinação da área metálica específica de catalisadores é a quimissorção seletiva de gases. Esta técnica é baseada na quantidade de gás quimissorvido na superfície metálica, que leva em consideração o fator de adsorção entre o gás e o metal, podendo-se determinar tanto a área quanto a dispersão do metal sobre a superfície do suporte. Os gases normalmente utilizados são H₂, CO e O₂.

Para catalisadores de cobre prefere-se a quimissorção do N₂O, pois o cobre não quimissorve H₂ irreversivelmente. De acordo com (Cesar, 1995), este método oferece inconvenientes como a possível oxidação do cobre, além da monocamada e a dissociação de N₂O por outros componentes do catalisador. Os parâmetros de operação da análise são de grande importância nesta técnica como a temperatura, tempo de oxidação e vazão de N₂O. Para garantir a formação da monocamada superficial de Cu₂O e evitar que ocorra a oxidação mássica, (Bond, 1987) sugere que esse processo ocorra até a temperatura de 90°C. Até o momento, o método usado mais frequentemente tem sido a adsorção dissociativa de N₂O, baseado na formação de uma monocamada de Cu₂O na superfície, segunda a Equação 4.

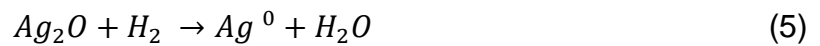


Neste trabalho, a metodologia empregada teve como base o procedimento realizado por Bienholz (Bienholz e outros, 2011) com o intuito de ter um padrão de comparação, já que estes autores também trabalharam com catalisadores para hidrogenólise do glicerol.

O procedimento consistia de um pré-tratamento oxidativo inicial da amostra (cerca de 15-20 mg) a 350°C sob vazão de ar sintético (28 mL.min⁻¹) por 1h com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Em seguida a amostra era resfriada até temperatura ambiente e submetida ao gás redutor (H₂ puro) a uma vazão de 25 mL.min⁻¹ e aquecida até 280°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, permanecendo por uma 1h. Logo após, a amostra era resfriada até a temperatura ambiente e submetida ao gás oxidante N₂O por 1h. Em seguida, era realizado um segundo TPR a uma vazão de 25 mL.min⁻¹ de H₂10,08% mol/mol H₂/Ar a uma

temperatura de 400°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no TCD, utilizando o software ChemisoftTPx. O equipamento utilizado nestas análises foi ChemiSorb 2720, Pulse Chemisorption System, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

A quantificação do quantidade de matéria de H₂ consumidos no segundo ciclo de redução (Cu₂O + H₂ → 2Cu⁰ + H₂O e/ou CuO + H₂ → Cu⁰ + H₂O) foi realizada utilizando um padrão externo de Ag₂O Equação 5. Com esse padrão é possível calcular o quantidade de matéria de hidrogênio através da área obtida no resultado da análise utilizando a seguinte reação de redução do Ag₂O.



A quantidade de matéria de hidrogênio do segundo TPR permite calcular a área de Cu superficial assumindo que a razão de átomos de cobre na superfície e o oxigênio adsorvido (Cu_S/O_{ads}) é de 2 e o valor de 1,46 x 10¹⁹Cu_S átomos m⁻².

A dispersão metálica do cobre na superfície dos materiais foram calculadas pela Equação 6:

$$D = \frac{n Cu_S}{n Cu_{bulk}} \times 100 \quad (6)$$

em que:

nCu_S = quantidade de matéria de cobre na superfície

nCu_{bulk} = quantidade de matéria de cobre massivo (*bulk*)

O quantidade de matéria de cobre na superfície é calculado pela relação entre a área do padrão AG₂O e a área da amostra

A quantidade de matéria do bulk foi calculado utilizando a seguinte relação 8.

$$nCu_{bulk} = \frac{\%Cu(EDX).m_{cat}}{M_{Cu}} \times 100 \quad (8)$$

em que:

m_{cat} é a massa de catalisador empregada em gramas;

M_{Cu} é a massa molar do cobre (em g mol^{-1}).

4.2.7 Análise Textural (BET e BJH)

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram coletadas em um equipamento da Micromeritics ASAP 2020 pelo método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (método BJH) e classificadas de acordo a IUPAC. Os catalisadores foram pré-tratados a 350°C por 3h sob vácuo ($2 \mu\text{m Hg}$), para realizar a limpeza das amostras. Em seguida, os materiais foram analisados no equipamento. As propriedades texturais foram determinadas pelos métodos BET e BJH.

4.3 MEDIDAS DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Os testes catalíticos na reação de hidrogenólise do glicerol foram conduzidos em um microrreator vertical de vazão contínuo em vidro borossilicato com placa de vidro sinterizado, operando entre 160 e 280°C sob vazão de H_2 de 28 a 360 mLmin^{-1} . Utilizou-se 200 e 600 mg do catalisador, dispersos em pérolas de vidro. Uma solução 10-30% de glicerol foi alimentada ao reator de leito fixo por uma bomba peristáltica numa vazão de $2,2 \text{ mLh}^{-1}$, empregando uma linha pré-aquecida a $210 - 220^{\circ}\text{C}$. Os produtos reacionais foram coletados em intervalos de 1h num *trap* contendo 10 mL de água, Figura 12.

Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia a gás, sem etapa prévia de extração, em um cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operando com detector de ionização de chama (CG-FID) e coluna DB-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), usando a seguinte programação de temperatura: $75^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C min}^{-1} - 120^{\circ}\text{C}$ (7 min) – $45^{\circ}\text{C min}^{-1} - 240^{\circ}\text{C}$ (4 min). O volume injetado foi de 1 μL , em triplicada, no modo *splitless*, e o gás de arraste empregado foi o hélio. Os padrões cromatográficos empregados foram: 1,2 -propanodiol, etilenoglicol P.A., 1,3 -propanodiol, acetol, glicerol, 1-propanol, 2-propanol, metanol e etanol.

Foram realizados os cálculos para variar a concentração de glicerol de 10 a 30% e uma razão molar hidrogênio/glicerol de 30 a 90, Tabela 5.

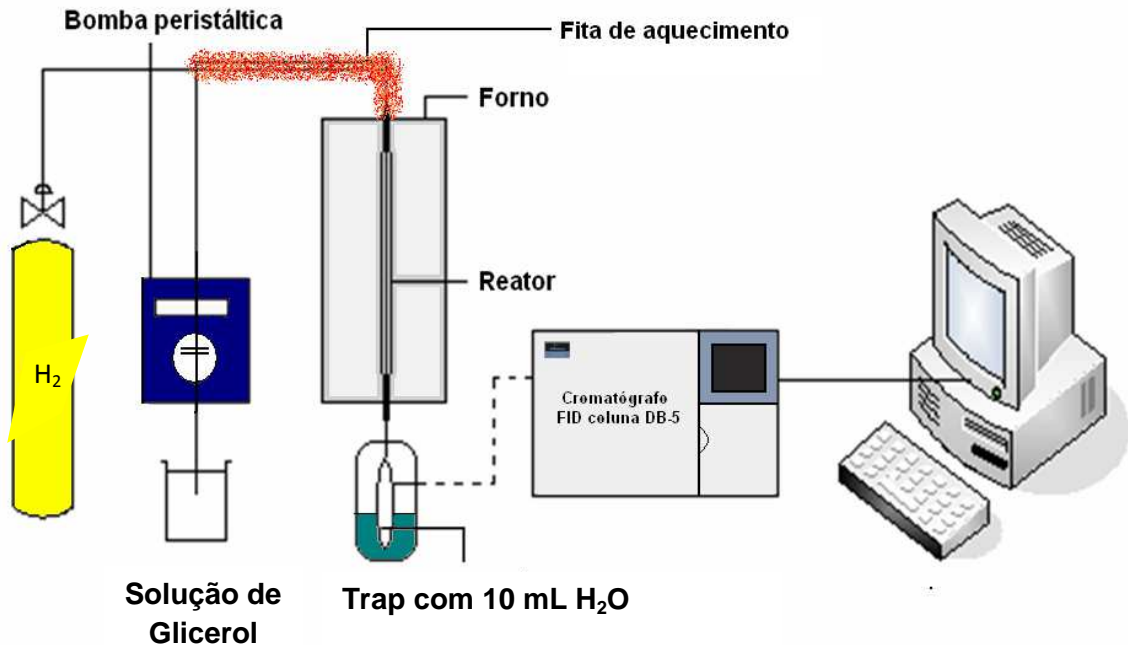


Figura 12. Esquema experimental do teste catalítico para reação de hidrogenólise do glicerol.

Tabela 5. Cálculos da concentração de glicerina e vazão de hidrogênio.

Concentração de glicerina (%)	$d_{\text{solução}}^a$ (g/mL)	Vazão (mL/h)	Vazão mássica (g/h)	Vazão molar (mol/h)	Razão G/H	Vazão H ₂ (mL/min)
10	1,0207		0,22343	2,43E-3	30	29
					60	58
					90	88
20	1,0452	2,2	0,45761	4,97E-3	30	60
					60	120
					90	179
30	1,0707		0,70313	7,64E-3	30	92
					60	184
					90	276

^a Densidade da solução (Perry, 1941)

Várias condições experimentais foram avaliadas na hidrogenólise do glicerol em fase vapor a pressão ambiente variando a massa do catalisador, razão hidrogênio/glicerol, concentração da solução de glicerina e temperatura do sistema, Tabela 6.

As conversões e seletividades foram determinadas pelas Equações 10 e 11, respectivamente:

$$\text{Conversão (\%)} = \left| \frac{n_{\text{entrada}} - n_{\text{saída}}}{n_{\text{entrada}}} \right| \times 100 \quad (10)$$

$$\text{Seletividade(\%)} = \frac{n_{\text{produto}}}{n_{\text{glicerol}}} \times 100 \quad (11)$$

em que:

n_{entrada} é a quantidade de matéria de glicerol de entrada;

$n_{\text{saída}}$ é a quantidade de matéria de glicerol não convertido;

$n_{\text{produto formado}}$ é a quantidade de matéria de um determinado produto formado;

n_{glicerol} é a quantidade de matéria de glicerol convertido.

Tabela 6. Condições experimentais estudadas na hidrogenólise do glicerol.

Teste	Catalisador	Massa (mg)	Razão H/G	T (°C)	Glicerina (%)	Tempo de reação (h)
1	CU6	200	30	240	10	8
2	CU6	200	30	240	30	8
4	CU6	200	90	280	10	8
5	CU6	400	30	240	10	8
6	CU6	400	10	280	10	8
7	CU6	200	30	280	10	8
8	CU6	400	60	280	10	8
9	CU6	600	90	160	10	8
10	CU6	600	90	200	10	8
11	CU6	600	90	240	10	8
12	CU6	600	90	280	10	8
13	CU	600	90	240	10	8
14	CU5	600	90	240	10	8
15	CU7	600	90	240	10	8
16	CU8	600	90	240	10	8
17	PR6	600	90	240	10	8
18	PE6	600	90	240	10	8
19	CG6	600	90	240	10	8
20	CG6	600	90	240	20	8
21	CG6	600	90	240	30	8
22	CuAl1.5-6	600	90	240	10	8
23	Zn6	600	90	240	10	8
24	LKS	600	90	280	10	8
25	LTS	600	90	280	10	8
26	CU5	600	90	240	Acetol 50%	8
27	CuO	600	90	240	10	8
28	Cr ₂ O ₃	600	90	240	10	8
29	Al ₂ O ₃	600	90	240	10	8
30	CuAl0.5-6	600	90	240	10	35

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDOS EXPLORATÓRIOS DAS CROMITAS DE COBRE

No intuito de definir as melhores condições experimentais para o estudo da atividade catalítica, foram realizados alguns experimentos iniciais com o catalisador CU6 para avaliar a melhor razão molar hidrogênio/glicerol (H/G) e temperatura de reação, bem como a existência de artefatos originados de fenômenos de transporte de massa. Este catalisador foi escolhido por apresentar a fase cromita de cobre (CuCr_2O_4) obtida na mais baixa temperatura de calcinação (600°C).

A concentração da solução aquosa de glicerina utilizada em todos os testes foi de 10% em massa para reduzir o gasto de hidrogênio, dado que os estudos utilizaram altas razões H/G. Para o melhor catalisador de cada série testou-se a solução aquosa 20 ou 30% de glicerina. Testes catalíticos com os óxidos precursores foram realizados com o intuito de entender melhor a função e contribuição de cada componente do catalisador e estudo da redução da cromita de cobre *in situ*.

5.1.1 Efeito de difusão de filme

Para garantir que as medidas de atividade catalítica não apresentassem artefatos originados por fenômenos de transporte de massa, foi realizado o teste de difusão de filme.

Os efeitos de difusão de filme podem ser testados experimentalmente em um reator experimental, variando a velocidade da carga reacional e a massa do catalisador ao mesmo tempo e mantendo o tempo de contato W/F constante, onde W é a massa do catalisador e F é a vazão de hidrogênio. Nestes experimentos W/F foi mantido em $2,78 \text{ g.h.mol}^{-1}$. Se a curva obtida é uma reta paralela ao eixo das abscissas, ou seja, os valores de conversão permanecem constante, a atividade do

catalisador não é afetada pelo transporte de massa interfase e o efeito de difusão é desprezível (Ciola, 1981).

Como pode ser visto na Figura 13, a curva de conversão versus vazão do reagente é uma reta paralela ao eixo das vazões, demonstrando que dentro do erro experimental de 3% para estas condições de teste qualquer tipo de artefato devido à difusão de filme é eliminado.

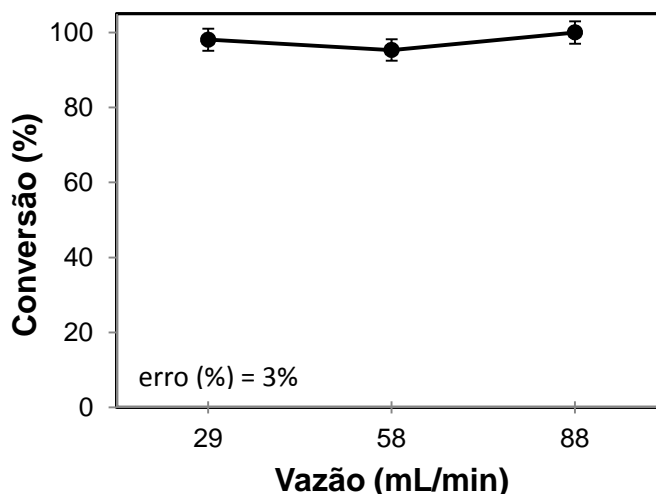


Figura 13 Teste de difusão de filme para o catalisador CU6 a $W/F = 2,78 \text{ g.h.mol}^{-1}$. Conversão de glicerol na reação de hidrogenólise a temperatura de 280°C , após 7h de reação.

5.1.2 Efeito da razão Hidrogênio/Glicerol

O efeito da razão molar hidrogênio/glicerol (H/G) foi estudado em condição isotérmica de 280°C e $W/F = 2,78 \text{ g.h.mol}^{-1}$. Figura 13. A reação de hidrogenólise do glicerol ocorre em duas etapas: na primeira, ocorre a desidratação do glicerol a acetol; na segunda, a hidrogenação do acetol a 1,2-PD que depende da pressão parcial de hidrogênio (Tsukuda e outros, 2007; Akiyama e outros, 2009).

A conversão de glicerol cresce com o aumento da razão de H/G, alcançando o máximo de 100% na razão $H/G = 90$. A seletividade a 1,2-PD e etilenoglicol também cresce com o aumento da razão H/G no sistema, apresentando uma relação direta com o aumento do vazão de hidrogênio (Figura 13.c). Estes resultados sugerem que maiores razões molares H/G poderão elevar a seletividade

a 1,2-PD, como mostra a Figura 13.c, pois a hidrogenólise aumenta com a vazão de hidrogênio, porém o efeito da temperatura deverá ser inverso para a segunda etapa da reação (hidrogenação do acetol). Este fato mencionado anteriormente também foi relatado por Akiyama (Tsukuda e outros, 2007; Akiyama e outros, 2009) para o catalisador Cu/Al₂O₃, que utilizou uma razão molar H/G = 141, porém utilizando um tempo de contato de W/F = 9,84 g.h.mol⁻¹ (massa = 8,7 g, F_{H₂} = 360 mL.min⁻¹).

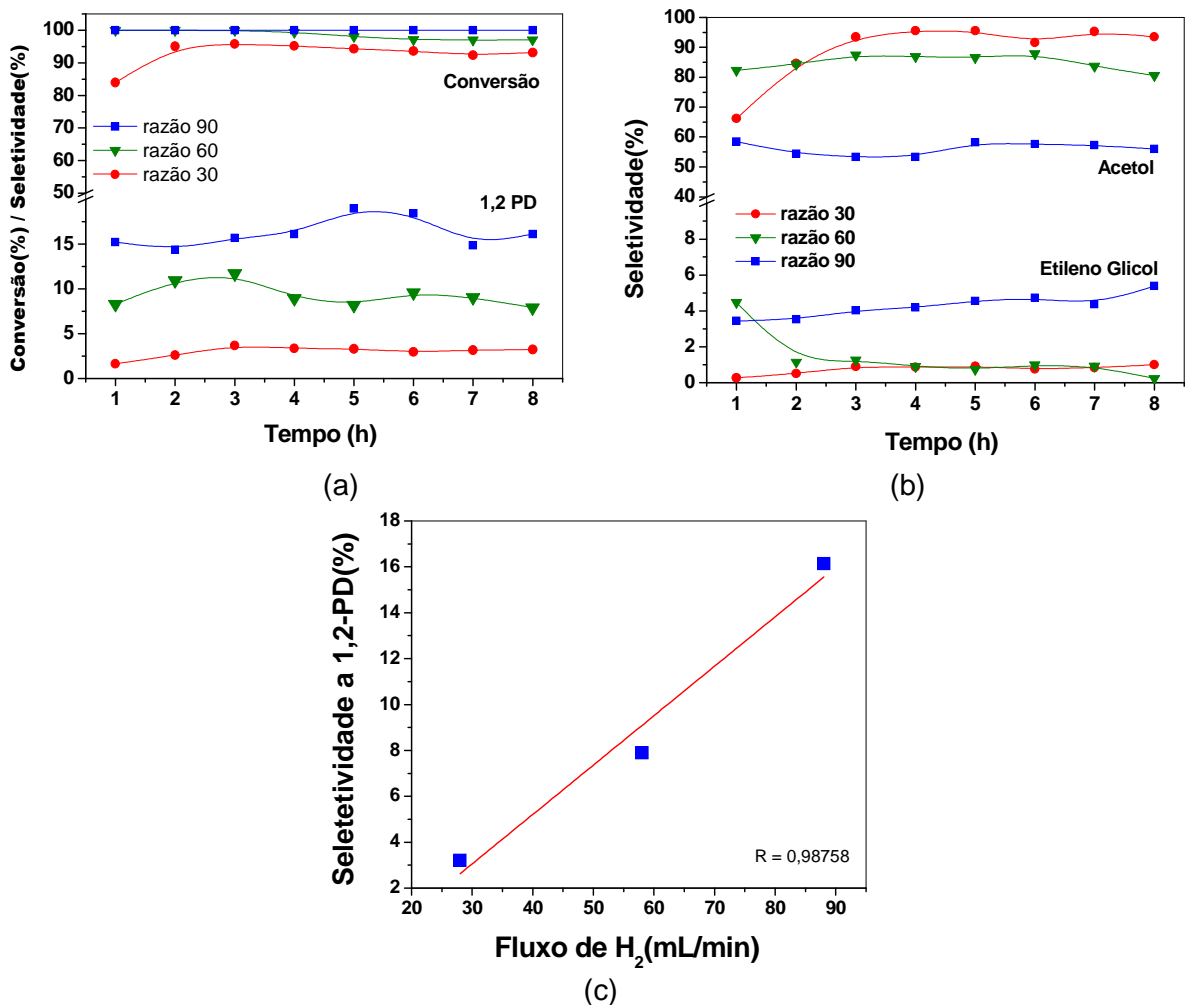


Figura 14. Atividade catalítica do catalisador CU6 na hidrogenólise do glicerol, variando a razão glicerol/hidrogênio. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol. (c) seletividade a 1,2-PD em relação ao aumento do vazão de H₂. Condições de reação: temperatura de reação 280°C; solução de glicerina de 10% com vazão de 2,2 cm³ h⁻¹.

5.1.3 Avaliação da temperatura de reação

Para estudar a melhor temperatura de reação foi escolhida a razão H/G = 90, para a qual se observou o melhor desempenho da seletividade a 1,2-PD. A Figura 15, demonstra a influência da temperatura de reação na conversão e seletividade durante a hidrogenólise do glicerol sobre o catalisador CU6.

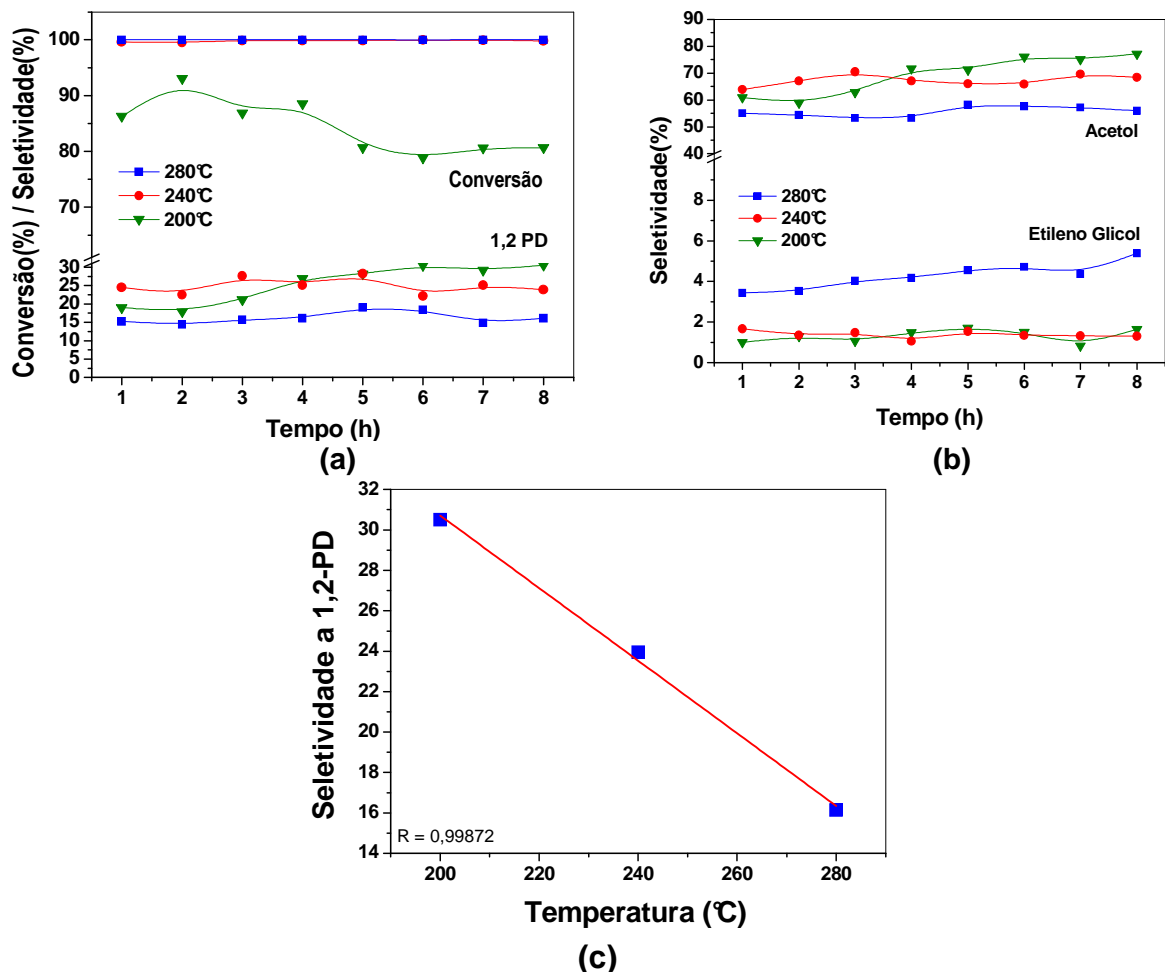


Figura 15. Atividade catalítica do catalisador CU6 na hidrogenólise do glicerol, variando a temperatura. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol; (c) seletividade a 1,2-PD em relação a temperatura de reação. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; razão H/G, 90:1; solução de glicerina de 10% com vazão de $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

A conversão do glicerol é máxima a 240 e 280°C, com uma redução de 24 para 16% na seletividade a 1,2-PD, respectivamente. A redução da temperatura de 240 para 200°C resultou num decréscimo da conversão (80%) e um aumento da seletividade a 1,2-PD (30%). A seletividade a etilenoglicol aumenta de 2 para 6% com o aumento da temperatura, indicando que altas temperaturas favorecem a degradação dos produtos pela quebra da ligação (C-C,C-O) e pelo aumento da

seletividade à formação de outros álcoois, tais como metanol e etanol, 1-propanol, 2-propanol, de acordo mecanismo proposto na Figura 16. Efeito similar foi observado por Mane e colaboradores (Mane e outros, 2010), na hidrogenólise do glicerol em fase líquida com nanocatalisadores de Cu:Al.

