

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

**JOSÉ HENRIQUE NEGRI PEREIRA**

**HIDROGENÓLISE DO GLICEROL A PROPILENOGLICOL SOB**  
**CATALISADORES DE Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UTILIZANDO HIDROGÊNIO PRODUZIDO**  
*IN SITU*

São Carlos  
2023

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

**JOSÉ HENRIQUE NEGRI PEREIRA**

**HIDROGENÓLISE DO GLICEROL A PROPILENOGLICOL SOB**  
**CATALISADORES DE Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UTILIZANDO HIDROGÊNIO PRODUZIDO**  
*IN SITU*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, Campus São Carlos-SP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos**

São Carlos  
2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato José Henrique Negri Pereira, realizada em 27/03/2023.

**Comissão Julgadora:**

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

Prof. Dr. Ricardo José Chimentão (UDEC)

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira (UFSCar)

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

## **APOIO FINANCEIRO**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 através do processo 88887.610912/2021-00.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, em primeiro lugar, aos meus pais que me apoiaram e me guiaram em todas as minhas escolhas independente da fase da minha vida;

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e se esforçaram pelo bem de nossa família;

Ao meu orientador, João Batista, pela disponibilidade, paciência, conselhos e generosidade durante toda a etapa de elaboração deste trabalho e pelos momentos de descontração e amizade;

Aos meus amigos do Laboratório de Catálise pelo companheirismo, amizade e risadas durante todo o período de experimentação: Amanda, Breno, Henrique, Igor, João Pedro, João Lucas, Juliana, Mariana e Thiago;

Aos meus amigos de infância, especialmente à Paula, por toda força, amizade e incentivo em todas minhas realizações e projetos;

Por fim, a todos que contribuíram de alguma maneira para a realização desse trabalho.

## RESUMO

A hidrogenólise catalítica do glicerol é uma das possíveis rotas de conversão de glicerol a produtos de alto valor comercial. A produção de propilenoglicol pela hidrogenólise catalítica do glicerol pode ser realizada em fase líquida ou gasosa com alimentação de H<sub>2</sub>. No entanto, é possível realizar esse processo sem a adição de H<sub>2</sub> externo utilizando um solvente adequado. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é estudar a conversão catalítica em fase líquida do glicerol ao propilenoglicol e outros produtos através da hidrogenação catalítica por transferência utilizando o etanol como doador (CTH). Para isso, catalisadores bimetálicos de Cu e Ni suportados em alumina comercial foram sintetizados com diferentes razões metálicas pelo método de impregnação úmida. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, difração e fluorescência de raios X, fissiorção de N<sub>2</sub>, redução a temperatura programada, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. As caracterizações dos materiais mostraram que o Cu e o Ni têm efeito sinérgico reduzindo a temperatura de redução. Os catalisadores também apresentaram baixo tamanho de partícula (5-10 nm) e boa dispersão metálica. Os ensaios para avaliação catalítica foram realizados em reator batelada e os parâmetros foram T = 200 °C, agitação de 450 rpm, V = 20 mL de solução aquosa ou etanólica de glicerol (2,257 mol/L), tempo de reação de 4 ou 24 h e pressão inicial de 20 bar de N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> com 350 mg de catalisador. O catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou o melhor desempenho para a CTH em 24 h de reação com conversão de 34,2 % e seletividade a propilenoglicol de 14,5 %, enquanto com a reação realizada com H<sub>2</sub> externo o desempenho foi de 9,3 % com seletividade de 55,3 %. Para ambas as fontes de hidrogênio houve uma correlação entre a conversão do glicerol e a relação Cu/Ni e a substituição do processo com hidrogênio molecular é possível de ser realizada nas condições deste trabalho. O Ni presente no catalisador aumentou a clivagem da ligação C-C, enquanto que o Cu foi importante para aumentar a seletividade ao produto desejado da reação. As análises de fluorescência e difração de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de transmissão após reação mostraram que as principais causas de desativação catalítica são a sinterização, adsorção de produtos e reagentes nos sítios catalíticos, formação de boemita e em menor escala a lixiviação do Cu.

