



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCIAL ANTONIO FUENTES ESTRADA

**DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL EM FASE VAPOR USANDO A
PEROVSKITA $\text{CeCu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0;0.25$) COMO PRECURSOR CATALÍTICO**

BELÉM-PA

2017

MARCIAL ANTONIO FUENTES ESTRADA

**DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL EM FASE VAPOR USANDO A
PEROVSKITA $\text{CeCu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0;0.25$) COMO PRECURSOR CATALÍTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Orgânicos

**ORIENTADORES: Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro**

BELÉM-PA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Estrada, Marcial Antonio Fuentes, 1985-

Decomposição catalítica do glicerol em fase gasosa usando a Perovskita $CeCu_xNi_{1-x}O_3$ ($x=0;0.25$) como precursor catalítico/Marcial Antonio Fuentes Estrada.- 2017.

Orientador: Luiz Ferreira de França,

Coorientador: Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2017

1. Biodiesel 2. Catálise heterogênea 3.
Transesterificação I. Título

CDD 22.ed.665.37

*Bendize, ó minha alma, ao SENHOR,
e tudo o que há em mim bendiga o seu santo nome.*

*Bendize, ó minha alma, ao Senhor,
e não te esqueças de nenhum dos seus benefícios.*

Salmos 103: 1-2.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido a oportunidade de estudar. Ele que permitiu que eu chegasse até aqui e que tornou possível a realização desse trabalho.

A minha esposa Dilcia Gamboa, minha mãe Matilde Estrada e minha irmã Marta Fuentes por todo amor, carinho e incentivo dedicados durante todos estes dois anos. Por terem apoiado incondicionalmente todos os meus sonhos e escolhas.

Aos meus orientadores Luiz Ferreira de França e Nielson Fernando da paixão pelos ensinamentos, dedicação e confiança.

Agradeço aos funcionários e pesquisadores do Grupo de pesquisa Quirema da Universidade de Antioquia na Colombia: Diana Hernandez e Mauricio Velásquez por terem contribuído em diversas etapas do desenvolvimento da dissertação.

Um agradecimento especial a Igreja Pentecostal Unida do Brasil, sede Marituba liderada pelo o Pastor Joseph Oliveira por terem me acolhido como um filho quando cheguei a Belém, pela ajuda concedida durante o último ano, pelos conselhos e conversas. São anjos que Deus colocou em minha vida e cuja amizade levarei no meu coração.

Resumo

A utilização dos combustíveis fósseis como fonte principal de energia tem levado à geração de inúmeros problemas ambientais e econômicos, criando a necessidade de diversificação da matriz energética. No Brasil país com vasta extensão territorial e agroindústria bem estabelecida destaca-se a produção de biocombustíveis, tais como: etanol e biodiesel. Particularmente, a produção de biodiesel com os crescentes incentivos governamentais tem sua produção aumentada exponencialmente a cada ano, colocando o Brasil em destaque no cenário mundial de biocombustíveis. No processo de transesterificação de óleos vegetais com um álcool primário, além do biodiesel, é gerada a glicerina bruta numa proporção de 10% a 11% em volume. O biorrefino da glicerina oriunda da fabricação do biodiesel torna a produção do biodiesel economicamente mais viável, levando a formação de diferentes produtos, com elevado valor agregado. Por esse motivo, o presente trabalho tem como principal objetivo a valorização da cadeia de produção do biodiesel pela transformação do glicerol em produtos de maior valor através reação de decomposição catalítica utilizando perovskitas do tipo $CeNi_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0$ e $0,25$) como catalisadores. Os resultados obtidos mostraram que a utilização de altas temperatura ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) favorece a produção de gás de síntese com relação H_2/CO próximo de 1. Isto ocorre pelo forte craqueamento da molécula do glicerol, visto que a temperaturas inferiores há tendência a formação de produtos líquidos oxigenados favorecidos pelas reações de desidratação e o moderado craqueamento do glicerol. A $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ e atmosfera reacional inerte, hidroxiacetona (acetol) foi o produto majoritário apresentando seletividade na faixa de 22-28% dependendo do catalisador utilizado. O efeito da adição de hidrogênio na carga reacional foi investigado e sua inserção promoveu a hidrogenação da hidroxiacetona, levando ao aumento da seletividade para o 1,2-propanodiol cuja seletividade variou na faixa de 4-9%, dependendo do catalisador.

Palavras-chaves: Biocombustível, catálise heterogênea, craqueamento, dendê.

Abstract

The utilization of the fuels fossils like main source of energy has carried to the generation of countless environmental and economic problems, creating the need of diversification of the energetic matrix. In Brazil, country with vast territorial extension and agroindustry very established stands out the production of biofuels, such as: ethanol and biodiesel. Particularly, the production of biodiesel with the increasing governmental incentives exponentially has its production increased to each year placing Brazil in prominence in the worldwide scene of biofuels. In the process of transesterification of vegetal oils with a primary alcohol, beyond biodiesel, the crude glycerin in a ratio of 10% is generated 11% in volume. The bio refining of the deriving glycerin of the manufacture of biodiesel, becomes the production of biodiesel economically more viable, leading to the formation of products with raised aggregate values. For this reason, the present work has as main objective the valuation of the chain of production of biodiesel for the transformation of glycerol to the products of bigger value added through reaction catalytic decomposition of glycerol using perovskites of the $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ type ($x=0$ and $0,25$) as you will catalyze. The gotten results had shown that the use of high temperature ($500\text{ }^\circ\text{C}$) favors the gas production of synthesis with approach relation H_2/CO of 1, this occur for the strong craqueamento of the molecule of glycerol, At $410\text{ }^\circ\text{C}$ and inert reaction atmosphere, hydroxyacetone (acetol) was the major product exhibiting selectivity in the range of 22-28% depending on the catalyst used. The effect of the addition of hydrogen on the reaction load was investigated and its insertion promoted the hydrogenation of the hydroxyacetone, leading to an increase in selectivity for 1,2-propanediol whose selectivity varied in the range of 4-9% depending on the catalyst.

Keywords: Biofuel, heterogeneous catalysis, thermo cracking, oil palm.

Sumário

CAPITULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPITULO 2	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Biodiesel como vetor energético alternativo	3
2.2 Problemática do Glicerol.....	6
2.3 Propriedades gerais do glicerol	7
2.4 Rotas de valorização do glicerol.....	8
2.5 Decomposição catalítica do glicerol.....	13
2.6 Efeitos do catalisador na decomposição do glicerol.....	14
2.6.1 Efeito da natureza do catalisador	15
2.6.2 Efeito do uso de catalisadores metálicos	18
2.7 Influências dos catalisadores metálicos na formação de gás de sínteses.....	20
2.7.1 Comparação do desempenho de diferentes metais na reação de reformado.....	20
2.8 Perovskitas.....	22
2.8.1 Propriedades das Perovskitas.....	24
2.8.2 Métodos de sínteses	25
2.9 Aplicações na indústria energética de alguns derivados do glicerol	27
2.9.1 Hidrogênio e gás de sínteses	27
2.9.2 Aditivos oxigenados gerados a partir de glicerol.....	28
CAPITULO 3	30
MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Materiais e reagentes	30
3.1.2 Glicerol	30
3.1.3 Reagentes sólidos.....	30
3.1.4 Reagentes gasosos.....	31
3.2 Sínteses dos precursores catalíticos tipo perovskitas	31
3.3 Testes Catalíticos.....	33
3.3.1 Decomposição catalítica do glicerol puro.....	33
3.4 Técnicas analíticas usadas na caracterização dos catalisadores e a quantificação dos componentes	34
3.4.1 Caracterização físico-química de catalisadores	35
3.4.1.1 Difração de raios X (DRX).	35
3.4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	36

3.4.1.3	Análise Termogravimétrica (TG).....	36
3.4.2	Identificação e quantificação dos produtos da reação de decomposição do glicerol em fase vapor.....	36
3.4.2.1	Cromatografia gasosa (GC).....	36
3.4.2.2	Espectrometria de massas.....	39
3.5	Cálculos de expressões de reatividade catalítica	39
3.5.1	Conversão do glicerol	39
3.5.2	Cálculo da conversão às diferentes frações obtidas	39
3.5.3	Calculo da relação de gás de sínteses (Syngas)	41
3.5.4	Tempo espacial (τ) e velocidade espacial dos gases (GHSV)	41
CAPITULO 4		42
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		42
4.1	Sínteses e caracterização das Perovskitas.....	42
4.1.1	Sínteses por autocombustão	42
4.1.2	Formação de fases e microestruturas	44
4.1.3	Análises pelo MEV	46
4.2	Avaliação catalítica da Perovskita $CeNi_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0$ e $0,25$) na reação de decomposição do glicerol em fase vapor.....	49
4.2.1	Efeito da temperatura na conversão do glicerol.....	49
4.2.2	Seletividade para produtos obtidos na reação de decomposição catalítica do glicerol em fase vapor a $410^\circ C$	52
4.2.3	Efeito da temperatura na produção de gás de sínteses durante a reação de decomposição do glicerol em fase vapor.....	55
4.2.4	Avaliação da estabilidade dos catalisadores	58
4.2.5	Caracterização dos catalisadores depois da reação de decomposição do glicerol	60
CONCLUSÕES.....		63
BIBLIOGRAFIA		65
Apêndice 1.....		73
Calibração de produtos em fase gasosa		73
Determinação do glicerol livre		74

Lista de Figuras

Figura 1. – Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.	3
Figura 2. – Produção mundial de biodiesel. (OIL WORLD STATISTIC UPDATE AND RENEWABLE, 2016).	4
Figura 3. – Produção de biodiesel no Brasil. (ABIOVE, 2017).	5
Figura 4. –Projeção da produção de biodiesel em 2014 e 2020. (FAPESP, 2012).	6
Figura 5. – Modelo molecular do glicerol. (Kawa, 2014).	8
Figura 6. – Produtos formados a partir da conversão catalítica do glicerol.	10
Figura 7. – Rotas de reação propostas para a decomposição catalítica do glicerol.	13
Figura 8. – Esquema de conversão do acetol.	14
Figura 9. – Rotas de desidratação do glicerol para acroleína e acetol.	15
Figura 10. – Perfis TPD de (A) NH ₃ e (B) CO ₂ adsorvidos sobre REOS. (SATO, 2007, p. 109).	17
Figura 11. – Conversão do glicerol para 1,2-propanodiol em ausência de hidrogênio usando Pt/NaY como catalisador. (SATO, 2009).	19
Figura 12. – Hidrogenólises do glicerol usando Cu-H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₄ como catalisador. (HUANG, 2009)	19
Figura 13. – Comparação da atividade catalítica de metais na reação de reformado em fase aquosa do etilenoglicol a 210 °C e 22 bares de pressão. (PAGLIARIO, 2010).	21
Figura 14. – Estruture perovskita ABO ₃	23
Figura 15. – Classificação dos métodos de preparo das perovskitas.	26
Figura 16. – Aplicações do gás de sínteses. (WENDER, 1986, p. 189).	28
Figura 17. – Diagrama para a síntese das perovskitas pelo método de autocombustão.	32
Figura 18. – Imagens do processo de síntese das perovskitas.	32
Figura 19. – Diagrama da montagem da reação de decomposição catalítica do glicerol em fase vapor.	34

Figura 20. – Evolução da temperatura de ignição como uma função do tempo durante a sínteses das perovskitas $CeCu_xNi_{1-x}O_3$ ($x=0$ e $0,25$).	43
Figura 21. – DRX da perovskita $CeNiO_3$	44
Figura 22. – DRX da perovskita $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$	44
Figura 23. – DRX da perovskita $CeNiO_3$ apresentado no trabalho de AROKIAM (2012).	45
Figura 24. – MEV 800x $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$ superfície interna.	46
Figura 25. – MEV 800x $CeNiO_3$ superfície interna.	46
Figura 26. – Espectro EDS para a perovskita $CeNiO_3$	47
Figura 27. – Espectro EDS para a perovskita $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$	47
Figura 28. Imagens de MEV-EDS da Perovskita $CeNiO_3$	48
Figura 29. Imagens de MEV-EDS da Perovskita $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$	48
Figura 30. – Influência da temperatura na conversão do glicerol em fase vapor.	50
Figura 31. – Efeito da temperatura na conversão para as diferentes frações obtidas durante a decomposição catalítica do glicerol.....	51
Figura 32. – Efeito do uso do hidrogênio no gás de arraste na conversão do glicerol a $410^\circ C$	52
Figura 33. – Estruturas químicas identificadas por GC-MS na reação do glicerol a $410^\circ C$	55
Figura 34. – Efeito da temperatura na composição molar dos gases gerados durante a decomposição catalítica do glicerol usando $CeNiO_3$ como precursor catalítico, GHSV = $75960\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$	56
Figura 35. – Efeito da temperatura na composição molar dos gases gerados durante a decomposição catalítica do glicerol usando $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$ como precursor catalítico, GHSV = $75960\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$	56
Figura 36. – Efeito da temperatura sobre a relação H_2/CO , GHSV = $75960\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$	58
Figura 37. – Estabilidade catalítica do $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$ a $410^\circ C$ e 20 mg de Catalisador.	59
Figura 38. – Estabilidade catalítica do CeO_2 a $410^\circ C$ e 20 mg de Catalisador.	59
Figura 39. – Estabilidade catalítica do $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$ na produção de gás a $410^\circ C$ e 20 mg de Catalisador, GHSV = $75960\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$	60

Figura 40. – Perfil de TGA-DTG para a perovskita $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ a $410\text{ }^\circ\text{C}$ após 15 horas de reação.....	61
Figura 41. – Padrões de difração CeNiO_3 , $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ e CeO_2 antes e após de 2,5 h de reação a $410\text{ }^\circ\text{C}$	62
Figura 42. – Calibração do H_2	73
Figura 43. – Calibração do CO	73
Figura 44. – Calibração do CO_2	74
Figura 45. – Calibração do CH_4	74
Figura 46. – Determinação do glicerol livre a 410°C usando o $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ como precursor catalítico.	75
Figura 47. – Determinação do glicerol livre a 410°C usando o CeNiO_3 como precursor catalítico.....	75
Figura 48. – Determinação do glicerol livre a 410°C usando o CeO_2 como catalisador.	76
Figura 49. – Cromatograma da fração líquida obtida a 410°C usando $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ como precursor catalítico.	77
Figura 50. – Cromatograma da fração líquida obtida a 410°C usando CeNiO_3 como precursor catalítico.....	77
Figura 51. – Cromatograma da fração líquida obtida a 410°C usando CeO_2 como catalisador.	78

Lista de Tabelas

Tabela 1. – Propriedades físico-químicas do glicerol.....	8
Tabela 2. – Seletividade para os produtos de reação durante a desidratação do glicerol sobre diferentes catalisadores ácidos.....	16
Tabela 3. – Desidratação do 1,3-butanodiol sobre óxidos de terras raras (REOS) a 325°C. (SATO, 2007, p. 109).	18
Tabela 4. – Efeito das espécies metálicas no reformado de glicerol. (HIRAI, 2005).	22
Tabela 5. – Reagentes usados no processo de síntese das Perovskitas	30
Tabela 6. – Gases usados nas reações e na quantificação dos produtos gasosos.	31
Tabela 7. – Perovskitas sintetizadas, massas de nitratos, massa de glicina para a obtenção de 5 gramas.....	33
Tabela 8. – Tempo de ignição e temperatura máxima de chama para cada uma das Perovskitas sintetizadas.	43
Tabela 9. – Composição superficial em base molar determinada por EDS.	47
Tabela 10. – Fatores de resposta de produtos identificados na fase líquida em relação ao padrão interno ter-butanol.	53
Tabela 11. – Atividade catalítica dos catalisadores baseados em Ce-Ni e Ce-(Ni-Cu) em a reação de desidratação do glicerol em fase vapor a 410°C durante 2,5 horas de reação.	54

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e industrial, em nível mundial, tem favorecido o aumento da demanda energética global, soma-se a isso o fato de que a nossa principal fonte energética ainda são os combustíveis fósseis, cria-se um potencial de crise energética e também a um alto grau de contaminação do meio ambiente por efeito das emissões de material particulado e gases contaminantes, tais como, CO_x, NO_x e SO_x. Esses gases têm mostrado ter sérias consequências na saúde das pessoas, além de uma forte influência no aquecimento global. (ALI, 2011.; MACHOL, 2013). Por causa deste fato é inevitável avaliar que as reservas de petróleo e carvão são limitadas e, com isso, haverá um aumento nos preços dos combustíveis fósseis e demais produtos originados a partir deles, que seguramente trará muitos problemas no futuro. (SHAFIEE, 2010).

Muitos países industrializados e empresas do setor privado têm criado políticas a fim de incentivar pesquisas sobre processos alternativos com intuito de diminuir a dependência dos combustíveis fósseis e promover o desenvolvimento de novos vetores energéticos. Além disto, a utilização de fontes renováveis para a síntese de uma grande variedade de produtos químicos baseados em processos sustentáveis e amigáveis ao meio ambiente, vem tomando este que no cenário tecnológico. (SHAFIEE, 2009).

Dentro deste contexto, diferentes vetores têm surgidos como fontes energéticas alternativas ao carvão e ao petróleo, onde as mais representativas são o hidrogênio, gás de síntese, biogás, bioetanol e biodiesel. (MERLIN, 2014.; ALFA, 2014). Os combustíveis obtidos a partir de diferentes métodos de síntese contribuem para suprir parte da demanda energética ao ser utilizado para a geração de energia elétrica e acionamento de motores veiculares. (MOLINO, 2013). No entanto, os subprodutos ou resíduos, gerados durante sua síntese representam um grande problema relacionado em seu manejo e tratamento.

A crescente produção de biodiesel, por exemplo, resulta também numa crescente geração de glicerol, por ser este o principal subproduto do processo, representando aproximadamente 10 % do volume produzido na reação. Ainda que este tenha uma ampla gama de aplicações industriais, sua geração supera enormemente a demanda. Como um problema adicional, o glicerol gerado na síntese do biodiesel está misturado com água, sais, metanol e catalisador, pelo que deve ser submetido a processos de purificação antes de ser usado industrialmente. Assim, surge a necessidade de encontrar processos alternativos para transformar o glicerol em outros produtos químicos com um maior valor agregado e desta maneira, fazer que a produção de biodiesel seja um processo realmente sustentável.

Muitos estudos estão em desenvolvimento visando o aproveitamento do glicerol para gerar compostos gasosos, tais como hidrogênio e gás de síntese, mediante reações de reforma usando diferentes catalisadores heterogêneos, enquanto outros são direcionados para a formação de condensados por processos de oxidação, desidratação, carboxilação, polimerização, hidrogenólise, pirolises, entre outros. Todos estes processos são realizados usando catalisadores. Este fato, juntamente com o baixo preço do glicerol bruto (concentração entre 70-80%) no mercado, pode levar à abertura de novos mercados no futuro próximo, relacionados à produção de ésteres, éteres, polímeros, propanodióis, álcoois, ácidos carboxílicos, biocombustíveis, entre outros. (TAN, 2013).

Visando contribuir com o desenvolvimento destas alternativas de uso do glicerol, este trabalho tem objetivo de avaliar a decomposição catalítica do glicerol em fase gasosa para a obtenção de compostos oxigenados de alto valor agregado e gás de síntese usando precursores do tipo Perovskita como catalisadores. Para isto, foi proposto o desenvolvimento em quatro etapas:

- Sintetizar e caracterizar precursores $CeNiO_3$, $CeNi_{0.75}Cu_{0.25}O_3$ e CeO_2 pelo o método de autocombustão.
- Avaliar o efeito da temperatura na conversão do glicerol.
- Calcular a seletividade de produtos específicos identificados na fase líquida obtido durante a decomposição catalítica do glicerol em fase vapor a 410°C.
- Avaliar o efeito da temperatura na produção de gás de síntese durante as reações de decomposição do glicerol em fase vapor.

CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel como vetor energético alternativo

Os vetores energéticos correspondem a substâncias que são obtidas mediante um processo de síntese e tem como característica principal o armazenamento de energia, a qual pode ser posteriormente liberada de forma controlada. Baseados nesta definição, o biodiesel surge como um vetor energético alternativo gerado a partir de fontes renováveis, sendo considerado um substituto do diesel.

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma reação de transesterificação, como mostrado na Figura 1, entre o triglicéride (obtido a partir de óleos vegetais ou gordura animal) e o metanol, usando catalisadores de natureza básica para gerar 3 moléculas de éster metílico (conhecido como biodiesel, onde R corresponde a uma cadeia entre 15-21 átomos de carbono) e uma molécula de glicerol.

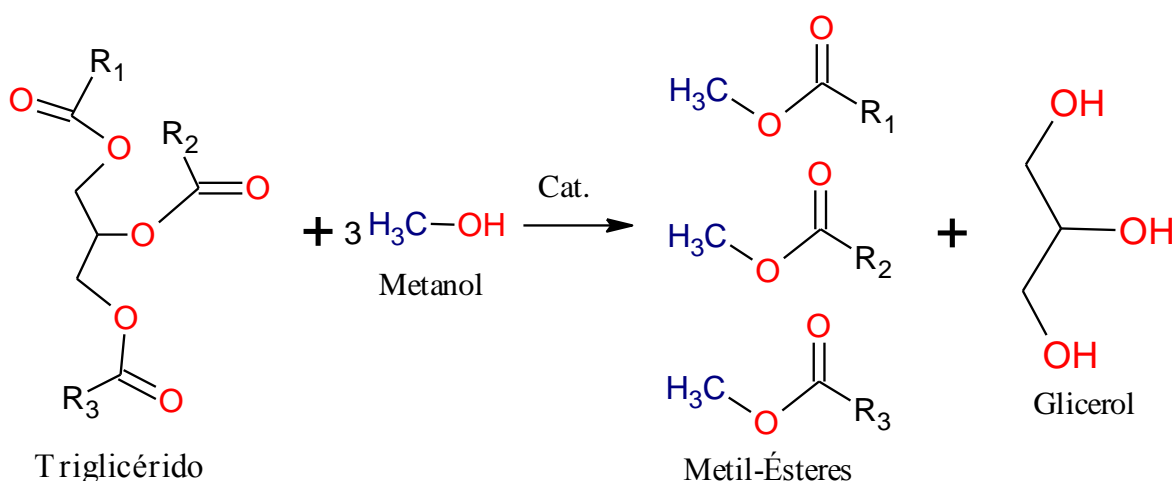


Figura 1. – Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

A etapa determinante desta reação está relacionada com a formação do íon metóxi, sendo necessários catalisadores com propriedades básicas, onde os mais utilizados são o NaOH e KOH.

A Figura 2 mostra alguns dados estatísticos sobre a produção de biodiesel a nível mundial e a Figura 3 no Brasil. De acordo com AYOUB (2011), a *National Biodiesel Board* relatou que a produção de biodiesel em 2007 foi de 11,93 bilhões de litros, o que representou um grande aumento em comparação a 2005, que registrou uma produção de 4,37 bilhões de litros. A produção de glicerol foi baixa até 2005, depois disso outros países como Estados Unidos, Malásia, Indonésia, Índia e China se envolveram na produção de biodiesel entre 2006 e 2007, contribuindo para o aumento da produção de glicerol. Depois de 2007, a produção de glicerol rapidamente cresceu devido a grande produção de biodiesel por esses países.

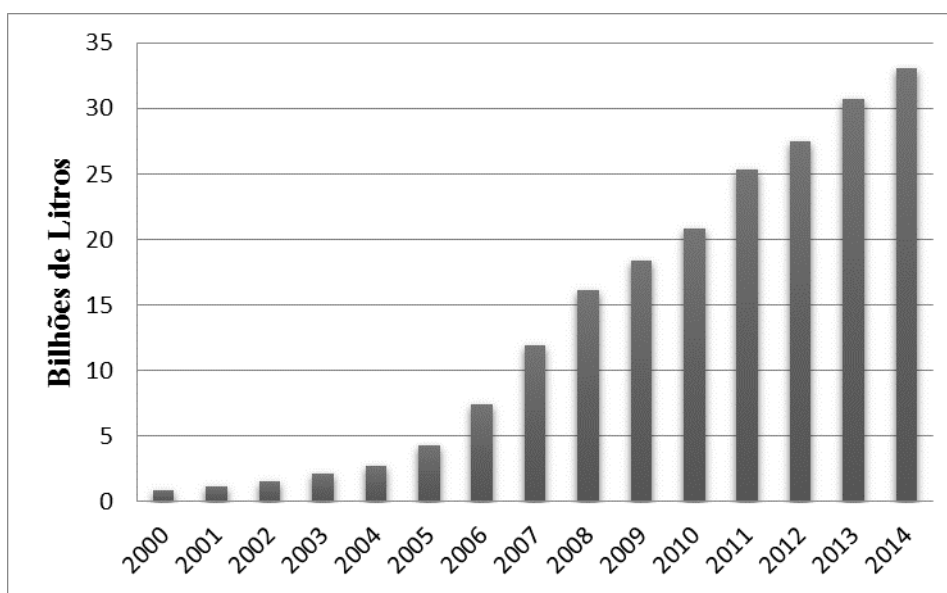


Figura 2. – Produção mundial de biodiesel. (OIL WORLD STATISTIC UPDATE AND RENEWABLE, 2016).

No Brasil tem existido na última década um esforço governamental para consolidar a produção de biodiesel. A implantação da Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, relacionada à aplicação dos recursos energéticos, obrigou, a partir de janeiro de 2008, o acréscimo de 2% de biodiesel no diesel comum, o chamado B2. Esse teor aumentou para 3% (B3) entre julho de 2008 a junho de 2009, 4%, (B4) entre julho e dezembro de 2009 e a partir de 01/01/2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em

volume (B5), conforme Resolução CNPE nº 6 de 16/09/2009 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP). O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), criado em 2004, teve como objetivo a implementação de forma sustentável, tanto técnica como econômica da produção e uso do biodiesel com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, promovendo a geração de empregos e renda. A Figura 3 mostra a produção de biodiesel no período de 2005 a 2016, sendo possível observar que a produção de biodiesel cresceu ao longo dos anos.

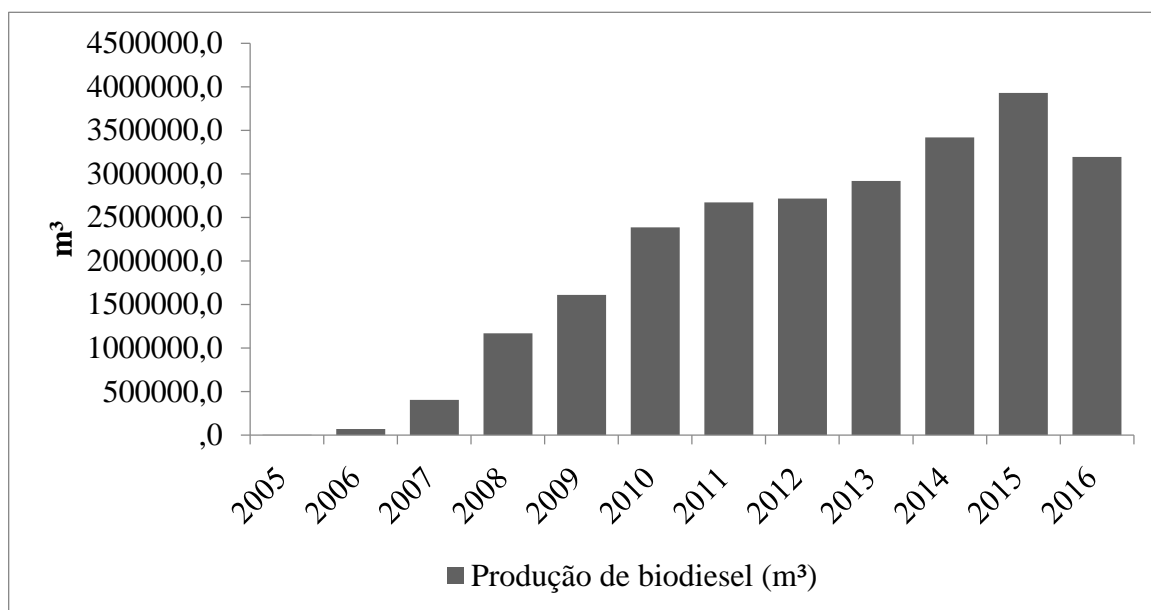


Figura 3. – Produção de biodiesel no Brasil. (ABIOVE, 2017).