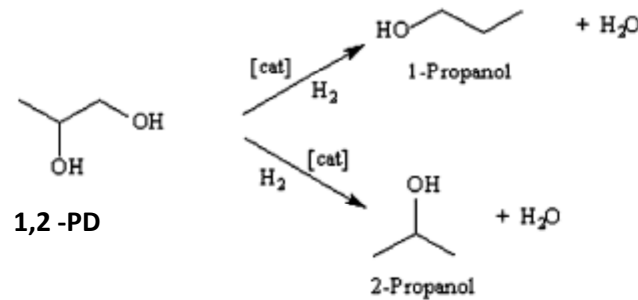


Figura 16. Esquema de reação de degradação do 1,2-PD (Van Ryneveld e outros, 2011).

A Figura 15.c mostra que a hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD decresce linearmente com o aumento da temperatura de reação, o que está de acordo com a etapa de hidrogenação do acetol, que é exotérmica.

Comparando as Figuras 14.c e 15.c, podemos observar que a hidrogenação do acetol é favorecida em baixas temperaturas de reação e altas razões H/G, que desloca o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos (Sato e outros, 2009). Muitos trabalhos na literatura utilizam pressões elevadas de hidrogênio para deslocar o equilíbrio ao 1,2-PD (Dasari e outros, 2005; Wang e outros, 2010; Nakagawa e Tomishige, 2011).

É importante salientar que elevadas temperaturas de reações resultam em taxas elevadas de hidrogenólise do glicerol (altas conversões). Porém, a seletividade a 1,2-PD diminuiu com o aumento da temperatura na hidrogenólise do glicerol, pois a desidrogenação do 1,2-PD é favorecida tanto pela termodinâmica quanto pela cinética (Akiyama e outros, 2009). Logo, podemos afirmar que a seletividade a 1,2-PD é limitada pelo equilíbrio da hidrogenação na etapa da hidrogenação do acetol.

A temperatura de 240°C foi escolhida para estudar outras variáveis na hidrogenólise do glicerol por apresentar uma seletividade a 1,2-PD mais estável com o tempo de reação.

5.1.4 Influência do tempo de contato

A Figura 17 mostra o efeito do tempo de contato (W/F) sobre a atividade catalítica da reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor a 240°C, com o aumento da massa do catalisador. A vazão de hidrogênio foi mantida constante e a massa do catalisador foi variada de 200 a 600 mg. Nestas condições a conversão do glicerol foi mantida constante em 100%.

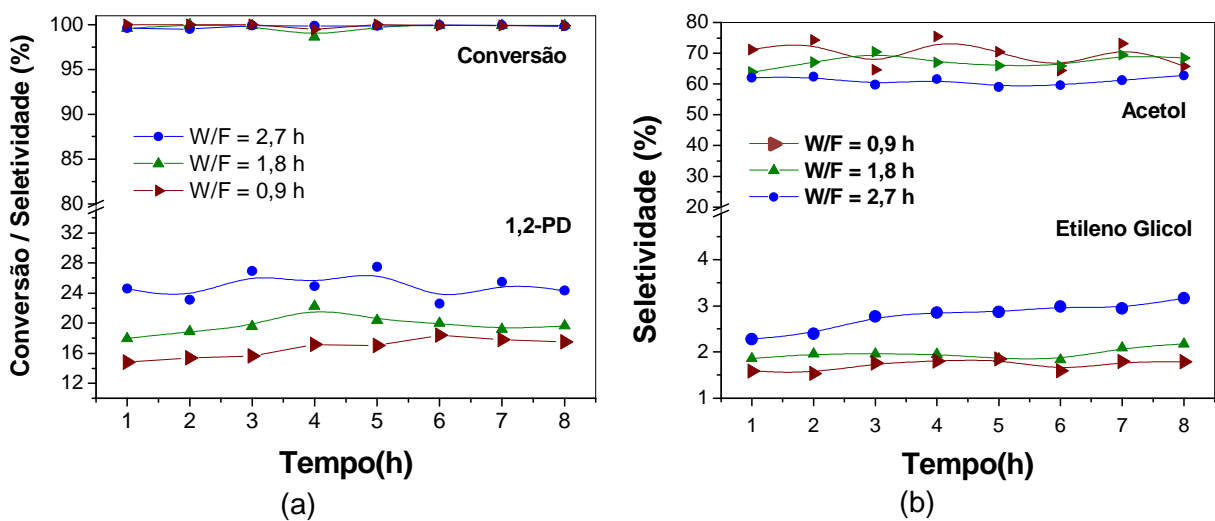


Figura 17 . Atividade catalítica do catalisador CU6 na hidrogenólise do glicerol, variando o tempo de contato (W/F): (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol e etilenoglicol. Condições de reação: razão H/G = 90; Vazão de glicerina 10% = 2,2 cm³ h⁻¹ e temperatura de reação de 240°C.

A seletividade a 1,2-PD aumenta de 14 para 25% quando a massa de catalisador aumenta de 200 mg (W/F = 0,9 h) para 600 mg (W/F = 2,7 h), respectivamente. Concomitantemente foi observado o aumento da seletividade a etilenoglicol pela excessiva hidrogenólise do 1,2-PD.

O aumento da seletividade com o aumento da razão W/F do catalisador também foi observada por Akiyama e colaboradores (2009), quando estudaram a reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor utilizando o catalisador Cu/Al₂O₃. O aumento da razão W/F não afetou a conversão, que permaneceu em 100%, resultando em aumento na seletividade a 1,2-PD e a etilenoglicol. Resultados semelhantes também são relatados por Balaraju e colaboradores (2008).

5.1.4.1 Influência da concentração da solução de glicerina

O efeito da concentração da solução de glicerina na hidrogenólise do glicerol foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 18.

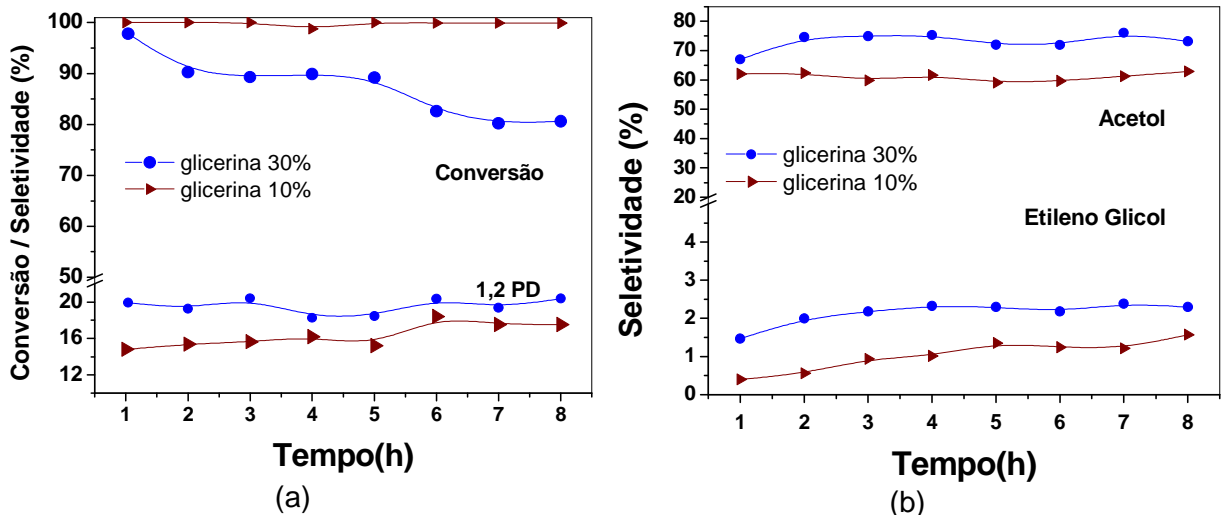


Figura 18. Atividade catalítica do catalisador CU6 na hidrogenólise do glicerol, variando a concentração da solução de glicerina. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol e etilenoglicol. Condições de reação: Massa de catalisador de 200 mg; razão H/G = 90; vazão de glicerina = de 2,2 cm³ h⁻¹ e a temperatura de reação = 240°C.

A Figura 18 mostra que a conversão de glicerol diminuiu com o aumento da concentração de glicerol, ao mesmo tempo em que ocorre um aumento na seletividade a 1,2-PD de 17 para 20%, após 8 h de reação. A diminuição da conversão pode ser decorrente do fato de que existe uma maior quantidade de matéria de glicerol para um número constante de sítios disponíveis no leito catalítico, limitando a atividade do catalisador e também por desativação decorrente das possíveis limitações difusionais e coqueamento (Telkar e outros, 2001; Mane e outros, 2010). O aumento da seletividade a 1,2-PD indica que a diminuição da concentração de água do meio reacional maximiza a hidrogenação do acetol a 1,2-PD. Resultados semelhantes foram obtidos por Mane e colaboradores (2010), que observou o aumento da seletividade com a concentração de glicerina até 60%.

5.1.5. Atividade catalítica dos óxidos precursores

Com o intuito de entender melhor a função de cada componente do catalisador na reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor, bem como a influência da estrutura do catalisador, foram realizados testes catalíticos com os óxidos precursores e misturas físicas com a mesma estequiometria dos melhores catalisadores sintetizados neste trabalho.

Os resultados de atividade catalítica dos óxidos precursores dos catalisadores são mostrados na Figura 19.

O óxido de cobre quando submetido ao pré-tratamento *in situ* a 280°C por 1h sobre atmosfera de H₂ puro se reduz a cobre metálico (ver discussão dos resultados de TPR adiante). Já o óxido de cromo e alumínio não reduzem nas mesmas condições, permanecendo como uma fase óxida. No caso do óxido de cobre, a fase ativa é o cobre metálico que é reduzido pelo hidrogênio.

A conversão de glicerol é mostrada na Figura 18.a. O cobre metálico é o material que apresenta maior atividade na conversão do glicerol, com 80% de conversão. O óxido de cromo apresentou apenas 14% de conversão nas mesmas condições. A alumina por outro lado mostrou-se inativa. A seletividade a acetol é maior para o óxido de cromo (85%) do que para o cobre metálico (75%), Figura 18.b. Por outro lado, o catalisador mais seletivo a 1,2-PD foi o cobre metálico (15%), seguido do óxido de cromo com 2%, Figura 18.c. Somente o cobre metálico apresentou seletividade a etilenoglicol, sendo este um produto de hidrogenólise direta do glicerol (Mane e outros, 2010), Figura 18.d.

De posse destas informações pode-se inferir que a hidrogenólise do glicerol ocorre completamente nos sítios do cobre metálico, desidratando a molécula de glicerol a acetol numa primeira etapa e hidrogenando o acetol a 1,2-PD na segunda etapa, de acordo com o esquema da Figura 20, citado por vários pesquisadores na literatura (Dasari e outros, 2005; Akiyama e outros, 2009; Van Ryneveld e outros, 2011).

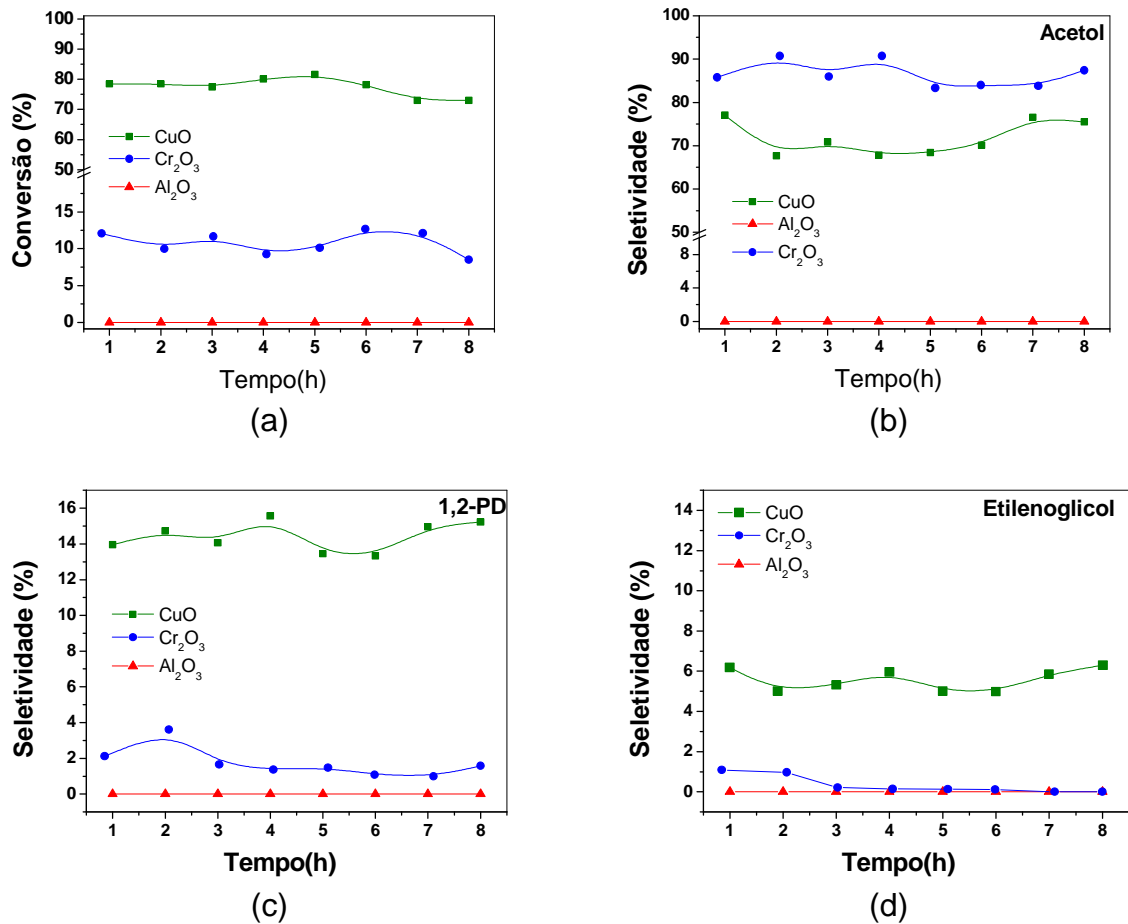


Figura 19. Atividade catalítica dos óxidos dos metais precursores dos catalisadores estudados na hidrogenólise do glicerol. (a) conversão de glicerol; (b) seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol; (d) seletividade a etilenoglicol. Condições de reação: razão Hidrogênio/Glicerol, 90:1; Vazão de glicerina 10% = 2,2 cm³ h⁻¹, temperatura de reação = 240°C e massa de catalisador = 600mg.

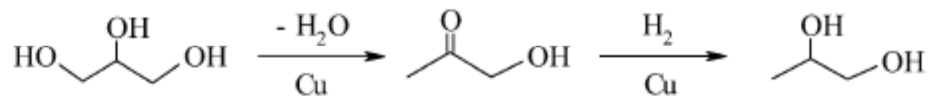


Figura 20. Figura 10. Esquema reacional de conversão de glicerol a propilenoglicol (Dasari, 2005).

Outra informação importante é que o óxido de cromo apresenta alta seletividade a acetol (85%), que é o produto intermediário formado na primeira etapa para a produção de 1,2-PD, porém possui baixas conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD. Já o óxido de alumínio não apresentou atividade catalítica na

hidrogenólise do glicerol em fase vapor, o que está de acordo com os estudos realizado por Akiyama e colaboradores (2009).

A alumina, sendo inativa nas reações de interesse, é indicada para ser utilizada como um promotor textural, podendo atuar como estabilizante da fase ativa, impedindo a sinterização da fase metálica, permitindo assim, que a fase ativa se mantenha com uma elevada área superficial (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

A Figura 21 mostra a comparação do desempenho catalítico entre a mistura física estequiométrica dos óxidos em relação aos catalisadores sintetizados neste trabalho, que apresentam como fase majoritária a cromita de cobre, CuCr_2O_4 .

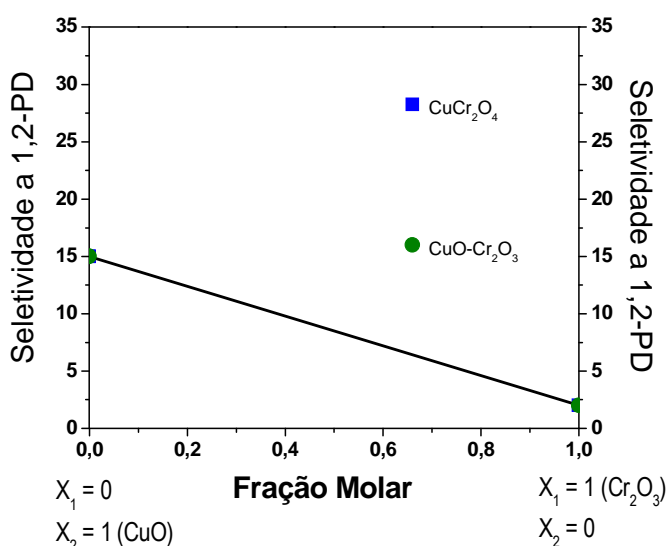


Figura 21. A avaliação dos efeitos sinérgicos na composição e estrutura do catalisador. Condições de reação: razão H/G = 90; vazão de glicerina 10% = $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, temperatura de reação = 240°C e massa de catalisador = 600 mg.

A Figura 21, mostra os efeitos sinérgicos entre os óxidos de cromo e de cobre e comparação com a mistura física e o catalisador preparado por combustão. Usando a seletividade a 1,2-PD como fator de resposta, observa-se que a mistura física apresenta maior seletividade do que aquela prevista com base apenas no desempenho dos óxidos CuO e Cr_2O_3 puros, o que indica uma sinergia entre estas fases na hidrogenólise do glicerol em fase gasosa. Isso sugere que a alta seletividade a acetol observada para o Cr_2O_3 combinada às altas seletividades na hidrogenação do acetol a 1,2-PD dos sítios de cobre metálicos, resulta em um catalisador muito mais ativo, provavelmente pela estabilização das partículas de cobre reduzido na superfície do óxido de cromo (Ma e outros, 2010).

Por outro lado, a comparação entre a mistura física e as cromitas preparadas por combustão, sugere que existe uma forte influência da estrutura do catalisador sobre a seletividade a 1,2-PD, a qual será esclarecida com base na caracterização dos catalisadores por difratometria de raios-X e por redução termoprogramada, discutidos posteriormente.

5.1.6. Avaliação da redução *in situ* das cromitas de cobre.

5.1.6.1. Difratometria de raios-X

No intuito de determinar as fases cristalográficas presentes no catalisador após o pré-tratamento redutor e após o ciclo catalítico de 8 h, foram realizadas análises de difratometria de raios-X. Os difratogramas de raios-X do catalisador CU6 reduzido *in situ*, a 280°C por 1 h, utilizando um vazão de 29 e 88 mL/min de hidrogênio, que correspondem às razões molares H/G = 30 e 90, respectivamente, são mostrados na Figura 22.

O material CU6, antes de passar pelo pré-tratamento redutor, apresenta um perfil com picos bem definidos em valores característicos da fase cromita de cobre (PDF# 01-087-0432). Os picos em aproximadamente 33,6 e 36,3° θ podem ser atribuídos à fase de óxido de cromo (PDF# 01-073-6241) segregada, enquanto que o alargamento em 36 e o pico pouco intenso em 38° θ podem ser atribuídos à fase tenorita do CuO (PDF# 01-073-6025). A baixa intensidade destes picos sugere que CuO e Cr₂O₃ são fases segregadas minoritárias no catalisador CU6.

A amostra tratada com hidrogênio na razão H/G = 30 apresenta a diminuição na intensidade dos picos de difração da cromita de cobre, com o surgimento de picos referentes ao cobre metálico, óxido de cromo e a McConnellita (CuCrO₂ – PDF#01-074-0983) que são fases decorrentes da redução do óxido de cobre segregado e da cromita de cobre. Com o aumento da razão H/G para 90, observa-se o alargamento dos picos, sugerindo que a redução do cobre e da cromita de cobre a CuCrO₂ parece provocar uma diminuição no tamanho dos cristalitos das fases resultantes.

