Óxidos mistos de Zn, Al e Cu aplicados na desidratação do glicerol

Felipe F. Barbosa1, Adriana P.F. Paulista1, Tiago P. Braga1

1LABPEMOL – Laboratório de Peneiras Moleculares, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Avenida Senador Salgado Filho, 3000 – CEP: 59078-970 – Natal- RN – Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Nesse trabalho foi testada a aplicação de uma série de catalisadores óxidos compostos a base de Zn, Al e Cu na reação de desidratação do glicerol em acetol. Os resultados de DRX indicam diâmetro nanométrico dos catalisadores e a presença dos óxidos de ZnO, Al2O3 e CuO. O 27Al RMN indica uma coordenação hexa, penta e tetraédrica do Al2O3. O TPR-H2, exibiu a faixa de redução dos sítios de Cu2+ indicando a faixa de temperatura adequada para pré-tratamento, uma vez que o ZnO e alumina não reduzem pois são metaestáveis nas condições estudadas. A adsorção/dessorção de N2 indicou a presença de micro-mesoporos, ao passo que a morfologia porosa foi observada pelas imagens de MEV. Em relação à performance dos catalisadores, o melhor material foi Zn20Al80Cu com conversão de 27% de glicerol e 97% de seletividade na formação de acetol. Desse modo, a sinergia entre os sítios ativos obtidos no pré-tratamento com H2, com base nos mapas de superfície obtidos, apontam que a presença de Cu0 aumenta drasticamente a seletividade na formação de acetol.

*Palavras-chave: Glicerol, óxidos, efeito SMSI.*

ABSTRACT - In this work, the application of a series of oxide catalysts based on Zn, Al and Cu in the dehydration reaction of glycerol in acetol was tested. The XRD results indicate the nanometric diameter of the catalysts and the presence of ZnO, Al2O3 and CuO oxides. The 27Al NMR indicates a hexa, penta and tetrahedral coordination of Al2O3. The TPR-H2 exhibited the reduction range of the Cu2+ sites, indicating the appropriate temperature range for pretreatment, since ZnO and alumina do not reduce because they are metastable under the studied conditions. N2 adsorption/desorption indicated the presence of micro-mesopores, while the porous morphology was observed by SEM images. Regarding the performance of the catalysts, the best material was Zn20Al80Cu with 27% glycerol conversion and 97% selectivity in the formation of acetol. Thus, the synergy between the active sites obtained in the pre-treatment with H2, based on the surface maps obtained, indicate that the presence of Cu0 drastically increases the selectivity in the formation of acetol.

*Keywords: Glycerol, oxides, SMSI effect.*

## Introdução

Como alternativa ao uso de combustíveis de origem fóssil, os biocombustíveis se consolidaram no mercado internacional. Nesse sentido, o biodiesel tornou-se uma excelente via, porém, em sua síntese é gerado o subproduto glicerol. A conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado estimula a aplicação de diferentes possibilidades envolvendo a catálise heterogênea.

É bem conhecido que os processos reacionais que envolvem a catálise heterogênea nas reações com glicerol são mais vantajosos quando comparada a processos homogêneos e o principal fator diz respeito a fácil separação do catalisador do meio reacional. Desse modo, para a reação de catálise heterogênea possuir alto desempenho é necessário que o catalisador possua características que potencialize suas propriedades, como: acidez adequada, porosidade, dispersão dos sítios, forte interação metal suporte (SMSI) e resistência ao coque (1).

Em particular, o acetol (hidroxiacetona) é um intermediário químico valioso com importância na produção de propilenoglicol, propionaldeído, acetaldeído e derivados de furano (2). As indústrias de alimentos, cosmética, têxtil e descartáveis utilizam com maior frequência o acetol na confecção de seus produtos (3). Na última década, a produção de acetol por catálise heterogênea vem ganhando destaque pela operacionalidade menos dispendiosa do processo.

Nesse sentido, o presente trabalho investiga a série de catalisadores compostos de óxidos de Zn (ZnO) e Al (Al2O3) para dispersão do óxido de Cu (CuO), aplicados na reação de desidratação do glicerol. Devido a estabilidade térmica da fase de Al bem como sua acidez de Lewis, torna-se um excelente suporte, além da presença dos sítios de ácidos de Zn e Cu. A fase de Cu é bastante utilizada em reações de desidratação do glicerol (4), tendo acidez de Lewis média, consequentemente, apresentando menor força de adsorção de reagentes, intermediários e produtos da reação, sendo, por sua vez, mais resistente na formação de coque. Desse modo, a sinergia entre as diferentes fases Zn, Al e Cu promovem características específicas para reação de desidratação do glicerol na formação do acetol.