De acordo com a revista Valor o crescimento da produção de biodiesel no Brasil acompanha a tendência de elevação no consumo de diesel do tipo B, resultado da mistura de 95% de diesel comum com 5% de biodiesel. De janeiro a maio de 2013, a demanda interna por diesel cresceu 6,7% em relação ao mesmo intervalo do ano anterior. Projeções mostram que a produção de biodiesel no Brasil vai triplicar até 2020. Neste mesmo ano, a estimativa é que serão produzidos 1,4 bilhões de litros de glicerol, conforme pode ser observado na Figura 4.

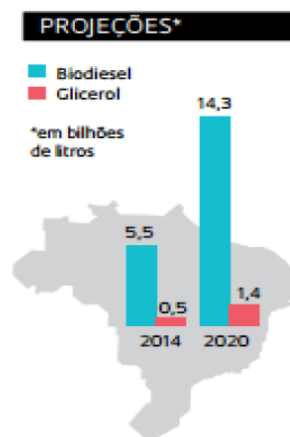


Figura 4. –Projeção da produção de biodiesel em 2014 e 2020. (FAPESP, 2012).

2.2 Problemática do Glicerol

A crescente produção de biodiesel resulta também em uma crescente geração de glicerol, sendo este o principal subproduto. Segundo o balanço mássico desta reação o glicerol representa, aproximadamente, 10 % da massa de produtos, isto é, para cada 10 toneladas de biodiesel são geradas uma tonelada de glicerol e, mesmo tendo uma ampla gama de aplicações industriais sua geração supera enormemente a demanda. Como um problema adicional, o glicerol gerado na síntese do biodiesel está misturado com água, sais, metanol e catalisador e, portanto, deve ser submetido a processos de purificação antes de ser usado industrialmente, o que implica um custo adicional que se reflete no preço do biodiesel no mercado (AYOUB, 2012).

Existem diferentes processos para a purificação do glicerol entre os quais encontra-se a destilação, filtração, tratamento químico, adsorção (usando carvão ativado), troca iônico (usando resinas), extração, decantação e cristalização nas quais faz-se uso das propriedades físico-químicas do glicerol para fazer a separação. No entanto, o processo mais utilizado envolve várias destas técnicas em conjunto. O primeiro processo consiste em uma destilação para separar o álcool e o água, posteriormente realiza-se um processo de troca iônica e adsorção com carvão ativado, a fim de separar os sais presentes. (TAN, 2013). Além disso, o processo de destilação do glicerol requer altas temperaturas, fazendo com que o custo de seu processamento seja elevado.

Portanto, esses custos adicionais associados ao processo de purificação fazem com que os grandes produtores de biodiesel considerem o glicerol como um subproduto potencialmente descartável, no entanto, devido a grande quantidade produzida se constitui não só em uma problemática industrial, mas também um sério problema ambiental. (CHELLI, 1999). Inclusive ainda se questiona se a produção de biodiesel, a partir de óleos vegetais, é realmente um processo rentável devido ao alto custo das matérias prima (óleos/azeites vegetais) e do processo produtivo, o qual tem incluído o manejo e armazenamento do glicerol.

2.3 Propriedades gerais do glicerol

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, é uma substância incolor e inodora, de sabor doce. A estrutura molecular do glicerol possui três grupos hidroxilos, —OH, cada um dos quais se une a um carbono saturado de uma corrente aberta de três membros (Figura 5). Graças à flexibilidade de sua estrutura, razão pela qual se estabelece a possibilidade de 126 conformações e ao caráter polar dos grupos hidroxilos que possui, a molécula do glicerol é capaz de formar pontes de hidrogênios intramolecular e intermolecular, e estes últimos são os responsáveis pelos valores altos de viscosidade (1,5 Pa s) e seu alto ponto de ebulição (290 °C). Na fase líquida, cerca dos 95% das moléculas de glicerol estão ligadas através de pontes de hidrogênio, formando uma rede bastante estável em um amplo intervalo de temperaturas. (CHELLI, 1999, p. 879). O glicerol é completamente solúvel em água, em vários álcoois de baixo peso molecular, glicóis e fenóis. Em acetona e acetato de etilo, o glicerol forma soluções saturadas abaixo de 10%. Em álcoois superiores, ácidos graxos e halogenetos de alquila e arilo o glicerol é parcialmente solúvel, mas insolúvel nos hidrocarbonetos. Diferentes estudos demonstram as vantagens que o glicerol, e suas misturas, oferecem a outros compostos como meio de reação em síntese orgânica e como solvente, em operações de separação. (DIAZ, 2011; GU, 2011). De igual forma, o glicerol é utilizado como monômero no desenvolvimento de novos polímeros. (PRAMANICK, 1988; HONGYONG, 2003). Na Tabela 1, resumem-se algumas propriedades gerais do glicerol.

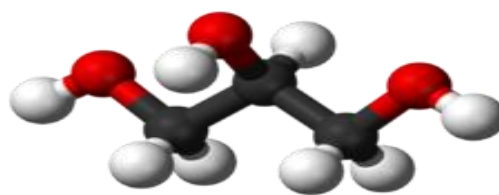


Figura 5. – Modelo molecular do glicerol. (Kawa, 2014).

Tabela 1. – Propriedades físico-químicas do glicerol.

Formula Química	$C_3H_5(OH)_3$
Massa Molar	92,09 g/Mol
Densidade	1,26 g/cm ³
Viscosidade	1,50 Pa s
Ponto de Fusão	18,20 °C
Ponte de Ebulição	290 °C
Aporte Nutricional	4,20 kcal/g
Tensão Superficial	64,00 mN/cm
Coefficiente de Temperatura	-0,06 mN/mK

2.4 Rotas de valorização do glicerol

O glicerol é um dos menores poli-alcoóis existentes e constitui em torno de 1% do total da biomassa. É um composto estável em condições ambientais o que facilita sua manipulação, transporte e armazenamento. Além disso, tem a grande vantagem de não ser um composto tóxico e, devido a sua estrutura e composição química, torna-se uma matéria prima muito versátil, a fim de ser transformada em uma grande variedade de produtos químicos com alto valor industrial, incluindo produtos que atualmente são gerados a partir de fontes não renováveis (petróleo ou carvão).

Em princípio pensou-se que se poderia usar o glicerol cru (sem nenhum tratamento) como vetor energético ou como aditivo de combustível, já que sua composição elementar média (52,77 % de carbono e 36,15 % de oxigênio) é favorável. No entanto, a combustão do glicerol ainda não é conceituada como uma solução energética a nível industrial devido a seu baixo poder calorífico (16 MJ/Kg aproximadamente) o qual impossibilita manter uma chama

estável num queimador convencional, além de ser influenciada pela quantidade de água presente em sua composição. O glicerol tem também uma elevada temperatura de ignição (360 °C) comparado com a gasolina (280 °C), podendo produzir acroleína como produto de combustão, o qual é um composto altamente tóxico, além de sua viscosidade ser bastante elevada, o que desfavorece seu processo de atomização antes da combustão, e, por fim, seu conteúdo de sais pode gerar problemas de corrosão durante o processo de combustão. Por estas razões, seu uso direto como vetor energético está atualmente restringido (RINCÓN, 2014; HONGYONG, 2003).

Em geral, muitos estudos focaram-se na valorização do glicerol para gerar compostos gasosos, tais como hidrogênio e gás de síntese, mediante reações de reforma usando diferentes catalisadores heterogêneos, enquanto outros são direcionados para a formação de condensados por diferentes processos químicos de oxidação, desidratação, carboxilação, polimerização, hidrogenólise, pirolises, entre outros. Todos estes processos são realizados usando catalisadores. Este fato, juntamente com o baixo preço do glicerol bruto (concentração entre 70-80%) no mercado, pode levar à abertura de novos mercados no futuro próximo, relacionados com a produção de ésteres, éteres, polímeros, propanodióis, álcoois, ácidos carboxílicos, biocombustíveis, entre outros. (QUISPE, 2013; ZHOU, 2008). A Figura 6 apresenta um esquema geral de alguns dos produtos que podem ser obtidos pela conversão catalítica de glicerol.

Neste esquema a produção de hidrogênio a partir da reação de reforma do glicerol tornou-se uma das alternativas mais importantes na recuperação do glicerol bruto, por causa do potencial existente para a geração de biocombustível. Além disso, a reação de reformação de hidrocarbonetos é um processo bem conhecido industrialmente, é uma tecnologia que hoje em dia está bem desenvolvida, o que é uma vantagem para a produção de hidrogênio a partir desta matéria-prima renovável. (IRIONDO, 2009; CUI, 2009). No entanto, no esquema também se observa que a produção de hidrogênio, a partir de glicerol, tem associado à formação de carbono, o que sugere que talvez seja possível sintetizar materiais carbonosos usando glicerol. Embora pouco tenha sido relatado sobre a síntese de nanoestruturas carbonáceas a partir de glicerol. Atualmente a oxidação seletiva de glicerol também constitui uma das reações mais importantes na valorização deste poliálcool. Mediante esta reação geram-se diferentes ácidos carboxílicos usando como agente oxidante ar, oxigênio ou peróxido de hidrogênio. Entre os produtos mais representativos da oxidação do glicerol

encontram-se o ácido glicérico, di-hidroxiacetona, ácido di-hidroxi-pirúvico, gliceraldeído, entre outros. (WU, 2013; XU, 2014).

Recentes pesquisas também mostram que é possível a obtenção de ácido láctico a partir do glicerol, produto que tem mostrado ter um grande aplicativo na formação de polímeros biodegradáveis. (LAKSHMANAN, 2013; ROY, 2011).

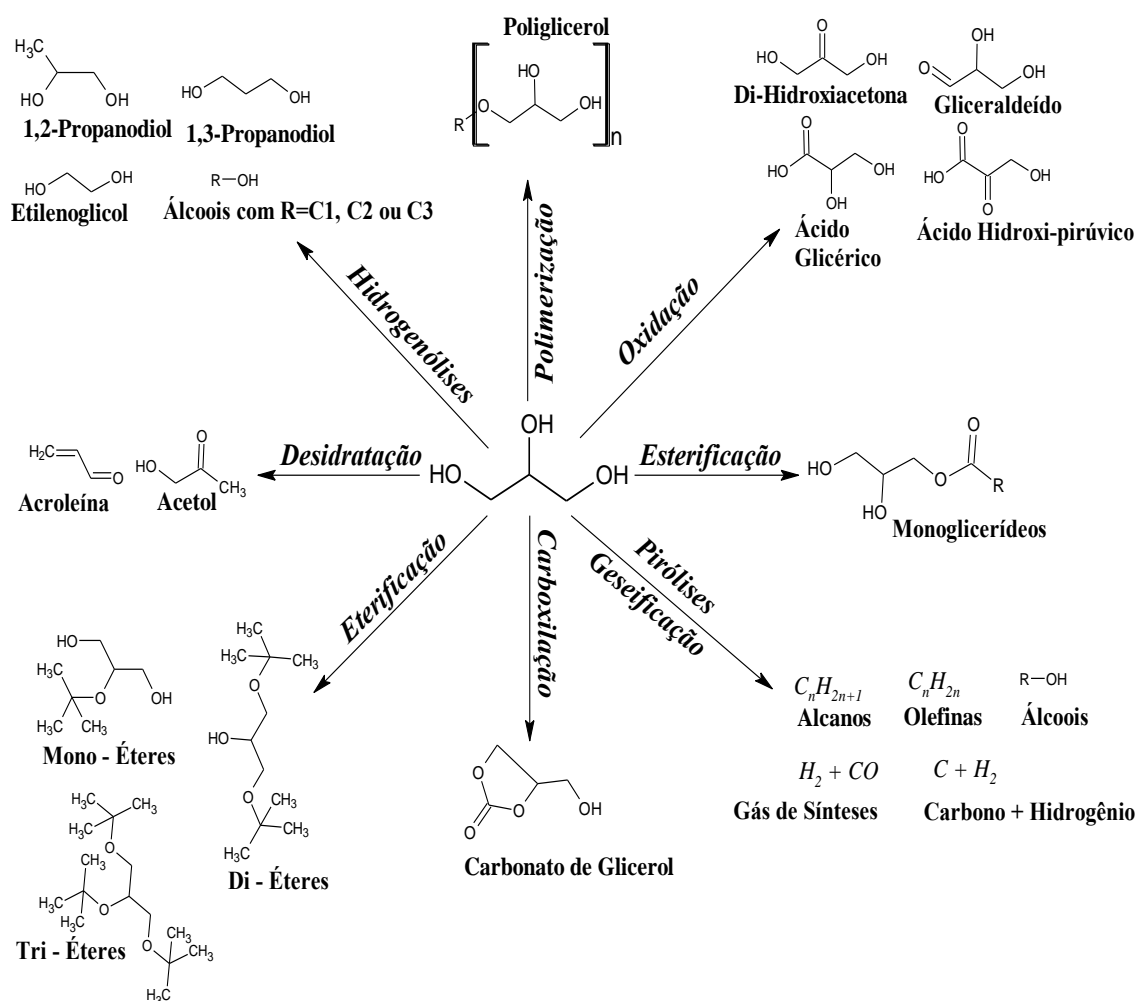


Figura 6. – Produtos formados a partir da conversão catalítica do glicerol.

Por outro lado, as reações de hidrogenação do glicerol levam à formação de propanodióis, como o 1,2-propanodiol e o 1,3-propanodiol que são compostos bastante utilizados na síntese de polímeros. (ROSSI, 2013). A reação de hidrogenação de glicerol aconteceu em alta pressão e em uma atmosfera de hidrogênio. No entanto, os melhores resultados de conversão e seletividade para o 1,2-propanodiol foram obtidos quando a reação é realizada em fase líquida. (HUANG, 2012).

Outras pesquisas no qual se avaliou a produção de 1,2-propanodiol em fase gasosa também mostraram bons resultados, omitindo assim o uso de altas pressões que é o principal problema destas reações. (AKIYAMA, 2009; FENG, 2011). Embora os valores de conversão e seletividade ainda permaneçam limitados, continua-se a busca por novos catalisadores com maior atividade e estabilidade reacional. Contudo, a formação de 1,3-propanodiol a partir do glicerol é uma reação termodinamicamente mais limitada, podendo ser produzida através de processos de fermentação bacteriana. (HUANG, 2009; DROŹDŹYŃSKA, 2014).

Nas reações de hidrogenação avaliaram-se diferentes catalisadores heterogêneos formados por metais de transição que suportam diferentes tipos de óxidos metálicos. No entanto, os melhores resultados reportados mostram que o cobre é realmente uma fase ativa para esta reação, onde também se avaliaram diferentes suportes catalíticos como óxidos metálicos, nanotubos de carbono, materiais tipo zeolitas, entre outros; que influenciam de maneira importante a atividade do catalisador devido às propriedades ácido-base destes materiais. Também foram aplicadas novas estratégias para aumentar a atividade do cobre na reação mediante a inserção de outros metais, como o rutênio, obtendo-se assim catalisadores bifuncionais. (WU, 2013; WU, 2011).

Outra das reações mais pesquisadas na química do glicerol é a desidratação, a qual é considerada uma etapa prévia na reação de hidrogenação do glicerol, formando 1,2-propanodiol. (AKIYAMA, 2009). A partir desta reação pode-se gerar acroleína, a qual apesar de ser uma substância tóxica, constitui um composto com uma grande variedade de aplicativos industriais, é o único precursor para a formação do ácido acrílico utilizado na síntese de diferentes polímeros (poli-acrilatos). (GINJUPALLI RAO, 2014).

Devido à estrutura do glicerol esta pode ter outra rota de desidratação na qual é extraído uma das duas hidroxilas dos extremos. Neste caso forma-se outro intermediário conhecido como 2,3-hidroxiopropeno, que uma vez formado, se tautomeriza para formar um produto mais estável, o qual é a hidroxiacetona. De acordo com a literatura, a seletividade da acroleína, ou hidroxiacetona, depende drasticamente da natureza ácido-base do catalisador utilizado e da fase metálica que a compõe. Encontrou-se que a seletividade para a acroleína é favorecida ao utilizar ácidos fortes como catalisadores (ácidos tipo Brønsted) (DE OLIVEIRA, 2011). Devido a isto, verifica-se uma grande variedade de materiais com características ácidas, tais como zeolitas, heteropoliácidos suportados em alumina ou sílica, sulfatos, fosfatos, entre outros. (ZHAO, 2013).

O mecanismo de reação para a formação de acroleína a partir do glicerol mediante a catálise ácida tem sido amplamente reportado. (CORMA, 2008). A primeira desidratação do glicerol dá-se pela protonação de um dos dois hidroxilos terminais ou central e suas conformações mais estáveis dependerão do número de enlaces de hidrogênio internos que tenha a molécula. Em um estudo computacional realizado por NIMLOS (2006), os autores encontraram que esta protonação é a função chave do catalisador ácido, já que as energias de ativação do glicerol protonado para a desidratação são muito menores que para o glicerol sem ser protonado. Também, mostraram que energeticamente a protonação pode se dar na hidroxila central ou terminal com probabilidades similares. Nas moléculas protonadas, a etapa posterior consiste na saída da molécula de água (do hidroxilo protonado) com posterior formação de um carbocatião. A estabilidade do carbocatião resultante é a explicação por que a protonação da hidroxila central (que leva à formação de acroleína) é mais comum, já que é formado um carbocatião secundário, que ao ser substituído faz que seja mais estável comparado com um carbocatião primário. Com isso, os autores determinaram que o intermediário resultante da protonação da hidroxila central da molécula de glicerol é o único intermediário que poderia apresentar uma segunda desidratação, mediante um mecanismo chamado “1,2-desidratação”, para enfim formar a acroleína.

Por outro lado, como se mencionou através de todo o capítulo, estes processos de transformação de glicerol são realizados mediante o uso de catalisadores, onde se verificou que as propriedades ácido-base e a natureza do metal, ou os metais, que constituem o catalisador, são características chave na conversão e seletividade do glicerol em diferentes produtos, dependendo do tipo de reação que acontecerá. Na literatura existe uma grande variedade de sistemas catalíticos baseados em estruturas cristalinas, como hidrotalcitas e perovskitas, sintetizados por diferentes métodos, os quais, dependendo de suas propriedades físico-químicas, podem ser utilizados diretamente como catalisadores ou como estruturas precursoras do catalisador. (GALLEGO, 2011). Particularmente os sistemas catalíticos tipo perovskitas (ABO_3 ou A_2BO_4) têm mostrado ser uma boa alternativa para serem utilizados como catalisadores em diversos processos industriais devido a seu baixo custo de produção e sua estabilidade térmica. Contudo, estruturá-las como perovskitas faz-se necessário substituir ou introduzir parcialmente diferentes metais (posições A e/ou B) de maneira controlada, sem modificar drasticamente sua estrutura cristalina. Esta propriedade implica poder modificar de maneira controlada os estados de oxidação dos cátions e criar lacunas de oxigênio na

estrutura. Portanto, estas modificações composicional e estrutural podem influenciar de maneira importante a atividade e estabilidade catalítica destes materiais, o que os converte em sistemas catalíticos versáteis para uma grande variedade de reações. (ZHU, 2009).

Verifica-se a grande quantidade de reações que podem ser realizadas com intuito de valorizar o glicerol e outros produtos de valor industrial. No entanto, neste estudo foca-se em duas reações específicas para a valorização de glicerol. A primeira é a reação de desidratação e/ou desidrogenação de glicerol e a segunda é a reação de hidrogenação. Reações nas quais são utilizados catalisadores e/ou precursores catalíticos tipo perovskitas, baseados em Ce e metais como Ni e Cu (metálicos).

2.5 Decomposição catalítica do glicerol

Um dos esquemas propostos na literatura para a reação de decomposição catalisada do glicerol é mostrado na Figura 7. (PATHAK, 2010).

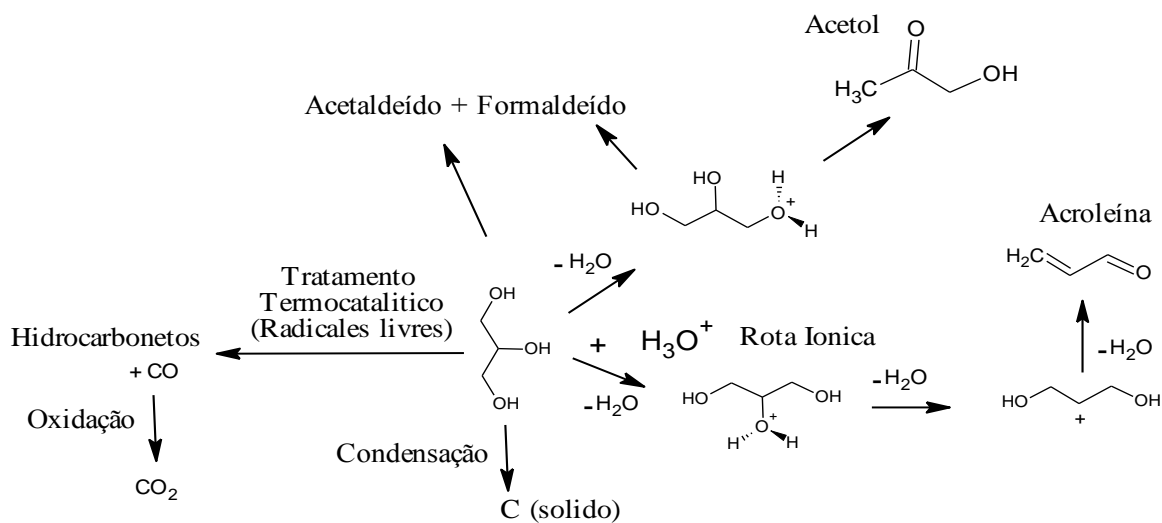


Figura 7. – Rotas de reação propostas para a decomposição catalítica do glicerol.

Verifica-se que as altas temperaturas promovem a rota de radicais livres, favorecendo a formação de compostos em fase gasosa, enquanto que a rota iônica é favorecida a temperaturas mais baixas, com conseqüente formação de produtos líquidos, tais como acetaldeído, acetona, acroleína, formaldeído e acetol, gerados, principalmente, a partir da reação de desidratação e craqueamento parcial do glicerol e seus intermediários. Vários estudos da literatura sugerem que a acroleína e o acetol são os produtos primários da

decomposição do glicerol, gerados por sua desidratação e, por sua vez, têm sugerido um esquema para a conversão do glicerol. (CORMA, 2008.; SUPRUN, 2009). Este esquema é mostrado na Figura 8, onde se podem observar os produtos gerados a partir do acetol, onde se destacam o ácido propanoico, acetona e produtos de elevado peso molecular chamados oligômeros do acetol.

Outros produtos importantes a nível industrial, como é o 1,2-propanodiol e o 1,3-propanodiol, também são gerados a partir da reação de decomposição do glicerol, seguido pela adição de um átomo de hidrogênio a os fragmentos moleculares restantes. (ZHOU, 2008).

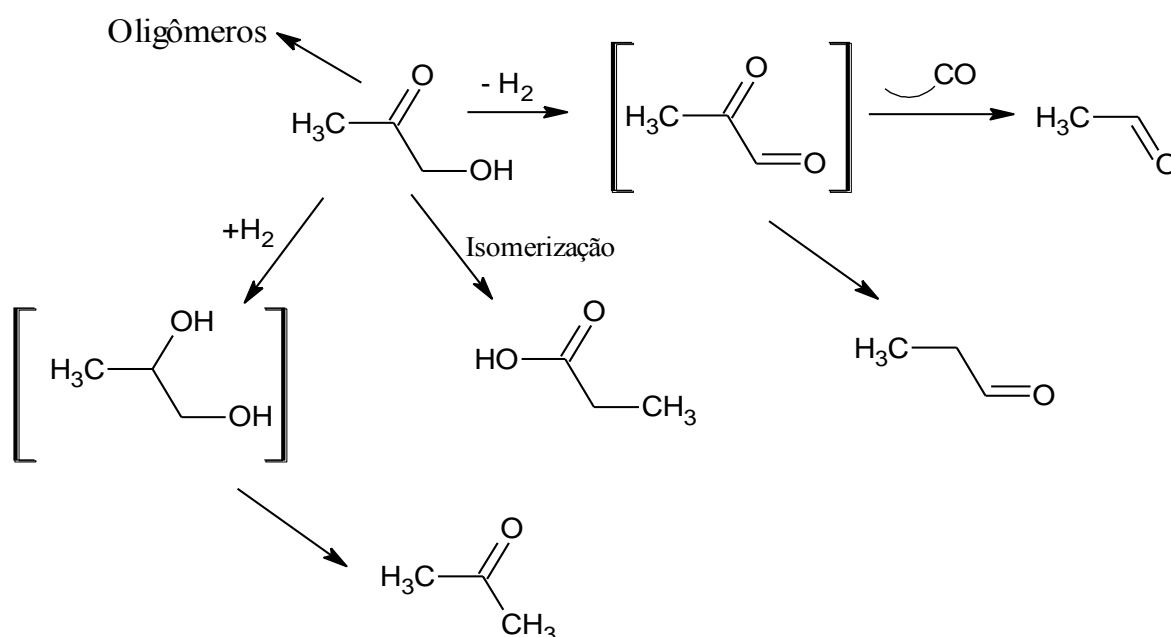


Figura 8. – Esquema de conversão do acetol.

2.6 Efeitos do catalisador na decomposição do glicerol

O uso de catalisadores na reação de decomposição do glicerol tem como intuito aumentar a quantidade convertida durante a reação, bem como a sua seletividade para determinados produtos da reação, mostrando, assim, que as características do catalisador, tais como sua natureza ácido-base e sua porosidade, apresentam um efeito significativo sobre o desenvolvimento destas reações. (ATIA, 2008). Por outro lado, a utilização de catalisadores metálicos pode promover a formação de gás de síntese a partir de glicerol.

2.6.1 Efeito da natureza do catalisador

Algumas publicações sugerem que a formação de acetol e acroleína a partir da desidratação do glicerol podem ocorrer por duas rotas diferentes, que têm mostrado serem dependentes da natureza ácido-base do catalisador (ALHANASH, 2010). A primeira rota implica a remoção do grupo hidroxilo secundária do glicerol, gerando-se o 1,3-hidroxiopropanal, que é um produto instável que facilmente se desidrata para gerar acroleína, enquanto que a segunda via envolve a remoção de um dos dois grupos hidroxilo terminais, com a conseqüente formação de acetol. A representação esquemática destes dois caminhos de reação é representada na Figura 9.