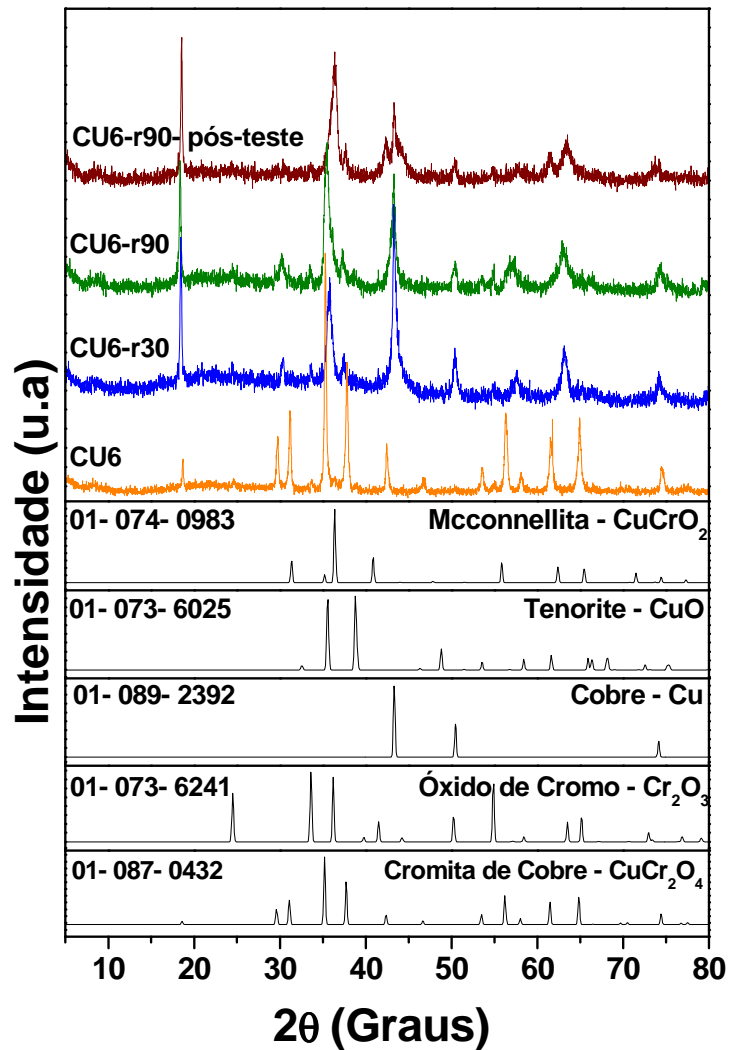


Figura 22. Difratoograma de raios-X do catalisador CU6 reduzido *in situ*.

Para o material após 8 h de teste catalítico (CU6-r90-pós-teste), foram observados picos da fase cromita de cobre coexistindo com as fases do cobre metálico, óxido de cromo e Mcconnellita. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhigiang e colaboradores (2010), que no tratamento da cromita de cobre com hidrogênio a 300°C por 2h obtiveram cobre metálico e uma fase da cromita de cobre em processo de amorfização (alargamento dos picos).

Com base nos resultados acima discutidos, pode-se afirmar que a fase ativa para a hidrogenólise do glicerol, ou seja, o cobre metálico, encontra-se suportado em uma mistura de óxidos: Cr_2O_3 , CuCrO_2 e CuCr_2O_4 . O catalisador pode ser representado como $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CuCrO}_2\text{-CuCr}_2\text{O}_4$, confirmando o que foi discutido no item anterior sofre as misturas físicas.

5.1.6.2. Análise Textural

As isotermas de adsorção de nitrogênio para o catalisador CU6 sem passar pelo processo de redução com H₂, o mesmo catalisador tratado por diferentes vazões de hidrogênio na temperatura de 280°C por 1h para simular as mesmas condições do início dos testes e o catalisador após o teste catalítico de 8 h de duração, são mostradas na Figura 23.

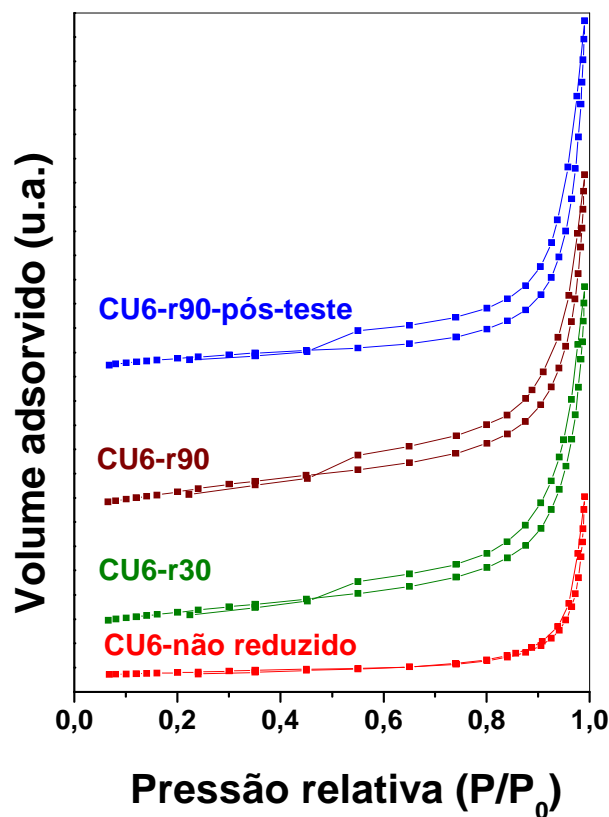


Figura 23. Isotermas de adsorção de N₂ para os catalisadores.

As isotermas apresentadas pelos materiais são do tipo III. O material CU6 não reduzido, apresenta uma isoterma onde a formação da monocamada só ocorre em altos valores de P/P₀, indicando que a interação adsorvente-adsorbato é muito fraca e as moléculas do gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do sólido, ocorrendo geralmente em materiais não porosos onde a adsorção ocorre na superfície geométrica das partículas do material (Figueiredo e Ribeiro, 1989); ou ainda que o adsorvente não possui estrutura mesoporosa bem definida e, portanto, não é aconselhável se obter a área superficial e distribuição de tamanho de poros a

partir dessas isotermas pela baixa representatividade dos resultados (Clark, 1970). Assim, os resultados das análises para o material CU6 só serão utilizados como parâmetro inicial de análise.

Os materiais reduzidos apresentaram uma mudança significativa na isoterma de adsorção de N₂. Esta nova isoterma é característica de um material mesoporoso (Figueiredo e Ribeiro, 1989). Observa-se o surgimento de *loop* de histerese nas isotermas dos materiais CU6-r30, r90 e r90-pós-teste classificado como do tipo H3, correspondendo a materiais que possuem mesoporos, evidenciados pela presença do ponto de inflexão em valores médios de pressão relativa P/P₀. Estes mesoporos, são responsáveis pela histerese, devida ao fenômeno de condensação capilar. O loop de histerese do tipo H3 está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, característico de poros em fenda.

O catalisador CU6-r30 apresenta distribuição de tamanho de poros bimodal (Figura 24), com um pico bastante estreito com máximo em 2 nm, correspondente à região de mesoporos, e uma distribuição muito larga que abrange a região de mesoporos secundários e macroporos. Indicando que o observado aumento da área superficial é devido à formação destes mesoporos, Tabela 7, decorrente da formação de uma estrutura porosa gerada pela redução da cromita de cobre, onde o cobre em escala manométrico está homoganeamente disperso nos poros do óxido de cromo (Kameoka e outros, 2008).

Tabela 7. Propriedades texturais do catalisador CU6, tratado por diferentes razão H/G.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	^a V _P (cm ³ /g)	^a d _P (nm)
CU6	2,7	0,0119	16,5
CU6-r30	6,1	0,0236	7,9
CU6-r90	7,4	0,0237	6,1
CU6-r90-pós	5,9	0,0239	9,2

^a Volume de poros e diâmetro de poros determinado pelo método BJH

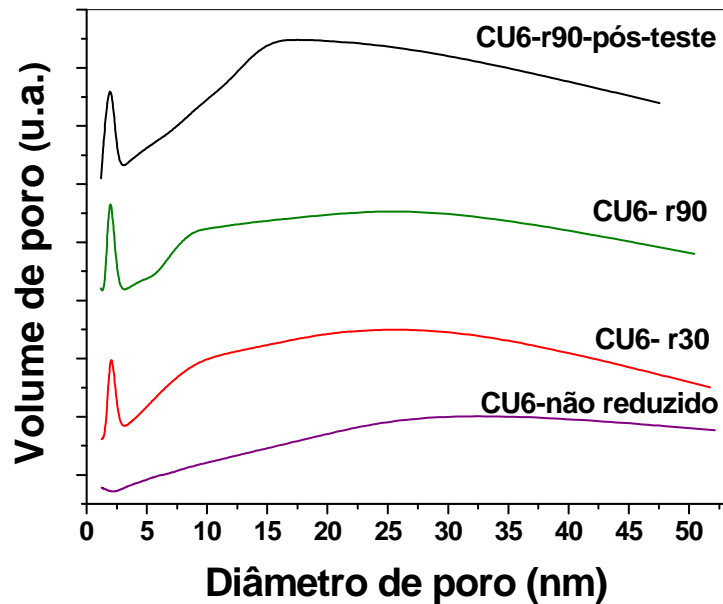


Figura 24. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores obtido pelo método BJH.

O aumento do vazão de hidrogênio de 28 para 88 mL min⁻¹ no tratamento do catalisador CU6-r30 para o CU6-r90, causa um ligeiro aumento na redução da cromita, provocando o aumento da região de distribuição de mesoporos secundários e macroporos levando a um aumento da área específica pela formação destes novos poros. No catalisador pós-teste, observa-se uma redução na área superficial que pode ser atribuída ao fato de que as partículas de cobre podem-se agregar durante 8h de teste catalítico a 240°C em atmosfera redutora de hidrogênio.

5.2. CROMITAS DE COBRE SINTETIZADAS PELO MÉTODO DA COMBUSTÃO UTILIZANDO UREIA COMO COMBUSTÍVEL.

Nesta parte do trabalho avaliou-se a influência da temperatura de calcinação sobre a atividade dos catalisadores preparados pelo método da combustão na hidrogenólise do glicerol em fase vapor.

5.2.1 Atividade catalítica

A Figura 25 apresenta os resultados da atividade catalítica dos materiais sintetizados e calcinados em diferentes temperaturas na reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor.

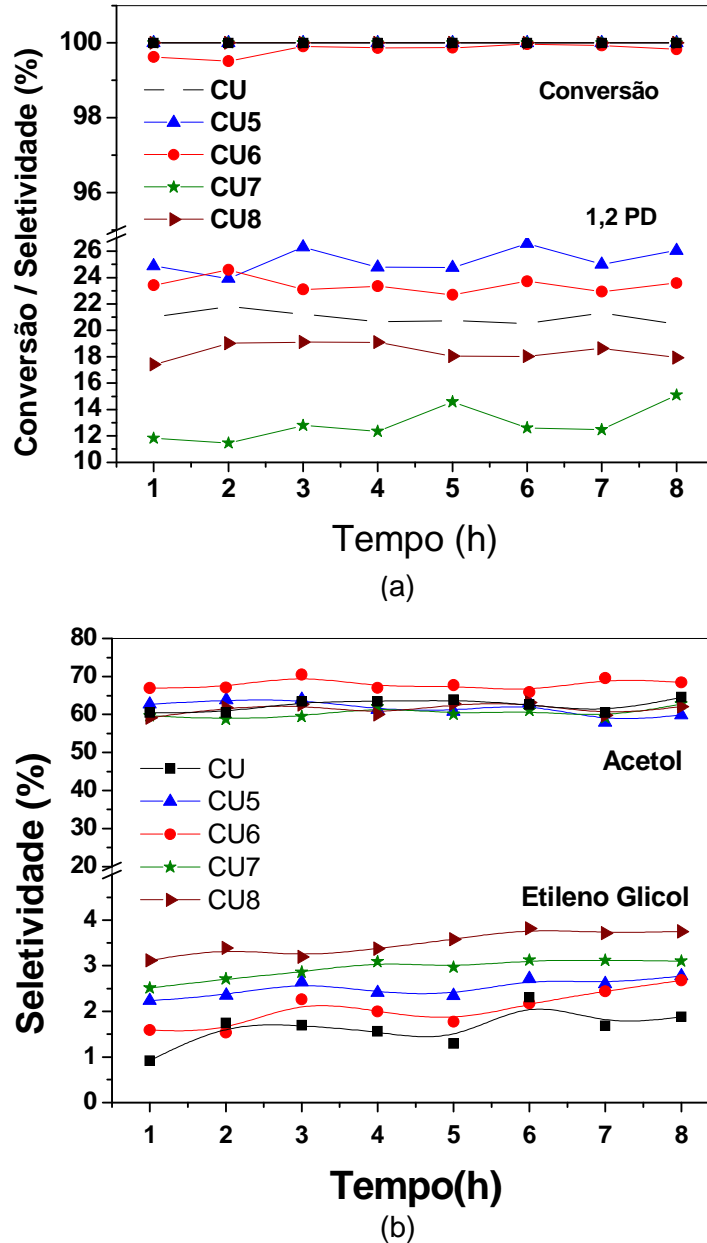


Figura 25. Atividade catalítica dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão utilizando ureia como combustível na hidrogenólise do glicerol, variando a temperatura de calcinação. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol e etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; razão Glicerol/Hidrogênio, 90:1; solução de glicerina de 10% com vazão de $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ e temperatura de reação de 240°C .

A conversão de glicerol foi de 100% para todos os catalisadores avaliados, mostrando que não há desativação dos sítios ativos em 8 h de reação. O catalisador não calcinado (CU) apresentou uma seletividade a 1,2-PD de 20% após 8 h de reação. Quando este catalisador foi calcinado na temperatura de 500°C (CU5), demonstrou a melhor seletividade a 1,2-PD (27%) entre os materiais estudados. O aumento da temperatura de calcinação resulta numa diminuição progressiva da seletividade, provavelmente por afetar as propriedades texturais dos catalisadores. Para entender melhor este efeito, um gráfico da seletividade a 1,2-PD versus área metálica do cobre é mostrado na Figura 26.

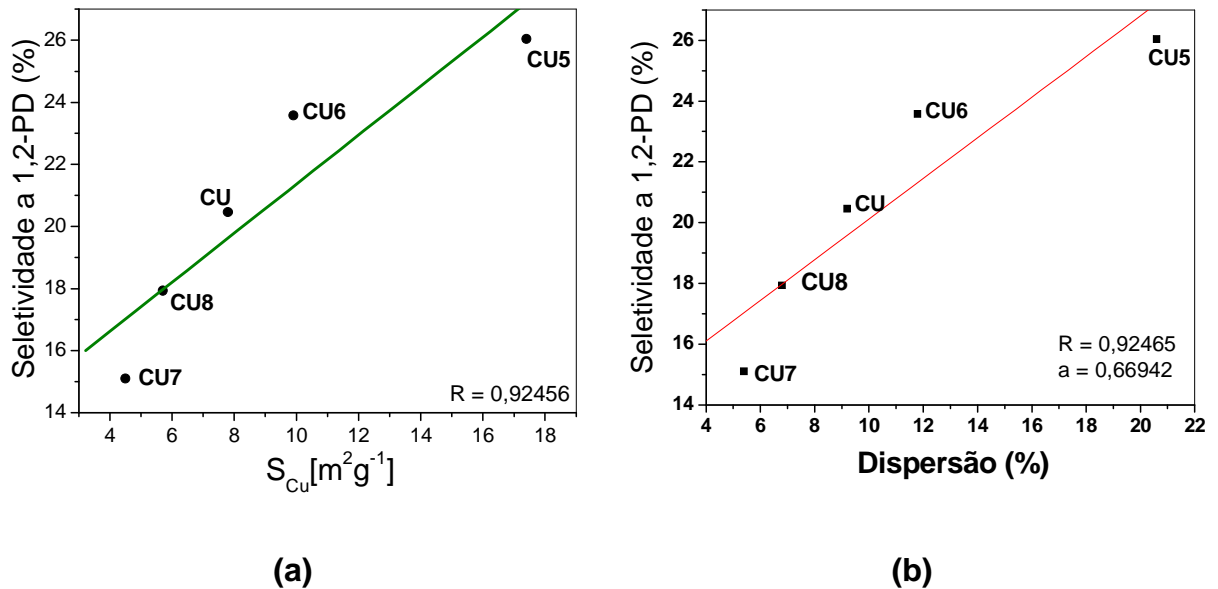


Figura 26. Relação entre a seletividade a 1,2-PD após 8 h de reação e (a) área metálica do cobre e (B) dispersão metálica do cobre, nos catalisadores preparados pelo método de combustão utilizando ureia como combustível.

A seletividade dos catalisadores apresentou uma relação aproximadamente linear com a área superficial do cobre (que é a fase ativa) como mostra a Figura 26. Os catalisadores menos ativos foram os preparados em altas temperaturas, CU7 e CU8, calcinados a 700 e 800°C, respectivamente. A baixa seletividade destes materiais se deve provavelmente à perda de área metálica do cobre por sinterização das partículas metálicas em altas temperaturas.

O material CU5 apresentou uma maior área metálica do cobre e, conseqüentemente, maior seletividade ao produto de interesse. A maior área metálica neste catalisador deve-se à capacidade das fases $CuCr_2O_4$ e $CuCrO_2$ em

estabilizar pequenas partículas de cobre metálico gerados por redução do CuO superficial ou pela redução dos íons cobre presentes na estrutura destas fases (Kameoka e outros, 2008; Ma e outros, 2010).

Estes resultados sugerem que o cobre metálico é a fase ativa que catalisa a desidratação de glicerol em acetol e posteriormente a hidrogenação do acetol em 1,2-PD, confirmando o que está na literatura (Sato e outros, 2008). O acetol é um produto intermediário da reação do glicerol a 1,2-PD. A Figura 26 apresenta a atividade do catalisador CU5 na hidrogenação do acetol.

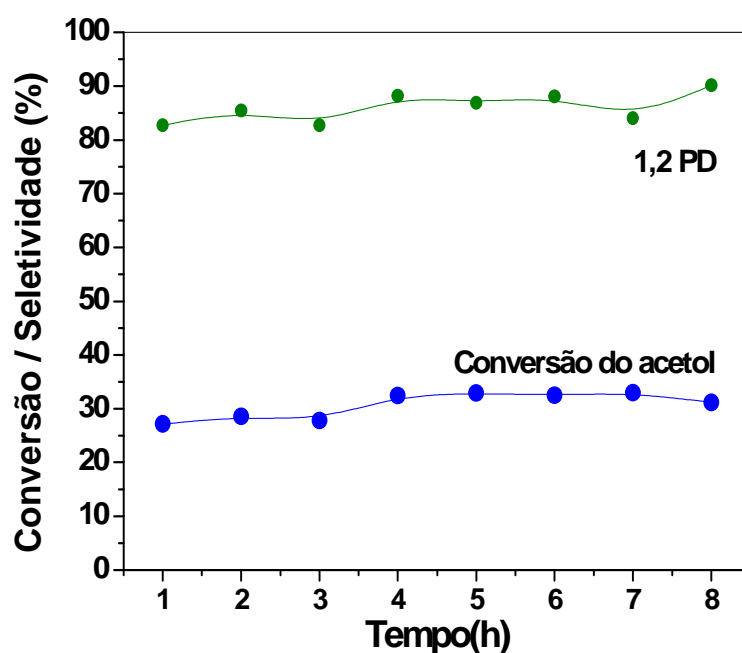


Figura 27 . Atividade catalítica do catalisador CU5 na hidrogenação do acetol. Conversão de acetol e seletividade a 1,2-PD;. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; razão Glicerol/Hidrogênio, 90:1; vazão de $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ da solução de acetol de 50% e a temperatura de reação de 240°C .

Os resultados da Figura 27 mostram que o catalisador CU5 apresenta uma conversão de acetol de 30% e uma seletividade a 1,2-PD de 85%. A alta seletividade na hidrogenação do acetol, confirma que o acetol é o produto intermediário na hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD.

Utilizando os resultados de seletividade apresentados pela mistura física dos óxidos, aliado ao estudo de redução *in situ* das cromitas de cobre por DRX, informações do TPR das reduções dos óxidos separados, discutidas nos próximos ítems, e a atividade catalítica da cromita de cobre, pode se entender que a reação se processa mais seletivamente a 1,2-PD quando o suporte é $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CuCrO}_2$ conforme ilustrado na Figura 28.

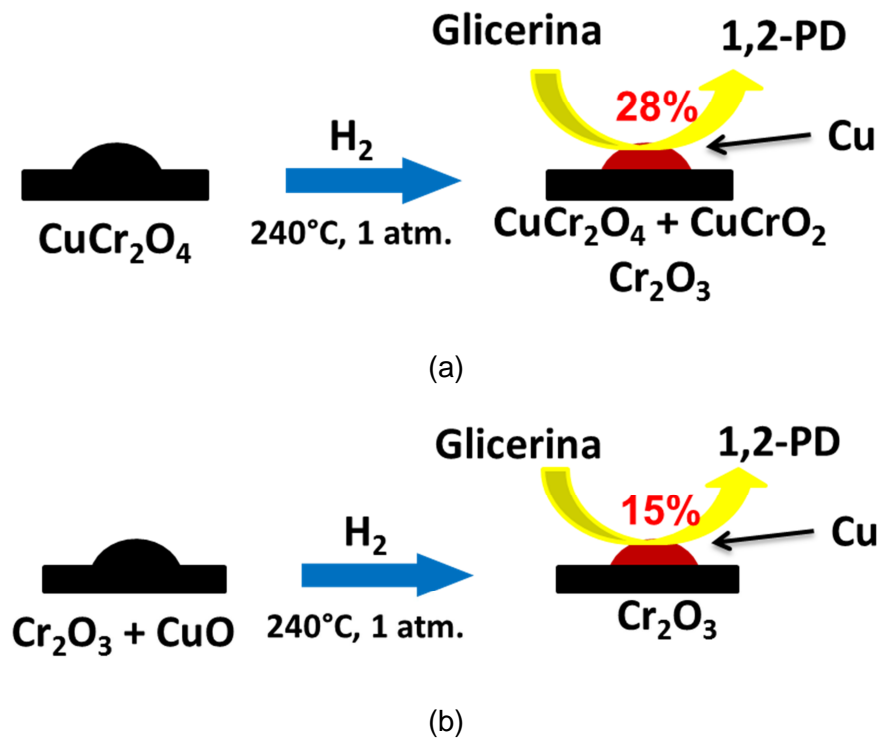


Figura 28. Transformação catalítica da glicerina a propilenoglicol.

5.2.1 Caracterização dos catalisadores

Os resultados analisados a partir deste ponto foram utilizados para entender quais propriedades influenciam na atividade catalítica dos catalisadores sintetizados na reação em fase vapor de hidrogenólise do glicerol.

5.2.1.1 Influências da temperatura de calcinação

O difratograma de raios-X do material recém-preparado pelo método de combustão utilizando ureia como combustível é mostrado na Figura 29.