## Experimental

*Síntese dos óxidos mistos.*

Os catalisadores foram preparados pelo método de Pechini. Foi utilizado nitrato de alumínio, nitrato de zinco, ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG). Foi mantida uma relação AC/metal de 2:1 (mol) para todas as amostras. A quantidade de metal é a soma de Zn e Al. A razão de massa de AC/EG foi mantida em 2:3. A resina formada foi pré-calcinada (250°C/2h com fluxo de ar) e posteriormente calcinada (500°C/2h com fluxo de ar), obtendo assim o catalisador. Nesse sentido, foi preparado as amostras Zn10Al90 (10% de Zn e 90% de Al) e a outra amostra Zn20Al80 (20% de Zn e 80% de Cu). De acordo com essa estequiometria, espera-se obter o óxido de zinco e o óxido de alumínio. Posteriormente foi adicionado a fase de Cu nos sólidos a base de Zn e Al, via impregnação incipiente, gotejando nos catalisadores Zn10Al90 e Zn20Al80, 5% (em massa) de solução contendo etanol com nitrato de cobre. O gotejamento foi realizado lentamente sob aquecimento (60 °C), em seguida colocado em estufa (60 °C). Ao final, o material foi calcinado (500°C/2h com fluxo de ar), sendo obtido as amostras Zn10Al90Cu e Zn20Al80Cu, de acordo com a estequiometria utilizada, deseja-se obter o óxido de cobre (CuO).

*Condições da reação*

O reator utilizado foi de leito fixo à pressão atmosférica. Foi realizado testes de pré-tratamento com H2 e N2 para detectar a melhor condição. Em seguida, a reação ocorreu por 4 h utilizando 30 mL.min-1 de N2 como gás de arraste, vazão de glicerol de 3,6 mL.h-1 (10% m/m) e 200 mg de catalisador. Um condensador foi utilizado para coletar os produtos formados.

*Caracterização dos catalisadores*

A série obtida foi então caracterizada por DRX, RMN, TPR, MEV. As reações foram acompanhadas por CG-FID e a distribuição dos sítios nos planos foram obtidos utilizando o *software* VESTA baseado nos resultados experimentais.

## Resultados e Discussão

Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX para investigar as propriedades estruturais, como mostrado na Figura 1. Para a amostra Zn10Al90 foi identificado apenas picos característicos da fase bayerita Al(OH)3 (hidróxido de alumínio, ICDD 01-077-0117) com ângulo 2θ igual a 18° e 40°, certamente devido a mistura de óxidos presentes.

A amostra Zn20Al80, além da fase Al(OH)3, apresenta picos referentes ao óxido de zinco em 2θ igual a 31°, 34° e 36° (ICDD 01-089-0511), isso se deve a quantidade de fase Zn ser maior em relação a amostra Zn10Al90 e a quantidade de Al ser menor, diminuindo sua dispersão na matriz de óxido de alumínio, aumentando o tamanho dos cristalitos e, consequentemente, possibilitando sua identificação por DRX.

**Figura 1.** Difratogramas das amostras Zn10Al90, Zn10Al90Cu, Zn20Al80 e Zn20Al80Cu.

Para as amostras que contêm Cu sobre o sólido a base de Zn e Al, Zn10Al90Cu e Zn20Al80Cu, foram identificados além das fases ZnO e Al(OH)3, reflexões referentes ao óxido de cobre, CuO, com 2θ igual a 35° e 38° (ICDD 01-080-1268).

Além disso, os difratogramas sugerem a presença de aluminatos, referente a ZnAl2O4 (ICDD 01-073-1961) e para as amostras contendo fase CuO, a presença de CuAl2O4 (ICDD 00-001-1153). Provavelmente essas fases surgem durante o processo de calcinação sob fluxo de ar, interagindo os óxidos de Al e Cu/Zn (2Al(OH)3 + MO → MAl2O4 + 3H2O, onde M = Zn/Al).