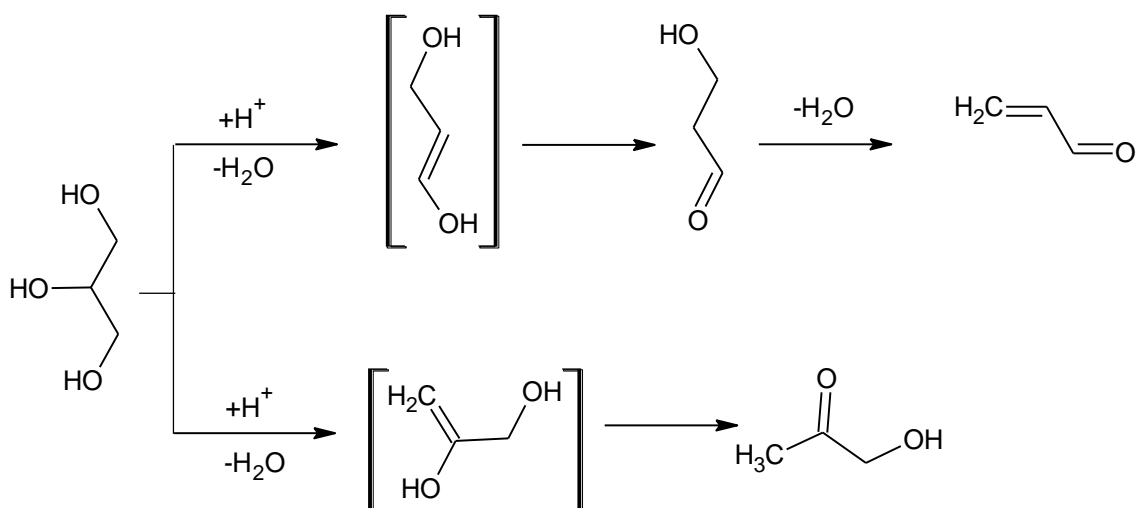


Figura 9. – Rotas de desidratação do glicerol para acroleína e acetol.

Em geral, os relatos sugerem que a acidez do catalisador favorece a rota de desidratação do glicerol encaminhado para a formação de acroleína, obtendo-se maior seletividade para acroleína ao aumentar a acidez do catalisador. Esta tendência se pode observar no trabalho de SUPRUM (2009), cujos resultados são mostrados na Tabela 2.

Neste trabalho empregaram-se catalisadores de fosfatos suportados (PO₄/Al₂O₃ e PO₄/TiO₂), bem como amostras selecionadas de peneiras moleculares de alumino silicatos fosfatados (SAPO 11 e SAPO 34), com o fim de corroborar o efeito da acidez na rota da reação de desidratação. Na Tabela 2 também se observa que os parâmetros físicos, tais como a porosidade do catalisador, tem um papel importante neste tipo de reações, onde a mesoporosidade dos catalisadores PO₄/Al₂O₃ e PO₄/TiO₂ favorece uma elevada atividade,

apresentando, assim, uma seletividade limitada em relação a acroleína, ao contrário de catalisadores SAPO 11 e SAPO 34, os quais são menos ativos, porém mais seletivos para este composto.

Tabela 2. – Seletividade para os produtos de reação durante a desidratação do glicerol sobre diferentes catalisadores ácidos.

<i>Catalisadores</i>	<i>Al₂O₃-PO₄</i>	<i>TiO₂-PO₄</i>	<i>SAPO 11</i>	<i>SAPO 34</i>
<i>Acidez total (μmol NH₃/g)</i>	170	150	125	280
<i>Área BET (m²/g)</i>	207	72	89	359
<i>Tamanho de poro (Å)</i>	111	147	5,9	4,8
<i>% Conversão do glicerol</i>	100	98	88	59
<i>% S_e CO</i>	1,6	2,1	2,8	3,4
<i>% S_e Acetaldeído</i>	2,9	2,3	4,5	4,8
<i>% S_e Acetona</i>	1,7	2,0	2,2	5,0
<i>% S_e Acroleína</i>	42	37	62	72
<i>% S_e Acetol</i>	23	30	10	6,8
<i>% S_e Álcool alílico</i>	2,4	2,8	1,5	2,0
<i>% S_e Propionaldeído</i>	1,6	1,7	2,5	1,9
<i>% S_e Fenol</i>	12	0	8,2	0
<i>% S_e Glicidol</i>	1,2	1,5	1,0	1,2
<i>% S_e Outros produtos</i>	11	17	5,6	2,0
<i>%m depósitos de carvão</i>	1,8	4,1	5,4	6,6

Se= Seletividade molar ao carbono, condições da reação: 280 °C, 600 mg/min de uma solução aquosa 5% de glicerol, Fluxo de He: 100 ml/min.

Embora a influência da natureza do catalisador na decomposição de glicerol tenha sido extensivamente estudada, o qual geralmente a atividade catalítica é atribuída ao caráter ácido que apresentem os catalisadores. Alguns estudos mostram que a propriedade básica dos

catalisadores também pode estar relacionada com a sua atividade catalítica, como é o caso da reação de desidratação de alguns álcoois, tais como 1,3-butanodiol e 1,4-butanodiol, para os quais tenham sido utilizados como catalisadores óxidos de terras raras (REOS) (SATO, 2009).

Nestes estudos foi evidenciado pelos perfis de TPD de NH_3 mostradas na Figura 10 A, que estes tipos de compostos não apresentam um caráter ácido. Quanto ao caráter básico dos REOS na Figura 10 B pode-se ver que os óxidos mais leves têm um caráter básico mais elevado, o que, aparentemente, está relacionada com a diminuição do raio iônico. (SATO, 2009). Tal como acontece com catalisadores ácidos, pois a atividade catalítica destes materiais pode estar relacionada com a força e quantidade de sítios básicos, como mostrado na Tabela 3, onde verificou-se os resultados do estudo realizado por Sato (2007), para a desidratação do 1,3-butanodiol.

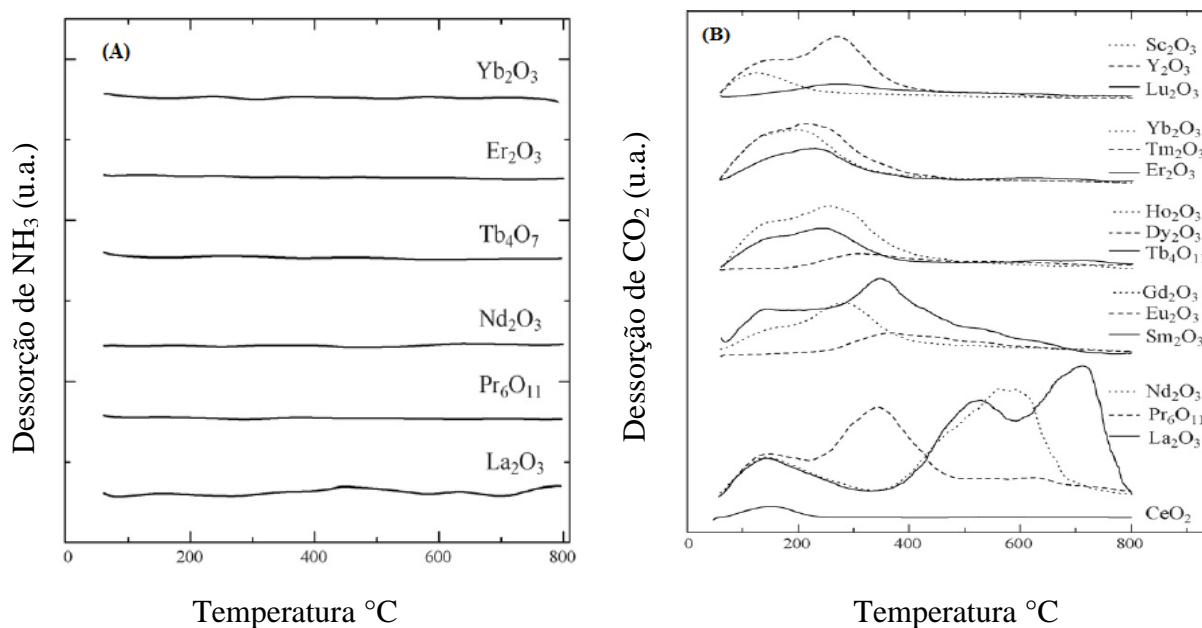


Figura 10. – Perfis TPD de (A) NH_3 e (B) CO_2 adsorvidos sobre REOS. (SATO, 2007, p. 109).

Por outro lado, tem sido relatado que os catalisadores com caráter básico favorecem as reações de polimerização de glicerol em que a condensação de moléculas de glicerol e a subsequente formação de moléculas de água ocorrem. (MEULENAER, 2000).

2.6.2 Efeito do uso de catalisadores metálicos

Até agora, há vários estudos que demonstram que a reação de hidrogenação de glicerol é muito favorecida pela utilização de catalisadores metálicos, tais como platina, o cobre, o ródio e o rutênio. (FURIKADO, 2007; GANDARIAS, 2010). No caso do 1,2-propanodiol, estudos na literatura têm mostrado que a reação de hidrogenação do glicerol pode ser dada pela adição do hidrogênio gerado *in situ* durante a reação de decomposição do glicerol, onde acetol é o intermediário da reação como se mostra na Figura 11, usando um catalisador de platina. (D'HONDT, 2008).

Tabela 3. – Desidratação do 1,3-butanodiol sobre óxidos de terras raras (REOS) a 325°C. (SATO, 2007, p. 109).

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (mol %)				
		3-buten-2-ol	2-buten-1-ol	C2	C3	C4
La_2O_3	88,3	10,5	2,1	17,4	47,5	14,1
Pr_6O_{11}	69,0	12,9	2,9	17,3	39,1	17,3
Nd_2O_3	66,3	13,2	2,8	17,5	39,0	17,0
Tb_4O_7	30,3	25	10,7	5,2	20,4	25,2
Er_2O_3	21,9	20,5	8,6	11,9	20,0	26,4
Yb_2O_3	27,6	26,7	14,6	7,1	13,5	26,8

Enquanto isso, a rota de hidrogenação do glicerol para a obtenção de 1,3-propanodiol mostra-se na Figura 12. Nesta via é adicionado hidrogênio na molécula 1,3-hidroxipropanal, que atua como um intermediário de reação. No entanto, esta molécula também pode desidratar-se gerando acroleína como produto final de reação.

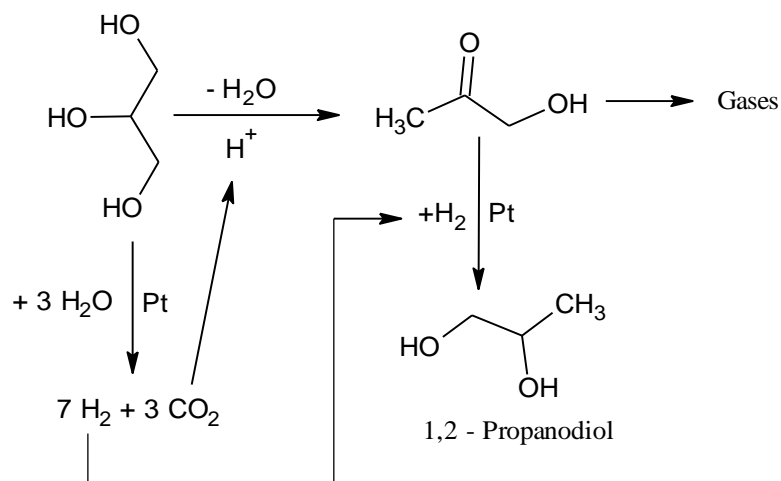


Figura 11. – Conversão do glicerol para 1,2-propanodiol em ausência de hidrogênio usando Pt/NaY como catalisador. (SATO, 2009).

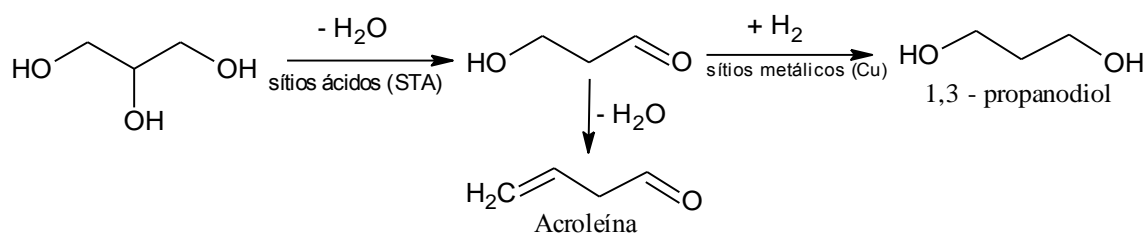


Figura 12. – Hidrogenólises do glicerol usando Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₄ como catalisador. (HUANG, 2009)

A utilização de um catalisador bimetálico como o Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₄ foi relatado para este tipo de reações porque os sítios ácidos do catalisador favorecerem a reação de desidratação do glicerol, enquanto o cobre favorece a adição do hidrogênio ao 1,3-hidroxipropanal. (HUANG, 2009). Por outro lado, a utilização de catalisadores metálicos favorece a formação de hidrogênio, o qual é um dos produtos de maior valor agregado que pode ser obtido a partir de glicerol (ADHIKARI, 2009). A reação de decomposição de glicerol em hidrogênio mostra-se na equação 1.



Os principais estudos sobre a decomposição do glicerol, para produzir H₂ e CO, envolve a reação do glicerol com água, conhecida como a reação de reformado de glicerol em fase vapor, que é significativamente influenciada pelo tipo de catalisador metálico utilizado. (ADHIKARI, 2007).

2.7 Influências dos catalisadores metálicos na formação de gás de sínteses

A rota de obtenção de gás de síntese a partir do glicerol geralmente envolve a reação de reformado de glicerol em fase vapor, seguida pela reação de deslocamento gás-água, como é ilustrado nas equações 2 e 3, podendo ainda gerar metano a partir das reações de metanação entre o H₂ e CO/CO₂, apresentada nas equações 4 e 5. (BUFFONI, 2009).



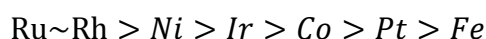
Para favorecer a formação de hidrogênio neste tipo de reações é necessário o uso de catalisadores eficientes que promovam a reação de reforma (ruptura da ligação C-C seguida pela reação de intercâmbio de água) e que inibam a reação de formação de alcanos (ruptura das ligações C-O seguido pela reação de hidrogenação), neste sentido verifica-se que os catalisadores metálicos do grupo VIII podem ser utilizados, pois mostram elevada atividade para a quebra C-C. (DAVDA, 2005).

2.7.1 Comparação do desempenho de diferentes metais na reação de reformado

Na Figura 13 é mostrada uma comparação da atividade catalítica de metais suportados sobre SiO₂ para a reação do reforma do etilenoglicol, onde se observa que a platina, o níquel e o rutênio tem uma elevada atividade para a reação de reformado (definida tendo em conta a velocidade para a formação de CO₂), mas somente a platina e o paládio tem elevada

seletividade para a formação de hidrogênio, devido a que eles exibem uma baixa atividade para a ruptura da ligação C-O. Com isso, os autores que a platina foi o metal mais apropriado para este tipo de reação, bem como o catalisador de níquel, que apesar da sua tendência para produzir alcanos, mostrou alta atividade para a reação de reforma.

No caso específico das reações de reforma de glicerol, ao comparar a atividade catalítica dos diferentes metais do grupo VIII encontrou-se a seguinte ordem de atividade:



Esta tendência é visualizada pelos resultados da Tabela 4, que é uma adaptação dos resultados relatados do estudo de HIRIA (2005), em onde foram utilizados metais do grupo VIII suportados em óxido de lantânio (La_2O_3) como catalisadores, a elevada seletividade em relação ao CO_2 é explicada pelo efeito do suporte de suas características básicas, promovendo a reação de permuta de água.

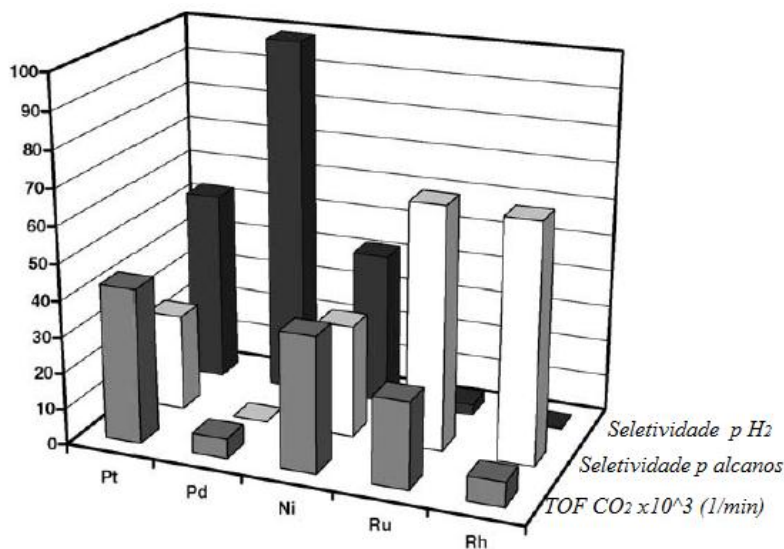


Figura 13. – Comparação da atividade catalítica de metais na reação de reformado em fase aquosa do etilenoglicol a 210 °C e 22 bares de pressão. (PAGLIARIO, 2010).

Tabela 4. – Efeito das espécies metálicas no reformado de glicerol. (HIRAI, 2005).

<i>Catalisador</i> ^a	% <i>Conversão</i> ^b	% <i>H</i> ₂ ^c	<i>Seletividade (%)</i>		
			<i>CO</i> ₂	<i>CO</i>	<i>CH</i> ₄
<i>Ru/La</i> ₂ <i>O</i> ₃	87,9	71,8	74,9	21,1	4,1
<i>Rh/La</i> ₂ <i>O</i> ₃	93,4	70,7	70,3	26,1	3,5
<i>Ni/La</i> ₂ <i>O</i> ₃	84,0	66,9	71,8	24,4	3,9
<i>Ir/La</i> ₂ <i>O</i> ₃	66,3	54,4	70,6	25,5	4,0
<i>Co/La</i> ₂ <i>O</i> ₃	50,9	35,6	62,6	29,7	7,7
<i>Pt/La</i> ₂ <i>O</i> ₃	42,2	31,2	64,9	27,4	7,6
<i>Pd/La</i> ₂ <i>O</i> ₃	29,2	24,7	70,0	27,8	2,2
<i>Fe/La</i> ₂ <i>O</i> ₃	36,0	22,8	63,3	24,4	12,4

^aMetal (0,5%), ^bConversão de glicerol a produtos gasosos (*CO*₂, *CO*, *CH*₄), ^c %*H*₂ produzido com respeito ao valor teórico

2.8 Perovskitas

As perovskitas convencionais apresentam uma composição ABO_3 . Nesta estrutura A é um cátion de elevado raio atômico (geralmente um lantanídeo) localizado nas bordas de uma estrutura cúbica. O cátion B é um metal de menor raio atômico localizado no centro de um octaedro e os átomos que formam o octaedro são os átomos de oxigênio como é observado na Figura 14. A estrutura perovskita ideal é correspondente a um arranjo cúbico de corpo centrado. Porém, quando o átomo A = La e o átomo B = Ni ou Fe, os octaedros de NiO_6 ou FeO_6 não estão alinhados completamente no cubo e sim distorcidos. A distorção dos octaedros é dada ao tamanho que apresenta o La, que é pequeno para sustentar e alinhar os octaedros numa estrutura cúbica perfeita. Esta distorção muda o grupo espacial de uma perovskita cubica ideal ($Pm3m$) para uma estrutura ortorrômbica ($Pbnm$) que é correspondente à perovskita $LaNiO_3$ e às perovskitas substituídas $LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ e $LaFe_{0,25}Ni_{0,75}O_3$. Estes materiais são conhecidos como aqueles que apresentam uma estrutura tipo $GdFeO_3$. (Mitchell, 2002).

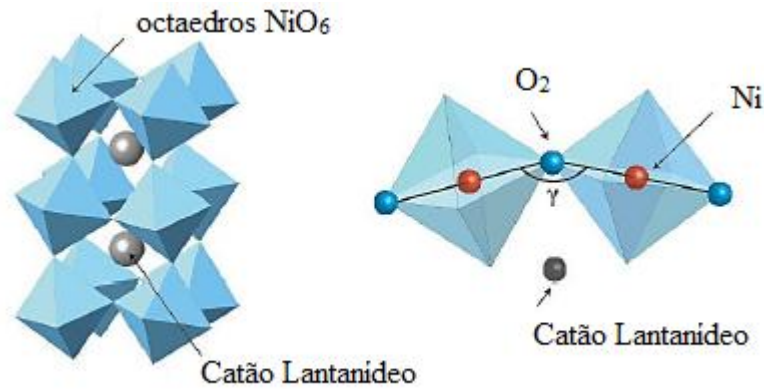


Figura 14. – Estrutura perovskita ABO_3

Como uma medida do desvio da idealidade para a estrutura cúbica ABO_3 , GOLDSCHMIDT (1926) e GALASSO (1990) definiu o fator de tolerância t conforme a equação (6). Considerando que na estrutura ideal os átomos se tocam, esse fator é calculado a partir das distâncias interatômicas A-O e B-O, definidas respectivamente como $(r_A + r_O) = a/\sqrt{2}$ e $(r_B + r_O) = a/2$, no qual a corresponde ao parâmetro de célula unitária cúbica.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (6)$$

Com:

r_A : Raio iônico do cátion A (m).

r_B : Raio iônico do cátion B (m).

r_O : Raio iônico do oxigênio (m).

Para a perovskita cúbica ideal o fator t corresponde a 1 e apenas em alguns casos determinados, materiais se aproximam desse valor em altas temperaturas. Na maioria dos compostos, as distorções levam a valores entre $0,75 < t < 1,0$, e quando o fator de tolerância é extrapolado além desse intervalo, a estrutura estável deixa de ser a perovskita e passa a outras, e.g., ilmenita, calcita e aragonita (GALASSO, 1990).

2.8.1 *Propriedades das Perovskitas*

Adsorção

A capacidade dos óxidos perovskita em adsorver moléculas, em especial o oxigênio, tem sido alvo de intenso estudo, devido à importância desses compostos como catalisadores de oxidação-redução. Num primeiro instante a adsorção do oxigênio molecular ocorre por um rápido processo, seguido por uma cinética de adsorção ativada muito mais lenta, a qual está associada à formação de espécies O^{2-} .

Substituição parcial dos cátions A e B

A substituição parcial do cátion A por um de menor valência nesse mesmo sítio pode induzir mudanças importantes na estabilidade da perovskita. A existência de vacâncias favorece uma das propriedades de grande relevância: a difusão do oxigênio *bulk* da rede para a superfície (PEÑA, 2001). Esta propriedade tem sido vastamente documentada que a incorporação de dopantes nos óxidos ABO_3 aumenta a condutividade iônica (transporte de espécies O^{n-}) e promove a atividade catalítica.

Capacidade redox

Na catálise heterogênea as etapas reacionais ocorrem sobre a superfície, ou entre as espécies adsorvidas ou pelas colisões das moléculas em fase gasosa com as espécies adsorvidas. No entanto, tem sido relatado que espécies do *bulk* do catalisador também podem se envolver nas reações catalíticas, especialmente quando o catalisador é um óxido, o qual pode fornecer espécies oxigênio de sua estrutura. Uma aplicação desejável dessa propriedade de fornecer espécies oxigênio seria durante uma reação onde coque fosse depositado, de forma que o oxigênio fornecido pelo *bulk* suprisse a falta dessa espécie na superfície e contribuísse para a remoção do coque formado, prolongando dessa maneira a vida útil do catalisador.

Ferroeletricidade e piezoeletricidade

Um material no qual tem seus dipolos elétricos polarizados e pode mudar a direção de deslocamento, sob a influência de um campo elétrico é chamada ferroelétrica. Neste tipo perovskita a aplicação de um campo elétrico resulta na deformação do cristal e reciprocamente, a deformação mecânica do cristal gera um campo elétrico no interior do material. Este fenômeno é conhecido como piezoelectricidade e é uma característica de todos os ferroelétricos. No entanto, nem todos os piezos têm a propriedade de ferroelectricidade. (ROA-ROJAS, 2008).

Supercondutividade

É o desaparecimento da resistividade elétrica do material abaixo de um determinado valor da temperatura, conhecida como temperatura crítica. Um exemplo é perovskitas YBCO pertencentes ao grupo, que geralmente têm elevada temperatura crítica. (CYROT, 1996).

Dispersão metálica

Estudos comparativos da estabilidade de perovskitas ABO_3 em atmosfera redutora acabaram por verificar que após os tratamentos de redução ou ciclos redox, o metal B pode se tornar disperso sobre a matriz óxida AOx. Considerando a importância de metais dispersos na catálise heterogênea, a redução ou o processo de oxidação redução sob condições controladas pode oferecer uma metodologia promissora para a preparação de catalisadores com elevada atividade.

2.8.2 Métodos de sínteses

O método de preparação destes catalisadores é de suma importância, porque um método de síntese bem sucedida é o primeiro passo para um bom desempenho na aplicação final. Assim, o bom desempenho das perovskitas em processos de catálises heterogênea depende em grande parte de um bom método de preparação e composição dos mesmos. Os métodos físico-químicos envolvidos no preparo dos óxidos tipo perovskita envolvem reações sólido-sólido e líquido-sólido, cujos alguns exemplos estão listados na Figura 15.

O controle da área específica não ocorre em métodos sólido-sólido, por isso que é mais empregado em materiais cerâmicos. Este método envolve a calcinação de misturas

homogêneas de precursores desidratado em fase sólida em temperaturas entre 1000 e 1300 °C. No entanto, o método cerâmico não é adequado para a catálise, porque o tamanho das partículas obtidas é demasiado grande e consequentemente, a área específica é reduzida. É necessário fazer repetir varias vezes o misturado para obter uma única fase cristalográfica. (MANTHIRAM, 1996).

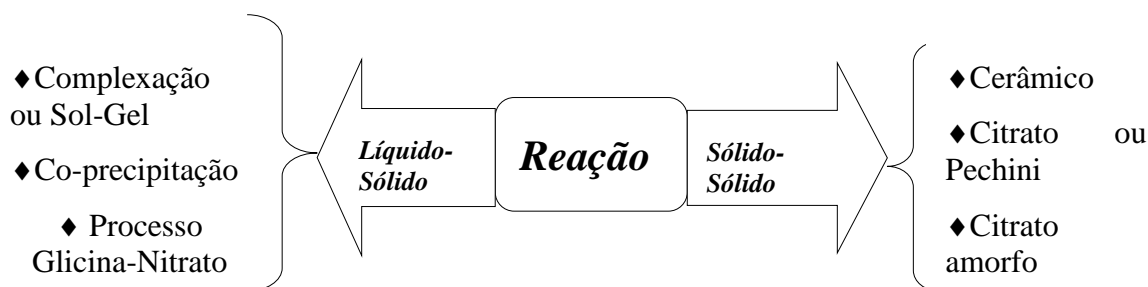


Figura 15. – Classificação dos métodos de preparo das perovskitas.

O método do citrato, denominado como método de Pechini ou como Rota do Complexo Polimerizável (RCP), emprega um α -hidroxiácido, geralmente ácido cítrico, como complexante dos íons metálicos sem que seja preciso executar etapas de envelhecimento ou de ajuste do pH. Esse método permite a síntese de óxidos mistos com certas vantagens, como o controle da estequiometria, uma mistura uniforme dos componentes em escala molecular, homogeneidade microestrutural, temperatura mais baixa de cristalização da fase pura e facilidade de execução (GAKI, 2008).

Nos últimos anos, o método do citrato é o mais amplamente utilizado para a sua simplicidade, rapidez, economia e a produtividade. Também permite reduzir consideravelmente a temperatura de calcinação, o que leva a menor sinterização e, por conseguinte, uma maior área específica, um maior controle do tamanho das partículas e morfologia. Isto envolve mais dispersão e uniforme dos diferentes compostos do arranjo da estrutura cristalina. (QUINELATO, 2001).

O método de autocombustão obtém-se partículas de óxido muito finas adequada para sua utilização como catalisadores. Este método apresenta como vantagem a utilização de reagentes de baixo custo, além de ser um processo simples, rápido e, por ser uma reação exotérmica, faz com que o material obtido tenha uma elevada cristalinidade. Tal propriedade

pode ser intensificada submetendo este material a um processo de calcinação em elevadas temperaturas. (BEHR, 2008).

A complexação ou sol-gel se inicia com a polimerização dos precursores em baixas temperaturas e posterior decomposição formando uma solução com dispersão que é uma rede formada por um líquido viscoso (o gel), que em seguida é seco e calcinado. O método sol-gel proporciona maior cristalinidade e boas áreas específicas e pode ser utilizado com ácido esteárico, possibilitando a síntese de um produto altamente puro, homogêneo e se processa em temperaturas razoavelmente baixas. (ZHAI, 2010).