**Palavras-chave: Glicerol, Hidrogenólise, Propilenoglicol, Cobre, Níquel, CTH.**

## ABSTRACT

Catalytic hydrogenolysis of glycerol is one of the possible routes for converting glycerol into high commercial value products. The production of propylene glycol by catalytic hydrogenolysis of glycerol can be carried out in the liquid or gas phase with H<sub>2</sub> feed. However, it is possible to perform this process without the addition of external H<sub>2</sub> by using a suitable solvent. Thus, the aim of this work is to study the catalytic conversion of glycerol to propylene glycol and other products in the liquid phase by transfer catalytic hydrogenation using ethanol as a donor (CTH). For this purpose, Cu and Ni bimetallic catalysts supported on commercial alumina were synthesized with different metal ratios by wet impregnation method. The materials were characterized by transmission electron microscopy, X-ray fluorescence and diffraction, N<sub>2</sub> physisorption, temperature-programmed reduction, thermogravimetric analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy. The characterizations of the materials showed that Cu and Ni have a synergistic effect on decreasing reduction reduction. The catalysts also showed low particle size (5-10nm) and good metal dispersion. The tests for catalytic evaluation were performed in a batch reactor and the parameters were 200 °C, 450 rpm, 20 mL of aqueous glycerol or ethanol solution (2.257 mol/L), reaction time of 4 or 24 h, and initial pressure of 20 bar of N<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> with 350 mg of catalyst. The 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed the best performance for CTH in 24 h of reaction with a conversion of 34.2% and selectivity for propylene glycol of 14.5%, while the reaction with external H<sub>2</sub> resulted in a performance of 9.3% with a selectivity of 55.3%. For both hydrogen sources, there was a correlation between glycerol conversion and Cu/Ni ratio, and the process substitution for molecular hydrogen is achievable under the conditions of this work. Ni played a role in the catalyst increasing the cleavage of the C-C bond, while Cu was important in increasing the selectivity to the desired product of the reaction. Post-reaction, X-ray fluorescence and diffraction, thermogravimetric analysis and transmission electron microscopy showed that the main causes of catalytic deactivation are sintering, adsorption of products and reactants at the catalytic sites, boehmite formation and, to a minor extent, Cu leaching.

**Keywords:** Glycerol, Hydrogenolysis, Propylene glycol, Copper, Nickel, CTH.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel. ....	5
Figura 2.2 – Rotas químicas para valorização do glicerol.....	7
Figura 2.3 – Potenciais produtos da hidrogenólise catalítica do glicerol. ....	8
Figura 2.4 – Reação de hidrólise do diacetato de propilenoglicol para síntese de propilenoglicol.....	12
Figura 2.5 – Processo de produção de óxido de propileno: (A) Processo de monômero de estireno; (B) Processo da antraquinona; (C) Processo de álcool terc-butílico; (D) Processo de hidroperóxido de cumeno; (E) Processo de cloridrina.....	12
Figura 2.6 – Reação de hidrólise do óxido de propileno. ....	13
Figura 2.7 – Fluxograma para produção de propilenoglicol através da rota tradicional. ....	13
Figura 2.8 – Esquema de reação da hidrogenólise do glicerol e reações de degradação sob condições ácidas. ....	15
Figura 2.9 – Rota de conversão de glicerol a ácido láctico. ....	16
Figura 2.10 – Esquema de reação da hidrogenólise do glicerol sob condições básicas, catalisador de Cu-Mg-Al e etanol como doador de hidrogênio.....	16
Figura 2.11 – Esquema de reação da hidrogenólise do glicerol e reações de degradação sob condições básicas.....	17
Figura 2.12 – Reação de descarbonilação do gliceraldeído.....	18
Figura 2.13 – Estado de transição na hidrogenólise direta do glicerol: (a) formação de trimetilenoglicol e (b) formação de propilenoglicol sob Ir-ReO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> . ....	19
Figura 2.14 – Mecanismo de reação para hidrogenólise direta de glicerol sob catalisador de Pt/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	20
Figura 2.15 – Mecanismo de reação proposto para hidrogenólise direta do glicerol usando um doador de próton. M = sítios metálicos; A = sítios ácidos; H = espécies de hidrogênio do doador (azul); H = espécies de hidrogênio do glicerol (verde). ....	21
Figura 2.16 – Mecanismo de reação proposto para CTH: (A) 2-propanol, (B) Ácido fórmico M = sítios metálicos; A = sítios ácidos; H = espécies de hidrogênio do doador. ..	25
Figura 2.17 – Geração de hidrogênio a partir de diferentes fontes.....	25
Figura 5.1 – Isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para o catalisador 4,5NiO <sub>5</sub> ,5CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	61