As fases identificadas dos óxidos foram refinadas pelo método de Rietveld e através da equação de Scherrer e método SSP foi calculado o diâmetro do cristalito. O resultado encontra-se na Tabela 1. Observa-se que os principais cristalitos identificados e possíveis de serem refinados se encontram em escala nanométrica (~ 8 - 22 nm). Para o catalisador Zn10Al90 não foi identificado nenhuma fase, ao passo que o material Zn10Al90Cu foi possível identificar a fase de CuO. Para o catalisador Zn20Al80 foi identificado a fase ZnO (8,2 nm). Para o material Zn20Al80Cu foi identificado ZnO e CuO, onde 89% foi de ZnO e 11% de CuO.

**Tabela 1.** Diâmetro do cristalito das fases identificadas nos catalisadores.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra |  | Diâmetro médio do cristalito (nm) | | Microdeformação (ε) |
| Fase | Scherrer | SSP |
| Zn10Al90 | - | - | - | - |
| Zn10Al90Cu | CuO | 22,1 3,6 | 29,5 | 2,3.10-3 |
| Zn20Al80 | ZnO | 8,2 1,5 | 11,0 | 6,5.10-3 |
| Zn20Al80Cu | CuO | 18,5 3,3 | 22,8 | 2,3.10-3 |

Para identificar a natureza da fase Al e seu ambiente químico foi realizado a análise de 27Al RMN nas amostras Zn10Al90, Zn10Al90Cu, Zn20Al80 e Zn20Al80Cu, apresentados na Figura 2. Foi possível identificar para toda a série de catalisadores Al octaédrico [B] (deslocamento químico δ ~15 ppm), pentacoordenado (deslocamento químico δ ~47 ppm) e tetraédrico (A) (deslocamento químico δ ~84 ppm) (5). De maneira geral, os deslocamentos obtidos da análise foram bastante semelhantes. A inserção da fase Cu aumentou o ruído no sinal, apesar disso, as fases se mantiveram, prevalecendo maior intensidade para Al octaédrico, característica da fase Al2O3. Como identificado por DRX, a presença da estrutura espinélica do aluminato de cobre e aluminato de zinco, possuem sítios de Al octaédricos e tetraédricos, provavelmente não estequiométricos, já a estrutura pentacoordenada está, provavelmente, mais relacionada a alumina não estequiométrica.



**Figura 2.** Espectroscopia de 27Al RMN das amostras Zn10Al90, Zn10Al90Cu, Zn20Al80 e Zn20Al80Cu.

Devido à natureza das estruturas de espinélio alterarem de local seus cátions na rede, a possibilidade do ambiente químico de mudar sua coordenação octaédrica para tetraédrica (e vice-versa) interagindo com os ânions de O2-, é bastante provável (6). O grau de inversão dos cátions nos sítios octa e tetra está relacionado principalmente as condições de síntese realizadas.

*Propriedades redox*

Para investigar as propriedades de redução dos catalisadores sintetizados, foram realizadas análises de TPR-H2. Em relação a fase ZnO, a literatura indica perfis atípicos de TPR-H2 com picos suaves e pouco intensos em aproximadamente 400-600 °C (7). A redução da fase CuO pura pode ocorrer em uma ou duas etapas, desse modo, o perfil de redução do óxido de cobre pode ser influenciado pela natureza das outras fases presentes (8).

Devido ao efeito SMSI, o CuO pode interagir fortemente com a superfície do ZnO/Al2O3 e a redução do CuO pode ocorrer em diferentes temperaturas relacionada a essa interação sinérgica. A Figura 3 apresenta os resultados do teste de TPR-H2 para as amostras dos catalisadores sintetizados e o óxido de CuO puro para servir de padrão de comparação.



**Figura 3.** Perfil de TPR-H2 dos catalisadores Zn10Al90, Zn10Al90Cu, Zn20Al80, Zn20Al80Cu e dos padrões puros de CuO e ZnO.

A partir do resultado de TPR-H2 da série, nota-se que o padrão de CuO apresenta um pico de redução referente ao consumo de H2 entre 245-370 °C, envolvendo as duas etapas de redução do óxido de cobre a cobre metálico. Nesse sentido, os catalisadores Zn10Al90 e Zn20Al80 não apresentaram picos de redução, indicando que as amostras sem cobre possuem alta resistência a redução nessa faixa de temperatura. No entanto, os catalisadores que possuem fase Cu, Zn10Al90Cu e Zn20Al80Cu apresentam respectivamente picos de redução referentes a fase Cu em 204 e 209 °C, sendo o evento de redução em uma faixa menor do que a fase pura, certamente devido a interação sinérgica relacionadas ao efeito SMSI ocasionando essa diminuição, especialmente com a fase ZnO. Assim a espécie CuO bem dispersa em contato com a superfície das partículas de ZnO reduz a temperaturas mais baixas quando comparado ao padrão de CuO puro (9).