Na síntese por coprecipitação, é uma precipitação de íons metálicos a partir de suas soluções, com a intenção de formar géis que têm um nível quase molecular. Durante a calcinação cerca de 600 °C agentes de precipitação são eliminados e a estrutura de perovskita é formada. Assim é obtido aglomerações em forma de pós livres com elevada pureza, cristalinidade e estequiometria. No entanto, as principais desvantagens do método são as baixas áreas superficiais obtidas. (DA SILVA, 2004).

No Processo Glicina Nitrato (GNP) uma solução de nitrato dos cátions é obtida pela dissolução de óxidos e sais em HNO₃ concentrado, que é misturada a água e a glicina (complexante). Depois há o aquecimento para evaporação da água e combustão para formação da perovskita. (CONG, 2003).

2.9 Aplicações na indústria energética de alguns derivados do glicerol

Entre as alternativas para o uso industrial do glicerol encontra-se sua transformação química em produtos com conhecido uso energético, a fim de aumentar a viabilidade econômica do biodiesel e o desenvolvimento de bio-refinarias, dentro destes produtos esta o gás de sínteses e alguns derivados oxigenados que possam substituir a utilização de aditivos que tenham sido gerados a partir do petróleo.

2.9.1 Hidrogênio e gás de sínteses

O hidrogênio é um composto de grande importância na indústria química, ele é utilizado em reações de adição, reações de hidrogenação ou como agente redutor em reações

de redução. Os processos mais importantes nos quais tem participação são na síntese da amônia, processos de hidrogenação em refinarias que tem como objetivo principal a obtenção de frações leves de petróleo a partir de frações pesadas, tratamento do carvão (hidrogenação, hidropirólise, gaseificação) e como aditivo em células combustíveis.

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, que se pode obter a partir do gás natural, do carvão, do petróleo e da biomassa, e possuem esse nome por ser utilizada em processos de síntese de produtos químicos especiais, como por exemplo, a síntese de metanol, síntese de Fischer-Tropsch, hidroformilação de olefinas, sínteses de metano, etileno e gasolina sintética, entre outras. Os principais usos do gás de síntese são encontrados na Figura 16. (MARK, 2002).

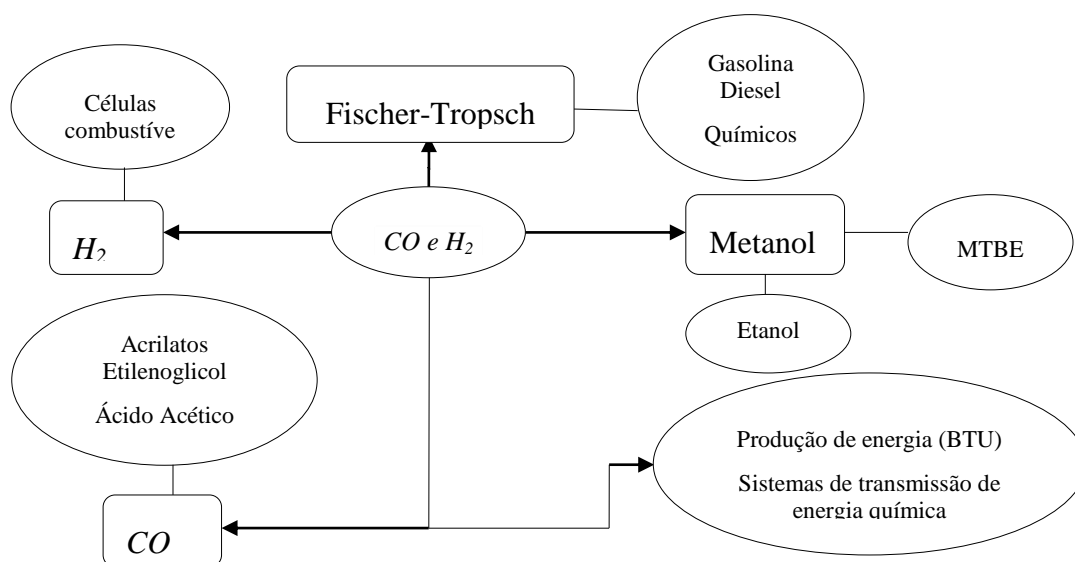


Figura 16. – Aplicações do gás de síntese. (WENDER, 1986, p. 189).

2.9.2 Aditivos oxigenados gerados a partir de glicerol

Define-se como aditivo para combustíveis aquela substância química que pode melhorar as características da combustão ou melhorar as suas propriedades físico-químicas, protegendo assim o motor. Dentre os aditivos para combustíveis existentes, os aditivos oxigenados são de grande importância a nível industrial, pois melhoram a qualidade da combustão (número de octano ou cetano, dependendo do tipo de motor utilizado) e reduz as emissões de material particulado e de monóxido de carbono, de grande importância dado à

regulação atual em relação às características que devem cumprir os biocombustíveis. (ASTM D 957 09b, 2009).

Entre os aditivos usados comumente se encontram alguns álcoois, éteres e ésteres. No caso dos álcoois, o etanol é o aditivo mais usado porque pode ser gerado a partir da biomassa mediante reações de fermentação e/ou hidrólise. Este composto tem sido usado principalmente como aditivo da gasolina dado que melhora a eficiência térmica do processo de combustão, reduzindo significativamente as emissões de material particulado. No entanto, a sua principal desvantagem está associada com sua elevada pressão de vapor, fazendo com que ele se vaporize muito rápido e também a sua leve miscibilidade em diesel, que muitas vezes impede a sua utilização como um aditivo para este combustível. Por outro lado, o t-butil-metil-eter (MTBE) tem sido amplamente utilizado como um aditivo da gasolina, pois melhora a octanagem da gasolina a um baixo custo, mas devido a sua toxicidade elevada tem sido substituído por outros aditivos.

A transformação química do glicerol em aditivos é umas das vias exploradas na atualidade para usar o glicerol gerado a partir da produção do biodiesel. Neste sentido, as reações mais exploradas até o momento são eterificação e a esterificação do glicerol a partir das quais se geram produtos renováveis, biodegradáveis e não tóxicos com características que possibilitam substituir alguns dos aditivos oxigenados, derivados do petróleo, que são utilizados atualmente tais como o t-butil-metil-eter (MTBE) e o t-butil-etil-eter (ETBE), melhorando características do combustível como a octanagem e o ponto de névoa, reduzindo emissões contaminantes. Exemplos de tais derivados são o isobuteno, o dietilenoglicol, assim como alguns derivados oxigenados gerados a partir de reações de desidratação, decomposição e isomerização do glicerol e seus intermediários, como o propilenoglicol. (RHAMAT, 2010).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e reagentes

3.1.2 Glicerol

Para os testes se utilizou Glicerol com uma pureza de 99,5% (J.T. Baker).

3.1.3 Reagentes sólidos

Na Tabela 5 mostram-se os diferentes reagentes sólidos usados na síntese dos precursores tipo Perovskita.

Tabela 5. – Reagentes usados no processo de síntese das Perovskitas

Fonte de:	Formula	Nome	Pureza (%)	Marca
Ce	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Nitrato de cério (III) hexa-hidratado	98,5	Vetec
Ni	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	97,0	Vetec
Cu	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Nitrato de cobre (II) tri-hidratado	99,0	Vetec
Comburente	H_2NCH_2COOH	Glicina	99,0	Vetec

3.1.4 Reagentes gasosos

Na Tabela 6 mostram-se os diferentes gases usados nas reações e nos equipamentos de identificação e quantificação dos produtos gasosos obtidos.

Tabela 6. – Gases usados nas reações e na quantificação dos produtos gasosos.

Gases	Conteúdo	Pureza	Provedor
H ₂	H ₂	99,99%	Linde
Ar	Ar	99,99%	Linde
Mistura de Calibração	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , Ar	9,8-10-24,7-24,4-31,1	Aldrich

3.2 Sínteses dos precursores catalíticos tipo perovskitas

O método de autocombustão consiste em uma técnica que permite a obtenção de óxidos tipo perovskita, misturando-se as sais de metais que ocuparão as posições A e B na estrutura. Utilizou-se glicina (H₂NCH₂CO₂H) como promotor da ignição. Primeiro forma-se uma solução aquosa dos nitratos de níquel e ceria, para cada um dos casos (Ce, Ni, Cu) e após foi agregado glicina, cuidando que relação NO₃/NH₂ seja igual 1,8. A solução resultante é colocada numa placa aquecedora com agitação constante a uma temperatura de 100 °C. Com a vaporização total da água foi formado um gel, posteriormente a temperatura foi elevada a temperatura a 270 °C a fim de atingir a temperatura de autoignição da glicina (250 °C), tal reação servirá para proporcionar o calor que formará o composto desejado. O material obtido foi calcinado por 6 horas a 750° C para remover o carbono remanescente e aumentar a cristalinidade da mostra. (SIERRA, 2010) Na Figura 17 mostra-se o digrama de sinterização das perovskitas pelo método de autocombustão e na Figura 18 mostram-se as imagens das etapas do processo da síntese dalas.

O método de autocombustão pode utilizar diferentes agentes promotores da ignição, tais como ureia, ácido cítrico, carbo-hidrazina ou EDTA. Neste trabalho optou-se em utilizar glicina, por ser aquele que proporciona maior entalpia de reação.

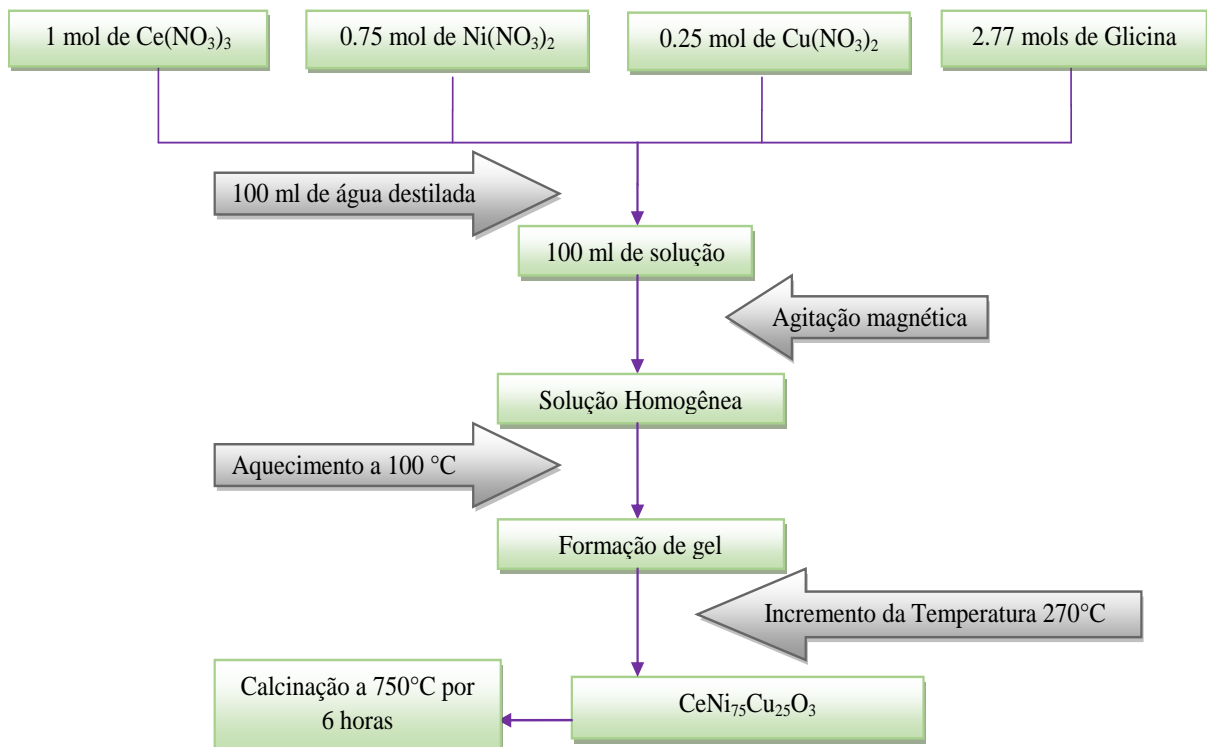


Figura 17. – Diagrama para a síntese das perovskitas pelo método de autocombustão.

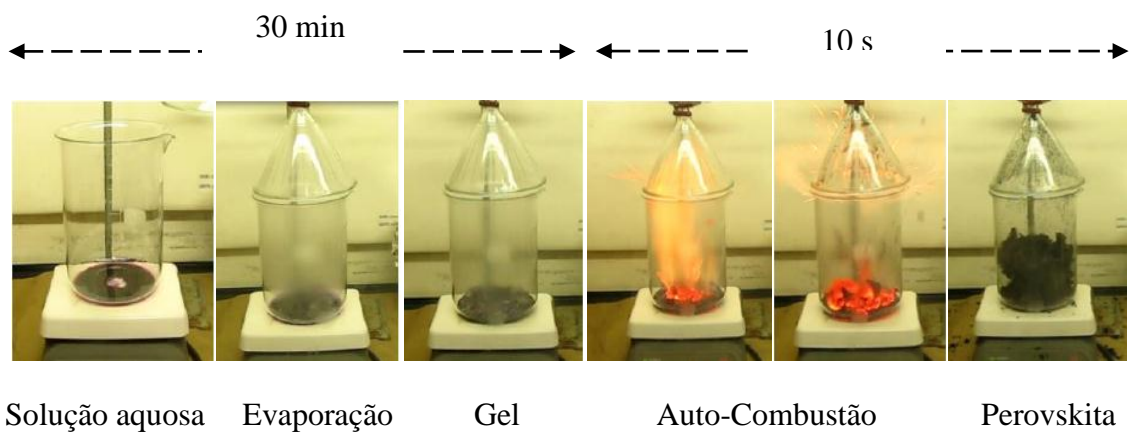


Figura 18. – Imagens do processo de síntese das perovskitas.

Na Tabela 7, são mostradas as perovskitas que foram sintetizadas, as massas dos nitratos, a massa de glicina que foi usada para a síntese de 5g delas.

Tabela 7. – Perovskitas sintetizadas, massas de nitratos, massa de glicina para a obtenção de 5 gramas.

Perovskita	Ce(NO₃)₃ *6H₂O(g)	Ni(NO₃)₂* 6H₂O (g)	Cu(NO₃)₂* 3H₂O (g)	Glicina (g)
CeNiO ₃	8,9306	6,0732	-	4,2670
CeNi _{0,75} Cu _{0,25} O ₃	8,8870	4,5326	1,2299	4,2461
CeO ₂	12,8063	-	-	6,1187

3.3 Testes Catalíticos

Em geral foram sintetizados materiais do tipo perovskitas (ABO₃), onde o cátion A corresponde a Ce⁺⁴ e na posição B alguns metais de transição Ni e Cu (Ni_xCu_{1-x}). Estes materiais foram usados como catalisadores para avaliar a atividade na reação de decomposição do glicerol. A seguir faz-se uma descrição do sistema catalítico avaliado.

3.3.1 Decomposição catalítica do glicerol puro

A reação de decomposição do glicerol puro foi realizada em um reator de leito fixo a pressão atmosférica, como se observa na montagem experimental da Figura 19. Durante a reação foi usado um fluxo contínuo de 20% (v/v) do glicerol puro vaporizado a 300°C antes de entrar no reator, e misturado em dois tipos de gás de arrastre, o primeiro usando-se apenas argônio (80%) e o segundo usando-se uma mistura composta de argônio (40%) e hidrogênio (40%), sobre o leito catalítico. A temperatura do reator variou de acordo com as condições da reação entre 310 °C e 500 °C. Em todos os testes catalíticos foi usado uma quantidade constante de catalisador de aproximadamente 20 mg, distribuídos uniformemente.

Durante o tempo de reação (2,5 horas) a identificação dos gases produzidos foi realizada on-line, usando um Quadrupolo de massas (Pfeiffer QMS 200) onde foi avaliada a evolução do gás de reação. A identificação e quantificação dos produtos na fase líquida foram realizadas por cromatografia gasosa, usando os condensados que foram recuperados na armadilha de gelo durante a reação.

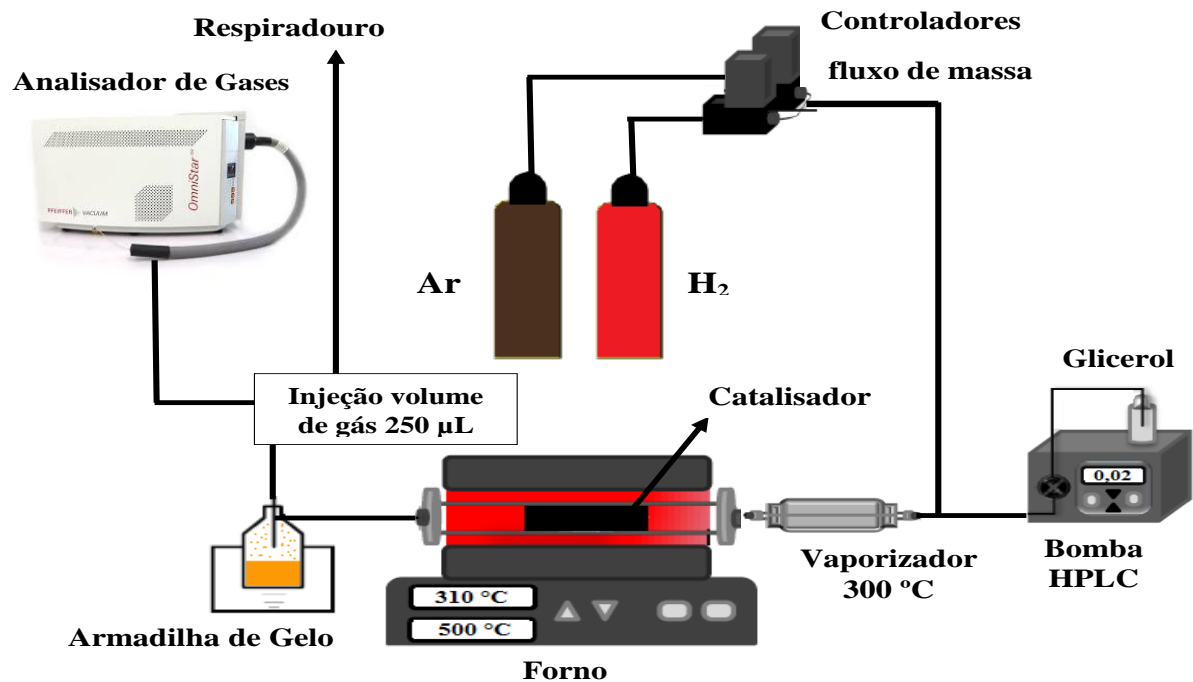


Figura 19. – Diagrama da montagem da reação de decomposição catalítica do glicerol em fase vapor.

3.4 Técnicas analíticas usadas na caracterização dos catalisadores e a quantificação dos componentes

Os materiais tipo perovskitas obtidos por autocombustão foram caracterizados por diferentes técnicas analíticas com o objetivo de obter informação das propriedades químicas, físicas e estruturais. Igualmente os materiais foram caracterizados depois da reação de decomposição catalítica do glicerol com o objetivo de analisar a mudança na estrutura.

Foi realizada a identificação e quantificação dos produtos da reação em fase líquida e gasosa por meio de técnicas analíticas, tais como cromatografia gasosa e espectrometria de massas. A seguir faz-se uma descrição do fundamento e das condições de operação usadas nas diferentes técnicas de caracterização e quantificação dessas técnicas.

3.4.1 Caracterização físico-química de catalisadores

3.4.1.1 Difração de raios X (DRX).

Com a difração de raios X, é possível determinar a estrutura cristalina e sua fração cristalina (percentual) em materiais. A geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo com elétrons de alta energia. Ao acertar o alvo, esses elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com intensidade e comprimento de onda dependente do alvo que está sendo bombardeado. As fontes mais comuns geradoras de raios X são o cobre, molibdênio, cobalto, entre outros.

As técnicas de raios X determinam que o feixe de radiação seja monocromático. O monocromador mais utilizado em equipamentos de raios X utiliza o efeito de difração para formar um feixe monocromático. Os cristais de fluoreto de lítio e cloreto de sódio, dentre outros, podem ser usados como monocromadores. O seu princípio de funcionamento segue a lei de Bragg (eq. 1).

$$n\lambda = 2dsen(\theta) \quad (7)$$

Sendo n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

As medidas de difração de raio X (DRX) foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento da Bruker, modelo D2 operando a 30 kV e 10 mA, com um comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406\text{Å}$. As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 0 e 80° , a uma taxa de varredura de $1^\circ/\text{min}$. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical. Os tamanhos de cristalito foram calculados através da equação de Scherer (BOND, 1987):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (8)$$

K é uma constante que depende da forma do cristalito (assumida 0,89), λ é o comprimento de onda utilizado na análise, θ representa o ângulo de difração, dado em radianos e β é a largura do pico à meia altura.

3.4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite observar mostras com um alcance maior que qualquer técnica óptica (que utilize luz como sonda). A técnica consiste em enviar elétrons à mostra e medir os elétrons retrojetados ou os elétrons secundários produzidos na mostra para com esta informação construir uma imagem da morfologia da mostra.

As amostras dos precursores após a síntese e após alguns testes catalíticos foram avaliadas por MEV em um microscópio eletrônico por varredura com emissão de campo, TM3000 tableto Microscope HITACHI vacío, operado entre 10-20 KV, equipado com sistema de microanálise por EDS, Análises de microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) foram realizadas como medidas semi-quantitativas da composição química superficial e avaliação da dispersão da fase ativa na superfície do catalisador.

3.4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Análises de TG-DTA foram realizadas com o objetivo de quantificar o material carbonáceo depositado na perovskita após da reação de desidratação do glicerol. Utilizou-se um equipamento TA Instrument Q500 para a realização das análises. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a 900 °C à taxa de 10°C/min sob vazão de 100 ml/min de uma mistura de 20% O₂/N₂ e isoterma por 20 min a 900 °C.

3.4.2 Identificação e quantificação dos produtos da reação de decomposição do glicerol em fase vapor

3.4.2.1 Cromatografia gasosa (GC)

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação que usa como princípio a força de interação de cada um dos componentes a separar com uma fase estacionária empacotada em uma coluna. Em geral, mediante cromatografia, é possível fazer separações por diferenças em polaridade, tamanho molecular, volatilidade, quiralidade, entre outras propriedades físico-químicas. Porém, a separação de substâncias vai depender das interações entre a substância analisada e a fase estacionária, mas também são importantes outros parâmetros como a natureza da fase móvel (N₂, He o Ar), a temperatura e a pressão para garantir uma boa separação.

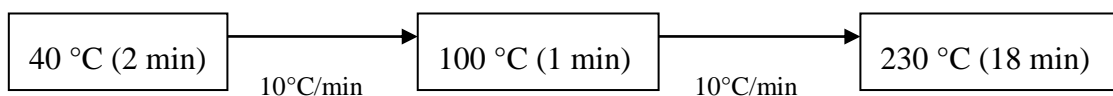
Antes da quantificação do glicerol presente no condensado, obtido após a reação, foi feito um processo de derivatização, pois, desse modo, permite-se uma análise cromatográfica de boa qualidade do cálculo de conversão. Esta derivatização consiste em uma sililação dos grupos -OH do glicerol, para isto foram tomados 20 µL de mostra, os quais foram adicionados em 200 µL de MSTFA (N-Methyl-N-(Trimethylsilyltrifluoro)-acetamide) e 20 µL de Piridina, formando-se uma solução branca (NH₄F), que permanece em repouso por 10 min, e, posteriormente, foi centrifugada. A fase superior, formada após a centrifugação, foi injetada no cromatógrafo a gas.

A separação e quantificação dos compostos orgânicos leves produzidos durante cada reação foi feita usando uma coluna HP-INNOWAX 10091N-213 com 30 m de comprimento e um detector de ionização em chama (FID). As condições analíticas utilizadas no equipamento foram as seguintes:

Temperatura do injetor = 260 °C

Temperatura do detector FID = 290 °C

Programa de aquecimento da coluna:



Fluxo do gás vetor (He) = 3,19 mL/min

Volume injetado = 0,5 µL

A quantificação foi feita utilizando um padrão interno, o qual foi ter-butanol adicionado em cada amostra de condensados, em uma relação 1/10 (v/v). Para cada caso foi

necessário fazer uma calibração antecipadamente para conhecer os fatores de resposta de cada um dos produtos identificados no equipamento, em relação ao padrão interno utilizado. A massa de cada produto identificado na fase líquida foi calculada a partir da equação 9, tomando a relação das áreas do produto a identificar e do ter-butanol (padrão).

$$m_i = K_{i/e} m_e \frac{A_i}{A_e} \quad (9)$$

Com o fator de resposta $K_{i/e}$ foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Concentração produto } i = K_i * \text{Área}_i$$

$$\text{Concentração Ter – butanol} = K_{Tbut} * \text{Área}_{Tbut}$$

$$\frac{\text{Conc}_i}{\text{Conc}_{Tbut}} = \frac{K_i}{K_{Tbut}} * \frac{\text{Área}_i}{\text{Área}_{Tbut}}, \text{ onde } \frac{K_i}{K_{Tbut}} = K_{i/e}$$

$$K_{i/e} = \frac{\text{Conc}_i}{\text{Conc}_{Tbut}} * \frac{\text{Área}_{Tbut}}{\text{Área}_i}$$

A massa total de produtos identificados se definiu como o somatório das massas individuais de cada um dos produtos identificados na fase líquida (equação 10), e a fração correspondente à diferença entre a massa total da fração líquida obtida e a massa total dos produtos identificados é identificada como fração não quantificável (equação 11) porque estava constituída por compostos de elevado peso molecular (formados geralmente por processos de polimerização), que não ficaram dentro das condições analíticas utilizadas.

$$m_{\text{fração líquida identificada}} = \sum m_i \quad (10)$$

$$m_{\text{Não quantificável}} = m_{\text{fração líquida total}} - \sum m_i \quad (11)$$

3.4.2.2 Espectrometria de massas

É uma técnica de análise qualitativa e quantitativa de espécies iônicas que podem ser formadas por diferentes processos, tais como: impacto de elétrons, ionização por laser, ionização química, entre outras. Após a amostra ser ionizada, os íons são direcionados a uma câmara, que está sob alto vácuo, que permite uma separação seletiva dos íons de acordo a sua relação massa/carga (m/z). Posteriormente separados esses íons seguem ao detector, o qual pode apresentar um limite de detecção da ordem de partes por bilhão (ppb).

A identificação e quantificação dos produtos gasosos da reação de decomposição do glicerol em fase vapor, foi feita por espectrometria de massas usando um equipamento da marca Pfeiffer, modelo QMS 200 Omnistar™, que tem um analisador de íons tipo quadrupolo e um detector tipo Faraday, além de um fotomultiplicador. Para a realização da quantificação são injetados pulsos de gás de reação, com volume constante (250 μL) no espectrômetro de massas, posteriormente as áreas do H_2 (2), CO (28), CO_2 (44) e CH_4 (16) obtidas foram comparadas com as áreas da mistura padrão de gases, o qual foi injetado nas mesmas condições de reação.