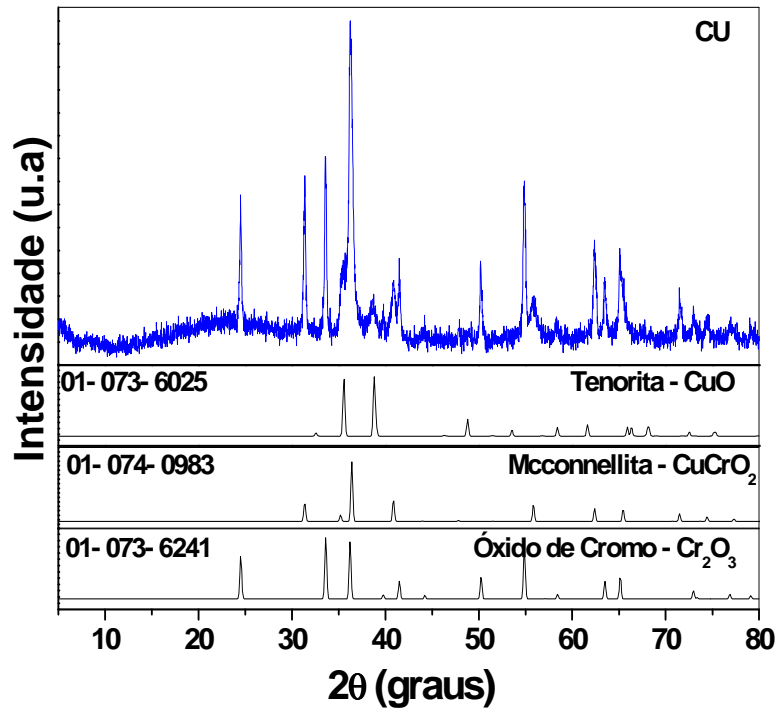
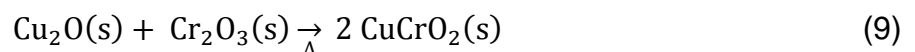
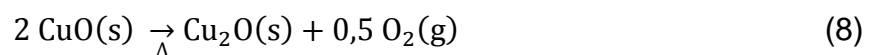


Figura 29. Difratograma de raios-X do precursor CU não calcinado, sintetizado pelo método de combustão com uréia.

Este material obtido apresenta reflexões bem definidas e um perfil típico de material cristalino. Além dos picos de difração característicos do CuO (PDF#01-073-6025) e Cr₂O₃ (PDF#01-073-6241), respectivamente, foram observadas os padrões de uma terceira fase com um pico principal de difração em 36,5° e um segundo pico de difração de média intensidade relativa em 31,38°, característicos da fase McConnellita, CuCrO₂ (PDF#01-074-0983). A McConnellita pode ser formada de acordo com a Equação 8 e 9, pela redução do Cu²⁺ a Cu¹⁺ durante o processo de síntese utilizando a ureia como combustível, que é um forte agente redutor e provoca altas temperaturas durante a combustão.



A Figura 30 mostra os diferentes padrões de difração de raios-X, para o precursor CU calcinado em diferentes temperaturas.

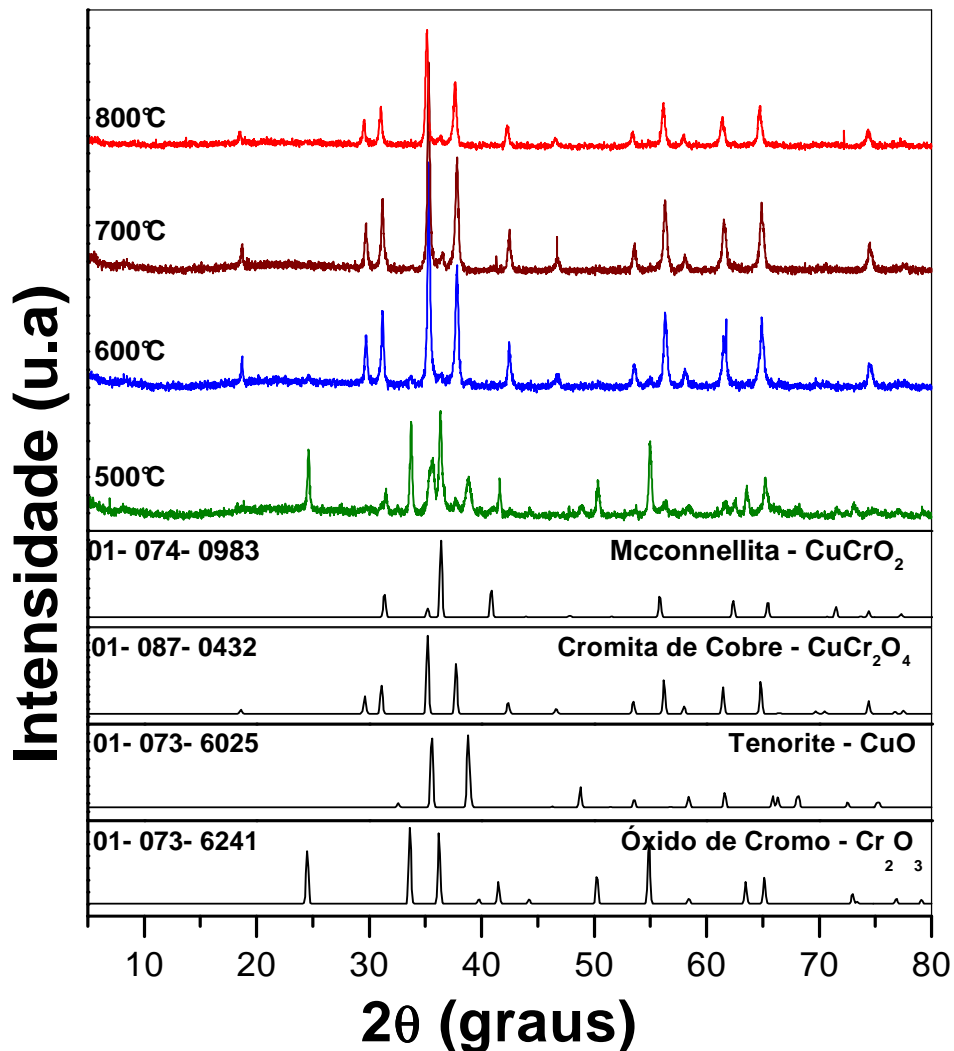
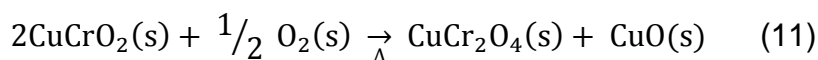
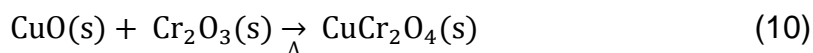


Figura 30. DRX das cromitas de cobre preparadas pelo método de combustão com uréia (CU), calcinadas a 500(CU5), 600(CU6), 700(CU7) e 800°C (CU8) por 6h.

Padrões similares de difração são observados para o precursor CU (Figura 29) e o catalisador CU5, com a presença das fases CuO, Cr₂O₃ e CuCrO₂. A 500°C, observa-se a diminuição da intensidade das reflexões características da fase CuCrO₂ em 31,4 e 36,4°, com o surgimento de novas reflexões de baixa intensidade em 18,7, 35,2 e 37,8° característico do início da formação da nova fase CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432). A formação da cromita de cobre poderá ocorrer conforme a Equação 10 devido à transferência dos íons Cu²⁺ para a rede do Cr₂O₃ (Ma e outros, 2010). Outra possibilidade é pela oxidação da Mcconnellita já presente no material CU5, através da calcinação em atmosfera ambiente, Equação 11. Tal fato é acompanhado pelo aumento da intensidade das reflexões características da fase CuO em 35,5, 38,8 e 48,8°.



Quando o material é calcinado a 600°C pode-se notar uma mudança acentuada no perfil do difratograma, com o surgimento de reflexões bem definidas e de grande intensidade característicos da estruturação da fase tetragonal da cromita de cobre.

O aumento da temperatura de calcinação para 700 e 800°C provocou um aumento gradativo da cristalinidade da fase tetragonal da CuCr_2O_4 obtida, observada pelo aumento da intensidade das reflexões principalmente em 29,7; 31,2; 35,2 e 37,82°. Verifica-se também que as reflexões das fases CuO e Cr_2O_3 não encontram-se presentes, provavelmente por estarem finamente dispersas com tamanho de partícula inferior a 4nm, ou ainda pela formação da fase cromita de cobre como demonstrado pela Equação 9. Além disso, observam-se reflexões de baixa intensidade referente à fase CuCrO_2 .

A Figura 31 mostra a relação entre o tamanho de cristalito e a temperatura de calcinação.

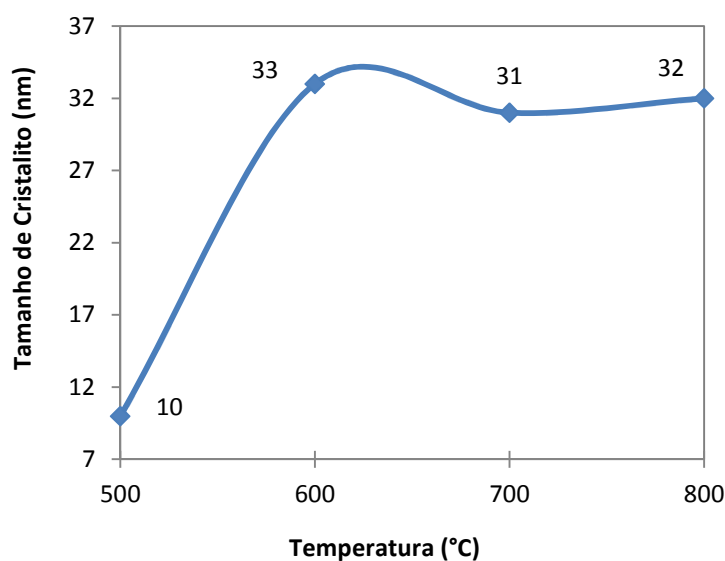


Figura 31. Tamanho de cristalito dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão (CU), calcinados em diferentes temperaturas.

O aumento da temperatura de calcinação resultou em crescimento do cristalito da fase cromita de cobre, passando de 10nm no catalisador calcinado a 500°C, para 33, 32 e 31nm nas temperaturas 600, 700 e 800°C, respectivamente, como pode ser visto na Figura 30. O crescimento dos cristalitos decorre da sinterização provocada pela calcinação em altas temperaturas. Nota-se que a partir de 600°C ocorre uma estabilização no crescimento do tamanho dos cristalitos permanecendo num tamanho entre 31 – 33 nm, sugerindo que até 800°C não ocorrem outras transformações de fase, além das mencionadas anteriormente.

5.2.1.2 Análise Elementar por Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX)

Os resultados da análise elementar por EDX mostrados na Tabela 8 demonstram que os teores experimentais são bastante semelhantes aos valores nominais de cobre e de cromo, com erros relativos de 2,16% para o cobre e 3,82% para o cromo, mantendo-se dentro do erro esperado para a técnica. Este fato experimental pode ser explicado se levarmos em conta que o método de preparação por combustão minimiza as perdas por ser feito em uma única etapa de síntese que é caracterizada pela mistura dos precursores (nitratos e combustível), seguido da combustão (reação auto-propagante).

Tabela 8. Composição estimada pela análise de EDX (m/m%) do catalisador cromita de cobre sem calcinar (CU), que posteriormente foi calcinado nas diferentes temperaturas.

% Cr		% Cu	
Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
44,91	46, 23	27,44	26, 11

5.2.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (DRIFTS)

A cromita de cobre não é um espinélio normal, mas um espinélio tetragonalmente distorcido na temperatura ambiente (Roy e Ghose, 1999). Esta distorção tetragonal ocorre devido ao efeito Jahn-Teller, associado ao sítio

tetraédrico dos íons Cu^{2+} . Na distribuição atômica os átomos de cobre ocupam os sítios tetraédricos, com quatro átomos de oxigênio vizinhos nos vértices de um tetraedro distorcido e os átomos de cromo ocupam os sítios octaédricos, com seis átomos de oxigênio vizinhos nos vértices de um octaedro distorcido. Em temperaturas mais altas os íons Cu^{2+} são redistribuídos entre os sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura, originando um espinélio cúbico, em uma transformação martensítica reversível de primeira ordem, na temperatura de 580°C (Roy e Ghose, 1999).

Os espectros na região do infravermelho das cromitas de cobre calcinadas em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 32. O material recém sintetizado CU apresenta bandas características das vibrações Cr–O do óxido de cromo em 444, 416 e 565 cm^{-1} , vibrações das ligações Cu–O do óxido de cobre em 447 e 531 cm^{-1} e uma banda em 744 correspondente ao estiramento Cr–O, proveniente da formação da fase CuCrO_2 , confirmado pelos dados de DRX.

Com a evolução da temperatura até 500°C , percebe-se o deslocamento da banda de estiramento Cr–O de 615 para 622 cm^{-1} , acompanhado pelo surgimento de picos referentes à formação da fase CuCr_2O_4 no DRX.

No tratamento térmico a 600°C , percebe-se uma mudança expressiva no perfil do espectro, que é indicado pela definição das bandas, formando bandas intensas. As bandas características de vibração de CuCr_2O_4 aparecem em 627 cm^{-1} e 529 cm^{-1} que referem-se, respectivamente, à vibração das ligações Cu–O em ambiente tetraédrico e Cr–O em ambiente octaédrico (George e Sugunan, 2008; Li e Cheng, 2008). Uma banda em 570 cm^{-1} também foi observada no espectro das amostras, a qual pode estar associada à presença de íons Cu(II) em outro ambiente químico, possivelmente na forma de óxido de cobre finamente dividido, como mostra a comparação com o espectro de CuO.

Com o aumento da temperatura de calcinação para 700 e 800°C as bandas de vibração referentes à cromita de cobre ficaram mais definidas pelo aumento da cristalinidade da fase CuCr_2O_4 , como observado na análise de DRX. A banda de vibração referente a ligação Cr–O na estrutura da fase CuCrO_2 apresentou um decréscimo decorrente do aumento da temperatura de calcinação, não sendo observada para o material CU6.

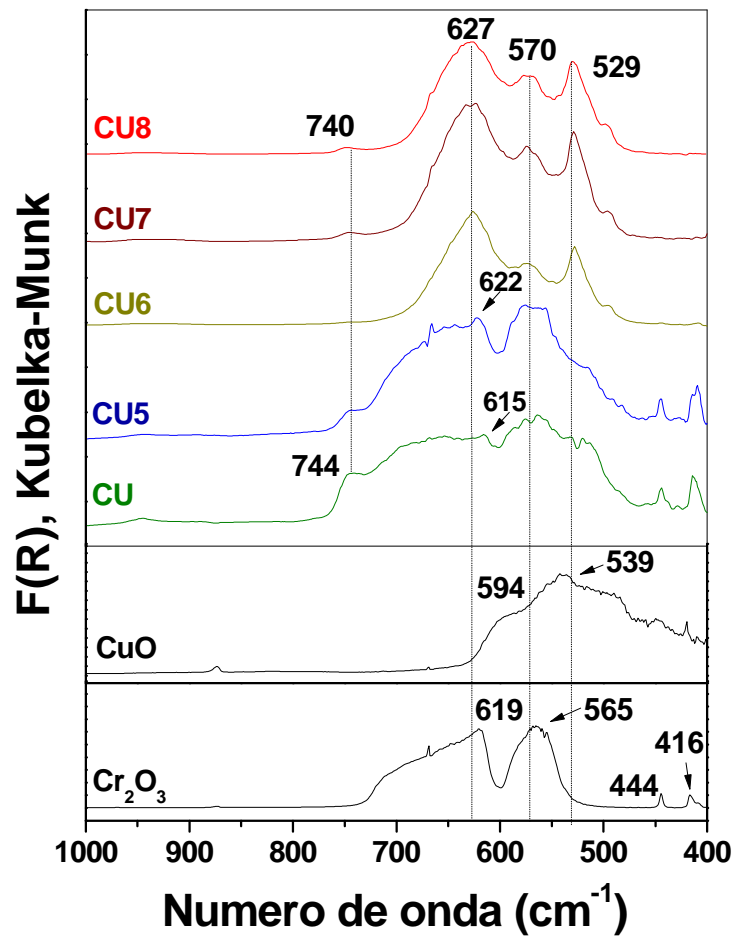


Figura 32. FTIR das cromitas de cobre sintetizada pelo método de combustão com uréia.

5.2.1.4 Perfis de redução termoprogramada (TPR)

Os perfis de TPR-H₂ são mostrados na Figura 32. A redução de Cr³⁺ pelo hidrogênio é termodinamicamente desfavorável (Castiglioni e outros, 1995), portanto todos os picos apresentados no perfil podem ser associados à redução do íon Cu²⁺ em diferentes ambientes químicos e/ou interações com a matriz da cromita.

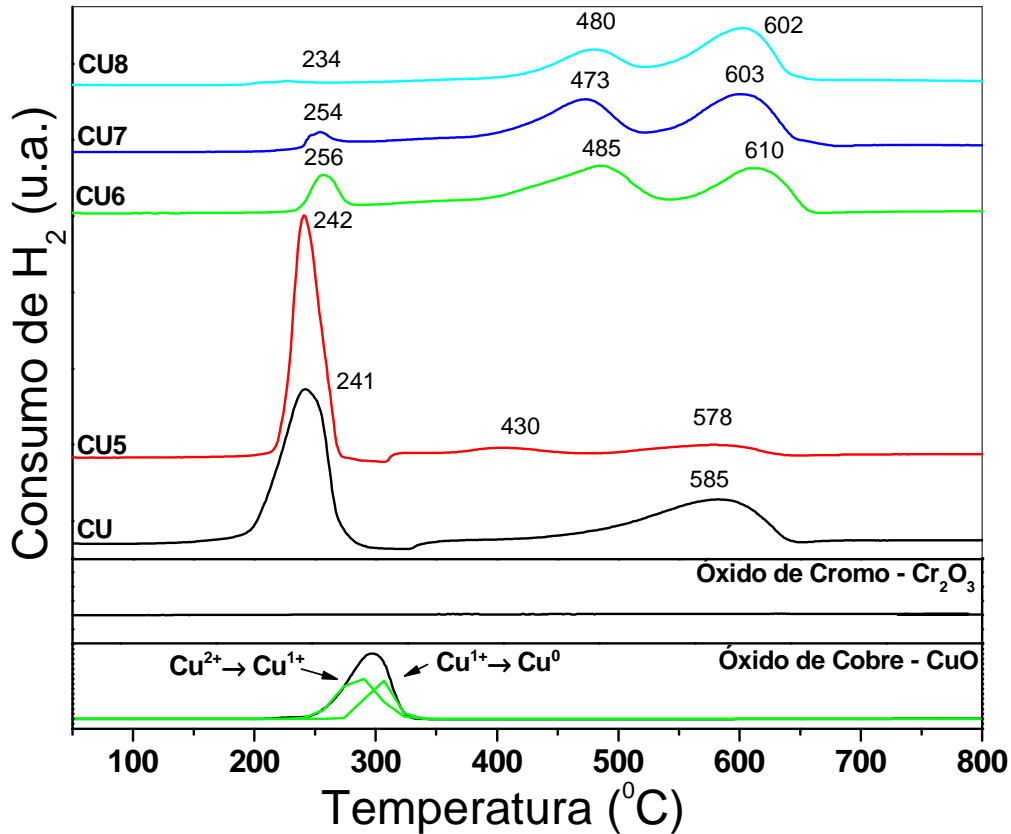


Figura 33. Perfis de TPR-H₂ dos catalisadores preparados por combustão utilizando uréia como combustível e calcinados de 500 a 800°C.

Uma amostra de CuO mássico foi submetida às mesmas condições para fins de comparação, apresentando dois picos de redução entre 230 – 350°C, com $T_m = 291$ e 317°C, que podem ser atribuídos à redução do Cu²⁺ a Cu¹⁺ no primeiro evento e para o segundo a redução de Cu¹⁺ a Cu⁰ pelo hidrogênio. Todas as amostras sintetizadas apresentaram picos de redução em baixa temperatura, na faixa de 198 e 356°C, que podem ser atribuídos a redução do óxido de cobre. O óxido de cobre pode estar com diferentes tamanhos de partícula, finamente disperso e/ou com fraca interação com a fase cromita de cobre, (Liang e outros, 2009) ou com a fase McConnelita.

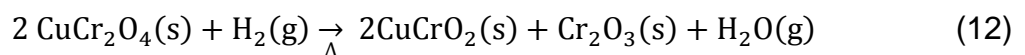
As transformações da fase tetragonal para a fase cúbica dificultam a redução dos íons cobre(II) na estrutura da cromita (Maniecki e outros, 2010), provocando o deslocamento dos picos de redução do cobre a temperaturas mais elevadas, efeito também influenciado por partículas maiores que são mais difíceis de reduzir do que na superfície devido às limitações difusionais (Mahoney e outros, 1979; Ma e outros, 2010). Deste modo, pode-se sugerir que os dois picos de redução em alta

temperatura são referentes à redução da espécie Cu^{2+} a Cu^+ na estrutura da cromita de cobre e Cu^+ a Cu^0 na estrutura da McConnelita (Kameoka e outros, 2008; Kim e outros, 2010).

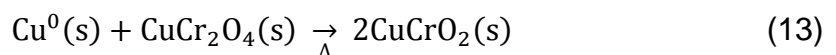
O catalisador recém-preparado CU apresentou um único pico de redução a altas temperaturas, em 585 °C que é referente à redução da fase CuCrO_2 como demonstrado por Kameoka e colaboradores (Kameoka e outros, 2008) e confirmado pela presença desta fase por DRX. A fase McConnelita foi formada no processo de síntese por combustão. Já o catalisador calcinado a 500°C, apresenta dois picos de redução a altas temperaturas, o primeiro em 430°C que corresponde a redução da espécie Cu^{2+} a Cu^+ na fase cromita de cobre em formação como discutido na análise de DRX, e um segundo pico em 578°C referente à redução da espécie Cu^+ a Cu^0 na estrutura da Mcconnelita. O decréscimo da área do segundo pico de redução na amostra CU5 em relação ao material CU é decorrente da reestruturação dessa fase CuCrO_2 como demonstrado na Equação 11.

Os materiais calcinados nas temperaturas 600, 700 e 800°C apresentaram perfis de redução semelhantes. Os picos de redução a temperaturas mais baixas em torno de 250°C referente ao cobre segregado, que foi diminuindo com o aumento da temperatura de calcinação, fato relacionado com a migração dos cátions Cu^{2+} para a rede do cromo (Ma e outros, 2010) como observado pelo DRX. O segundo pico em 473 a 480°C é referente à redução dos cátions Cu^{2+} para Cu^+ na estrutura da cromita de cobre. A redução da cromita de cobre leva a formação da fase CuCrO_2 que poderá ocorrer por duas formas (Tonner e outros, 1984; Monnier e outros, 1985):

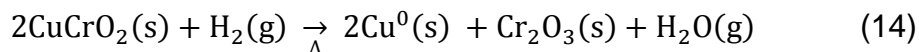
- i) redução direta da cromita de cobre, Equação 12.



- ii) por uma reação reversa entre o metal de cobre e a cromita de cobre, Equação 13.



gerando um terceiro pico de redução entre 602 e 610°C, que corresponde a redução dos cátions Cu^{1+} a Cu^0 na fase McConnelita, formando cobre metálico e óxido de cromo.



Os resultados de análise quantitativa normalizada pela massa dos experimentos de redução termoprogramada encontram-se na Figura 34.