De acordo com a redução da fase de CuO em cobre metálico, espera-se que partículas menores sejam obtidas. Além disso, o estado de oxidação do principal sítio ativo é um fator trivial para altas taxas de conversão e seletividade, como será abordado na discussão sobre os testes catalíticos.

Propriedades texturais

As propriedades texturais foram analisadas através das isotermas de fisissorção de N2 referente a série de catalisadores a base de Zn, Al e Cu. O perfil das curvas de histerese e o *inset* com o perfil do diâmetro de poros pelo método BJH estão na Figura 4. Todas as curvas de histerese apresentam perfil semelhante, do tipo H3. Esse tipo de curva é próprio para materiais que possuem mesoporos. Corroborando com esse resultado, as isotermas são do tipo IV, onde a histerese formada por monocamadas e multicamadas seguida de condensação capilar (10).



**Figura 4.** Adsorção/dessorção de N2 para série de catalisadores Zn10Al90 (a), Zn10Al90Cu (b), Zn20Al80 (c) e Zn20Al80Cu (d). O inset representa a curva de distribuição de tamanho dos poros.

De acordo com os resultados da adsorção/dessorção de N2, foi possível obter os parâmetros SBET, Vp, Dp e Vμp, expostos na Tabela 2. Nota-se um padrão de diminuição de área SBET ao aumentar em 10% a fase de Zn e diminuir 10% de fase Al devido a uma diminuição na dispersão e aumento do tamanho do cristalito ao aumentar o teor de Zn conforme já observado pelos resultados de DRX. Além disso, a área SBET também diminui ao adicionar a fase de cobre por impregnação nos óxidos de Zn e Al. Ao comparar a amostra Zn10Al90 com o sólido Zn10Al90Cu, observa-se que o volume de poros aumentou para amostra com cobre, ao passo que o diâmetro de poro diminui, bem como o volume de microporos.

O mesmo padrão é observado ao comparar as amostras Zn20Al80 com Zn20Al80Cu. Essas mudanças estão relacionadas com a dispersão da fase cobre no material ou mesmo de aglomerados (*clusters*), aumentando ligeiramente o volume associado aos poros. Por outro lado, a fase CuO mais dispersa pode obstruir parcialmente o diâmetro de poros devido sua incorporação em Zn/Al. Porém, mesmo após impregnação a característica mesoporosa do material foi mantida segundo a estreita distribuição de poros observada nas curvas de distribuição de tamanho dos poros.

**Tabela 2.** Propriedades texturais dos catalisadores Zn10Al90, Zn10Al90Cu, Zn20Al80 e Zn20Al80Cu.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | *S*BET (m2 g-1)a | *V*p (cm3 g-1)b | *D*p (nm)c | *Vμ*p(cm3 g-1)d |
| Zn10Al90 | 224 | 0,14 | 4,0 | 0,050 |
| Zn10Al90Cu | 120 | 0,16 | 3,7 | 0,009 |
| Zn20Al80 | 102 | 0,13 | 4,1 | 0,026 |
| Zn20Al80Cu | 90 | 0,14 | 3,8 | 0,016 |

a = área superficial específica calculada pelo método BET; b = volume total de poros; c = diâmetro de poros pelo método BJH; d = volume de microporo calculado pelo método t-plot;

*Propriedades morfológicas*

Para analisar a morfologia dos catalisadores sintetizados foi realizado a caracterização de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 5 mostra os resultados obtidos. Observa-se para todas as amostras morfologia semelhante, do tipo esponjosa, ou seja, deixando todos os catalisadores com grande abertura das cavidades relacionadas a alta porosidade distribuída ao longo do material. É importante enfatizar que essa característica porosa é observada tanto nos materiais contendo Zn e Al quanto nos sólidos impregnados com a fase de CuO. A morfologia do tipo esponja é o resultado de uma decomposição térmica dos compostos orgânicos (etilenoglicol e ácido cítrico) e precursores inorgânicos (nitratos) durante o processo de calcinação, abrindo canais através da matriz de óxidos.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |

**Figura 5.** MEV das amostras Zn10Al90 (A), Zn10Al90Cu (C) e respectivos diâmetros de cavidade calculados em B, D.

De acordo com o tamanho médio das cavidades calculados, as amostras Zn10Al90, Zn10Al90Cu, Zn20Al80 e Zn20Al80Cu apresentaram valores de 70, 47, 60 e 58 nm, respectivamente. É possível perceber que etapa de impregnação do cobre nas amostras contendo Zn e Al provoca uma obstrução parcial das cavidades, justificando os valores menores para os catalisadores contendo Cu.