3.5 Cálculos de expressões de reatividade catalítica

3.5.1 Conversão do glicerol

A conversão do glicerol puro, durante a reação de decomposição, foi calculada levando em consideração a quantidade do glicerol remanescente após de cada reação, na equação 9 foi usada para fazer esse calculo.

$$\text{Conversão de glicerol}(\%) = \frac{\text{massa de glicerol reagido}}{\text{massa de glicerol inicial}} \times 100\% \quad (12)$$

3.5.2 Cálculo da conversão às diferentes frações obtidas

O cálculo da conversão para as diferentes frações foi realizado baseando-se na lei da conservação da matéria, onde foi considerado que a massa do glicerol reagido durante a reação é equivalente à massa dos produtos formados, mostrada na Equação 13, pelo qual definiu-se a conversão para cada reação de produtos nas equações 14, 15 e 16, como a relação entre a massa dos produtos gerados em cada fase e a massa do glicerol reagido durante a reação. No caso da fração sólida, tem-se em conta a quantidade de depósitos carbonosos gerados durante a reação (C*).

$$massa_{\text{glicerol inicial}} = massa_{\text{fração líquida}} + massa_{\text{gases}} + massa_{\text{depósitos carbonosos}} \quad (13)$$

$$Conversão_{\text{fração líquida}} (\%) = \frac{massa_{\text{produtos líquidos}}}{massa_{\text{glicerol reagido}}} \times 100\% \quad (14)$$

$$Conversão_{\text{fração gases}} (\%) = \frac{massa_{\text{gases}}}{massa_{\text{glicerol reagido}}} \times 100\% \quad (15)$$

$$Conversão_{\text{fração sólida}} (\%) = \frac{massa_{\text{C}^*}}{massa_{\text{glicerol reagido}}} \times 100\% \quad (16)$$

Finalmente, a seletividade para um determinado produto na fração líquida (S_i) calcula-se dividindo a massa de cada produto (m_i) pela massa total desta fração (Equação 17).

$$S_i (\%) = \frac{massa_i}{massa_{\text{fração líquida total}}} \times 100\% \quad (17)$$

A composição para cada um dos diferentes produtos na fase gasosa calcula-se dividindo a quantidade de moles de cada um dos produtos (n_i) pela quantidade de moles totais do produto na fase gasosa durante a reação (n_t), como mostrado na Equação 18.

$$\% \text{ mol}_i = \frac{n_i}{n_{\text{totais}}} \times 100\% \quad (18)$$

3.5.3 *Calculo da relação de gás de sínteses (Syngas)*

A relação do gás de sínteses foi calculada a partir da equação 19 usando a relação molar H_2/CO , obtida durante as diferentes reações avaliadas.

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{\text{moles } H_2}{\text{moles } CO} \quad (19)$$

3.5.4 *Tempo espacial (τ) e velocidade espacial dos gases (GHSV)*

O tempo espacial (τ) é um parâmetro que representa o tempo que um elemento de fluido ou que as moléculas levam para passar pelo volume do reator para atingir uma determinada concentração final ou conversão de reagente. Este parâmetro é calculado pela razão entre o volume do catalisador e a vazão volumétrica de gás, conforme expresso pela Equação 20 (SCHMAL, 2010).

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (h) \quad (20)$$

Em que V representa o volume do catalisador (cm^3) e v_0 , a vazão volumétrica total dos gases de reação ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

A velocidade espacial dos gases (*Gas Hourly Space Velocity* – GHSV) é calculada pela razão da vazão volumétrica total dos gases e a massa do catalisador (W).

$$GHVS = \frac{v_0}{W} \quad (\text{cm}^3 \text{ g}_{\text{Cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (21)$$

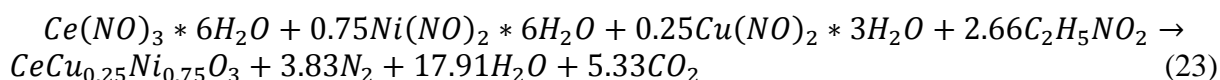
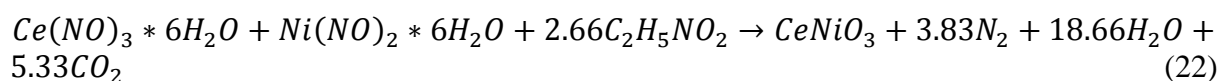
CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Sínteses e caracterização das Perovskitas

4.1.1 Sínteses por autocombustão

Foram sintetizadas perovskitas metálicas e bi metálicos, pelo método da autocombustão, onde a quantidade de glicina usada para a síntese foi calculada de acordo com a química do propelente [19]. A equação: $\sum n_i * v_i = 0$, onde n_i é o número de moles de cada um dos reagentes e v_i é o número de oxidação, foi utilizada para calcular a massa de glicina, sendo utilizada o valor estequiométrico da razão NH_2/NO_3^- . Como exemplo, as reações 22 e 23 mostram as reações de combustão para um material mono e bimetalico, respectivamente.



Na Figura 20, mostra-se a evolução da temperatura de sínteses como uma função do tempo durante o processo de autocombustão. Para a reação com Ce é observado que apresenta um tempo de ignição relativamente curto, em comparação com umas perovskitas sintetizadas com lântano. Além de isso observar-se o efeito no incremento da temperatura de sínteses quando foi adicionado Cu à estrutura perovskita. O tempo de ignição e a temperatura máxima da chama para as amostras sintetizadas são apresentadas na Tabela 8.

A máxima temperatura de chama foi para a Perovskita $CeNi_{0.75}Cu_{0.25}O_3$ (346 °C). A elevada temperatura registrada nestes experimentos é devida ao calor de combustão da glicina

(13 kJ/g) a qual é importante para o processo de sínteses e gera produção de gases, contribuindo à formação de materiais de elevada porosidade, boa cristalinidade e partícula nanométricas. (CONCEICÃO, 2009, p. 1683).

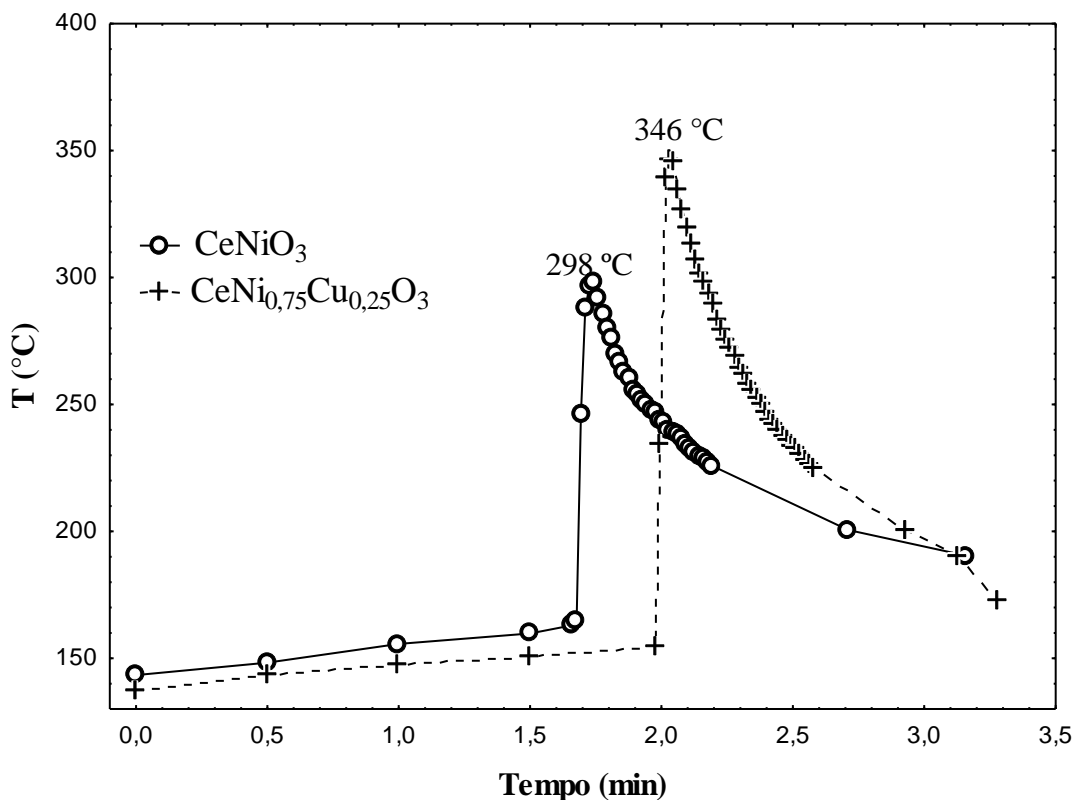


Figura 20. – Evolução da temperatura de ignição como uma função do tempo durante a sínteses das perovskitas $CeCu_xNi_{1-x}O_3$ ($x=0$ e $0,25$).

Tabela 8. – Tempo de ignição e temperatura máxima de chama para cada uma das Perovskitas sintetizadas.

Perovskita	Tempo de ignição (min)	Temperatura máxima de chama (°C)
CeNiO ₃	1,7	298
CeNi _{0,75} Cu _{0,25} O ₃	2,0	346

DESHPANDE (2003) mediu uma temperatura de reação máxima de 806 ° C para La_{0,7}Sr_{0,3}O₃ preparada por combustão com glicina, e a conversão completa ocorreu em apenas 10 s, quando se utilizou uma razão $NH_2/NO_3^- =$ Entre 0.7 e 1.2. Os longos tempos de ignição

que se apresentam neste trabalho podem estar relacionados com a mistura de precursores não homogêneos e à maior dissipação de calor que acontece, dando um tempo de reação mais longo, devido à razão $NH_2/NO_3^- = 1.82$ usada neste trabalho. Assim, a medição da temperatura de combustão é altamente sensível às condições específicas empregadas por cada pesquisador.

4.1.2 Formação de fases e microestruturas

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores com estrutura perovskita são apresentados nas Figuras 21 e 22. Esta análise permite avaliar o comportamento estrutural a longo alcance das amostras, dentro do limite de detecção da técnica.

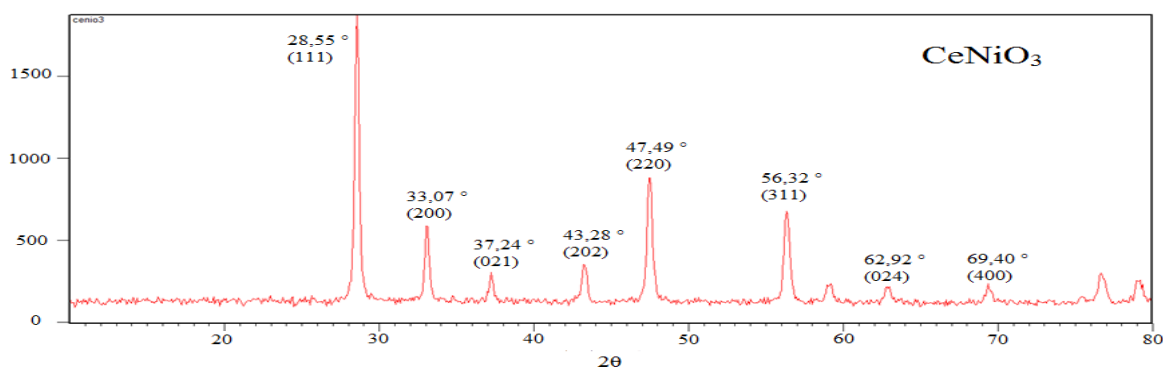


Figura 21. – DRX da perovskita $CeNiO_3$.

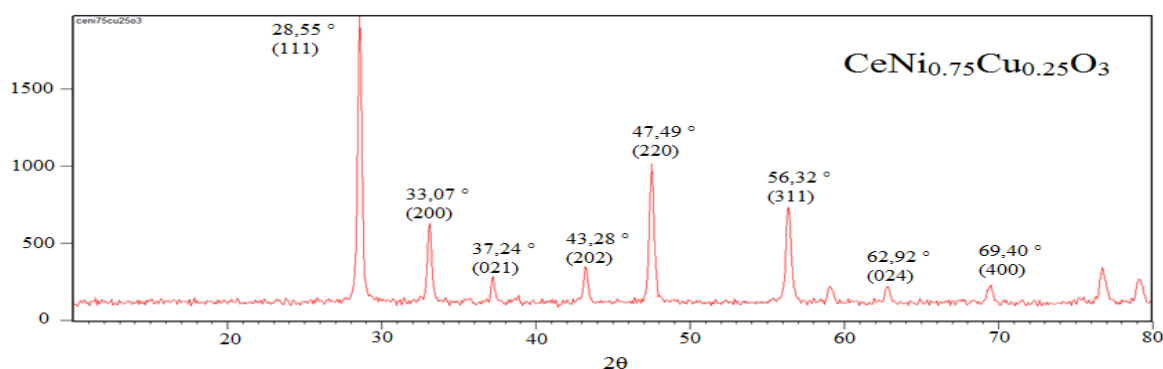


Figura 22. – DRX da perovskita $CeNi_{0.75}Cu_{0.25}O_3$.

Conforme visto nas Figuras 21 e 22 não há picos referentes a óxidos de níquel, indicando que o níquel foi incorporado a estrutura da perovskita. As amostras sintetizadas nesse trabalho (CeNiO_3 ; $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$) possuem como fase principal a estrutura perovskita ortorrômbica com parâmetros de rede $a = b = 5,319 \text{ \AA}$, $c = 7,671 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (AROKIAN, 2012). Na Figura 23 é apresentado o perfil de raios X da perovskita CeNiO_3 com a qual foi verificada o espectro de raios X obtido neste trabalho. As análises de difração de raios X (DRX) indicaram que os sólidos CeNiO_3 e $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ obtidos por o método de autocombustão apresenta um distribuição e tamanho de grãos próprio do método, com uma orientação cristalina preferencial no plano (111); com este sinal de maior intensidade, foi realizada a determinação o tamanho da partícula cristalina usando a equação de *Scherer*; ($D = 0,9\lambda / \beta \cos\theta$); tomando o valor de $\beta=0,40^\circ$ observado e a constante $K= 0,90$ obtendo-se um tamanho de cristal de $204,93 \text{ \AA}$. Finalmente observa-se que a perovskita $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ apresenta um padrão de difração similar ao padrão da perovskita CeNiO_3 tendo assim o mesmo número de picos e mantendo as mesmas intensidades relativas entre picos, mostrando que não pode-se detectar por meio da difração de raios X a presença de partículas de Cu porque os tamanhos de partículas de Cu são de dimensões nanométricas por enquanto encontram-se dispersas na superfície do suporte.

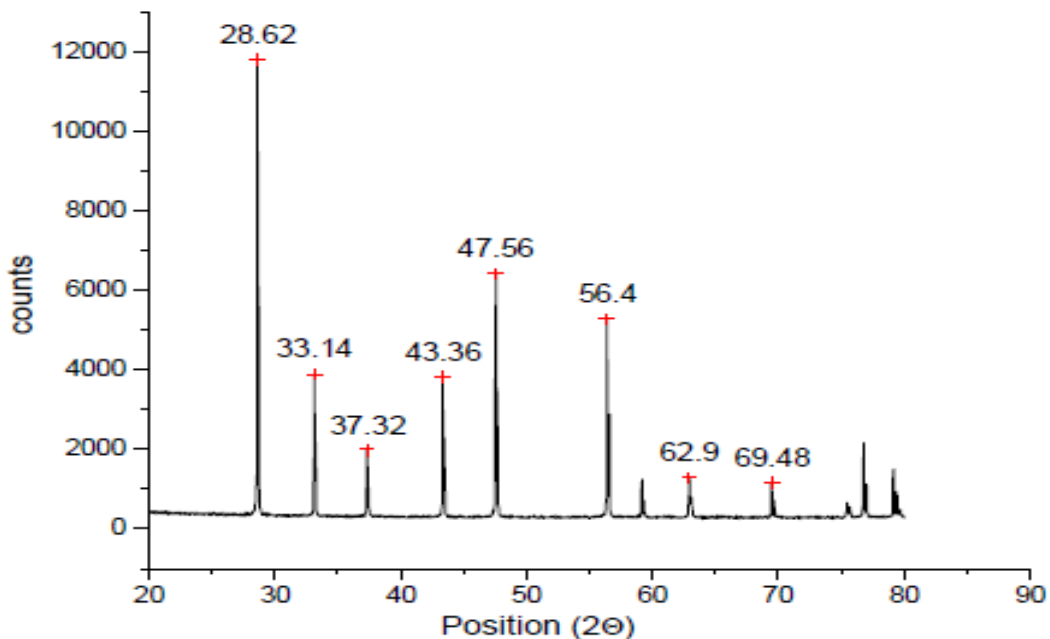


Figura 23. – DRX da perovskita CeNiO_3 apresentado no trabalho de AROKIAM (2012).

4.1.3 Análises pelo MEV

As imagens de MEV das perovskitas sintetizadas são visualizadas na Figura 24 e 25 foram obtidas com um aumento de até 800x.

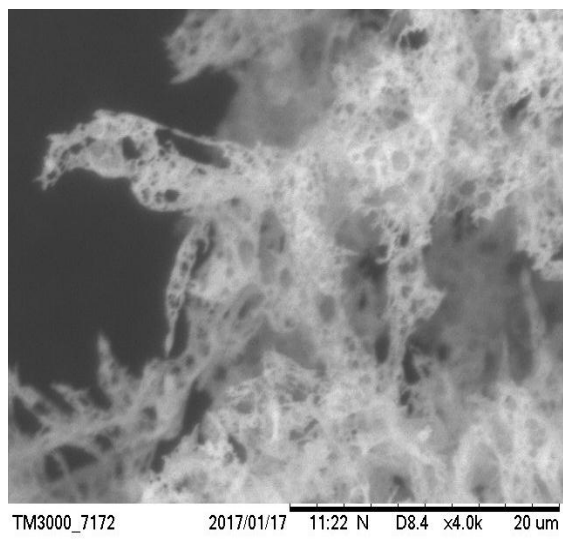


Figura 25. – MEV 800x CeNiO₃ superfície interna.

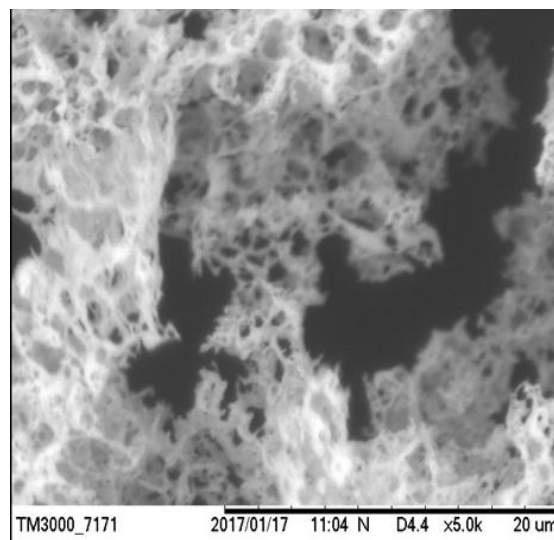


Figura 24. – MEV 800x CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃ superfície interna.

Pode-se observar que se trata de uma estrutura macroporosa com cavidades de até 20 μm . A superfície interna mostrada se apresenta bastante irregular. A análise de EDS tem um caráter semi-quantitativo, dessa forma, pode-se determinar aproximadamente a composição superficial de uma determinada amostra. No caso da superfície da perovskita, a composição química determinada por esta técnica é apresentada na Tabela 9 juntamente com a composição teórica calculada a partir de sua fórmula geral. Na Figura 26 e 27 é apresentado os espectros EDS das perovskitas CeNiO₃ e CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃ determinados com uma tensão de aceleração de 20kV. As Figuras 28 e 29 apresentam o mapeamento de cores feito por EDS para a perovskita estudada, revelando que os elementos Ce, Ni, Cu, e O₂ estão distribuídos uniformemente ao longo da superfície.

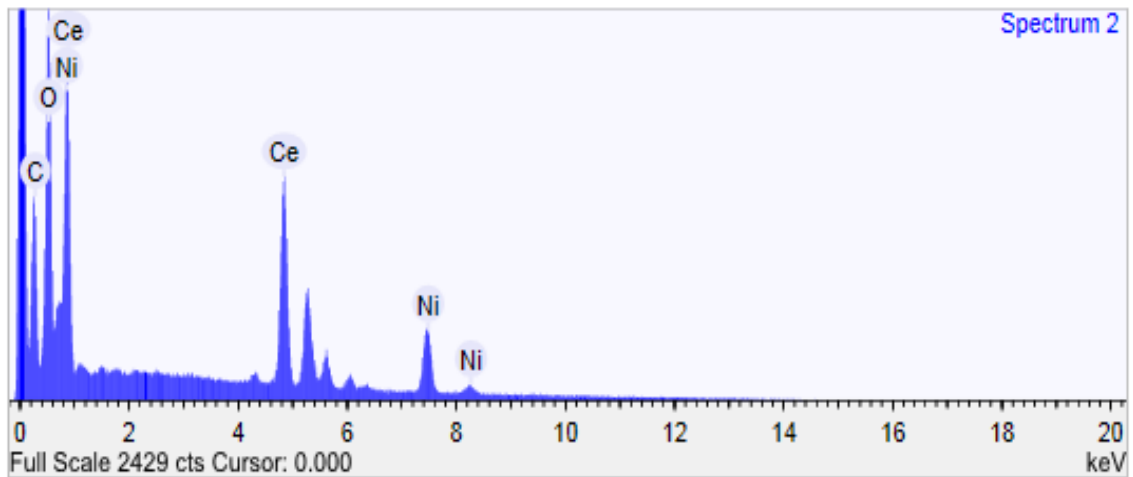


Figura 26. – Espectro EDS para a perovskita CeNiO_3 .

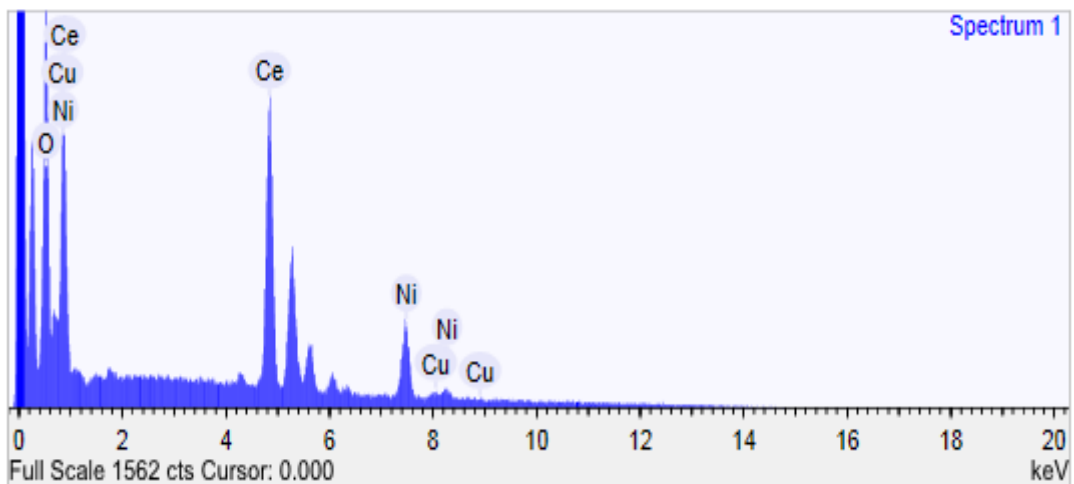


Figura 27. – Espectro EDS para a perovskita $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$.

Tabela 9. – Composição superficial em base molar determinada por EDS.

CeNiO_3			$\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$		
<i>Elemento</i>	<i>% EDS</i>	<i>% Teórico</i>	<i>Elemento</i>	<i>% EDS</i>	<i>% Teórico</i>
Ce	64,6540	56,7713	Ce	67,1560	56,4939
Ni	19,0750	23,7810	Ni	15,5500	17,7486
Cu	0	0	Cu	1,2420	6,4053
O	16,2710	19,4476	O	16,0520	19,3521

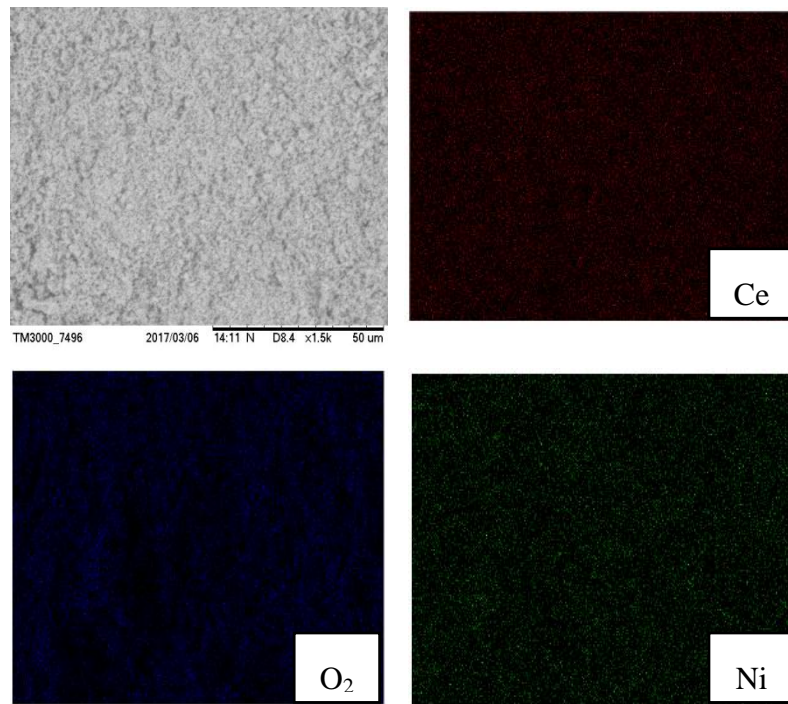


Figura 28. Imagens de MEV-EDS da Perovskita CeNiO_3

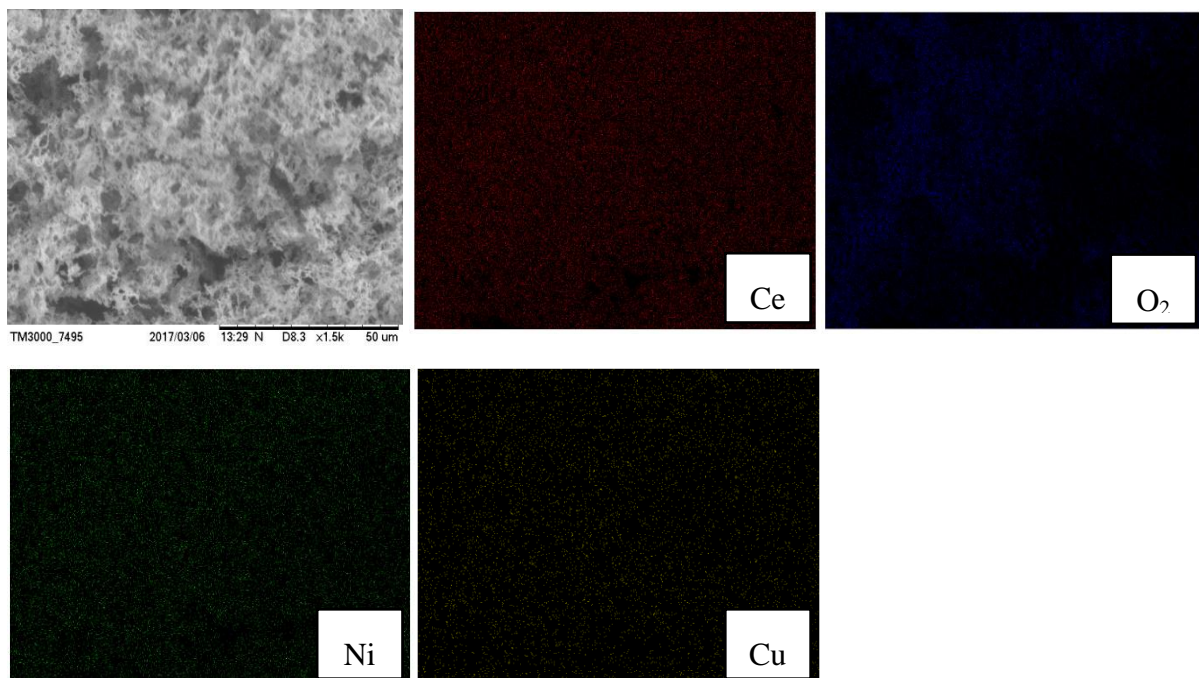


Figura 29. Imagens de MEV-EDS da Perovskita $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$

4.2 Avaliação catalítica da Perovskita $CeNi_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0$ e $0,25$) na reação de decomposição do glicerol em fase vapor

4.2.1 Efeito da temperatura na conversão do glicerol

Inicialmente para avaliar a atividade catalítica das perovskitas no processo de decomposição do glicerol em fase vapor foram escolhidos o $CeNiO_3$, o $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$ e o CeO_2 e avaliadas entre 310 e 500 °C usando um fluxo de 0,02 ml/min de glicerol dissolvidos em argônio (26 ml/min), 20 mg de catalisador e um tempo de reação de 2,5 horas ($\tau = 1,6155 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ e a GHSV = $75960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Previamente foi feita a decomposição térmica do glicerol no faixa de temperatura descrita anteriormente como pode ser observada na figura 20. Para baixas temperaturas (300 °C e 410 °C) e sem catalisador (decomposição térmica) a conversão do glicerol foi quase zero. A 500 °C a conversão do glicerol foi de 15% com uma seletividade a produtos orgânicos em fase líquida de 93% e uma baixa seletividade a produtos gasosos (6,1%).