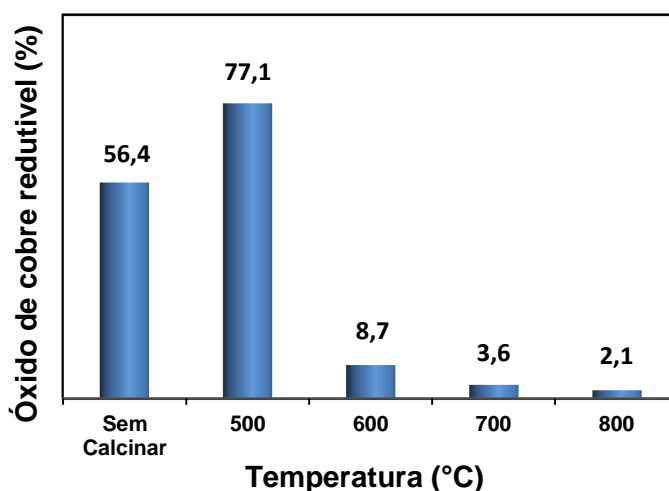


Figura 34. Percentagem normalizada de óxido de cobre reduzido no TPR- H_2 até a temperatura de 300°C, dos catalisadores preparados por combustão utilizando ureia como combustível calcinados de 500 a 800°C.

O material recém sintetizado apresentou 56,4% do cobre na forma de óxido de cobre e provavelmente o óxido de cobre restante 43,6% estará formando a fase CuCrO_2 . A calcinação a 500°C provocou a desestruturação da fase CuCrO_2 , Equação 12, liberando o óxido de cobre, fato que aumenta a quantidade de cobre reduzido a baixa temperatura em relação a amostra anterior, que passou para o valor de 77,1%, sendo que o restante do óxido de cobre (22,9%) deve estar contido na estrutura da fase CuCrO_2 residual e na fase cromita de cobre formada durante a calcinação. A 600°C ocorre uma redução drástica da quantidade de cobre redutível de 77,1% na amostra calcinado a 500°C para 8,7% quando calcinado a 600°C, fato explicado pela formação majoritária da cromita de cobre, como demonstrado pelo aumento da intensidade dos picos de difração de raios-X. Com o aumento da temperatura para 700 e 800°C foi notado uma redução gradativa da quantidade de cobre reduzido, demonstrando uma elevada migração das espécies de cobre para

estrutura do óxido de cromo, formando majoritariamente a cromita de cobre e uma pequena parcela da McConnelita para os materiais CU7 e CU8, como observado pelo DRX e FTIR.

5.2.1.5 Determinação de área metálica

Para melhor compreensão, os resultados de área metálica foram reunidos na Tabela 9. Os resultados demonstram que o valor de área metálica obtida está coerente com os obtidos por Bienholz (2011), já que foi utilizado o mesmo método de quantificação por quimissorção de N_2O .

Tabela 9. Área superficial do cobre, S_{Cu} , nos catalisadores sintetizados pelo método de combustão, determinados por quimissorção de N_2O .

Catalisador	S_{Cu} (m^2/g_{cat})	Dispersão (%)
CU	13,2	9,2
CU5	24,6	20,6
CU6	18,8	11,8
CU7	9,1	5,4
CU8	11,5	6,8

Bienholz e colaboradores (2011) não identificaram nenhuma correlação clara entre a área metálica do cobre e o teor de cobre nos catalisadores em seus estudos, sugerindo que outras influências devem ser levadas em consideração, como a influência da natureza do suporte ou do método de preparação dos catalisadores.

Ma e colaboradores (2010) relataram que a redução do óxido de cobre suportado sobre as fases $CuCr_2O_4$ e Cr_2O_3 , provoca uma grande estabilidade térmica nas partículas de cobre, causada pela forte interação com estas fases. Esse efeito foi mais intenso sobre a cromita de cobre, em comparação com o óxido de cromo. Kameoka e colaboradores (2008) verificaram efeito semelhante de estabilização do cobre metálico sobre a fase $CuCrO_2$. Esses resultados sugerem que partículas mais estabilizadas termicamente diminuem o efeito de sinterização e perda de área metálica.

Todos os materiais calcinados, obtidos a partir do catalisador CU, apresentam a mesma concentração de cobre, como observado nos resultados de EDX. A variação de área metálica do cobre pode ser racionalizada pela influência da temperatura de calcinação, da quantidade de cobre redutível, e da estabilidade das partículas de cobre quando reduzidas sobre os suportes (CuCrO_2 ou CuCr_2O_4), Figura 35.

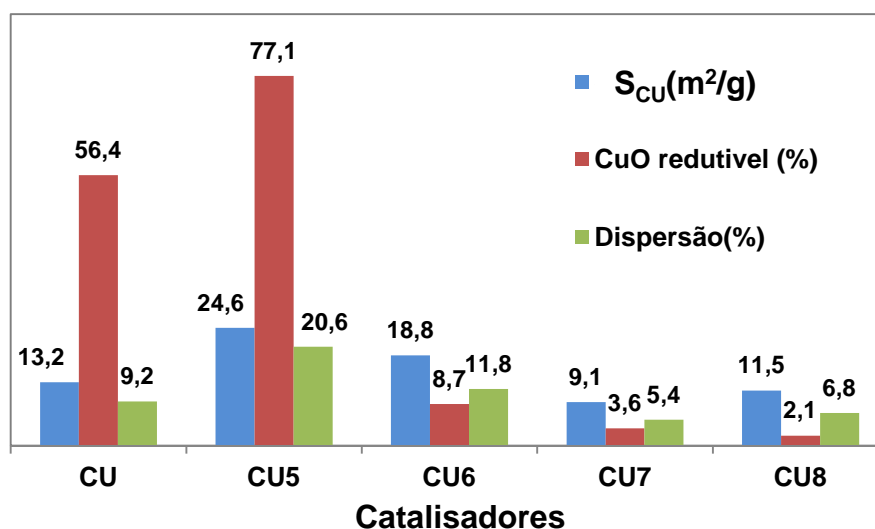


Figura 35 Percentagem normalizada de óxido de cobre reduzido no TPR- H_2 até a temperatura de 300°C , dos catalisadores preparados por combustão utilizando ureia como combustível calcinados de 500 a 800°C , relacionados com a área metálica superficial do cobre metálico.

O material CU5 apresentou maior área metálica do cobre, devido à maior quantidade de óxido de cobre segregado, portanto redutível até 300°C , e à maior estabilidade térmica destas partículas quando reduzidas sobre a fase CuCrO_2 e principalmente sobre CuCr_2O_4 e/ou geradas pela redução destas fases (Kameoka e outros, 2008; Ma e outros, 2010).

O catalisador CU6 foi o segundo a demonstrar maior área metálica superficial, porém a quantidade de óxido de cobre redutível é inferior ao catalisador CU, Figura 34, que apresentou a terceira maior área metálica. Isso se deve provavelmente à formação de cromita de cobre no catalisador CU6, que estabiliza melhor as partículas de cobre reduzidas do que a McConnellita, fase predominante no material CU.

Os catalisadores de menor área metálica foram os preparados em mais altas temperaturas, CU7 (4,5%) e CU8 (5,7%), calcinados a 700 e 800°C, respectivamente. Estes baixos valores se devem provavelmente à perda das propriedades texturais por sinterização das partículas, aliado a pequena quantidade de óxido segregado disperso, que foi maximizada pela migração dos íons Cu^{2+} para a estrutura do óxido de cromo, formando a cromita de cobre.

A Figura 36.a correlaciona a área metálica e a dispersão. Verificou-se que a área metálica do cobre apresenta uma relação linear com a dispersão metálica, conforme esperado. Por outro lado, a Figura 36.b confirma a importância da temperatura de calcinação na estruturação das fases CuCrO_2 e CuCr_2O_4 , que atuam dispersando e estabilizando o cobre metálico formado. Porém o aumento da temperatura de calcinação resulta em perda de área metálica, porque facilita a migração de íons Cu^{2+} para a rede do espinélio, dificultando sua redução.

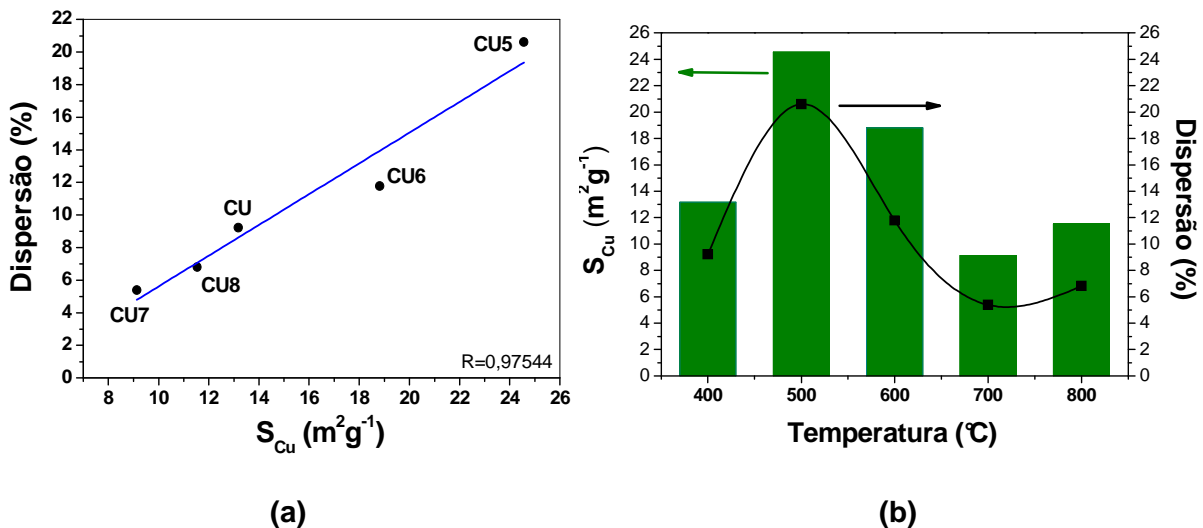


Figura 36.(a)Relação entre a área metálica superficial do cobre e sua dispersão, (b) Relação entre a temperatura e área metálica superficial e dispersão do cobre sobre os catalisadores

5.2.1.6 Análises textural (BET e BJH)

As isotermas de adsorção de nitrogênio das cromitas de cobre calcinadas em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 37. As isotermas apresentadas por todos os materiais podem ser classificadas segundo Brunauer, Emmett e Teller (Figueiredo e Ribeiro, 1989) como sendo do tipo III. Onde a formação da

monocamada só o corre em altos valores de P/P_0 , indicando que a interação adsorvente-adsorbato é muito fraca e as moléculas do gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do sólido, ocorrendo geralmente em matérias não porosas onde a adsorção ocorre na superfície geométrica das partículas do material (Figueiredo e Ribeiro, 1989) ou o adsorvente não possuem estruturas mesoporosas bem definidas. Assim os resultados das análises texturais para os materiais calcinados em diferentes temperaturas não serão utilizados para a interpretação dos resultados catalíticos.

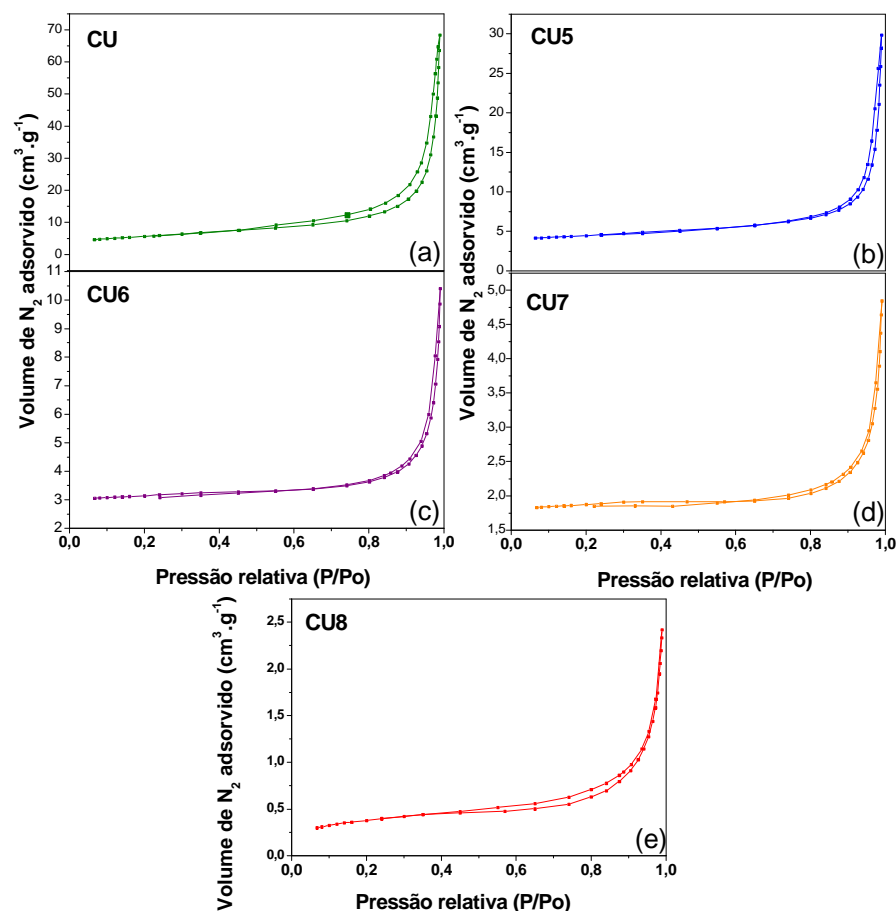


Figura 37. Isothermas de adsorção de N_2 para os catalisadores: (a) CU, (b) CU5, (c) CU6, (d) CU7, (e) CU8.

As propriedades texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 10. Pode-se observar que o material sem calcinar CU, Figura 37(a), apresentou as melhores propriedades texturais devido a formação de mesoporos secundários observados pelo surgimento de um *loop* de histerese em altas regiões de P/P_0 .

Tabela 10. Propriedades texturais das cromitas de cobre calcinados em diferentes temperaturas.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	^a V _P (cm ³ /g)
CU	17,8	0,1046
CU5	6,9	0,0423
CU6	2,7	0,0119
CU7	1,7	0,0051
CU8	1,9	0,0034

^a Volume de poros e diâmetro de poros determinado pelo método BJH

^b Tamanho de cristalito obtido por DRX

5.3 INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE

Com o objetivo de analisar a influência de diferentes métodos de síntese sobre a área metálica e as propriedades texturais das cromitas de cobre, foram sintetizados dois novos materiais:

- 1) pelo método da combustão utilizando glicina como combustível (CG); e
- 2) pelo método dos precursores poliméricos ou método Pechini (PE),

Ambos os materiais foram calcinados a 600°C por 6h, a fim de permitir comparação com a amostra CU6, preparada pelo método de combustão empregando ureia como combustível.

5.3.1 Avaliação catalítica

A Figura 38 apresenta os resultados da atividade catalítica dos materiais sintetizados por diferentes métodos na reação na hidrogenólise do glicerol em fase vapor. Todos os materiais apresentaram 100% de conversão. Os resultados ilustraram que o catalisador preparado pelo método da combustão empregando glicina como combustível (CG6) foi o mais seletivo para 1,2-PD nas condições

estudadas, alcançando um valor de 27% de seletividade após 8 h de reação. Observa-se que a seletividade a etilenoglicol também aumenta, como resultado da hidrogenólise direta do glicerol, de acordo com o mecanismo proposto na literatura (Van Ryneveld e outros, 2011).

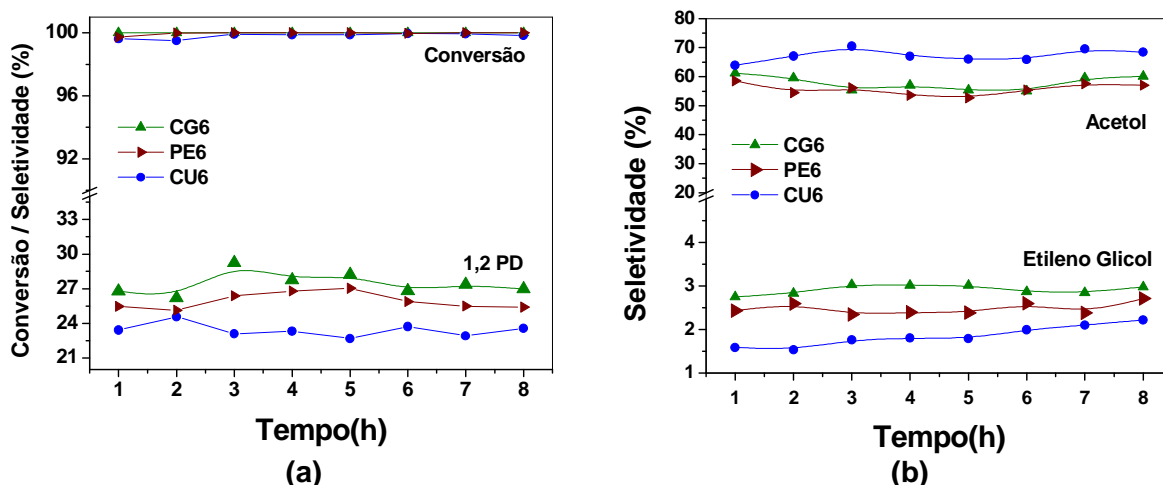


Figura 38. Atividade catalítica das cromitas de cobre sintetizadas por diferentes métodos na hidrogenólise do glicerol. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a acetol e etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador = 600mg; razão Hidrogênio/Glicerol = 90; vazão de glicerina 10% = 2,2 cm³ h⁻¹ e temperatura de reação = 240°C.

Os outros catalisadores também foram seletivos para 1,2-PD, apresentando uma seletividade de 25% (PE6) e 23% (CU6). No geral, os resultados dos testes mostraram que a variação da seletividade entre os materiais é muito pequena, indicando que a influência do método de síntese foi pequena.

Na tentativa de correlacionar os resultados catalíticos com a dispersão e a área metálica dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos, foram feitos os gráficos mostrados na Figura 39.a e b. O catalisador preparado pelo método de combustão utilizando glicina como combustível (CG6), que foi o mais seletivo a 1,2-PD, apresentou uma maior área metálica (55 m²/g), quando comparada aos dos catalisadores preparados pelo método Pechini (32 m²/g) ou pelo método de combustão utilizando uréia como combustível (19 m²/g). A seletividade a 1,2-PD apresentou uma relação linear com o aumento da área do cobre metálico, Figura 39.a, porém a seletividade aos diferentes produtos não foi fortemente afetada com o aumento da área metálica, sugerindo um efeito de nivelamento pela temperatura de calcinação dos materiais (600°C, 6 h). A Figura 39.b mostra comportamento

semelhante para a dispersão, por esta apresentar uma relação linear com a área metálica.

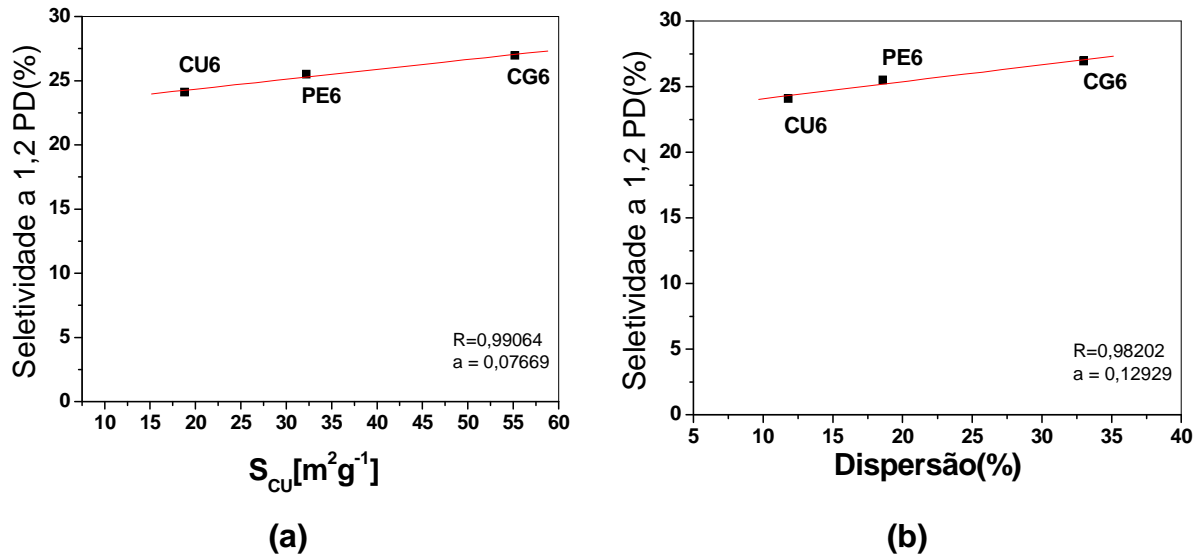


Figura 39. Relação entre a área superficial do cobre na superfície dos catalisadores preparados por diferentes métodos e a seletividade a 1,2-PD após 8 horas de reação.

5.3.2 Concentração da glicerina

Na Figura 40 são mostrados os resultados do estudo da variação da concentração de glicerol de 10 ou 30% na atividade catalítica do catalisador CG6, visando maximizar a produção de propilenoglicol.

A conversão de glicerol se manteve estável em 100% após 8 h de reação. A seletividade a 1,2-PD alcançou um máximo de 38% para a solução contendo 30% de glicerol, com diminuição da seletividade a acetol, indicando que a diminuição do teor de água do meio reacional maximiza a hidrogenação do acetol a propilenoglicol. Resultados semelhantes foram obtidos por (Mane e outros, 2010).

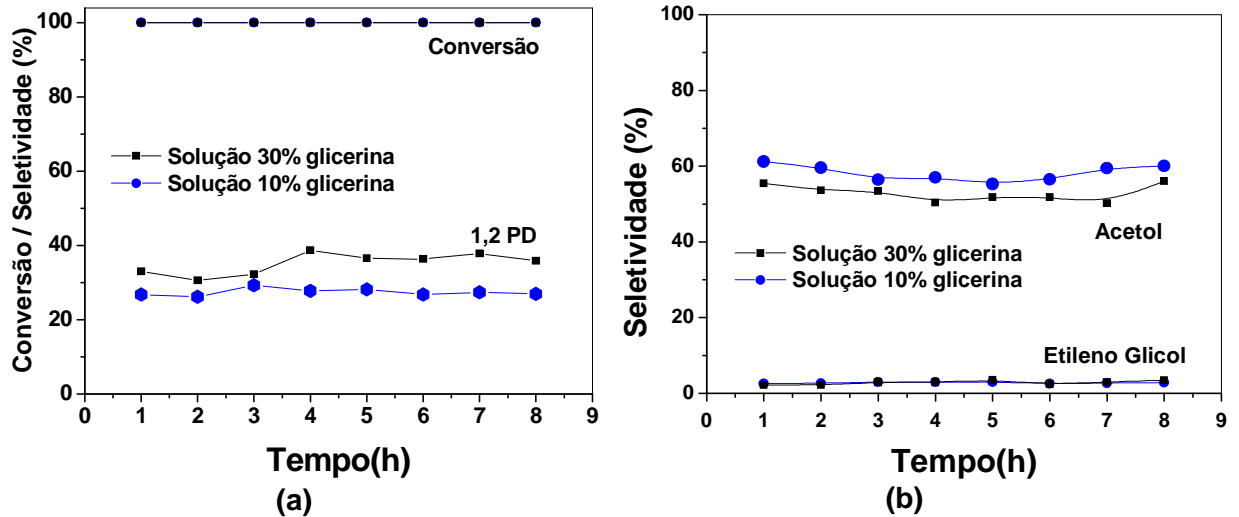


Figura 40. Atividade catalítica do catalisador CG6 na hidrogenólise do glicerol, variando a concentração da glicerina. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador = 600 mg, temperatura = 240°C; vazão de glicerina = 2,2 cm³ h⁻¹.