*Desempenho catalítico dos materiais*

Primeiramente foi realizado um estudo de pré-tratamento no catalisador Zn20Al80Cu, seguida da aplicação na reação com glicerol (solução 10% m/m, com fluxo de 3,6 mL.h-1 e temperatura de 250°C). Desse modo, foi analisado três condições de pré-tratamento sob atmosfera de H2 (300 e 350°C) e N2 (350°C). Após as diferentes condições de pré-tratamento foi realizado a caracterização de DRX nessas amostras (ex situ), e os resultados estão exibidos na Figura 6. Desse modo, foi identificado a presença de ZnO (ICDD 01-075-1533), Al2O3 (ICDD 01-089-3072), CuO (ICDD 01-080-1917), Cu0 (ICDD 01-085-1326) e CuAl2O4 (ICDD 00-001-1153). O aparecimento das fases de Al2O3 e Cu0 ocorreu nas condições de pré-tratamento. O surgimento mais intenso dessas fases se deve segundo a sequência de reações 1 e 2 a seguir,

2Al(OH)3 → Al2O3 + H2O (Reação 1)

Cu2+ → Cu+ → Cu0 (Reação 2)

onde na Reação 1 ocorre a desidratação da estrutura bayerita formando a alumina, tanto em fluxo de N2 como H2. Uma vez formada essa estrutura, a alumina sob fluxo redutor de H2 reage com o óxido CuO formando o aluminato de cobre. A Reação 2 ocorre a redução do Cu2+ em Cu+ e finalmente em Cu0, catalisada pela presença das outras fases (ZnO e Al2O3) de acordo com os resultados do TPR-H2. Em relação a presença da fase de CuO, é observada somente na condição de N2/350 °C uma vez que não ocorre redução de fases sob atmosfera de N2. O diâmetro do cristalito para a fase CuO na condição de N2/350 °C é de aproximadamente 22 nm, nas condições H2/300 °C e H2/350 °C foi de 16,2 e 25,3 nm, respectivamente.

O melhor resultado obtido foi na condição de 350°C com fluxo de H2, como mostra a Tabela 3. De acordo com os resultados o pré-tratamento com atmosfera redutora teve influência significativa, resultando no aumento da conversão do glicerol e a seletividade na formação de acetol.

De acordo com a melhor condição de pré-tratamento (350°C/H2), foi utilizado essa metodologia para os demais materiais. O resultado da conversão e seletividade está na Tabela 3. Notoriamente a presença de fase Cu com pré-tratamento adequado nas amostras contendo Zn e Al faz aumentar significativamente a seletividade para formação do acetol, de ~ 10 % para 97,5 %. A conversão também apresentou aumento, de 13 % para 27 %. Além disso, a mudança percentual de fase Zn de 10% para 20%, fez aumentar a seletividade e com a adição do Cu, o efeito sinérgico foi ainda mais enfático, como nos resultados presentes nos catalisadores Zn10Al90Cu e Zn20Al80Cu.

**Tabela 3.** Conversão de glicerol e seletividade a formação dos produtos da reação para os diferentes catalisadores.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Conversão (%) | Seletividade (%) | | | |
| Material | Glicerol | Acetol | 1,2-PD | Ác. Propanoico | Ác. Acético |
| 300°C/H2 | 21 | 82 | 5,1 | 12,5 | 0 |
| 350°C/N2 | 10 | 6,5 | 14 | 4 | 76 |
| CuO | 13 | 76,5 | 11 | 4 | 8,5 |
| Zn10Al90 | 32 | 18,5 | 17,5 | 64 | 0 |
| Zn10Al90Cu | 24 | 83,5 | 10 | 4 | 2,5 |
| Zn20Al80 | 31 | 47,5 | 15 | 33,5 | 4 |
| Zn20Al80Cu | 27 | 97,5 | 0,5 | 2 | 0 |