A Figura 30 mostra a conversão do glicerol em função da temperatura. Observa-se que a baixa temperatura (310 °C) a conversão usando a perovskita $CeNiO_3$ e o CeO_2 , observa-se que apresentam uma conversão em torno do 60%, entretanto a perovskita $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$ tem uma conversão do 92,91%, estas diferenças são devidas à presença de Cu na estrutura da perovskita a qual favorece a desidratação (quebra de ligações C-OH) do glicerol a baixas temperaturas, este resultado concorda com o reportado na literatura (Velásquez, 2014). Ao incrementar a temperatura para 360 °C observa-se como a conversão diminui consideravelmente para todas as perovskitas, esta diminuição na conversão do glicerol é devida à obstrução dos sítios ativos do catalisador pela formação de coque que é favorecida a maiores temperaturas de reação (TGA). Em seguida, a 400 °C e 500 °C, a temperatura é suficientemente elevada para favorecer a formação de produtos em fase gasosa (H_2 , CO, CO_2 , CH_4), e assim a conversão é aumentada novamente. Esta tendência mostra que há realmente um efeito catalítico sobre a transformação de glicerol com estes materiais.

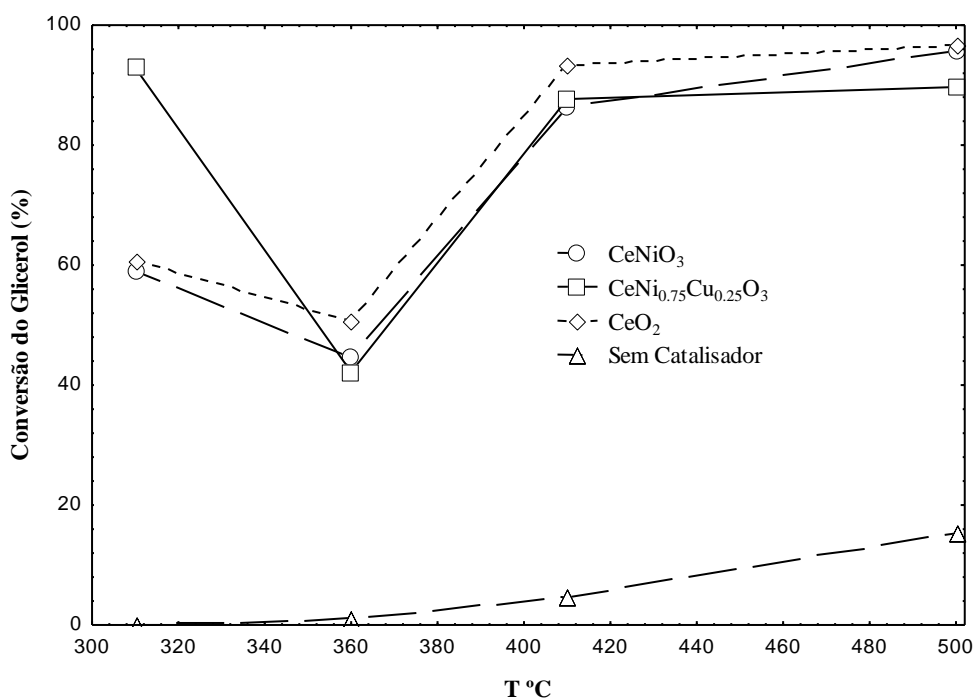


Figura 30. – Influência da temperatura na conversão do glicerol em fase vapor.

O efeito da temperatura na conversão para diferentes frações obtidas durante a decomposição catalítica do glicerol é mostrado na Figura 31. Observa-se que o produto de decomposição da fase líquida obtido com a perovskita CeO₂, não muda significativamente ao elevar a temperatura, no entanto se pode observar a influência da adição dos metais Ni e Cu ao óxido de cério. O aumento da temperatura ocorre um maior craqueamento do glicerol e conseqüentemente para a produção de gás, o que faz que diminua a conversão para a fase líquida. Devido a um efeito térmico e possivelmente um efeito catalítico do Ni o qual há sido reportado na literatura que uma de suas propriedades é a quebra de ligações C-C e C-H induzindo a decomposição de glicerol para produtos gasosos para altas temperaturas (600 °C – 900 °C).

Porém, é possível sugerir que a 310°C, 400°C e 500°C a temperatura não é suficientemente alta para favorecer estes rompimentos até o ponto de gerar produtos gasosos, mas, se é possível um rompimento parcial da corrente carbonosa por efeito da temperatura e um efeito catalítico do níquel, somado ao caráter básico forte que apresenta o óxido de cério. (SATO, 2007).

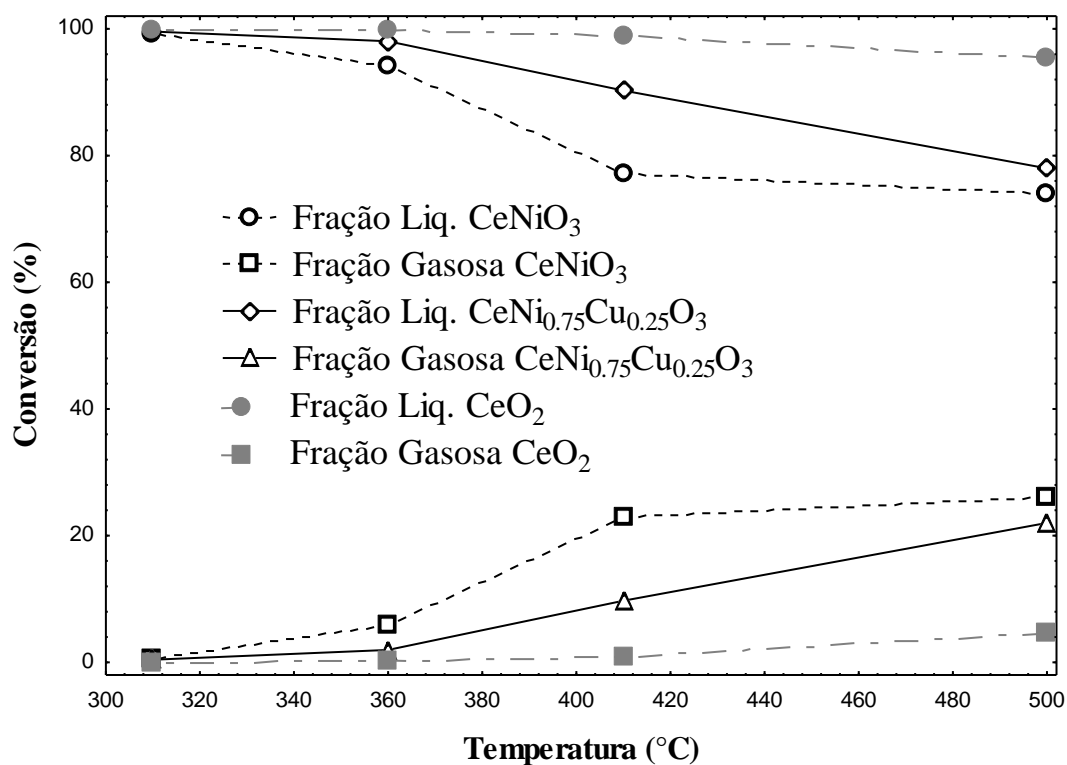


Figura 31. – Efeito da temperatura na conversão para as diferentes frações obtidas durante a decomposição catalítica do glicerol.

Por outro lado, foi avaliado o efeito que apresenta a presença do hidrogênio em o gás de arraste para conversão do glicerol. Neste caso foi usado um fluxo de Argônio de 13,08 mL/min e um fluxo de hidrogênio de 13,33 mL/min, mantendo o fluxo de glicerol em 0,02 mL/min, para garantir ao igual que as reação anteriores um fluxo contínuo de 20% (v/v) do glicerol puro. Na Figura 32 mostra-se a influencia do hidrogênio na conversão do glicerol a 410°C usando as perovskitas CeNiO₃, o CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃ e o CeO₂.

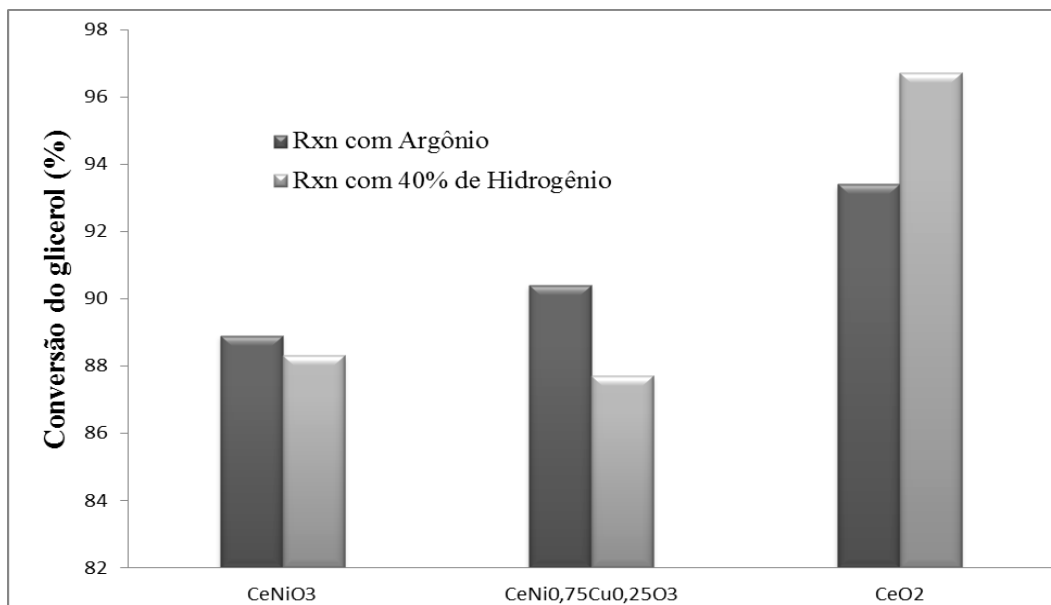


Figura 32. – Efeito do uso do hidrogênio no gás de arrastre na conversão do glicerol a 410°C.

Observa-se que para as perovskitas CeNiO₃ e CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃, a conversão não é grandemente afetada pela atmosfera redutora criada no sistema, já para o CeO₂, a conversão aumenta significativamente o que indica que a presença de hidrogênio promove a ativação dos sítios ativos do catalisador e isso leva a reações de desidratação e hidrogenação tanto do glicerol como dos produtos formados. Estes resultados são sustentados com base nos valores de seletividade do 1,2-propanodiol na fração líquida, foi maior para todos com hidrogênio (5,48%, 7,35% e 9,72% respectivamente), além de isso pode ratificar que a hidrogenólise é a principal via para a obtenção do 1,2-propanodiol, que, aparentemente, é favorecida a baixas temperaturas de reação tendo em conta alguns reportes prévios da literatura. (VILA, 2012).

4.2.2 Seletividade para produtos obtidos na reação de decomposição catalítica do glicerol em fase vapor a 410°C

Para fazer da reação de decomposição um processo ótimo, neste trabalho foi tomado uma temperatura moderada (410°C), na qual segundo os resultados obtidos na Figura 31, é uma temperatura que se pode obter boa conversão para a fração líquida e uma moderada produção de gás com elevado poder calórico (H₂, CO e CH₄).

Os principais produtos identificados na fase líquida a 410°C foram a Hidroxiacetona (acetol), Etilenoglicol e 1,2-Propanodiol. Outros* produtos também foram identificados em menor proporção como acetona, isopropanol, ácido acético, ácido propanóico, álcool alélico e 1,3-propanodiol. As concentrações dos produtos identificados foram calculadas pelo método de fator de resposta usando cromatografia de gases, os quais se mostram na Tabela 10.

Tabela 10. – Fatores de resposta de produtos identificados na fase líquida em relação ao padrão interno ter-butanol.

Produtos	Tempo de retenção	Fator de resposta
Acetona	1,60	1,44
Isopropanol	1,71	1,32
Álcool alélico	6,41	1,29
Hidroxiacetona	11,5	2,78
Ácido acético	17,63	3,35
1,2-Propanodiol	18,86	2,17
Ácido propanoico	19,28	1,48
Etilenoglicol	19,61	3,05
1,3-Propanodiol	21,78	2,61
Glicerol	27,90	1,54
Água	1,11	0,87

Na Tabela 11, mostra-se a atividade catalítica dos três precursores avaliados na desidratação do glicerol a 410°C. A quantificação da fase orgânica reportada mostra a hidroxiacetona como o produto principal obtido para os precursores avaliados. Pode inferir que a desidratação do glicerol é favorecida sobre os sítios básicos dos catalisadores. A 410°C, a conversão e a seletividade para os diferentes produtos foram muito similares para a perovskita $CeNiO_3$ e $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$ indicando que nas condições de reação estudadas a presença dos metais Ni e Cu, não corresponde o principal sítio ativo do catalisador na conversão do glicerol. Isto sugere que a basicidade do catalisador é a propriedade mais representativa para levar a cabo a reação e como observado nos resultados do EDS e DRX, A composição da superfície destes catalisadores é predominantemente óxido de cério, sugerindo que a presença de sítios Ce-O tem um maior efeito na conversão do glicerol.

Tabela 11. – Atividade catalítica dos catalisadores baseados em Ce-Ni e Ce-(Ni-Cu) em a reação de desidratação do glicerol em fase vapor a 410°C durante 2,5 horas de reação.

Catalisador	CeNiO ₃	CeNi _{0,75} Cu _{0,25} O ₃	CeO ₂
X_{Glicerol}	86,26	87,71	93,38
X_L	77,05	90,26	98,56
Produtos	Seletividade (%)		
Hidroxiacetona	22,57	25,30	28,30
Etilenoglicol	7,78	8,01	10,98
1,2-Propanodiol	3,63	4,35	6,91
Não Quantificável	62,29	47,63	40,70
Outros*	5,45	6,87	9,72
Água	6,06	7,84	10,3

X_{glicerol} = Conversão de glicerol, X_L=Conversão fração líquida.

Neste contexto o CeO₂ mostrou um melhor desempenho por ter uma conversão do glicerol de 93,38% e uma seletividade para hidroxacetona de 28,0% a 410°C. Também é importante observar que a quantidade de produtos gerados mediante etapas de hidrogenação é consideravelmente maior para o CeO₂ comparado com os outros precursores, indicando que a basicidade do catalisador também pode favorecer reações de hidrogenação.

A presença de acroleína como um subproduto de uma dupla desidratação do glicerol não foi detectada. Porém, o álcool alélico foi quantificado como um possível produto de hidrogenação da acroleína. Portanto, ainda que com estes catalisadores não fosse alcançado elevadas seletividades para hidroxacetona, a possibilidade de obtenção de outros produtos químicos de alto valor industrial pode-se abrir.

Há uma elevada seletividade para a formação de compostos não quantificados para cada uma das reações, deve-se à presença de uma grande variedade de produtos de menor peso molecular (Etilenoglicol, metanol, acetaldeído...) com grupos funcionais altamente reagentes como aldeídos, álcool, ácidos e cetonas que podem reagir entre eles mesmos e formar polímeros à condições de reação, os quais segundo a espectrometria de massas tipo MALDI-TOF apresentam uma relação m/z maior a 1000. A polimerização do glicerol há sido reportada por vários autores em fase líquida e vapor. (LIMA, 2011). Porém, A polimerização

do glicerol pode levar a produto de elevado valor industrial como os poli-gliceróis quando a reação faz-se de forma controlada. (BARRAULT, 2002, p. 177). Na Figura 31, mostram-se alguns produtos identificados por GC-MS na reação de desidratação do glicerol a 410°C, para cada um dos catalisadores usados.

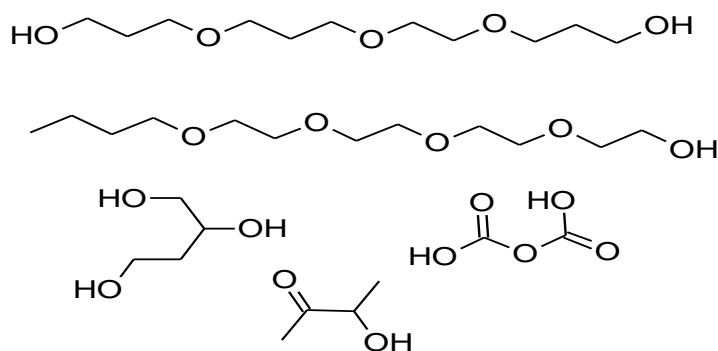


Figura 33. – Estruturas químicas identificadas por GC-MS na reação do glicerol a 410 °C.

4.2.3 *Efeito da temperatura na produção de gás de síntese durante a reação de decomposição do glicerol em fase vapor*

Os processos de craqueamento termo-catalíticos tem como resultado a formação de gás como produtos de saída, em sua maioria quando ocorre o craqueamento de uma molécula orgânica geralmente forma-se H₂, CO, CO₂ e CH₄ como gases predominantes. A composição varia de acordo ao tipo de catalisador usado e a temperatura do processo, geralmente metais como Ni e Cu, tem sido usada em processos de reforma com o produto final sendo a produção de gás de síntese. Para isto, é necessário um agente protonador que frequentemente é água, a importância de ter uma boa produção de gás de síntese é devido ao elevado poder calórico que tem e que a partir dele pode-se sintetizar qualquer molécula orgânica, entre os mais procurados estão compostos combustíveis como metanol e a gasolina.

Nas Figuras 34 e 35, mostram-se o efeito da temperatura na composição (%mol) do gás (H₂, CO, CO₂, CH₄) obtido durante a reação de decomposição do glicerol em fase vapor para os precursores CeNiO₃ e CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃ entre 310°C – 500°C.

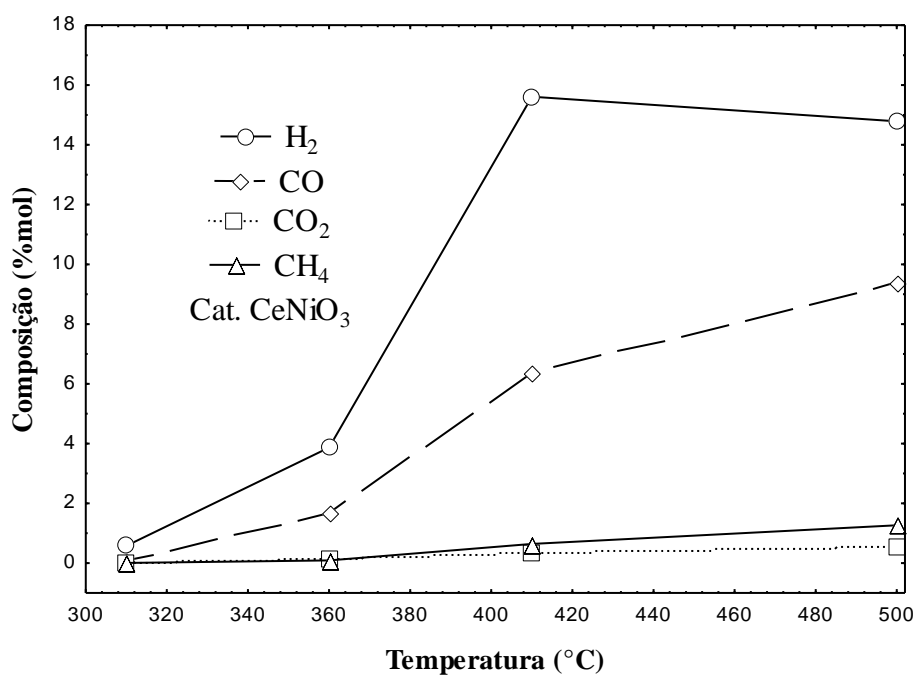


Figura 34. – Efeito da temperatura na composição molar dos gases gerados durante a decomposição catalítica do glicerol usando CeNiO_3 como precursor catalítico, $\text{GHSV} = 75960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

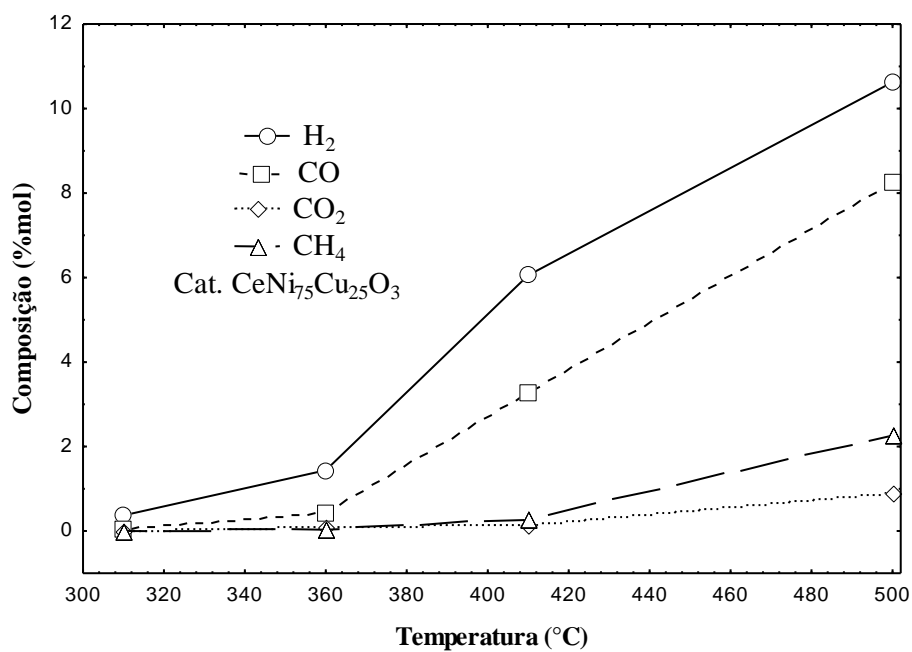


Figura 35. – Efeito da temperatura na composição molar dos gases gerados durante a decomposição catalítica do glicerol usando $\text{CeNi}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$ como precursor catalítico, $\text{GHSV} = 75960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Analisando os dados das Figuras 34 e 35 pode observar-se, que o craqueamento catalítico da molécula do glicerol para a produção de gás começa a partir de 360°C e aumenta conforme é incrementada a temperatura, destaca-se também que a presença dos metais Ni e Cu nos precursores são os causantes de este craqueamento. Para o precursor CeNiO₃ a composição dos gases obtido foi maior que o precursor CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃. A presença de Cu no precursor favorece a desidratação quebrando as ligações C-OH aumentando os produtos líquidos, enquanto o Ni quebra as ligações C-C e C-H aumentando consideravelmente a fração gasosa (Figura 29), por esta razão a composição é um tanto maior. Pode-se dizer que a formação de produtos gasosos se pode associar às reações definidas nas equações 1 e 25.

A reação de deslocamento de água (equação 24), foi dada pela água gerada *in-situ* durante as reações de desidratação do glicerol a temperaturas moderadas, favorecendo a formação de H₂ nas condições usadas. Além disso a composição de CH₄ foi maior para o precursor CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃, o qual é formado principal mente pela reação ilustrada na equação 25 que é favorecida a elevadas temperaturas usando catalisadores baseados em Cu.



No que respeita à composição do gás de síntese em função da temperatura, verificou-se que com o aumento da temperatura, a formação de CO é favorecida. Na figura 36 mostra-se a relação de gás de síntese H₂/CO, avaliado de 310°C a 500°C. A proporção H₂/CO = 1, é ótima para o processo de *Fischer Tropsch* na produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. Além disso, ainda que a temperatura elevada favorecesse a formação de hidrogênio, devido à reação de reforma do glicerol, a relação H₂/CO, diminui com o incremento da temperatura, devido ao incremento da produção de CO, o que é explicado considerando a reação inversa deslocamento gás-água promovida pela atmosfera redutora criada, devido à presença de uma grande quantidade de hidrogênio (BUFFONI, 2009, p. 1656).

É importante notar que, embora os estudos concluíssem que as altas temperaturas e pressões baixas favorecem a produção de hidrogênio, a análise termodinâmica é restrita a produtos primários de decomposição de glicerol (H₂, CO, CO₂, CH₄). (ADHIKARI, 2009).

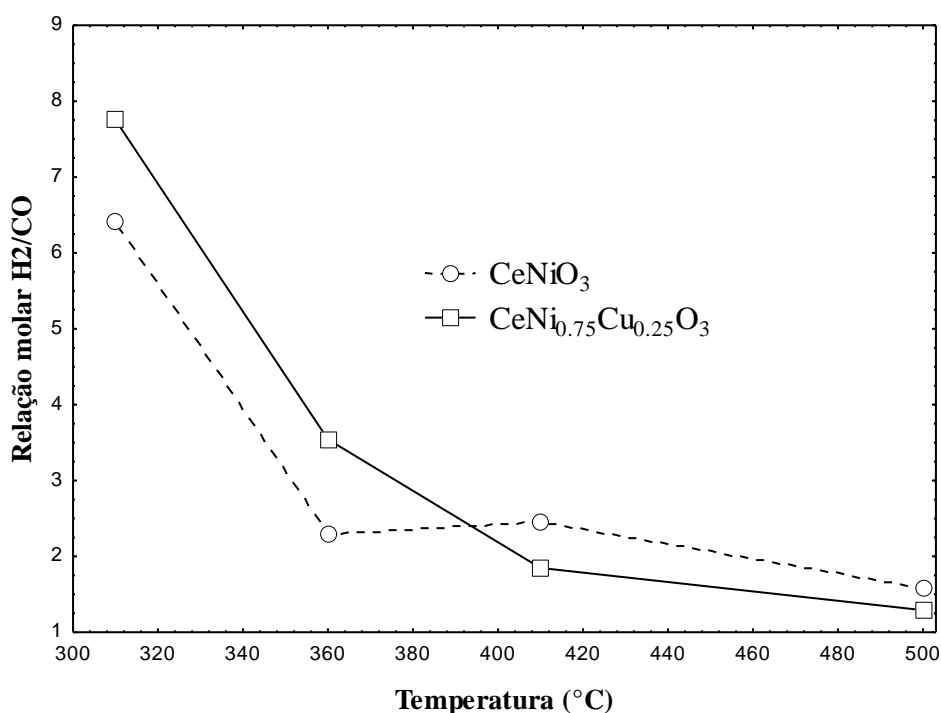


Figura 36. – Efeito da temperatura sobre a relação H₂/CO, GHSV = 75960 cm³g⁻¹h⁻¹.

A boa seletividade para a formação de gás de síntese a alta temperatura está relacionado com o uso de CeNiO₃ como catalisador, que favoreceu as reações de craqueamento do glicerol e seus intermediários, devido à presença de partículas de Ni dispersas sobre o suporte do catalisador, eles agiram como sítios ativos sobre os catalisadores. O efeito do catalítico do Ni neste tipo de reação foi demonstrado em estudos anteriores de reformado do glicerol, onde foi obtida uma elevada seletividade para a formação de hidrogênio. (CHORNET, 2002).