5.3.2 Caracterização dos catalisadores

5.3.2.1 Análise Elementar por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

Os resultados da análise elementar por EDX são apresentados na Tabela 11. Os três materiais apresentaram composições bastante semelhantes ao teórico, dentro da faixa de erro de 7%. As maiores perdas ocorreram no material CG, possivelmente devido a expulsão de uma pequena quantidade dos precursores para fora do recipiente de síntese após a ocorrência de reações intensas durante a combustão. Este fato é mais pronunciado quando a glicina é utilizada como combustível, devido ao seu maior poder calorífico quando comparado a ureia.

Tabela 11. Análise elementar por EDX (m/m%) dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos.

Catalisador	% Cr		% Cu	
	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
CU6		46, 23		26, 11
CG6	44,91	45, 93	27,44	25, 71
PE6		46, 39		26, 65

5.3.5 Difractometria de raios-X (DRX)

Na Figura 41, são mostrados os resultados da análise de DRX das cromitas de cobre preparadas por diferentes métodos de síntese.

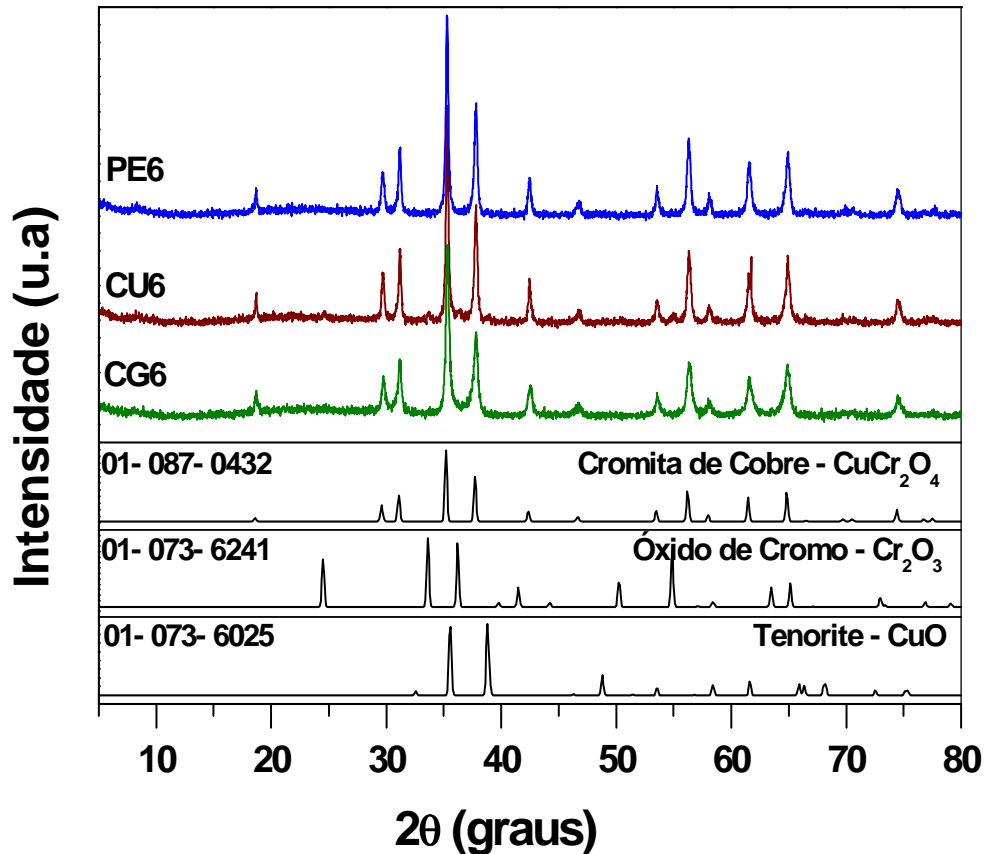


Figura 41. Difratogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados pelos diferentes métodos e calcinados a 600°C por 6h.

O catalisador sintetizado pelo método dos precursores poliméricos Pechini (PE6), apresentou a formação de uma única fase, a cromita de cobre, de acordo com o padrão PDF# 01-087-0432.

Este método oferece a possibilidade da preparação de complexos de alta homogeneidade em escala molecular, além de um bom controle estequiométrico, devido a formação de quelatos entre o ácido cítrico e os cátions, provocando uma distribuição uniforme e homogênea dos cátions metálicos na rede polimérica. Outro fato importante é a formação de pequenos cristalitos, como observado na Tabela 12.

Tabela 12. Tamanho de cristalito calculado por DRX (nm)

Amostra	CU6	CG6	PE6
Cristalito (nm)	33	31	24

Para o catalisador preparado pelo método da combustão com ureia (CU6) observou-se que houve a formação da fase cromita de cobre e a presença de picos de difração de baixa intensidade, características da fase Cr_2O_3 e CuO , como discutido anteriormente.

No entanto, o material CG6 apresentou somente picos de difração referentes a fase cromita de cobre. Tal fato está relacionado ao maior poder calorífico da glicina em relação a ureia, que leva a uma maior temperatura de combustão, a qual favorece a migração dos íons Cu^{2+} para a rede do óxido de cromo.

5.3.6 Espectroscopis na região do infravermelho (DRIFTS)

Os espectros de refletância difusa na região do infravermelho das cromitas de cobre preparadas pelos diferentes métodos são mostrados na Figura 42.

As bandas características do CuCr_2O_4 aparecem em 627cm^{-1} e 529cm^{-1} e referem-se, respectivamente, à vibração das ligações Cu-O em ambiente tetraédrico e Cr-O em ambiente octaédrico (Li e Cheng, 2008).

Uma banda em 570cm^{-1} também foi observada no espectro das amostras, independentemente do método de preparação empregado. Esta banda pode estar associada à presença de íons Cu(II) em outro ambiente químico, possivelmente na forma de óxido de cobre finamente dividido, como mostra a comparação com o espectro de CuO . Este resultado sugere que mesmo nas amostras PE6 e CG6, para as quais observou-se um perfil de raios-X característico da fase CuCr_2O_4 , pode existir algum CuO segregado e finamente dividido sobre a superfície do catalisador.

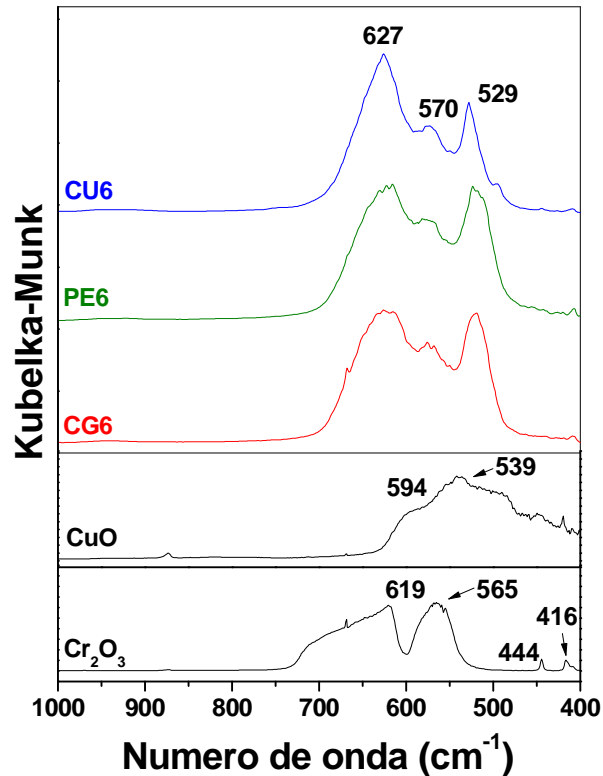


Figura 42. FTIR das cromitas de cobre preparados pelos diferentes métodos, calcinados a 600°C por 6 h.

5.3.6 Perfis de redução termoprogramada (TPR)

Os perfis de TPR-H₂ das cromitas de cobre preparadas pelos diferentes métodos são mostrados na Figura 43.

Em nenhum dos perfis de redução são observados picos de redução da espécie Cr³⁺ pelo hidrogênio, indicando que a redução é termodinamicamente desfavorável, resultado também observado por Liang e colaboradores (Liang e outros, 2009). Deste modo todos os picos apresentados podem ser associados à redução das espécies de cobre em diferentes ambientes químicos e/ou interações com a matriz da cromita.

Para fins de comparação foi sintetizado um padrão de óxido de cobre mássico pelas mesmas condições que os catalisadores e submetido às mesmas condições de análise por TPR. O perfis de redução apresentaram dois picos entre 218 – 342°C,

com $T_m = 272$ e 289°C , que podem ser atribuídos à redução do Cu^{2+} a Cu^+ , no primeiro evento, e à redução de Cu^+ a Cu^0 , no segundo.

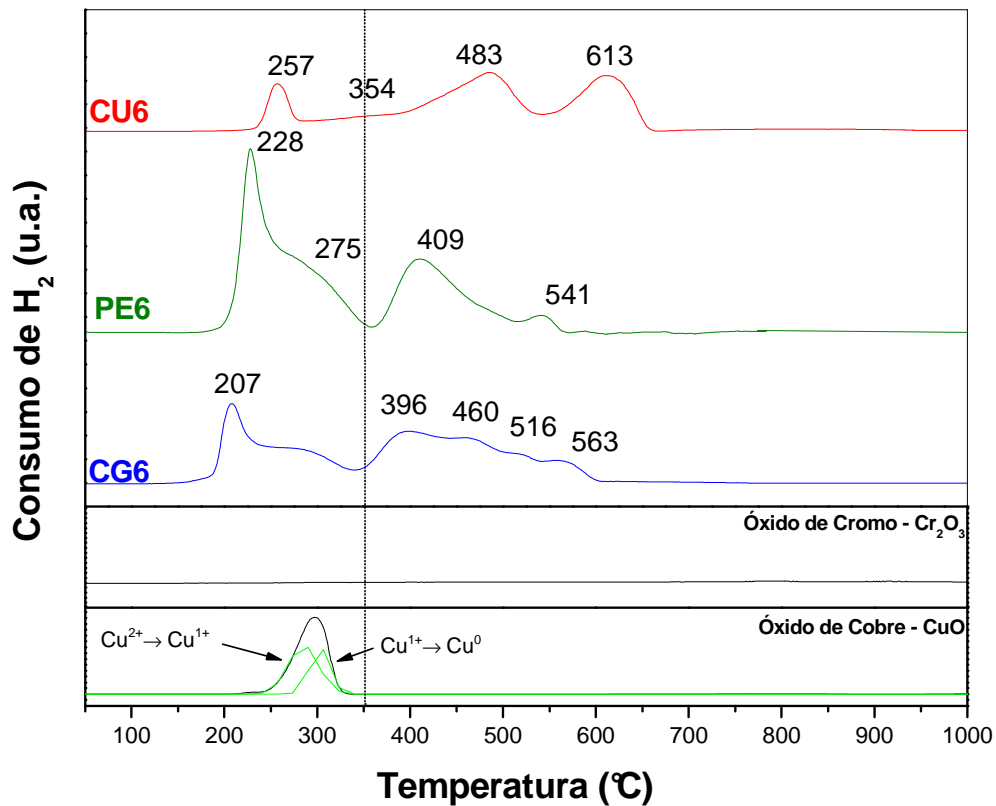


Figura 43. Perfis de TPR-H₂ dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos calcinados a 600°C por 6h.

As amostras sintetizadas pelos diferentes métodos apresentaram picos de redução em baixa temperatura ($T_m < 354^\circ\text{C}$), que, por comparação com o padrão, podem ser atribuídos à redução de CuO . Este óxido de cobre pode estar finamente disperso na superfície da cromita, com diferentes tamanhos de partícula e fraca interação com a matriz CuCr_2O_4 (Liang e outros, 2009).

Estas espécies de cobre facilmente redutíveis são aquelas que sofrerão redução preferencialmente nas condições de pré-tratamento dos catalisadores antes do teste catalítico. Entretanto, apesar do teor de CuO redutível ser maior na amostra preparada pelo método Pechini, a amostra preparada pelo método de combustão com glicina apresentou maior seletividade, sugerindo que a área metálica e a dispersão metálica são maiores para CG6, como mostrado anteriormente.

Como discutido anteriormente, a formação da fase cromita de cobre e as transformações da fase tetragonal para a fase cúbica em altas temperaturas

dificultam a redução dos íons cobre(II) na estrutura da cromita (Kim e outros, 2010), provocando o deslocamento dos picos de redução a temperaturas mais elevadas, efeito também influenciado por partículas maiores, que são mais difíceis de reduzir do que na superfície devido às limitações difusionais (Mahoney e outros, 1979; Ma e outros, 2010).

A partir dessas informações e com dados da literatura (Castiglioni e outros, 1995; Kameoka e outros, 2008), pode-se sugerir que os dois picos de redução em alta temperatura, observados para a amostra CU6, são indicativos à redução das espécies de cobre; na faixa de temperatura de 396-483°C referente redução de Cu^{2+} a Cu^+ na fase CuCr_2O_4 e Cu^+ a Cu^0 na faixa de temperatura 516-613°C da fase CuCrO_2 . Estes picos estão deslocados para menores valores de temperatura nas amostras CG6 e CU6 por efeito da diminuição do tamanho de cristalito da cromita de cobre.

5.3.7 Análise de área metálica superficial e dispersão

Na Tabela 13 são mostrados os valores da área metálica e dispersão do cobre sobre os catalisadores preparados pelos diferentes métodos.

Tabela 13. Área metálica e dispersão do cobre determinados por quimissorção de N_2O .

Catalisador	S_{Cu} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)	Dispersão (%)
PE6	32,2	18,6
CU6	18,8	11,8
CG6	55,2	33,0

Com a análise da Tabela 13, pode-se observar que o catalisador CG6 apresentou maiores valores de área metálica e dispersão, seguido dos catalisadores PE6 e CU6. O método da combustão com glicina favorece a redução do óxido de cobre com maior qualidade que os outros métodos, favorecendo uma maior dispersão e área metálica.

Foi observado uma relação linear entre a área e a dispersão metálica (Figura 44.a) para todos os métodos de síntese estudados. Porém, o mesmo não ocorreu quando comparado com a quantidade de óxido de cobre redutível, indicando que a

qualidade do cobre redutível depende do método de síntese e da estabilidade promovida pelo suporte ou estrutura no momento da redução.

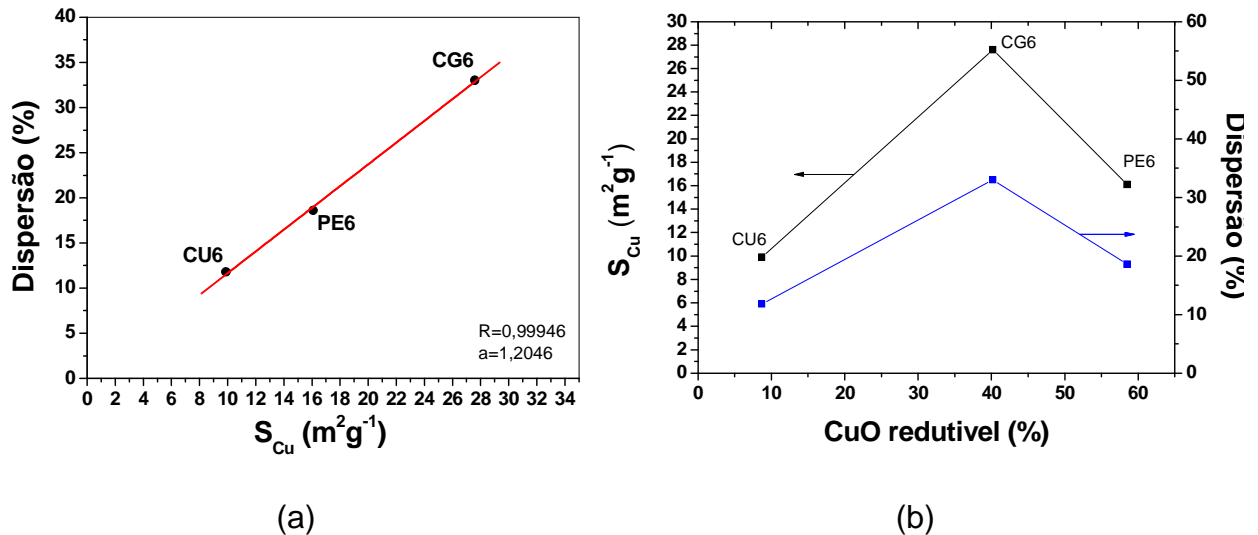


Figura 44. (a) Relação entre a dispersão e a área metálica; (b) Relação da área metálica e dispersão com a percentagem de óxido de cobre reduzido no TPR- H_2 até a temperatura de 350°C para os diferentes métodos de preparação das cromitas de cobre.

5.3.8 Análises textural (BET e BJH)

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores preparados por diferentes métodos de síntese são mostradas na Figura 45.

As isotermas apresentadas pelos materiais são do tipo III e denotam o mesmo comportamento discutido no item 5.1.6. Nota-se que a variação do método de síntese não contribuiu significativamente para melhoria das propriedades texturais da cromita de cobre, Tabela 14.

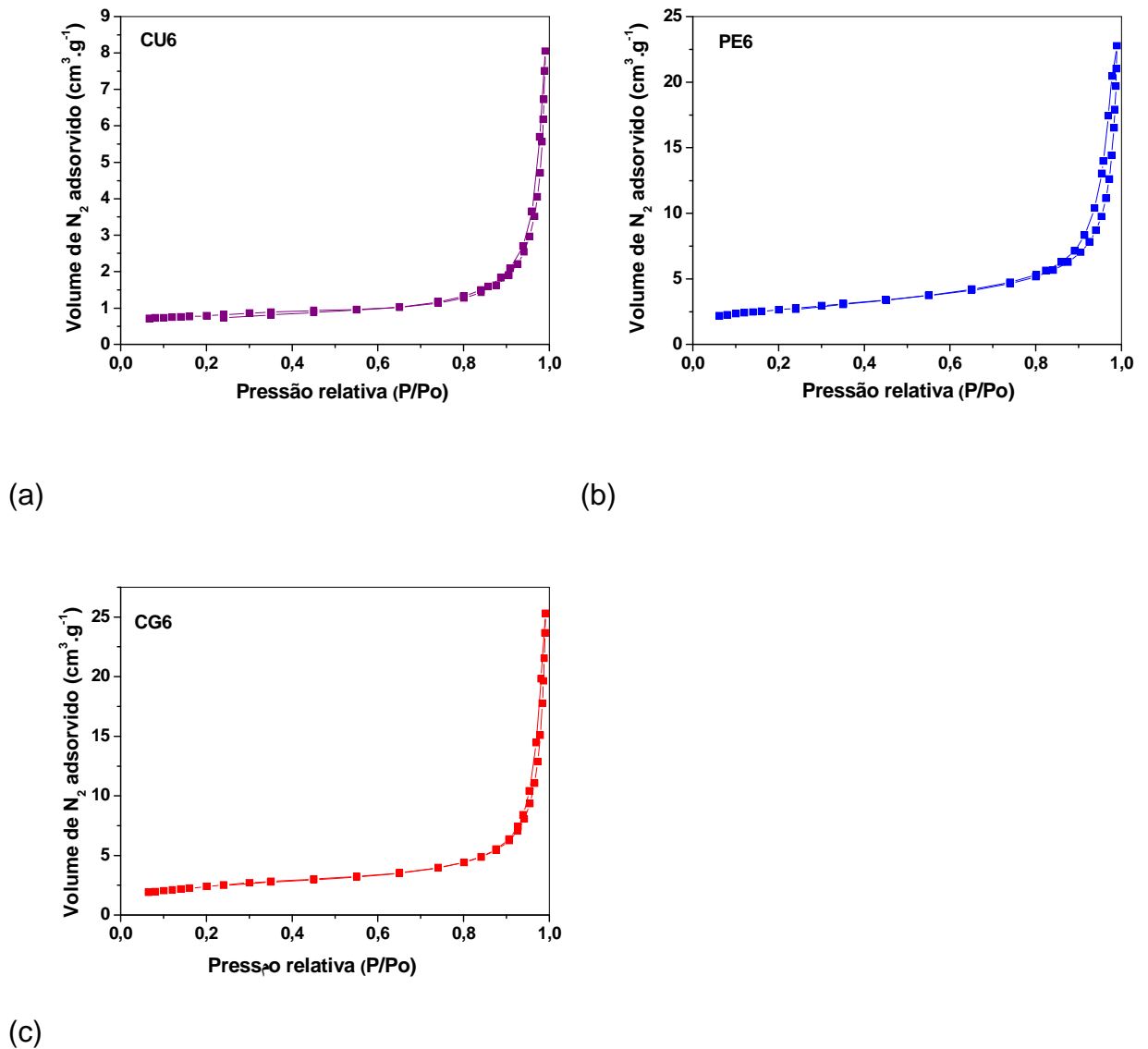


Figura 45. Isotermas de adsorção de N₂ para os catalisadores: (a) CU6, (b) PE6, (c) CG6

Tabela 14. Propriedades texturais das cromitas de cobre preparadas por diferentes métodos.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	^a v _P (cm ³ /g)	^b D _{DRX} (nm)
PE6	9,4	0,0338	24
CG6	8,5	0,0373	31
CU6	2,7	0,0119	33

^a Volume de poros e diâmetro de poros determinado pelo método BJH

^b Tamanho de cristalito obtido por DRX.

Não foi encontrado na literatura informações sobre a área BET de cromitas de cobre sintetizadas por combustão utilizando glicina ou ureia. Porém, áreas específicas baixas foram verificadas quando utilizados outros métodos de síntese como o da impregnação ($15,1 \text{ m}^2/\text{g}$) ou coprecipitação ($19,3 \text{ m}^2/\text{g}$) em materiais calcinados a 550°C por 6h (Kim e outros, 2010). Alguns estudos tem utilizado carbono como suporte para aumentar a área superficial obtendo $33\text{m}^2/\text{g}$ (Liang e outros, 2009).

5.4 INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO COMO PROMOTOR TEXTURAL ($\text{CuAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$)

5.4.1 Atividade catalítica

A Figura 46 apresenta os resultados da atividade catalítica dos materiais CU6 e Al0.5-6 na reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor.