Figura 5.2 – Análise termogravimétrica para o catalisador $4\text{NiO}6\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes e após calcinação. ....	62
Figura 5.3 – Perfil de redução dos catalisadores calcinados mono e bimetálicos. ....	64
Figura 5.4 – Difração de raios X dos catalisadores calcinados. ....	67
Figura 5.5 – Aumento de escala para difração de raios X dos catalisadores calcinados. ....	68
Figura 5.6 – Difração de raios X dos catalisadores reduzidos. ....	69
Figura 5.7 – Aumento de escala para difração de raios X dos catalisadores reduzidos. ....	70
Figura 5.8 – Micrografia da microscopia eletrônica de transmissão do catalisador $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fresco e reduzido a $500\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	72
Figura 5.9 – Mapeamento MET/EDS da partícula de catalisador $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fresco e reduzido a $500\text{ }^\circ\text{C}$ : (a) Al, (b) Cu e (c) Ni. ....	73
Figura 5.10 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol e outros a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para catalisadores de Ni e Cu: 4 h de reação, 20 bar $\text{H}_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	76
Figura 5.11 – Conversão e rendimento a propilenoglicol a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para catalisadores de Ni e Cu: 4 h de reação, 20 bar $\text{H}_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	78
Figura 5.12 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar $\text{H}_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	79
Figura 5.13 – Conversão e rendimento a propilenoglicol a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar $\text{H}_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	82
Figura 5.14 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros a $200\text{ }^\circ\text{C}$ com etanol como doador de hidrogênio para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar $\text{N}_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	86
Figura 5.15 – Possíveis produtos da reação do etanol para os catalisadores de Cu, Ni e Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	89
Figura 5.16 – Produtos da reação da eterificação de glicerol, etilenoglicol e propilenoglicol com etanol e catalisadores ácidos. ....	90
Figura 5.17 – Conversão e rendimento a propilenoglicol a $200\text{ }^\circ\text{C}$ com etanol como doador de hidrogênio para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar $\text{N}_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	92

Figura 5.18 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros com etanol como doador de hidrogênio para estudo da temperatura com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 h de reação, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	96
Figura 5.19 – Conversão e rendimento a propilenoglicol com etanol como doador de hidrogênio para estudo da temperatura com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 h de reação, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	98
Figura 5.20 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros com etanol como doador de hidrogênio para estudo do tempo com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 200 °C, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	99
Figura 5.21 – Conversão e rendimento a propilenoglicol com etanol como doador de hidrogênio para estudo do tempo com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 200 °C, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	101
Figura 5.22 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros com etanol como doador de hidrogênio para estudo da razão molar solvente/glicerol com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 200 °C, 24 h de reação, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	102
Figura 5.23 – Conversão e rendimento a propilenoglicol com etanol como doador de hidrogênio para estudo da razão molar solvente/glicerol com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	104
Figura 5.24 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros para estudo da influência da fonte de hidrogênio com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N <sub>2</sub> ou H <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	106
Figura 5.25 – Conversão e rendimento a propilenoglicol para estudo da influência da fonte de hidrogênio com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N <sub>2</sub> ou H <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	108
Figura 5.26 – Caminho de reação proposto para hidrogenólise do glicerol utilizando os catalisadores de Cu, Ni e Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	110