4.2.4 Avaliação da estabilidade dos catalisadores

Como não se observaram diferenças significativas na atividade catalítica entre as perovskitas com Cu e sem ele, se avaliou a estabilidade dos catalisadores CeNi_{0.75}Cu_{0.25}O₃ e o CeO₂ a 410 °C durante 15 h de reação cujos resultados podem ser observados nas Figuras 37 e 38. Ambos catalisadores permanecem relativamente estáveis durante todo o tempo de reação em termos da conversão de glicerol, enquanto a seletividade para hidroxiacetona diminui ligeiramente em função do tempo devido à formação de oligômeros que condensam a baixas

temperaturas, sugerindo que a formação destes polímeros não afeta a desativação do catalisador, uma vez que são formados nos sítios ativos deste.

Por outra parte valia-se estabilidade da perovskita $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ na produção de gás durante a decomposição do glicerol no tempo. Na Figura 39 mostra-se a composição do gás no tempo, encontrando-se que a produção de H_2 e CO , foram relativamente constantes mantendo uma média de relação H_2/CO de 1,44.

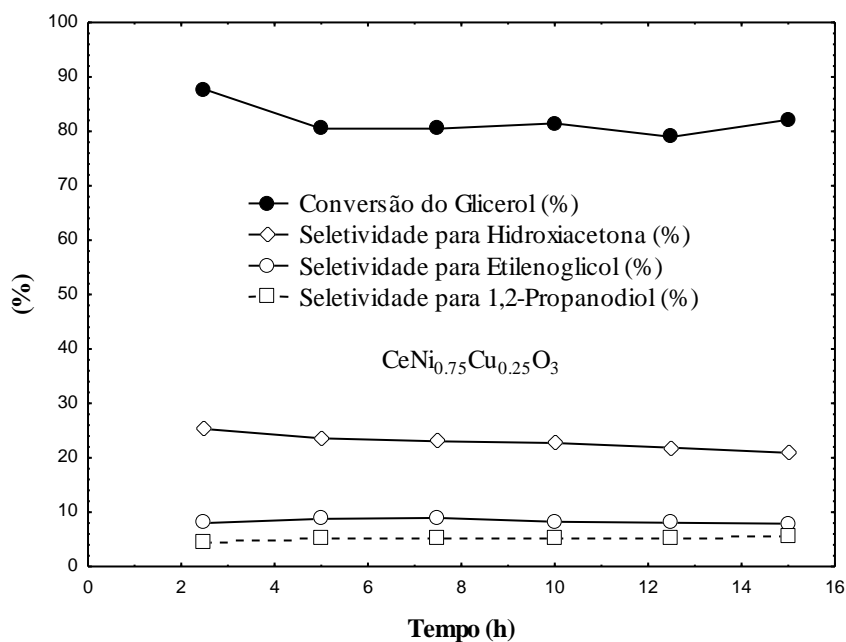


Figura 37. – Estabilidade catalítica do $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ a 410°C e 20 mg de Catalisador.

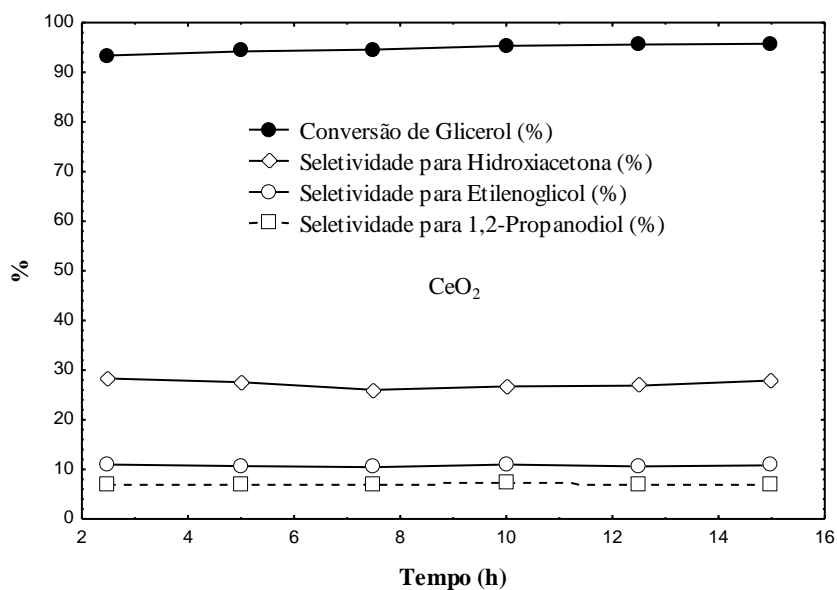


Figura 38. – Estabilidade catalítica do CeO_2 a 410°C e 20 mg de Catalisador.

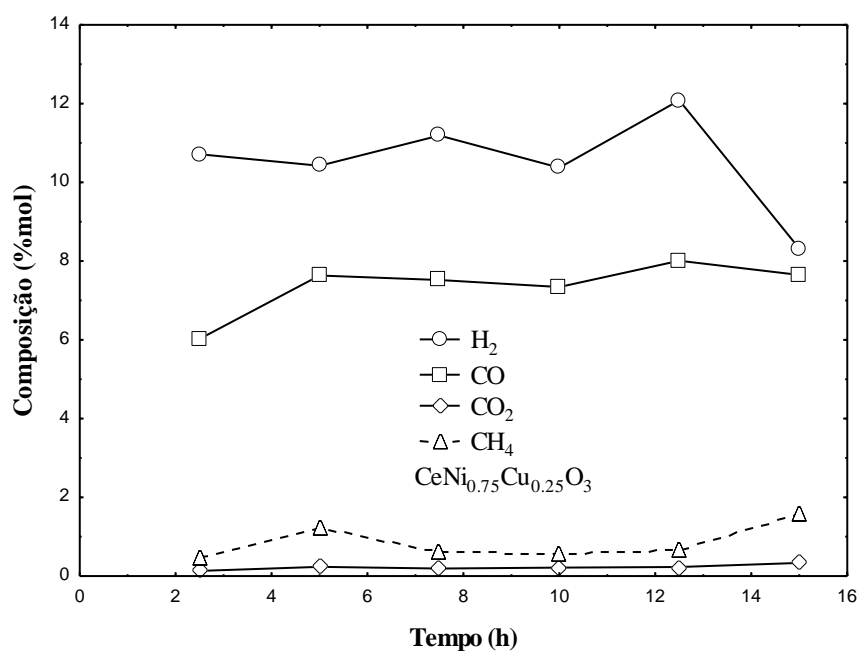


Figura 39. – Estabilidade catalítica do $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ na produção de gás a 410°C e 20 mg de Catalisador, $\text{GHSV} = 75960 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$.

4.2.5 Caracterização dos catalisadores depois da reação de decomposição do glicerol

Nesta seção é feita uma caracterização dos catalisadores após de reação, tendo como objetivo identificar mudanças na natureza do catalisador e outros fatores que possam influenciar na atividade catalítica como, por exemplo, a formação de material carbonáceo sobre a superfície deles. Por tanto, por meio da caracterização dos materiais antes e depois de cada reação procura-se obter uma correlação entre suas propriedades físico-químicas e os resultados da atividade catalítica.

As análises termogravimétricas usando uma atmosfera de ar foram realizadas para o catalisador depois de 15 horas de reação a 410°C . O perfil obtido apresenta-se na Figura 40. Este análise foi feito utilizando 6,21 mg de amostra, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 900°C com uma isoterma de 20 minutos nesta temperatura.

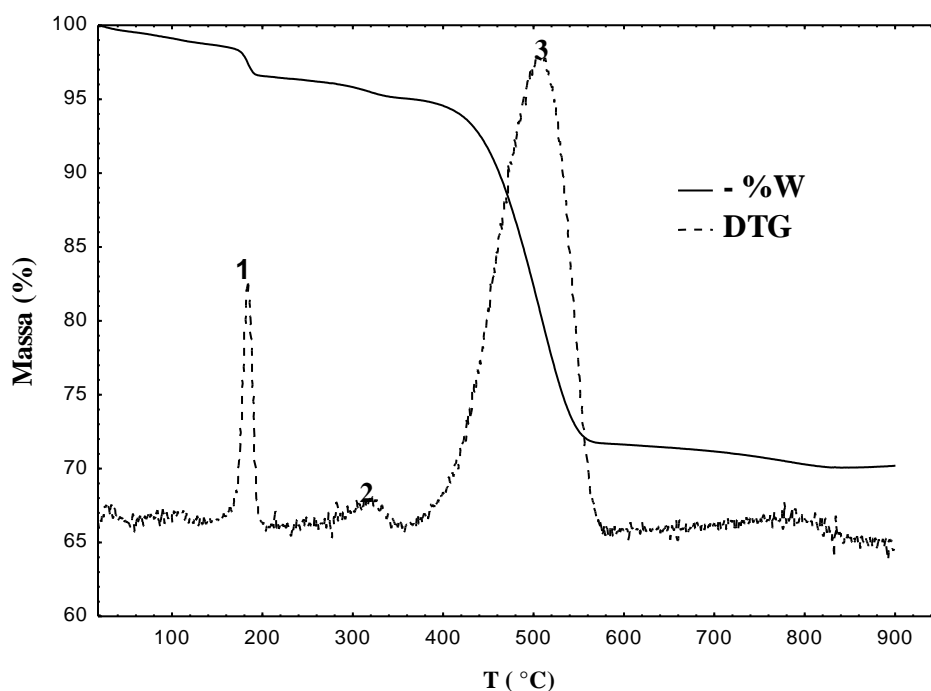


Figura 40. – Perfil de TGA-DTG para a perovskita $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ a $410\text{ }^\circ\text{C}$ após 15 horas de reação.

Para a perovskita $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ observa-se 3 perdas de massas, a primeira (evento 1) é aproximadamente de 1,20% a $177\text{ }^\circ\text{C}$ a causa da dessorção de produtos aquosos adsorvidos na superfície do catalisador. No evento 2 ocorre uma perda de 0,78% entre 278 e $341\text{ }^\circ\text{C}$, esta é atribuída a dessorção de glicerol e por último se apresenta a maior perda de massa no evento 3 do ordem de 24,14% entre 377 a $580\text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde à simultânea dessorção e decomposição de produtos orgânicos com a oxidação do material carbonáceo na superfície do catalisador. Porém, a conversão do glicerol não foi afetada pela perda de massa registra no perfil de TGA.

Para determinar mudanças nas fases cristalinas das diferentes perovskitas usadas durante o processo catalítico, foram feitas as respectivas análises de difração de raios X (DRX) mostrados na Figura 41. Os padrões de difração das perovskitas mostram que após da reação não há uma modificação delas, por efeito de a presença de níquel e óxido de cério continuam evidenciando-se.

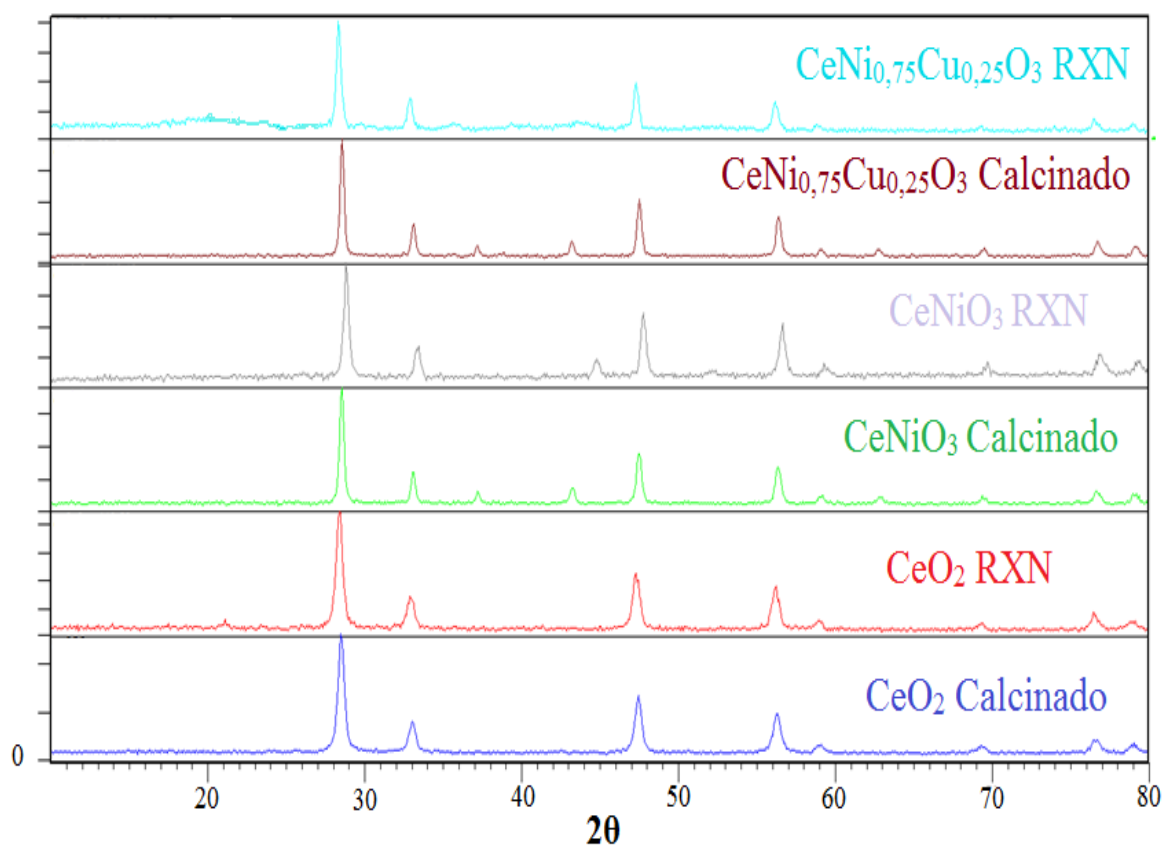


Figura 41. – Padrões de difração CeNiO₃, CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃ e CeO₂ antes e após de 2,5 h de reação a 410 °C.

CONCLUSÕES

As perovskitas foram sintetizadas pelo método de autocombustão, uma rota baseada na técnica sol-gel amplamente utilizado na literatura para preparação de perovskitas com elevada homogeneidade estrutural e porosidade. As perovskitas apresentaram morfologia bem definida, homogênea e com empacotamento denso, mostrando que o método sol-gel foi eficiente na síntese do óxido misto.

As caracterizações por DRX indicaram uma estrutura romboédrica, permitindo concluir que ocorreram distorções e/ou deformações durante a etapa de síntese, desviando a estrutura da idealidade cúbica. Adicionalmente os difratogramas obtidos revelaram que não houve segregação de fases durante a etapa de preparo. O tamanho médio de cristalito para $\text{CeCu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0; 0,25$) obtido foi de 20 nm. As análises de MEV mostraram, no entanto, a aglomeração de grãos com formação de grãos com tamanhos de grão variando de 20 a 100 nm.

A decomposição do glicerol em fase vapor a temperaturas moderadas de reação foi caracterizada por uma boa seletividade para produtos em fase líquida, gerados principalmente por reações de desidratação e craqueamento parcial do glicerol e de seus intermediários de reação.

Nesta pesquisa, mostra-se que a partir de catalisadores com natureza básica é possível obter produtos de valor agregado como a hidroxiacetona (acetol) a partir de reações de desidratação e desidrogenação do glicerol.

Na avaliação das Perovskitas CeNiO_3 e $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ a máxima seletividade para hidroxiacetona foi de 22,57 e 25,30, devido à formação de oligômeros. Foi mostrado que as

reações de desidratação dependem principalmente da basicidade dos catalisadores e que a presença de Ni e Cu não influem na seletividade para hidroxiacetona como produto maioritário.

A seletividade das Perovskitas CeNiO_3 e $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$, para a produção de gás de síntese a 400 e 500 °C foi associada ao efeito catalítico das nano partículas de Níquel, que ao estar dispersas na superfície do suporte favoreceram o craqueamento das ligações C-C da molécula do glicerol e a sua vez a reação de deslocamento de água. O sistema catalítico provado a 500 °C mostrou-se amplamente apropriado para favorecer a reação de reformado de glicerol com elevada seletividade para Hidrogênio, que alcança uma relação apropriada para processos de *Fischer Tropsch* enquanto maior é a temperatura.

BIBLIOGRAFIA

ABIOVE, Disponível em: <http://www.abiove.org.br/>. Acesso em 30 Jan. de 2017.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S. R.; FILIP TO, S. D.; MARK BRIKA, R.; STEELE, P. H.; HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 14, p. 2875-2880, 2007.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 10, p. 2600-2604, 2009.

AKIYAMA, M.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; INUI, K.; YOKOTA, M. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Applied Catalysis A: General*, v. 371, p. 60-66, 2009.

ALFA, I. M., DAHUNSI, S. O., IORHEMEN, O. T., OKAFOR C. C. AND AJAYI, S. A. Comparative evaluation of biogas production from Poultry droppings, Cow dung and Lemon grass. *Bioresource Technology*, 157, p. 270-277, 2014.

ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. *Applied Catalysis A: General*, v. 378, n. 1, p. 11-18, 2010.

ALI, M., ATHAR, M., KHAN, M.A. AND S.B. NIAZI, S.B. Hazardous Emissions from Combustion of Fossil Fuel from Thermal Power Plants Based on Turbine Technologies. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 17, p. 219-235, Feb. 2011.

ASTM D 957 09b, A., Standard Specification for Diesel Fuel Oils, 2009.

ATIA, H.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. *Journal of Catalysis*, v. 258, n. 1, p. 71-82, 2008.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2671-2986, 2012.

BARRAULT, J.; POUILLOUX, Y.; CLACENS, J. M.; VANHOVE, C.; BANCQUART, S. Catalysis and fine chemistry. *Catalysis Today*, v. 75, p. 177-181, 2002.

BEHR, A.; IRAWADI, J.; LASECHINKI, K.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, v. 10, p. 13-30, 2008.

BUFFONI, I. N.; POMPEO, F.; SANTORI, G. F.; NICHIO, N. N. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 13, p. 1656-1660, 2009.

CHELLI, R.; PROCACCI, P.; CARDINI, G.; CALIFANO, S. Glycerol condensed phases Part II. A molecular dynamics study of the conformational structure and hydrogen bonding. *Physical Chemistry*, v. 1, p. 879-885, 1999.

CHORNET, E.; CZERNIK, S. Renewable fuels: Harnessing hydrogen. *Nature*, v. 418, p. 928-929, 2002.

CONCEICÃO, L.; RIBEIRO, N. F. P.; FURTADO, J. G. M.; SOUZA, M. M. V. M. Effect of propellant on the combustion synthesized Sr-doped LaMnO_3 powders. *Ceram Int.* v. 35, p. 1683-1687, 2009.

CONG, L. G.; HE, T. M.; YA, J.; GUAN, P. F.; HUANG, Y. L.; SU, W. H. Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ by glycine-nitrate combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 348, 325. 2003.

CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *Journal of Catalysis*, v. 257, p. 163-171, 2008.

CUI, Y.; GALVITA, V.; RIIKÖ STRUCKMANN, L.; LORENZ, H.; SUNDMACHER, K. Steam reforming of glycerol: The experimental activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, p. 29-37, 2009.

CYROT, M.; PAVUNA, D. Introduction to Superconductivity and High Tc Materials. World Scientific, Singapur, p. 201, 1992.

DA SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. Química Nova, 27, 35, 2004.

DAVDA, R. R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 56, n. 2, p. 172-186, 2005.

DE OLIVEIRA, A. A.; VASCONCELOS, A. J. S.; DE SOUSA, J. R.; DE SOUSA, F. F.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies. Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 765-774, 2011.

DESHPANDE, K.; MUKASYAN, A.; VARMA, A. Aqueous combustion synthesis of strontium-doped lanthanum chromite ceramics. J Am Ceram Soc. v. 86, p. 1149-54, 2003.

D'HONDT, E.; VAN DE VYVER, S.; SELS, B.F.; JACOBS, P.A. Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen. Chemical Communications, v. 45, p. 6011-6012, 2008.

DIAZ, A.; FRANCO, J.; LASTRA, B.; CROCHET, P.; CADIerno, V. Glycerol and derived solvents: new sustainable reaction media for organic synthesis. Chemical Communications, v. 47, p. 6208-6227, 2011.

DROŹDŹYŃSKA, A.; PAWLICKA, J.; KUBIAK, P.; KOŚMIDER, A.; PRANKE, D.; OLEJNIK SCHMIDT, A.; CZACZYK, K. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol by *Citrobacter freundii* and *Hafnia alvei* – newly isolated strains from the Enterobacteriaceae. New Biotechnology, v. 31, p. 402-410, 2014.

FENG, Y.; YIN, H.; WANG, A.; SHEN, L.; YU, L.; JIANG, T. Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x = Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) catalysts. Chemical Engineering Journal, v. 168 p. 403-412, 2011.

FURIKADO, I.; MIYASAWA, T.; KOSO, S.; SHIMAO, A.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen. Green Chemistry, v. 9, n. 6, p. 582-588, 2007.

GAKI, A., ANAGNOSTAKI, O., KIOUPIS, D. Optimization of LaMO₃ (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route. *Journal of Alloys and Compounds*, 451, 305, 2008.

GALASSO, F. S., *Perovskites and High T_c Superconductors*, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, 1990.

GALLEGO, J.; SIERRA, G.; MONDRAGON, F.; BARRAULT, J.; BATIOU-DUPEYRAT, C. Synthesis of MWCNTs and hydrogen from ethanol catalytic decomposition over a Ni/La₂O₃ catalyst produced by the reduction of LaNiO₃. *Applied Catalysis A: General*, v. 397, p. 73-81, 2011.

GANDARIAS, I.; ARIAS, P. L.; REQUIES, J.; GUEMEZ, M. B.; FIERRO, J. L. G. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, n. 1, p. 248-256, 2010.

GINJUPALLI RAO, S.; MUGAWAR, S.; RAJAN, P.; KUMAR BALLA, N. P.; CHARY, V. R. Vapour phase dehydration of glycerol to acrolein over tungstated zirconia catalysts. *Komandur, Applied Surface Science*, v. 309, p. 153-159, 2014.

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

HIRAI, T.; IKENAGA, N.; MIYAKI T.; SUZUKI, T. *Energy & Fuel*, v. 19, n. 4, p. 1761-1762, 2005.

HONGYONG FU.; ANKUR KULSHRESTHA S.; WEI GAO.; RICHARD A. Gross, Physical Characterization of Sorbitol or Glycerol Containing Aliphatic Copolyesters Synthesized by Lipase-Catalyzed Polymerization. *Macromolecules*, v. 36, n. 26, p. 9804-9808, 2003.

HUANG, Z.; CUI, F.; XUE, J.; ZUO, J.; CHEN, J.; XIA, C. Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition-precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Today*, v. 183, p. 42-51, 2012.

HUANG, L.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; DING, G.; LI, Y. Direct Conversion of Glycerol into 1,3-Propanediol over Cu-H4SiW12O40/SiO2 in Vapor Phase. *Catalysis Letters*, v. 131 p. 312-320, 2009.

IRIONDO, A.; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L.; GÜEMEZ, M.B.; NAVARRO, R.M.; SANCHEZ SANCHEZ, M.C.; FIERRO, J.L.G. Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. *Catalysis Communications*, v.10, p. 1275-1278, 2009.

KONAKA, A.; TAGO, T.; YOSHIKAWA, T.; SHITARA, H.; NAKASAKA, Y.; MASUDA, T. Conversion of Biodiesel-Derived Crude Glycerol into Useful Chemicals over Zirconia-Iron Oxide Catalyst *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 15509-15515, 2013.

LAKSHMANAN, P.; UPARE, P. P.; LE, N. T.; HWANG, Y. K.; HWANG, D. W.; LEE, U. H.; KIM, H. R.; CHANG, J. S. Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 468. p. 260-268, 2013.

LIMA, C. L.; VASCONCELOS, S. J. S.; FILHO, J. M.; NETO, B. C.; ROCHA, M. G. C.; BARGIELA, P.; OLIVEIRA, A. C. Nanocasted oxides for gas phase glycerol conversion. *Applied Catalysis A: General*, v. 399, p. 50-62, 2011.

MACHOL B.; RIZK, S. Economic value of U.S. fossil fuel electricity health impacts. *Environment International*, 52, p. 75-80, Fev. 2013.

MANTHIRAM, A.; GOODENOUGH, J. B. Thermal-expansion mismatch and intergrowth types in the system La_{2-y}NdyCuO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 92, 231, 1991.

MARK, E. D. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catalysis Today*, v.71, n. 3, p. 227-241, 2002.

MERLIN CHRISTY P.; GOPINATH L. R.; DIVYA, D. A Review on Anaerobic Decomposition and Enhancement of Biogas Production through Enzymes and Microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, p. 167-173, 2014.

MEULENAER, D.; VANHOUTE, B.; HUYGHEBAERT, A. Development of chromatographic method for the determination of degree of polymerisation of polyglycerols and polyglycerol fatty acid esters. *Chromatographia*, v. 51, n. 1, p. 44-52, 2000.

MITCHELL, R. H. *Perovskites Modern and ancient*, Almaz Press Inc, Ontario, Canada, 2002.

- MOLINO, A.; GIORDANO, G.; MOTOLA, V.; FIORENZA, G.; NANNA, F.; BRACCIO, G. Electricity production by biomass steam gasification using a high efficiency technology and low environmental impact, *Fuel*, 103, p. 179-192, 2013.
- NIMLOS, M. R.; BLANKSBY, S. J.; QIAN, X.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D.K. Mechanisms of Glycerol Dehydration. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, p. 6145-6156, 2006.
- OIL WORLD STATISTIC UPDATE AND RENEWABLE, GLOBAL STATUS REPORT. 2016.
- PAGLIARIO, M.; ROSSI, M. The Future of Glycerol : Edition 2. The Royal Society of Chemistry, p. 29-44, 2010.
- PATHAK, K.; REDDY, K. M.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. *Applied Catalysis A: General*, v. 372, n. 2, p. 224-238, 2010.
- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, v. 101, n.7, p. 1981-2017, 2001.
- PRAMANICK, D.; RAY, T. Synthesis and biodegradation of copolyesters from citric acid and glycerol. *Polymer Bulletin*, v. 19, n. 4, p. 365-370, 1988.
- QUINELATO, A. L.; LONGO, E. R.; LEITE, M. I. Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. *Journal of Materials Science*, 36, 3825, 2001.
- QUISPE, C.A.G.; CORONADO, C.J.R.; CARVALHO, J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 475-493, 2013.
- RHAMAT, N.; ABDULLAH, A.Z.; MOHAMED, A.R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 3, p. 987-1000, 2010.
- RINCÓN, L. E.; JARAMILLO J. J; CARDONA C. A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy*, v. 69, p. 479-487, 2014.

RINGUEDÉ, A.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. *Solid State Ion.* v. 141, p. 549-557, 2001.

ROA-ROJAS, J. Propiedades y aplicaciones de nuevos materiales de tipo perovskita, *Memorias de V Semana Ciencia y Tecnología, Universidad Francisco de Paula Santander*, p. 18, 2008.

ROY, D.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Cu-Based Catalysts Show Low Temperature Activity for Glycerol Conversion to Lactic Acid *ACS Catalysis*, v. 1, p. 548-551, 2011.

ROSSI, D. M.; DE SOUZA, E. A.; FLÔRES, S. H.; AYUB, M. A. Z. Conversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol by a new strain of *Klebsiella pneumoniae*. *Renewable Energy*, v. 55 p. 404-409, 2013.

SATO, S.; TAKAHASHI, R.; KOBUNE, M.; GOTOH, H. Basic properties of rare earth oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 356, n. 1, p. 57-63, 2009.