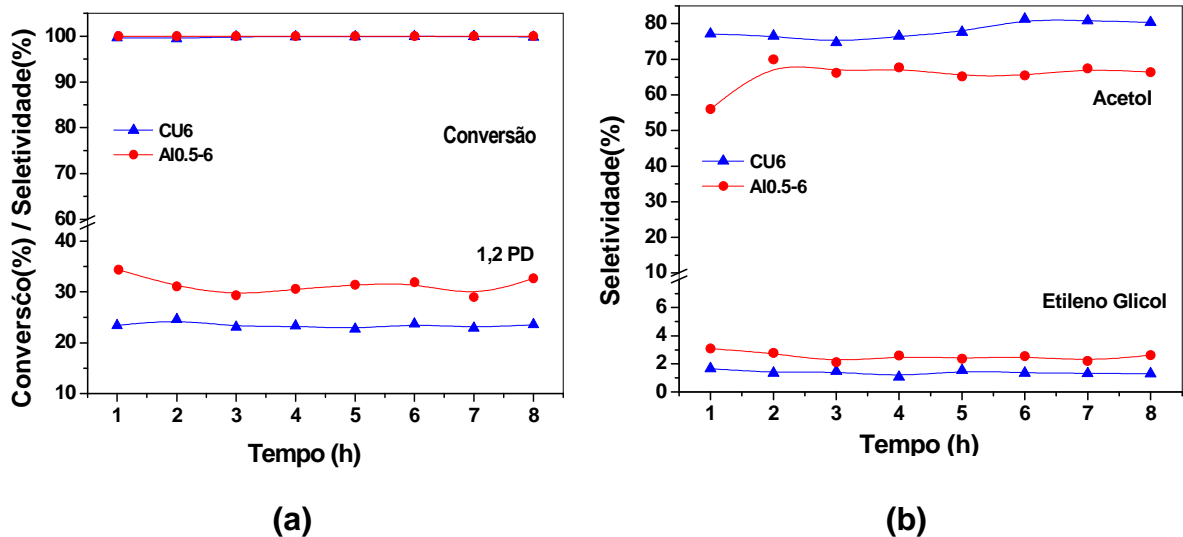


Figura 46. Avaliação catalítica dos vários catalisadores na hidrogenólise do glicerol. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol; Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; temperatura, 240°C ; razão Glicerol/Hidrogênio, 90:1; solução de glicerina de 10% com vazão de $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Os dois materiais mostraram uma conversão de glicerol de 100% em até 8h de reação, mostrando que não ocorreu desativação. Contudo, o catalisador

contendo alumínio na estrutura da cromita (Al0.5-6), demonstrou melhor seletividade a 1,2-PD (31%), seguido do material CU6 (24%), no mesmo tempo de reação.

A seletividade a 1,2-PD aumenta pela ação promotora do alumínio, que favorece um aumento da dispersão e da área metálica, como mostrado na Tabela 15.

Tabela 15. Área superficial do cobre, S_{Cu} , das cromitas de cobre sintetizadas pelos diferentes métodos e dispersão metálica, determinados por quimissorção de N_2O .

Catalisador	S_{Cu} (m^2/g_{cat})	Dispersão (%)
CU6	18,8	11,8
Al0.5-6	41,1	23,6

5.4.1 1. Avaliação da concentração de glicerina

O estudo do aumento da concentração da solução de glicerina no sistema reacional de 10 para 30% para o catalisador Al0.5-6 é apresentado na Figura 47.

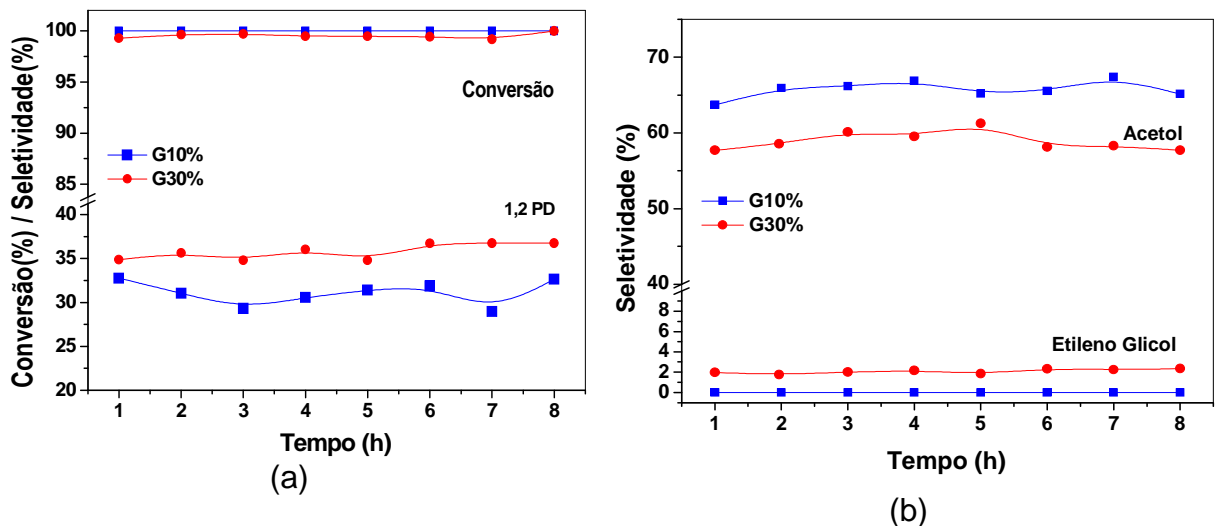


Figura 47. Atividade catalítica do catalisador Al0.5-6 na hidrogenólise do glicerol, variando a concentração da glicerina. (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; temperatura, 240°C; vazão de glicerina de $2,2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

A conversão de glicerol se manteve estável em 100%, quando a concentração variou de 10 para 30%. A seletividade a 1,2-PD alcançou um máximo de 39% empregando a solução contendo 30% de glicerina, indicando que a redução das moléculas de água do meio reacional maximiza a hidrogenação do acetol a 1,2-PD. Resultados semelhantes foram obtidos por Mane e colaboradores (2010) que observou o aumento da seletividade com a concentração de glicerina até 60%.

5.4.2 Caracterização dos catalisadores

5.4.2.1 Análise Elementar por Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX)

A composição elementar estimada pela análise de EDX é mostrada na Tabela 16.

Tabela 16. Análise elementar por EDX dos catalisadores preparados por combustão com e sem alumínio como promotor textural.

Catalisador	% Cr		% Cu		% Al	
	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
Al0.5	35,61	36,81	29,00	26,80	6,16	6,20
CU6	44,91	46,23	27,44	26,11	—	-

Os resultados mostram significativas variações do teor de cobre no catalisador Al0.5-6 (7,5 %) e de cromo no catalisador CU6 (4,8%), que podem ser explicadas a partir das perdas de material no momento da combustão.

5.4.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

A Figura 48, mostra o difratograma de raio-X do material modificado com alumínio.

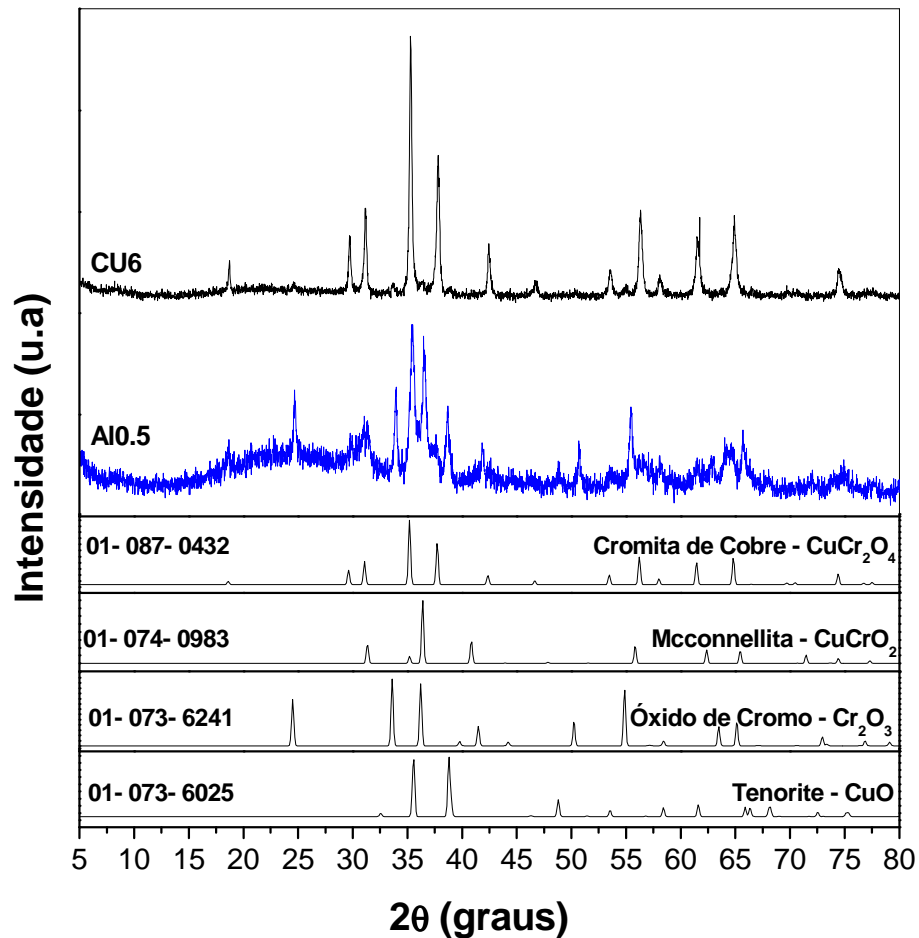


Figura 48. Difratomogramas de raios-X dos catalisadores modificados com alumínio.

A substituição parcial de cromo por alumínio na estequiometria do material provocou mudanças significativas no difratograma. Por comparação com o material CU6, o material Al0.5-6 apresentou fase cromita de cobre e picos referentes aos óxidos de cromo e cobre mais intensos e definidos. A fase McConnellita se encontra presente com picos de baixa intensidade em 31,4, 36,5, 55,9 e 65,4° e a alumina pelo halo amorfo entre 15 e 35°. Além da fase amorfa, é possível que o alumínio esteja substituindo isomorficamente o cromo na estrutura da cromita de cobre.

5.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho dos catalisadores CU6 e Al0.5-6 são mostrados na Figura 49.

As bandas referentes as vibrações da cromita de cobre (627 cm^{-1} e 529 cm^{-1}) permanecem no material Al0.5-6, porém, com uma perda da intensidade pelo alargamento das bandas de vibração, principalmente na faixa de 600 a 800 cm^{-1} , característica da vibração da ligação Al-O (Lv e outros, 2010).

A substituição do cromo pelo alumínio no material provocou o aumento da quantidade de óxido de cobre segregado, como evidenciado na análise de DRX e observado pela intensificação da banda referente a vibração da ligação Cu – O em 566 cm^{-1} (Faillace, 2001).

A banda de vibração referente a vibração da ligação Cr–O na estrutura da fase CuCrO_2 em 744 cm^{-1} não aparece no espectro, provavelmente por estar sobreposta a banda de vibração da ligação Al–O, como comparado com o padrão do Al_2O_3 .

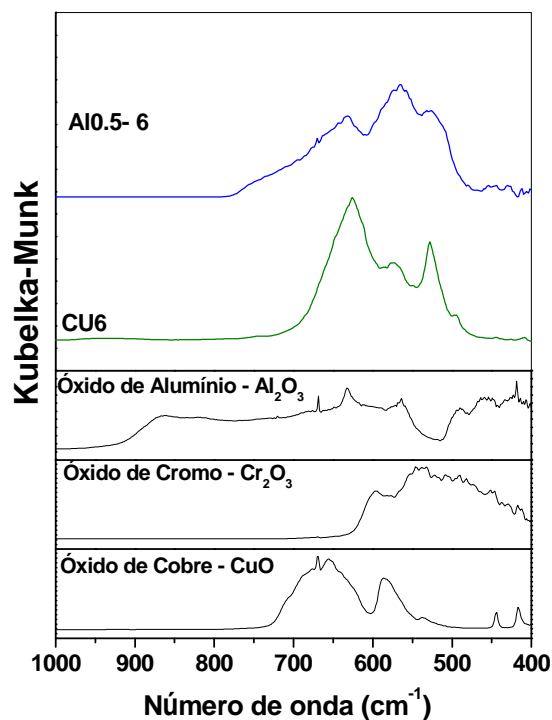


Figura 49. Espectro DRIFTS dos catalisadores CU6 e Al0.5-6.

5.4.6 Perfis de redução termoprogramada (TPR)

Os perfis de redução termoprogramada dos materiais CU6 e Al0.5-6 são mostrados na Figura 50.

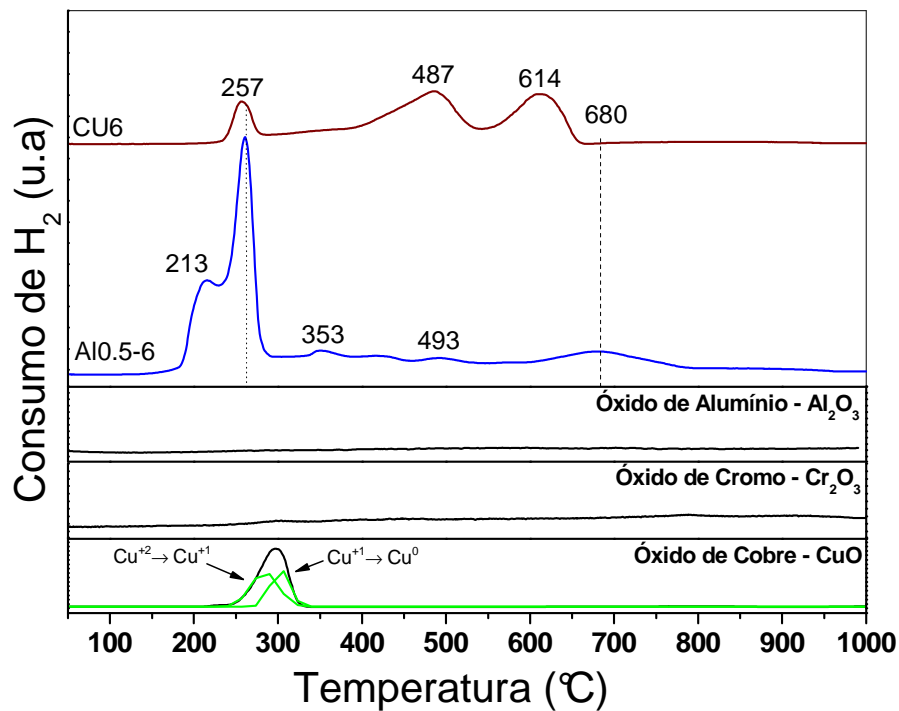


Figura 50. Perfis de TPR- H_2 dos catalisadores modificados com alumínio calcinados a $600^\circ C$ por 6h.

Para efeito de comparação foi realizado uma análise com o óxido de alumínio, que não apresentou picos de redução, indicando que nessas condições a redução do Al_2O_3 não é termodinamicamente favorável, como para o óxido de cromo, discutido anteriormente. Dessa forma, todos os picos de redução seriam referentes a redução do cobre.

No material CU6 o pico de redução em $253^\circ C$ é referente a fase do cobre segregado, como observado pelo DRX. O segundo pico em $487^\circ C$ é referente à redução dos cátions Cu^{2+} para Cu^+ na estrutura da cromita de cobre, gerando um terceiro pico de redução em $614^\circ C$, que corresponde a redução dos cátions Cu^{1+} a Cu^0 na fase McConnelita.

A substituição de parte do cromo por alumínio no material Al0.5-6 apresentou mudanças significativas nos perfis de TPR. O pico de redução em 213 e $257^\circ C$, característicos de CuO redutível em baixa temperatura, foram significativamente maiores, indicando uma pequena formação de outras fases com o óxido de cobre.

Os picos em 355 e $423^\circ C$ são referentes a redução da cromita de cobre com diferentes tamanho de partícula, já o pico em $680^\circ C$ pode ser atribuído a redução da fase McConnelita presente no material como observado na análise de DRX e

formada a partir da redução da cromita de cobre. O deslocamento do pico de redução pode ser atribuído a modificações causadas pelo alumínio.

5.4.7 Área metálica e Dispersão

A Figura 51, traça uma comparação entre a quantidade de óxido de cobre redutível e a dispersão e área metálica superficial do cobre metálico.

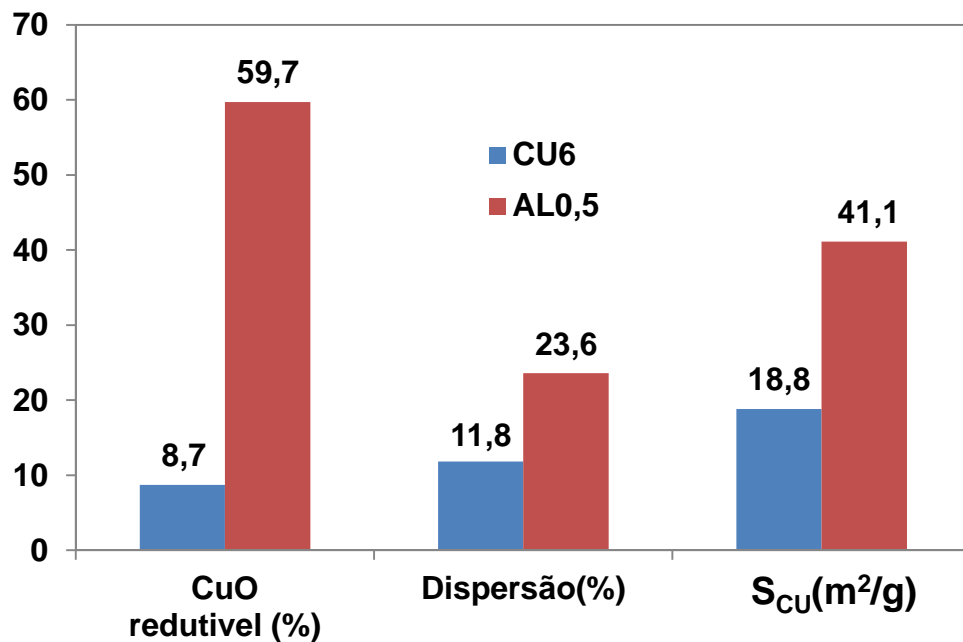


Figura 51. Comparação entre quantidade de óxido de cobre redutível até a temperatura de 300°C, dispersão e área metálica do cobre para os catalisadores CU6 e Al0.5-6.

A quantidade de óxido de cobre redutível até a temperatura de 300°C foi de 8,7% para a amostra CU6 e 59,7% para a amostra AL0.5-6. A maior quantidade de óxido de cobre redutível no material Al0.5-6 se deve pela menor formação de estruturas que estabilizam o cobre, como a cromita de cobre e a McConnellita.

A dispersão metálica para o catalisador Al0.5-6 foi aproximadamente o dobro em relação ao material CU6, indicativo que o alumínio melhorou as propriedades texturais, favorecendo o aumento da dispersão e da área metálica superficial. No entanto, não se observa uma relação clara entre estas propriedades texturais e a quantidade de óxido redutível.

5.4.8 Análise textural (BET e BJH)

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores preparados por CU6 e Al0.5-6 são mostradas na Figura 52. Apesar de ambos os materiais apresentarem o mesmo tipo de isoterma de adsorção (Tipo III), característica de materiais não porosos ou macroporosos, a substituição de 0,5 mol do cromo por alumínio na estequiometria nominal do material Al0.5-6 provocou uma mudança significativa em suas propriedades texturais.

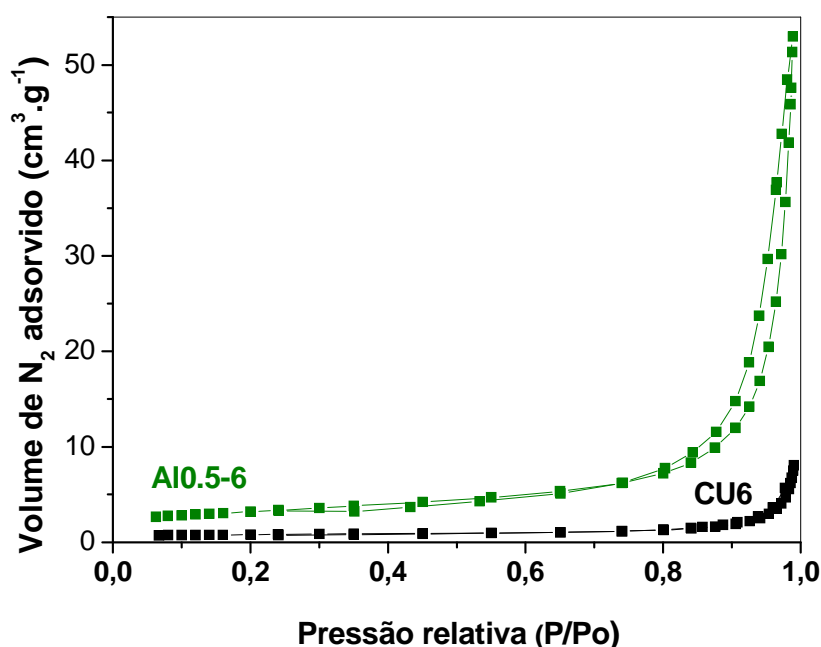


Figura 52. Isotermas de adsorção de N₂ para os catalisadores

O material contendo alumínio apresenta um volume adsorvido bem mais significativo, com um loop de histerese mais evidenciado em altos valores de pressão relativa P/P_o , indicando que no material Al0.5-6 existem mesoporos secundários, formados pela agregação de partículas. O tratamento das isotermas pelos métodos BET e BJH levou às propriedades texturais que são apresentadas na Tabela 17.

Comparando-se os materiais CU6 e Al0.5-6, observa-se crescimentos significativos na área superficial, no volume de poro e no diâmetro de poro, fatores que podem favorecer a atividade e a seletividade da reação.

Tabela 17. Propriedades texturais dos catalisadores de cobre e cromo calcinados a 600°C e modificados com alumínio.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_{P}^{a} (cm ³ /g)
Al0.5-6	11,2	0,0820
CU6	2,7	0,0119

^a Volume de poros e diâmetro de poros determinado pelo método BJH

O material Al0.5-6 apresentou uma distribuição de poro relativamente larga, com diâmetro médio de poro de 19 nm, após a incorporação do alumínio. Isto indica que o alumínio atua como promotor textural ao aumentar V_{P} e S_{BET} , o que influencia diretamente na atividade e seletividade da hidrogenólise.