Figura 5.27 – Espectro de fluorescência de raios X para análise da fase líquida pós-reação utilizando catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para determinação dos elementos Ni (a) e Cu (b) com uso de hidrogênio molecular e para Ni (c) e Cu (d) para uso de etanol como solvente doador. ....	111
Figura 5.28 – Análise termogravimétrica para catalisadores de Ni e/ou Cu em alumina após 4 h de reação com uso de hidrogênio externo. ....	113
Figura 5.29 – Análise termogravimétrica para catalisadores de Ni e/ou Cu em alumina após 24 h de reação com uso de hidrogênio externo. ....	114
Figura 5.30 – Análise termogravimétrica para catalisadores de Ni e/ou Cu em alumina após 24 h de reação com uso de hidrogênio gerado <i>in situ</i> . ....	116
Figura 5.31 – Análise termogravimétrica para o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após 24 h de reação com uso de diferentes fontes de hidrogênio. ....	117
Figura 5.32 – Análise termogravimétrica para o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após 24 h de reação submetido a três diferentes razões molares de etanol/glicerol. ....	118
Figura 5.33 – Difração de raios X dos catalisadores após reação com uso de hidrogênio externo, 200 °C, 20 bar de H <sub>2</sub> e 4 h de duração. ....	120
Figura 5.34 – Difração de raios X dos catalisadores após reação com uso de hidrogênio externo, 200 °C, 20 bar de H <sub>2</sub> e 24 h de duração. ....	121
Figura 5.35 – Difração de raios X dos catalisadores após reação com uso de hidrogênio interno, 20 bar de N <sub>2</sub> , 200 °C e 24 h de duração. ....	122
Figura 5.36 – Micrografia da microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pós-reação utilizando etanol como solvente doador. ....	123
Figura 5.37 – Mapeamento MET/EDS da partícula de catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pós-reação utilizando etanol como doador de hidrogênio: (a) Al, (b) Cu e (c) Ni. ....	124
Figura A.1 – Curva de calibração de glicerol. ....	145
Figura A.2 – Curva de calibração de propilenoglicol. ....	146
Figura A.3 – Curva de calibração de etilenoglicol. ....	146
Figura A.4 – Curva de calibração de acetol. ....	147
Figura B.1 – Cromatograma da reação utilizando etanol puro, 24h e 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	147
Figura B.2 – Cromatograma da reação utilizando doador de H <sub>2</sub> , 24h e 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ...	148
Figura B.3 – Cromatograma da reação utilizando doador de H <sub>2</sub> , 24h e Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	148
Figura B.4 – Cromatograma da reação utilizando doador de H <sub>2</sub> , 24h e Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	148
Figura B.5 – Cromatograma da reação utilizando H <sub>2</sub> , 24h e 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	149
Figura B.6 – Cromatograma da reação utilizando H <sub>2</sub> , 24h e Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	149

Figura B.7 – Cromatograma da reação utilizando H <sub>2</sub> , 24h e Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	149
Figura B.8 – Cromatograma da reação utilizando H <sub>2</sub> , 4h e 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	150
Figura B.9 – Cromatograma da reação utilizando H <sub>2</sub> , 4h e Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	150
Figura B.10 – Cromatograma da reação utilizando H <sub>2</sub> , 4h e Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	150
Figura C.1 – Cromatograma da reação utilizando etanol puro, 24h e 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	151
Figura C.2 – Cromatograma da reação utilizando doador de H <sub>2</sub> , 24h e 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ...	152
Figura C.3 – Cromatograma da reação utilizando H <sub>2</sub> , 24h e 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	153