SATO, S.; TAKAHASHI, R.; KOBUNE, M.; INOUE, H.; IZAWA, Y.; OHNO, H.; TAKAHASHI, K. Dehydration of 1,4-butanediol over rare earth oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 356, n. 1, p. 64-71, 2009.

SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T.; IGARASHI, A.; INOUE, H. Catalytic reaction of 1,3-butanediol over rare earth oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 328, n. 2, p. 109-116, 2007.

SHAFIEE S. AND TOPAL, E. When will fossil fuel reserves be diminished?. *Energy Policy*, 37, p. 181-189, Jan. 2009.

SHAFIEE S. AND TOPAL, E. A long-term view of worldwide fossil fuel prices. *Applied Energy*, 87, p. 988-1000, Mar. 2010.

SIERRA, G.; BARRAULT, J.; BATIOU-DUPEYRAT, C.; MONDRAGÓN, F. Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO_3 perovskite. *Catalysis Today*, v. 149, p. 365-371, 2010.

SUPRUN, W.; LUTECKI, M.; HABER, T.; PAPP, H. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 309, n. 1, p. 71-78, 2009.

- TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R. AND AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p.118-127, 2013.
- VILA, F.; LÓPEZ, M.; OJEDA, M.; FIERRO, J. L. G.; MARISCAL, R. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol with Cu/g-Al₂O₃: Effect of the activation process. *Catalysis Today*, v. 131, p. 122-128, 2012.
- WENDER, I. Reactions of synthesis gas. *Fuel Processing Technology*, v. 48, n. 3, p. 189-297, 1996.
- WU, G.; WANG, X.; HUANG, Y. A.; LIU, X.; ZHANG, F.; DING, K.; YANG, X. Selective oxidation of glycerol with O₂ catalyzed by low-cost CuNiAl hydrotalcites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 379, p. 185-191, 2013.
- WU, Z.; MAO, Y.; SONG, M.; YIN, X.; ZHANG, M. Cu/boehmite: A highly active catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Communications*, v. 32, p. 52-57, 2013.
- WU, Z.; MAO, Y.; WANG, X.; ZHANG, M. Preparation of a Cu–Ru/carbon nanotube catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol via hydrogen spillover. *Green Chemistry*, v. 13, p. 1311-1316, 2011.
- XU, J.; ZHAO, Y.; XU, H.; ZHANG, H.; YU, B.; HAO, L.; LIU, Z. Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by Ru(OH)₄/r-GO in the presence of FeCl₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 154, p. 267-273, 2014.
- ZHAI, YANQING; XIONG, JIEMING; LI, CUIQING; XU, X.; LUO, G. Influence of preparation method on performance of a metal supported perovskite catalyst for combustion of methane. *Journal of Rare Earths*, 28, 54, 2010.
- ZHAO, H.; ZHOU, C. H.; WU, L. M.; LOU, J. Y.; LI, N.; YANG, H. M.; TONG, D. S.; YU, W. H. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over sulfuric acid-activated montmorillonite catalysts. *Applied Clay Science*, v. 74, p.154-162, 2013.
- ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, X. Y.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.
- ZHU, J.; THOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 92, p. 225-233, 2009.

Apêndice 1

Calibração de produtos em fase gasosa

A calibração dos gases foi feita usando um quadrupolo de massas (Pfeiffer QMS 200). Neste caso foi empregada uma mistura que tinha um conteúdo de H₂, CO, CO₂ e CH₄ diluída em argônio. As curvas de calibração obtidas mostram-se a seguir.

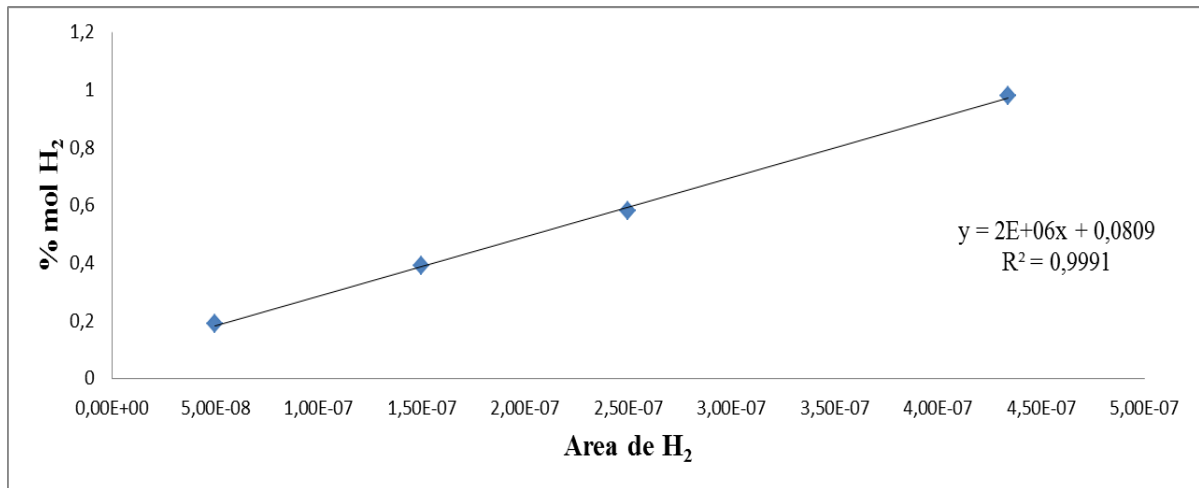


Figura 42. – Calibração do H₂.

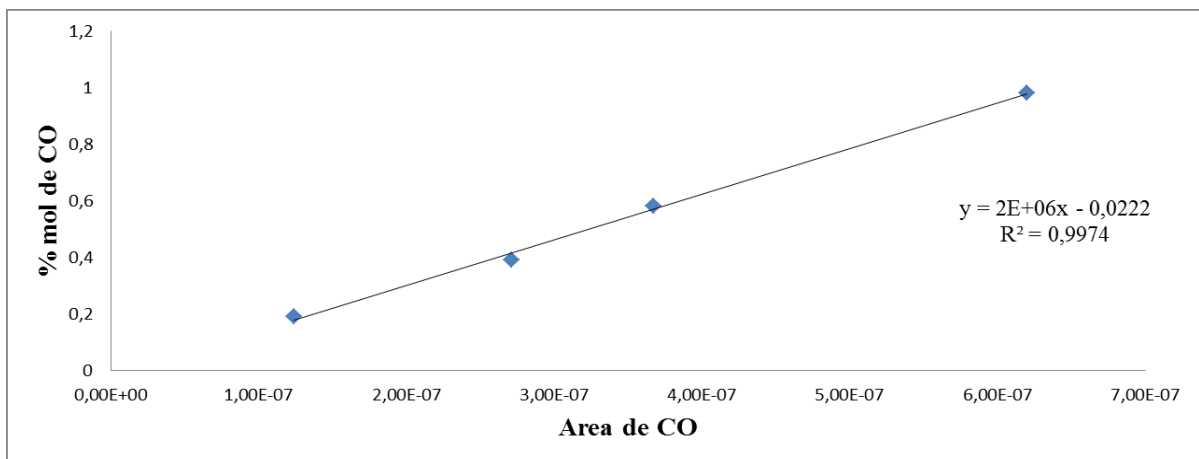


Figura 43. – Calibração do CO.

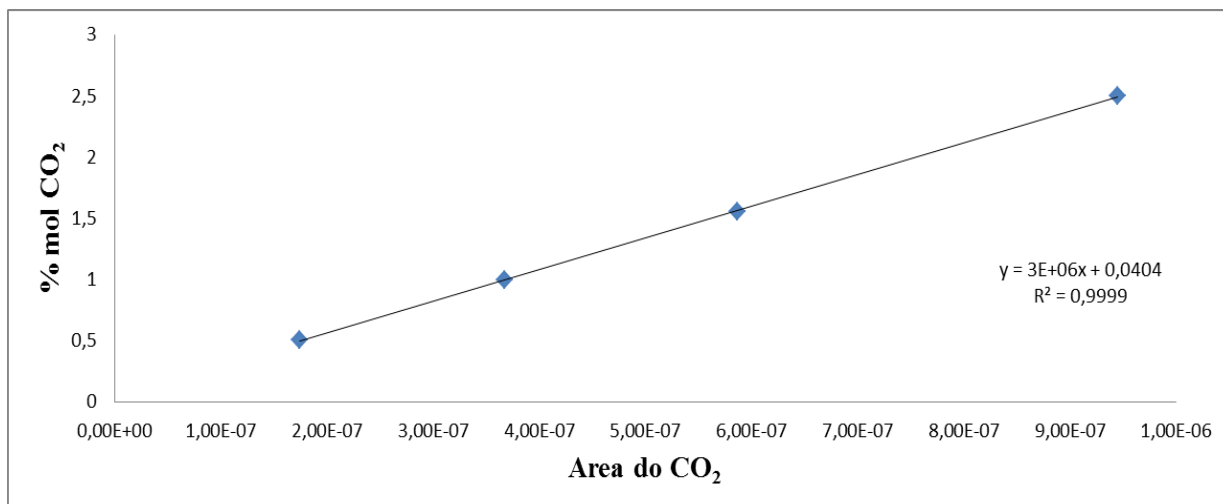


Figura 44. – Calibração do CO₂.

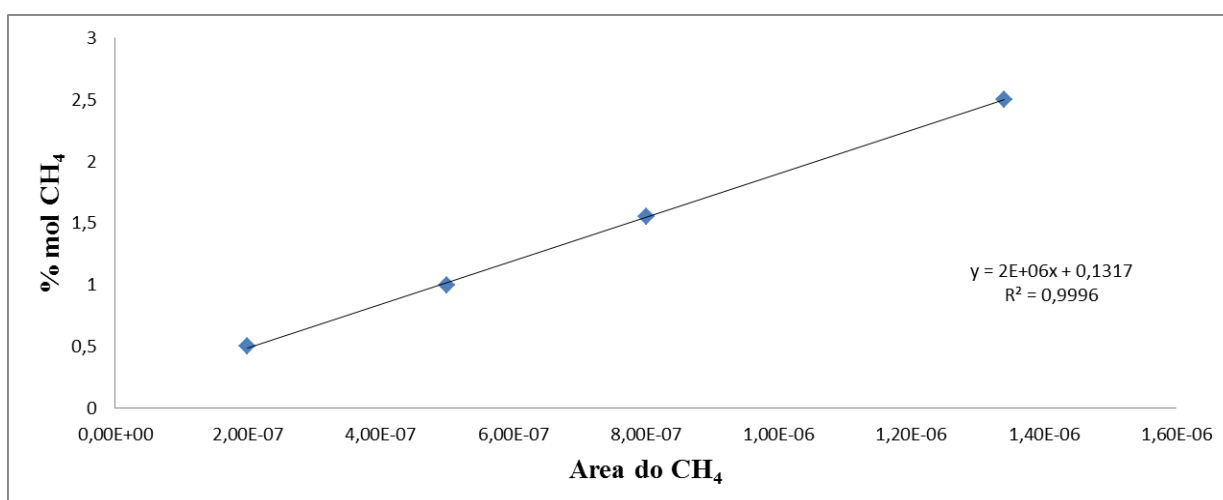


Figura 45. – Calibração do CH₄.

Determinação do glicerol livre

Para a quantificação do glicerol livre foi realizado um processo de derivatização (Sililação dos –OH do glicerol para inverter a polaridade). Neste caso utilizou-se um GCMS-QP2010 Ultra shimadzu, equipado com uma coluna HP-5 de 30 m e Tetradecano como padrão interno. Na figura 46, 47 e 48 mostram-se os cromatogramas obtidos por este método para a determinação do glicerol livre nos condensados obtidos a 410°C empregando os precursores CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O₃, CeNiO₃ e CeO₂ como catalisadores y glicerol diluído como reagente.

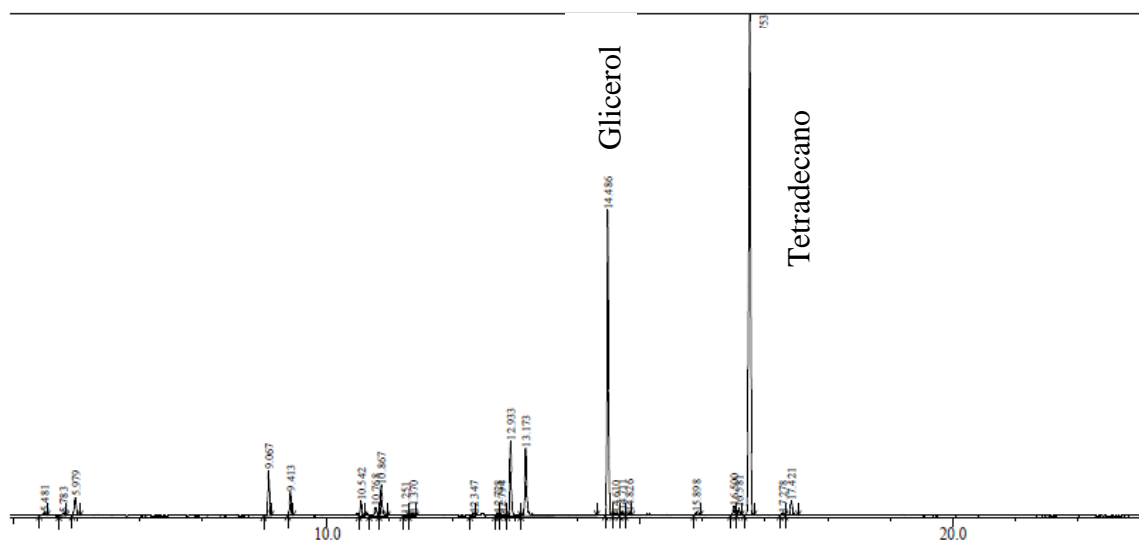


Figura 46. – Determinação do glicerol livre a 410°C usando o $\text{CeNi}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_3$ como precursor catalítico.

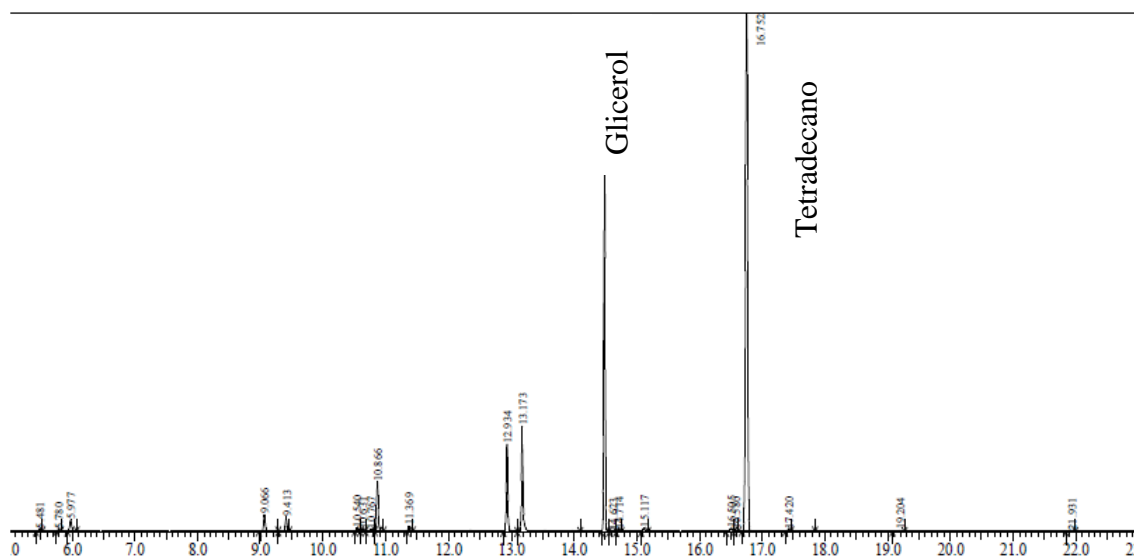


Figura 47. – Determinação do glicerol livre a 410°C usando o CeNiO_3 como precursor catalítico.

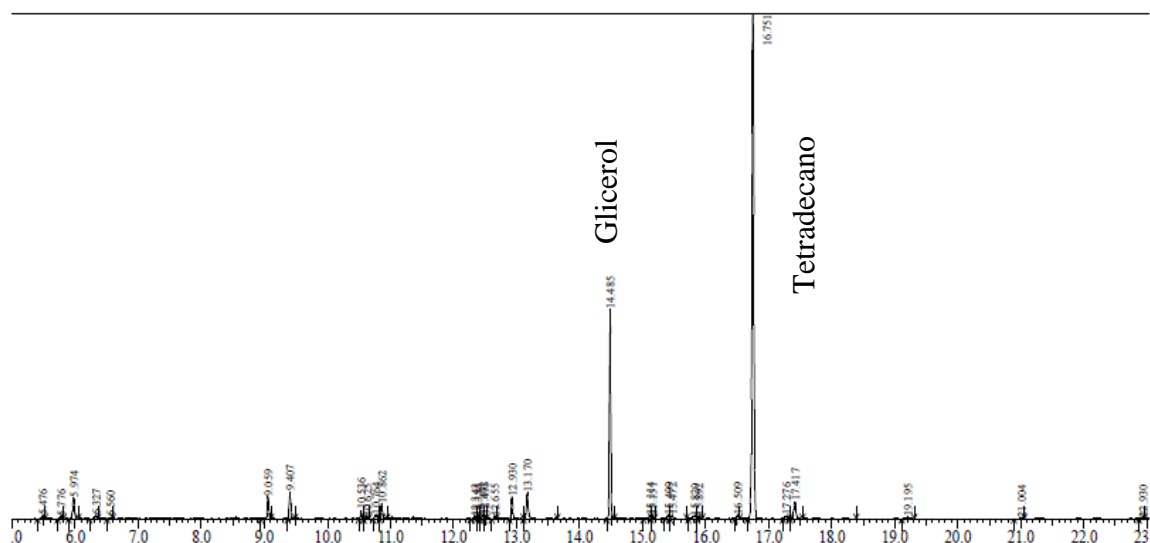


Figura 48. – Determinação do glicerol livre a 410°C usando o CeO₂ como catalisador.

Finalmente com o fim de ilustrar a separação na fase líquida, mostram-se os cromatogramas obtidos a 410°C dos diferentes precursores usados.

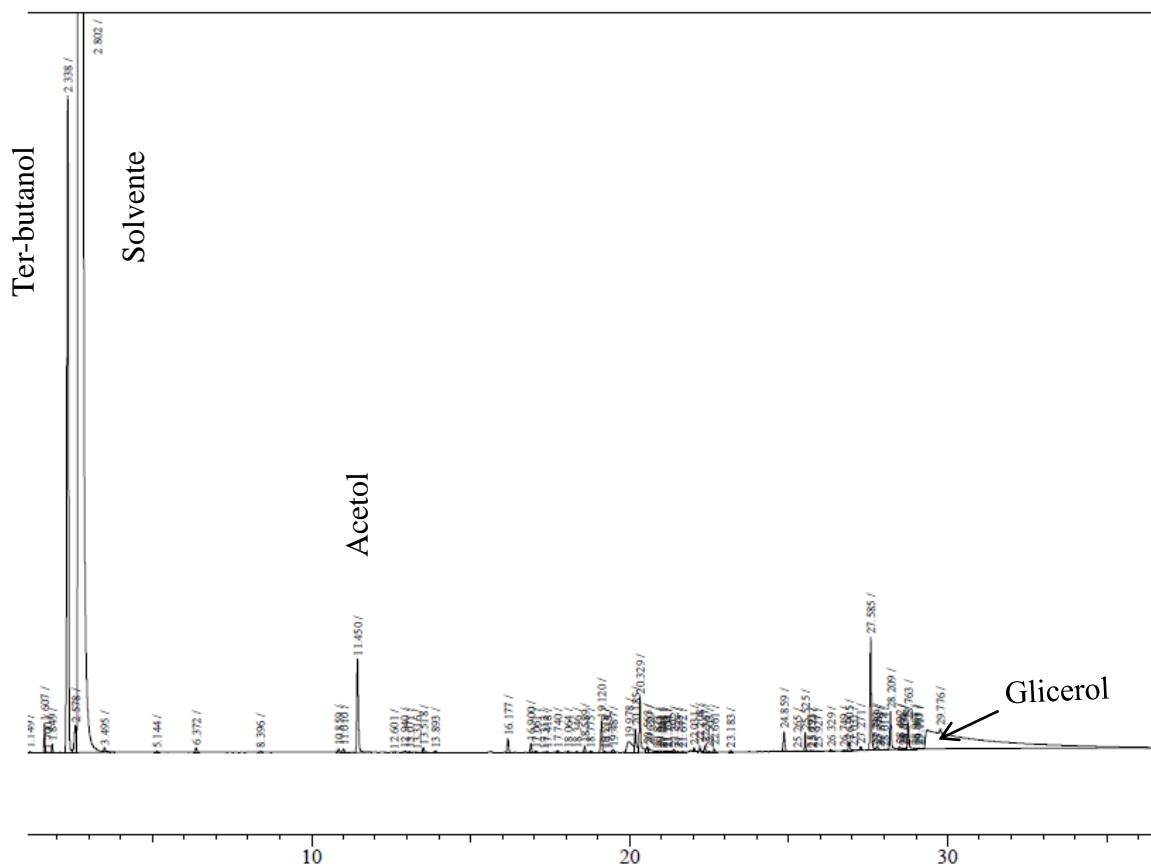


Figura 49. – Cromatograma da fração líquida obtida a 410°C usando $CeNi_{0,75}Cu_{0,25}O_3$ como precursor catalítico.

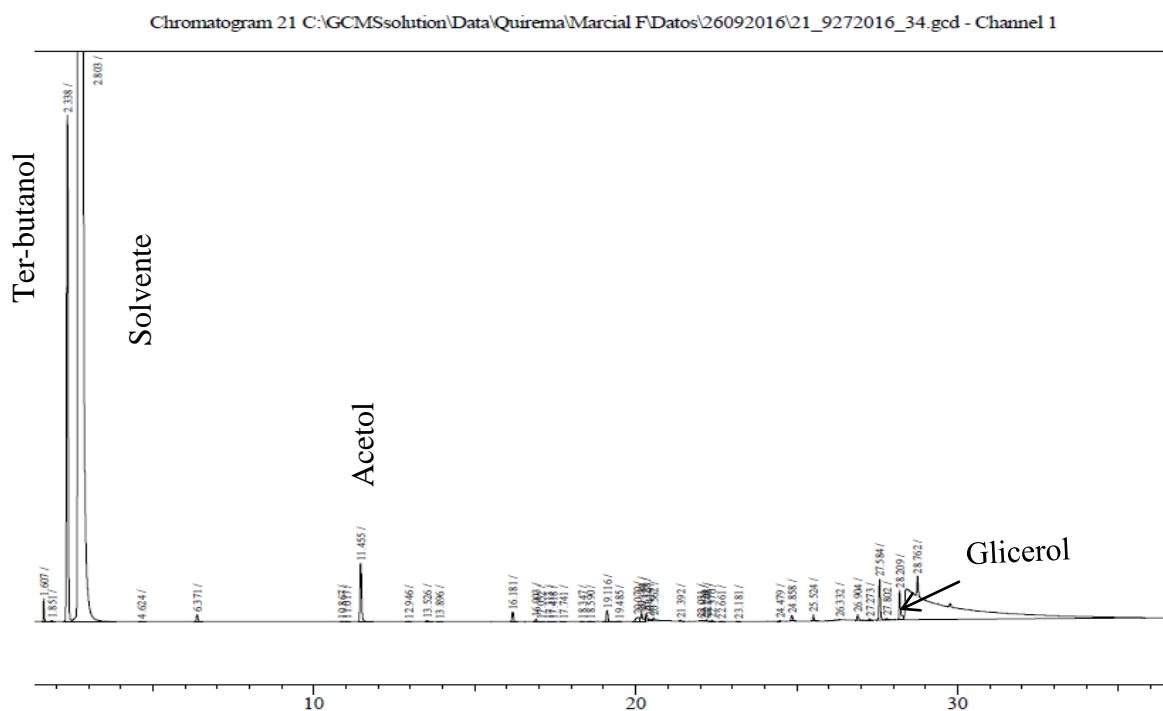


Figura 50. – Cromatograma da fração líquida obtida a 410°C usando $CeNiO_3$ como precursor catalítico.

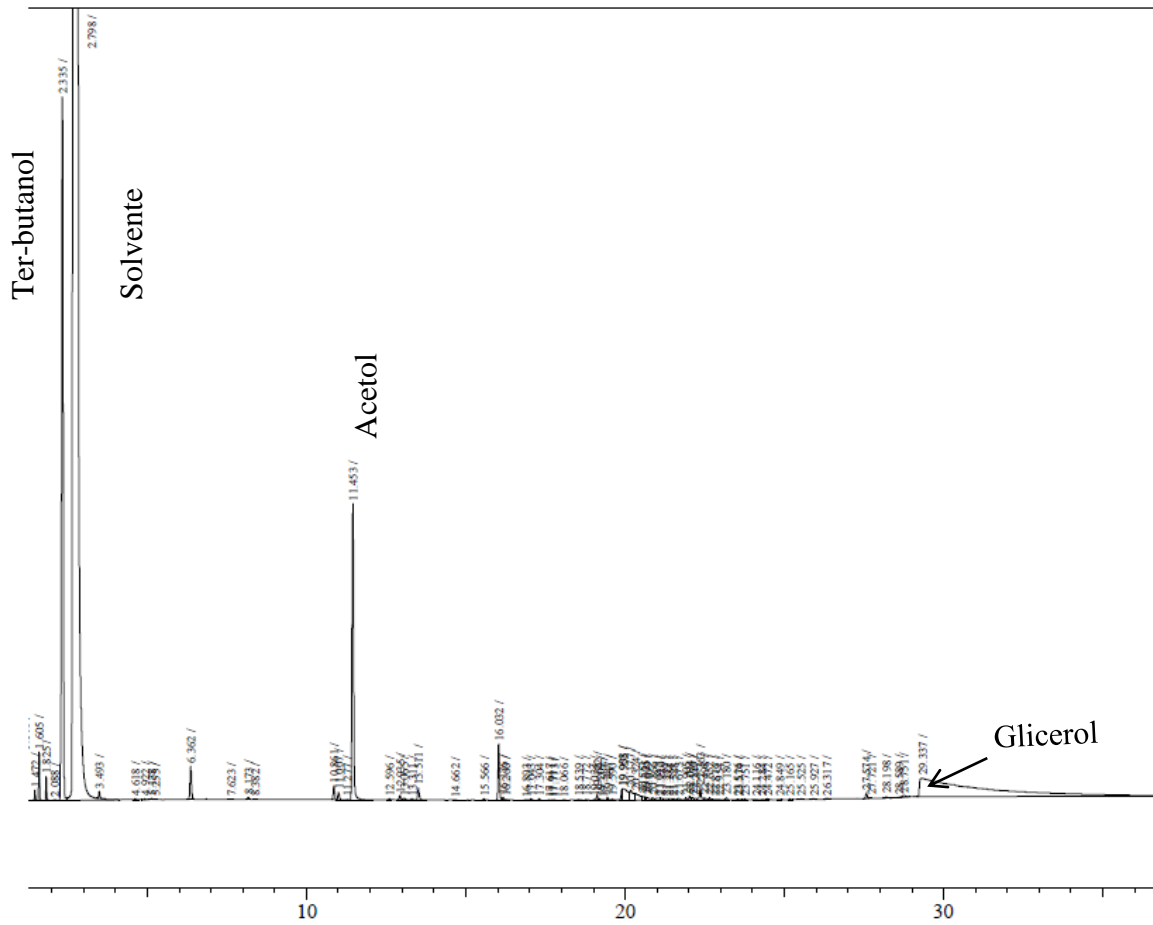


Figura 51.– Cromatograma da fração líquida obtida a 410°C usando CeO₂ como catalisador.