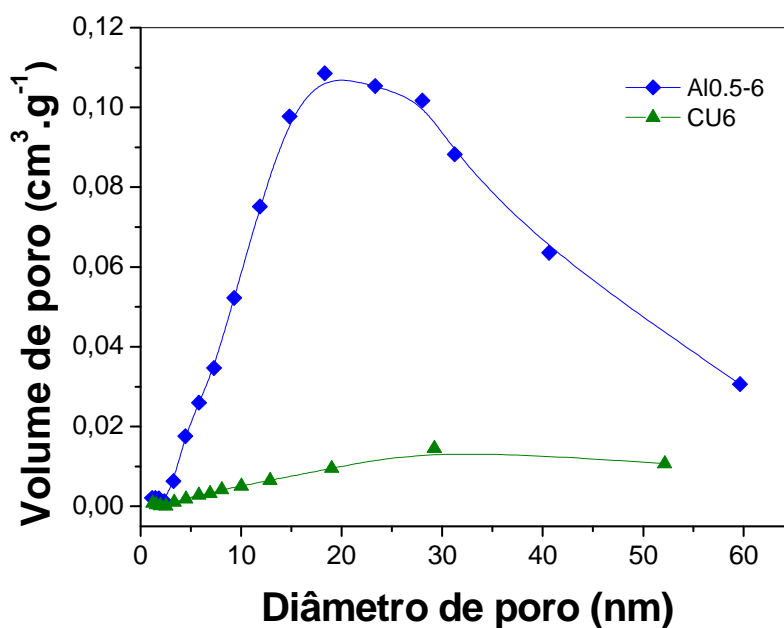


Figura 53. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores modificados com alumínio e calcinados a 600°C por 6h.

5.5 COMPARAÇÃO ENTRE TODOS CATALISADORES TESTADOS

A Figura 54 mostra a relação entre a área metálica de todos os catalisadores estudados em função da seletividade.

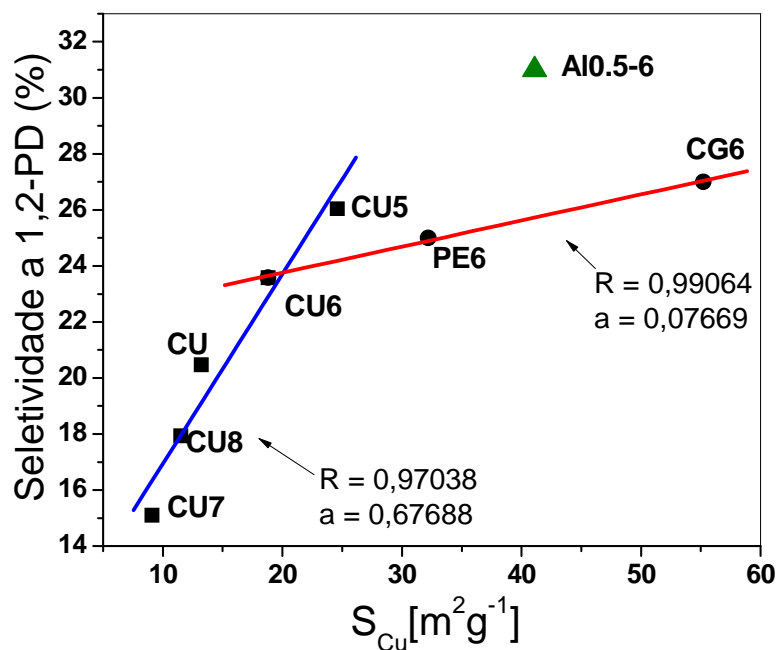


Figura 54. Comparação entre todos os catalisadores testados. Relação entre área metálica superficial e seletividade a 1,2-PD

Com a observação da linha azul, pode-se notar que menores temperaturas de calcinação afetam diretamente no acréscimo de seletividade a partir do aumento da área metálica do cobre.

No entanto, a partir do estudo da variação do método de síntese, indicado pela linha vermelha, observou-se um efeito de nivelamento da seletividade, mesmo com o aumento da área metálica. Este comportamento indica que há um comprometimento da textura dos materiais, quando calcinados a 600°C.

Com a substituição de parte do cromo por alumínio, observa-se um ganho de seletividade, embora o catalisador apresente menor valor de área metálica superficial do cobre, possivelmente devido a melhoria das propriedades texturais (S_{BET} e V_p).

A Figura 55 mostra a relação entre o volume de poro dos materiais e a seletividade a 1,2-PD. Podemos observar que os catalisadores mais seletivos entre os três blocos de estudo (Efeito da temperatura de calcinação, efeito do método de síntese e efeito da substituição parcial de cromo por alumínio) foram aqueles que apresentaram os maiores volumes de poro, exceto o material CU que não é calcinado e apresenta uma menor área metálica, e com destaque para a cromita

modificada com alumínio (Al_{0.5-6}) que provocou uma abertura na estrutura potencializando as propriedades catalíticas.

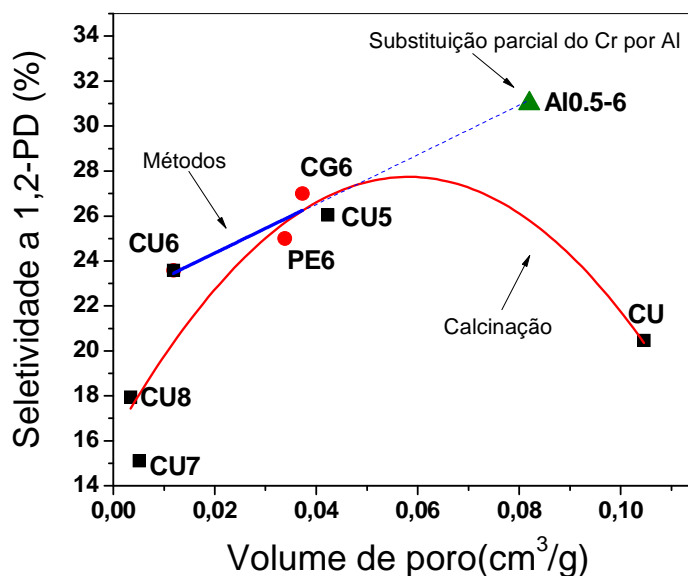


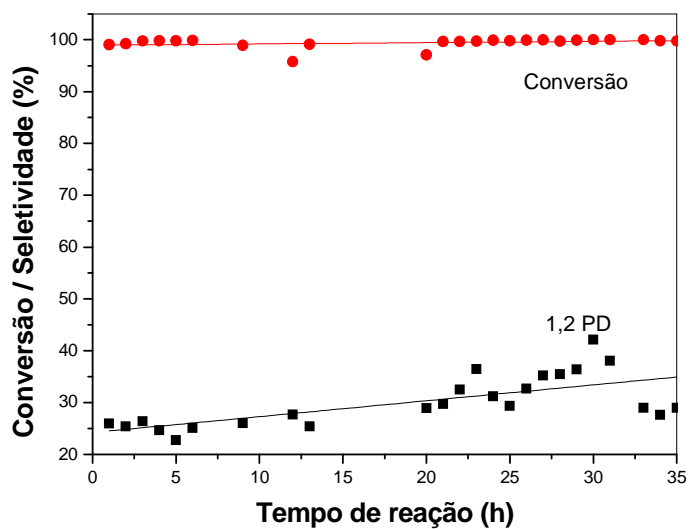
Figura 55e. Comparação entre todos os catalisadores testados. Relação entre volume de poro e seletividade a 1,2-PD.

5.6 TESTES DE LONGA DURAÇÃO

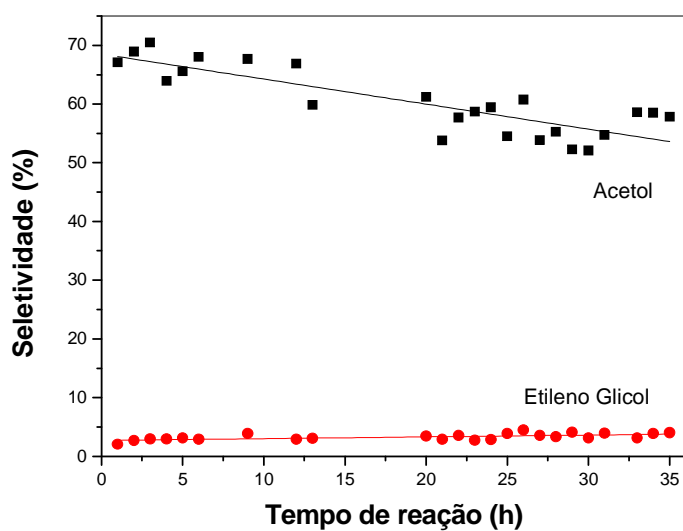
Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica e seletividade por um longo tempo de duração, foi realizado um teste catalítico com 35 h de duração na presença de um novo catalisador sintetizado na mesma estequiometria do material $\text{CuAl}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$, Figura 56.

A conversão de glicerol permaneceu em 100% durante todo o teste, indicando que não ocorreu a desativação do catalisador. A seletividade a 12-PD se manteve dentro da faixa de variação de 22,7 a 42,09 % e a seletividade a acetol apresentou uma variação entre 55 e 72%.

Estes resultados demonstram que o material apresenta atividade e seletividade estáveis durante um longo período.



(a)



(b)

Figura 56. Atividade catalítica do catalisador Al_{0.5} na reação de hidrogenólise do glicerol em 35 horas (a) conversão de glicerol e seletividade a 1,2-PD; (b) seletividade a Acetol e Etilenoglicol. Condições de reação: massa do catalisador, 600mg; temperatura, 240°C; razão Hidrogênio/Glicerol, 90:1; vazão de glicerina de 2,2 cm³ h⁻¹.

6 CONCLUSÕES

Todos os catalisadores sintetizados mostraram-se ativos na reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor e a pressão ambiente, com boa seletividade a 1,2-propanodiol (1,2-PD). A alta seletividade a acetol e a etilenoglicol, principais subprodutos identificados nos efluentes reacionais, sugerem que o mecanismo da reação ocorre via desidratação do glicerol a acetol, seguido da hidrogenação deste intermediário o 1,2-PD, tal como proposto na literatura. O etilenoglicol resulta da hidrogenólise direta do glicerol.

Os estudos preliminares empregando como catalisador a cromita de cobre preparada pelo método da combustão com uréia, permitiram a otimização dos parâmetros reacionais com vistas a maximizar a seletividade ao produto de interesse. A redução da temperatura e aumento da razão molar hidrogênio/glicerol influenciaram positivamente no desempenho dos catalisadores empregados, contribuindo com um aumento na conversão do glicerol e na seletividade a 1,2PD.

O estudo da atividade dos óxidos demonstrou que o cobre metálico é a fase ativa principal, o óxido de cromo tem atividade relativamente baixa, atuando mais na desidratação do glicerol a acetol, e o óxido de alumínio apresentou-se inativo, podendo ser utilizado como promotor textural. Observou-se um efeito sinérgico entre as fases CuO e Cr₂O₃, que é mais pronunciado quando se forma uma estrutura do tipo cromita de cobre, CuCr₂O₄.

A formação das fases cristalinas cromita de cobre (CuCr₂O₄) e McConnellita (CuCrO₂) é importante na estabilização do cobre metálico, resultante da redução do óxido de cobre segregado durante o pre-tratamento redutor, aumentando a dispersão, a área metálica e, conseqüentemente, a seletividade a 1,2-PD.

A temperatura de calcinação dos catalisadores afeta de forma significativa as propriedades texturais do catalisador. O aumento da temperatura de calcinação causou a diminuição da área superficial metálica e da seletividade, devido a perda de propriedades texturais.

As cromitas de cobre sintetizadas por diferentes métodos e calcinadas a 600°C por 6h, apresentaram uma relação linear entre a seletividade e a área metálica. Por outro lado, o efeito do aumento da área metálica não foi acompanhado por um aumento significativo na seletividade, indicando que a calcinação a 600°C

apresenta um efeito nivelador na seletividade, provavelmente por diminuir as demais propriedades texturais do catalisador (S_{BET} e V_{P}).

A incorporação do alumínio na formulação do catalisador dificulta a formação das fases CuCr_2O_4 ou CuCrO_2 , mas melhora as propriedades texturais, favorecendo o aumento da seletividade para um melhor valor entre todos os materiais testados, mesmo quando o material é calcinado a 600°C por 6h.

Os resultados dos testes catalíticos e das caracterizações físico-químicas demonstram que para se preparar um catalisador ativo, seletivo e estável na hidrogenólise do glicerol em fase vapor é necessário um controle rígido das propriedades estruturais e texturais do catalisador, cuja formulação desejada seria $\text{CuO/CuCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}$.

PERSPECTIVAS

Algumas sugestões para a continuidade deste trabalho são:

- Estudar a variação da razão alumínio/cromo nos catalisadores, com o objetivo de melhorar as propriedades texturais e maximizar a seletividade a 1,2-propanodiol.
- Estudar o efeito da temperatura de pre-tratamento, visando verificar seu efeito sobre a área metálica e a dispersão de cobre.
- Estudar o efeito do aumento da razão hidrogênio/glicerol em uma faixa mais ampla do que a empregada neste trabalho.
- Substituir o cromo por outro elemento menos tóxico e que apresente efeito sinérgico semelhante ao observado no sistema $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$.
- Estudar o mecanismo da hidrogenólise do glicerol empregando técnicas de espectroscopia infravermelho *in situ*.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, (ANP). Biocombustíveis. 2012. Acesso em: 14 de Março de 2012.
- AKIYAMA, M. et al. Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. **Applied Catalysis a-General**, v. 371, n. 1-2, p. 60-66, Dec 2009.
- 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, Nov 2008.
- BIENHOLZ, A.; HOFMANN, H.; CLAUS, P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: Correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. **Applied Catalysis a-General**, v. 391, n. 1-2, p. 153-157, Jan 2011.
- BOND, G. C. **Heterogeneous catalysis: principles and applications**. Claredon Press, 1987.
- BRANDNER, A. et al. Production of Biomass-Derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic Conversions of Glycerol. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 278-287, Apr 2009.
- BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 283-301, Apr 2012.
- CASTIGLIONI, G. L. et al. STRUCTURE AND REACTIVITY OF COPPER-ZINC-CADMIUM CHROMITE CATALYSTS. **Applied Catalysis a-General**, v. 123, n. 1, p. 123-144, Mar 1995.
- CESAR, D. V. **Estudo de Catalisadores Cu-Co/SiO₂ aplicados na Reação de Desidrogenação do Cicloexanol**. 1995. 200 (Tese de Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - Brasil.
- CHAMINAND, J. et al. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 359-361, 2004.
- CHIN, C. W. et al. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. **Aiche Journal**, v. 52, n. 10, p. 3543-3548, Oct 2006.
- CHIU, C. W. et al. Low-pressure packed-bed gas phase conversion of glycerol to acetol. **Aiche Journal**, v. 54, n. 9, p. 2456-2463, Sep 2008.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: 1981. 377
CLARK, V. A. **The Theory of Adsorption and Catalysis**. 1^oed. New York–London: Academic Press, 1970.

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, Mar 2005.

DE, K. S.; GHOSE, J.; MURTHY, K. THERMAL EFFECTS ON CATION DISTRIBUTION OF CUCR₂O₄. **Journal of Thermal Analysis**, v. 22, n. 1, p. 13-16, 1981.

DE SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. Hydrogen production utilizing glycerol from renewable feedstocks-The case of Brazil. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1835-1850, May 2011.

FAILLACE, J. G. **Cromito de cobre(II): Síntese, caracterização e propriedades**. 2001. 59 (Mestrado). Instituto de química, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2^o edição revisada e atualizada. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FIUZA, R. A. et al. **Characterization of Electrolyte Polyester Membranes for Application in PEM Fuel Cells**: Macromolecular Symposia. v. 299-300, n.1, p. 234–240, Jan 2011.

FIUZA, R. A. et al. **Estudo da estabilidade térmica de poliésteres de glicerol para aplicação em células a combustível do tipo pemfc**. In: 10 Congresso Brasileiro de Polímeros. MULTIMÍDIA, C. Foz do Iguaçu - PR., v. único, 2009.

FURIKADO, I. et al. Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen. **Green Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 582-588, Jun 2007.

GEORGE, K.; SUGUNAN, S. Nickel substituted copper chromite spinels: Preparation, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 13, p. 2149-2153, Jul 2008.

GU, Y. L.; JEROME, F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. **Green Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1127-1138, 2010.

GUO, X. H. et al. Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol. **Applied Catalysis a-General**, v. 371, n. 1-2, p. 108-113, Dec 2009.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143-169, Jan 2012.

HUANG, Z. W. et al. Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method: A simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 15, p. 5090-5099, Aug 2008.

KAMEOKA, S.; OKADA, M.; TSAI, A. P. Preparation of a novel copper catalyst in terms of the immiscible interaction between copper and chromium. **Catalysis Letters**, v. 120, n. 3-4, p. 252-256, Jan 2008.

KAWAMOTO, A. M.; PARDINI, L. C.; REZENDE, L. C. Synthesis of copper chromite catalyst. **Aerospace Science and Technology**, v. 8, n. 7, p. 591-598, Oct 2004.

KIM, N. D. et al. Effect of preparation method on structure and catalytic activity of Cr-promoted Cu catalyst in glycerol hydrogenolysis. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, p. 431-434, Mar 2010a.

_____. The Promotion Effect of Cr on Copper Catalyst in Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 7-10, p. 517-522, Jun 2010b.

LI, W.; CHENG, H. Cu-Cr-O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants. **Solid State Sciences**, v. 9, n. 8, p. 750-755, Aug 2007.

_____. Bi₂O₃/CuCr₂O₄-CuO core/shell structured nanocomposites: Facile synthesis and catalysis characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 448, n. 1-2, p. 287-292, Jan 2008.

LIANG, C. H. et al. Template Preparation of Highly Active and Selective Cu-Cr Catalysts with High Surface Area for Glycerol Hydrogenolysis. **Catalysis Letters**, v. 130, n. 1-2, p. 169-176, Jun 2009.

LV, W. et al. Effect of processing conditions on sonochemical synthesis of nanosized copper aluminate powders. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 2, p. 344-351, Feb 2010.

MA, L.; HE, D. H. Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols Over Highly Active Ru-Re Bimetallic Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 6-7, p. 834-844, Jun 2009.

MA, Z. Q. et al. A non-alkoxide sol-gel route to highly active and selective Cu-Cr catalysts for glycerol conversion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 755-760, 2010.

MAHONEY, F.; RUDHAM, R.; SUMMERS, J. V. HYDROGEN OXIDATION CATALYZED BY X ZEOLITE CONTAINING TRANSITION-METAL IONS. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 75, p. 314-322, 1979.

MALET, P.; CABALLERO, A. THE SELECTION OF EXPERIMENTAL CONDITIONS IN TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION EXPERIMENTS. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 84, p. 2369-2375, 1988 1988.

MANE, R. B. et al. Cu:Al Nano Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. **Catalysis Letters**, v. 135, n. 1-2, p. 141-147, Mar 2010.

MANIECKI, T. P.; MIERCZYNSKI, P.; JOZWIAK, W. K. Copper-supported catalysts in methanol synthesis and water gas shift reaction. **Kinetics and Catalysis**, v. 51, n. 6, p. 843-848, Dec 2010.

MARINOIU, A. et al. Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 97, n. 2, p. 315-320, Aug 2009.

MEHER, L. C. et al. Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 4, p. 1840-1846, Feb 2009.

MIYAZAWA, T. et al. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. **Applied Catalysis a-General**, v. 329, p. 30-35, Oct 2007.

MO, S. D.; CHING, W. Y. Electronic structure of normal, inverse, and partially inverse spinels in the MgAl(2)O(4) system. **Physical Review B**, v. 54, n. 23, p. 16555-16561, Dec 1996.

MONNIER, J. R.; HANRAHAN, M. J.; APAI, G. A STUDY OF THE CATALYTICALLY ACTIVE COPPER SPECIES IN THE SYNTHESIS OF METHANOL OVER CU-CR OXIDE. **Journal of Catalysis**, v. 92, n. 1, p. 119-126, 1985.

MONTASSIER, C. et al. POLYOL CONVERSIONS INTO FURANIC DERIVATIVES ON BIMETALLIC CATALYSTS - CU-RU, CU-PT AND RU-CU. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 70, n. 1, p. 65-84, Nov 1991.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONCALVES, V. L. C. GLYCEROCHEMISTRY: NEW PRODUCTS AND PROCESSES FROM GLYCERIN OF BIODIESEL PRODUCTION. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Catalyst Development for the Hydrogenolysis of Biomass-Derived Chemicals to Value-Added Ones. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 15, n. 2, p. 111-116, Jun 2011.

_____. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 2, p. 179-190, 2011b.

NIMLOS, M. R. et al. Mechanisms of glycerol dehydration. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 18, p. 6145-6156, May 2006.

PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 507-512, Dec 2002.

PEROSA, A.; TUNDO, P. Selective hydrogenolysis of glycerol with Raney nickel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 23, p. 8535-8537, Nov 2005.

PERRY, J. H. **Chemical Engineers' Handbook**. Second Edition. New York and London: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1941. 3029

PRASAD, R.; SINGH, P. **Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review**: Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. 6: 63 - 113 p. 2011.

QU, W. et al. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 153, n. 1, p. 114-124, Jan 2006.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987-1000, Apr 2010.

ROY, S.; GHOSE, J. Room temperature stabilization of the cubic phase of CuCr_2O_4 and CuFe_2O_4 in composites. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 10-11, p. 1805-1811, Jul-Aug 1999.

SANTOS, J. S.; DORIGUETTO, A. C.; FERNANDES, N. G. Magnesium aluminium chromite. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v. 61, p. I27-I28, Mar 2005.

SATO, S. et al. Selective Conversion of Glycerol into 1,2-Propanediol at Ambient Hydrogen Pressure. **Chemistry Letters**, v. 38, n. 6, p. 560-561, Jun 2009.

_____. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 347, n. 2, p. 186-191, Sep 2008.

SCHMIDT, S. R. et al. Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Over Fixed Bed Raney(A (R)) Cu Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 15-18, p. 1214-1216, Sep 2010.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732-4745, Dec 2011.

TELKAR, M. M. et al. Selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol: roles of ammonia, catalyst pretreatment and kinetic studies. **Applied Catalysis a-General**, v. 216, n. 1-2, p. 13-22, Aug 2001.

TEN DAM, J.; HANEFELD, U. Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols. **Chemsuschem**, v. 4, n. 8, p. 1017-1034, 2011.

TONNER, S. P. et al. CHARACTERIZATION OF COPPER CHROMITE CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDROGENATION. **Applied Catalysis**, v. 11, n. 1, p. 93-101, 1984.

TSUKUDA, E. et al. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 9, p. 1349-1353, Sep 2007.

VAN RYNEVELD, E. et al. Direct Hydrogenolysis of Highly Concentrated Glycerol Solutions Over Supported Ru, Pd and Pt Catalyst Systems. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 7, p. 958-967, Jul 2011.

WANG, S.; LIU, H. C. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts. **Catalysis Letters**, v. 117, n. 1-2, p. 62-67, Aug 2007.

WANG, S. A.; ZHANG, Y. C.; LIU, H. C. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Cu-ZnO Composite Catalysts: Structural Requirements and Reaction Mechanism. **Chemistry-an Asian Journal**, v. 5, n. 5, p. 1100-1111, 2010.

WANG, Z. W. et al. An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr₂O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 3, p. 425-431, Mar 2003.

YU, W. Q. et al. Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni-Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance. **Applied Catalysis a-General**, v. 383, n. 1-2, p. 73-78, Jul 2010.

ZHOU, C. H. C. 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.