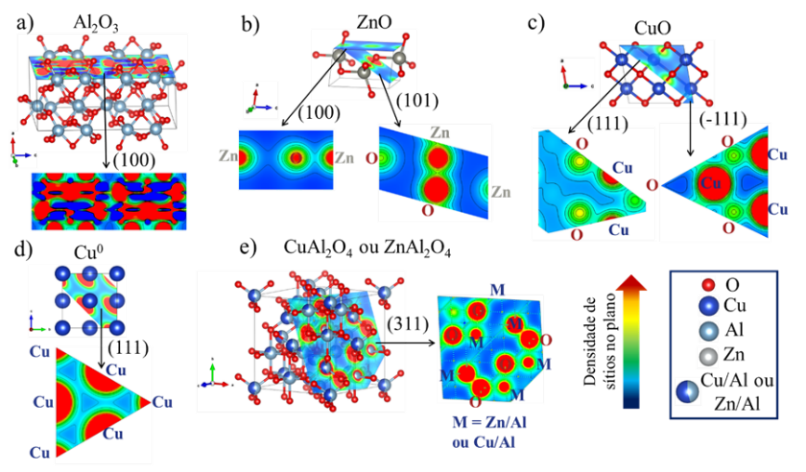
**Figura 6.** Difratograma do catalisador Zn20Al80Cu após os testes de pré-tratamento com atmosfera redutora de H2.

Como não foi identificado a presença de acroleína, que está relacionada a presença de sítios ácidos de Brønsted, a discussão é focada na atividade dos sítios ácidos de Lewis.

*Estudo teórico-computacional da série Zn, Al e Cu*

Para uma investigação teórica simples do catalisador foi analisado as isolinhas em duas dimensões das principais fases identificadas, o resultado está na Figura 7. Desse modo, é mostrado cada célula unitária (1x1x1) referente as fases ZnO (100) e (101); Al2O3 (100); MAl2O4, onde M= Zn ou Cu (311); CuO (111) e (-111); Cu0 (111); vale enfatizar que os defeitos pontuais não foram considerados. A Figura apresenta a densidade de sítios nos planos, de acordo com o mapa de cores, quanto mais próximo do tom vermelho, maior a incidência do determinado sítio no plano, quanto mais afastado (próximo do azul escuro/roxo) menor a incidência no plano, o qual pode ser um indicativo das regiões mais ácidas e básicas presentes nas diferentes espécies formadas. Esse mapa também pode ser correlacionado a densidade eletrônica desses sítios nos planos (11).

Na Figura 7-a, o plano da alumina (100) se mostra bastante difuso, isso se deve a alta polarização existente entre a ligação Al-O (12), além disso a alumina tem estrutura mais complexa que os outros óxidos, possuindo sítios octaédricos. De maneira destoante, na Figura 7-b, os planos do ZnO estão visivelmente nítidos, com alta densidade em (101). Na Figura 7-c o plano (111) exibe sítios mais distantes de O2- e mais intenso de Cu2+, ao passo que o plano (-111) exibe alta densidade de sítios Cu2+. Para o cobre metálico na Figura 7-d, apenas os sítios de Cu0 são expostos, exibindo alta densidade; uma observação importante é que estes sítios estão mais próximos do que na fase óxido. Em relação a Figura 7-e, o aluminato representado por MAl2O4 (M = Zn ou Cu), no plano (311) expõe os sítios de O2- e Mn+. O efeito da densidade vai variar dependendo de qual metal estará presente nos sítios octa ou tetraédrico do espinélio.



**Figura 7.** Mapa de cores de densidade dos sítios presentes nos principais planos das fases de Al2O3 (a), ZnO (b), CuO (c), Cu0 (d) e ZnAl2O4/CuAl2O4 (e).

Em síntese, a Figura 7 apresenta os diferentes sítios ácidos e básicos de Lewis da mistura de óxidos da série Zn, Al e Cu. De acordo com os resultados de reação, os sítios de Cu são os mais seletivos na desidratação do glicerol em acetol, no entanto, não se pode negligenciar que a presença dos sítios Al e Zn, indicam participação ativa. As amostras sem cobre foram menos seletivas, apesar de serem levemente mais ativas na conversão. Esse fato pode estar relacionado a maior força ácida de Lewis nos óxidos Zn, Al sem Cu. Desse modo, colaborando com os resultados experimentais, os mapas sugerem que a densidade de sítios (e eletrônica) possui maior atividade na fase Cu0 que Cu2+, ao passo que as outras também cooperam em sinergia. Isso se deve a fatores estruturais, do estado de oxidação e da acidez de Lewis envolvida.

## Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, o catalisador óxido misto de Zn, Al e Cu, é constituído de ZnO, Al2O3, CuO e traços de aluminatos de Zn e Cu. As fases refinadas indicam diâmetro nanométrico (~ 20 nm). As fases de alumínio apresentam majoritariamente sítios octaédricos, no entanto foi identificado a presença de coordenação 5 e 4, sendo esta última relacionada aos espinélios. A análise de TPR-H2 indicou as faixas de temperatura de redução, devido ao sinergismo entre as fases, 250°C é suficiente para reduzir toda fase Cu2+, ao passo que as outras fases são metaestáveis nas condições estudadas e não mudam de fase. A análise textural indica micro-meso porosidade nos catalisadores. A morfologia mostra a presença de cavidades ao longo de todo o material, sendo uma excelente propriedade para aplicação como catalisador. A faixa de temperatura de pré-tratamento de 350/H2 teve melhor desempenho e o material Zn20Al80Cu se apresentou como o melhor catalisador na conversão do glicerol em acetol com seletividade de 97,5%. A análise teórica dos planos (hkl) 2D indicam a distribuição dos sítios, sendo que o Cu0 é bem melhor distribuído e exposto em (111), além de indicar o sinergismo entre as outras fases. Desse modo, o catalisador se apresentou com propriedades satisfatórias em termos de seletividade, estrutura, propriedades redox e sinergismo ao estudar teoricamente os sítios.

## Agradecimentos

A UFRN, CNPq e CAPES.

## Referências

1. S. Basu, A.K. Sen, *ChemBioEng Rev*. **2021**, 8, 633–653.
2. A.P. Pinheiro Pires, J. Arauzo, I. Fonts, M.E. Domine, A. Fernández Arroyo, M.E. Garcia-Perez, J. Montoya, F. Chejne, P. Pfromm, M. Garcia-Perez, *Energy and Fuels*. **2019**, 33, 4683–4720.
3. C.-J. Pan, M.-C. Tsai, W.-N. Su, J. Rick, N.G. Akalework, A.K. Agegnehu, S.-Y. Cheng, B.-J. Hwang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng*. **2017**, 74, 154–186.
4. S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A Gen*. **2008**, 347, 186–191.
5. V. Šepelák; I. Bergmann; S. Indris; A. Feldhoff; H. Hahn; K.D. Becker; C.P. Grey; P. Heitjans, *J. Mater. Chem*. **2011**, 21, 8332.
6. M. Fabián; P. Bottke; V. Girman; A. Düvel; K.L. Da Silva; M. Wilkening; H. Hahn; P. Heitjans; V. Šepelák, *RSC Adv*. **2015**, 5, 54321–
7. S. Derrouiche; C. La Fontaine; G. Thrimurtulu; S. Casale; L. Delannoy; H. Lauron-Pernot; C. Louis, *Catal. Sci. Technol*. **2016**, 6, 6794–6805.
8. M.L. Shozi; V.D.B.C. Dasireddy; S. Singh; P. Mohlala; D.J. Morgan; S. Iqbal; H.B. Friedrich, *Energy Fuels*. **2017**, 1, 1437–1445.
9. G. Fierro; M. Lo Jacono; M. Inversi; P. Porta; F. Cioci; R. Lavecchia, *Appl. Catal. A Gen*. **1996**, 137, 327–348.
10. J. Choma; M. Kloske; M. Jaroniec, *J. Colloid Interface Sci*. 266 (2003) 168–174.
11. Y.L. Oliveira; A.F. Gouveia; M.J.S. Costa; F.H.P. Lopes; J.C. Sczancoski; E. Longo; G.E. Luz. Jr.; R.S. Santos; L.S. Cavalcante, *Mater. Sci. Energy Technol*. **2022**, 5, 125–144.
12. T.T. Song; M. Yang; J.W. Chai; M. Callsen; J. Zhou; T. Yang; Z. Zhang; J.S. Pan; D.Z. Chi; Y.P. Feng; S.J. Wang, *Sci. Rep*. **2016**, 6, 29221.