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de metal nobre para produção de propilenoglicol.....	28
Quadro 2.2 – Hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de metal de transição para produção de propilenoglicol. ....	32
Quadro 2.3 – Hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de metais combinados para produção de propilenoglicol. ....	35
Quadro 2.4 – Hidrogenólise do glicerol em fase vapor sob diferentes catalisadores para produção de propilenoglicol. ....	37
Quadro 2.5 – Hidrogenólise do glicerol sob catalisadores adaptados à APR ou CTH para produção de propilenoglicol. ....	39
Quadro 2.6 – Carga de cobre em diversos catalisadores e resultados da hidrogenólise do glicerol sob esses catalisadores.....	41
Quadro 4.1 – Nomenclatura dos catalisadores após síntese e calcinação, teor nominal dos óxidos e proporção mássica nominal dos metais.....	49
Quadro 4.2 – Nomenclatura dos catalisadores após redução, teor e proporção mássica nominal. ....	50
Quadro 4.3 – Condições de operação do cromatógrafo a gás. ....	56
Quadro 5.1 – Teor e proporção mássica nominal e real. ....	59
Quadro 5.2 – Área específica ( $A_{BET}$ ) dos catalisadores calcinados.....	60
Quadro 5.3 – Concentração de sítios ácidos de Lewis para amostras reduzidas.....	74
Quadro 5.4 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos realizados a 200 °C para catalisadores de Ni e Cu: 4 h de reação, 20 bar H <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	77
Quadro 5.5 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos realizados a 200 °C para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar H <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.....	81
Quadro 5.6 – Comparação da hidrogenólise do glicerol com adição de H <sub>2</sub> externo com valores da literatura em relação a conversão (X), seletividade (S), rendimento (R) e produtividade (Prod) de propilenoglicol.....	84

Quadro 5.7 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos realizados a 200 °C com etanol como doador de hidrogênio para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.....	88
Quadro 5.8 – Comparação da hidrogenólise do glicerol sem adição de H <sub>2</sub> com valores da literatura em relação a conversão (X), seletividade (S), rendimento (R) e produtividade (Prod) de propilenoglicol.....	93
Quadro 5.9 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos com etanol como doador de hidrogênio para estudo da temperatura com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 h de reação, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	97
Quadro 5.10 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos com etanol como doador de hidrogênio para estudo do tempo com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 200 °C, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	100
Quadro 5.11 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos com etanol como doador de hidrogênio para estudo da razão molar solvente/glicerol com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.....	103
Quadro 5.12 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos para estudo da influência da fonte de hidrogênio com o catalisador 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N <sub>2</sub> ou H <sub>2</sub> , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. ....	107
Quadro D.1 – Valores de conversão (X) do glicerol e seletividades (S) aos produtos obtidos nos testes catalíticos em duplicata e realizados a 200 °C para o catalisador de 4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 4 ou 24 h de reação, 20 bar H <sub>2</sub> ou N <sub>2</sub> (Etanol doador de H <sub>2</sub> ), 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.....	154
Quadro D.2 – Média e desvio padrão para a conversão e seletividade a propilenoglicol, etilenoglicol, acetol e outros.....	155
Quadro D.3 – Coeficiente de variação para a conversão e seletividade a propilenoglicol, etilenoglicol, acetol e outros.....	155

## SUMÁRIO

<b>APOIO FINANCEIRO</b> .....	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>ii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>v</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>x</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 INDÚSTRIA DO BIODIESEL E O GLICEROL.....	4
2.2 CONVERSÃO DE GLICEROL EM PRODUTOS .....	7
2.3 A REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL .....	8
2.4 FORMAÇÃO DO ETILENOGLICOL (1-2-ETANODIOL) .....	9
2.5 FORMAÇÃO DO TRIMETILENOGLICOL (1-3-PROPANODIOL) .....	9
2.6 FORMAÇÃO DO PROPILENOGLICOL (1-2-PROPANODIOL) .....	11
2.6.1 Rota de produção industrial .....	11
2.6.2 Mecanismo de desidratação-hidrogenação (Rota ácida).....	14
2.6.3 Mecanismo de desidrogenação-desidratação-hidrogenação (Rota básica).....	17
2.6.4 Mecanismo de reação direta (Ataque do hidreto) .....	18
2.7 FONTE DE HIDROGÊNIO .....	22
2.7.1 Geração de hidrogênio externo .....	22
2.7.2 Geração de hidrogênio interno .....	23
2.8 CATALISADORES .....	26
2.8.1 Metais nobres .....	27
2.8.2 Metais não nobres .....	30
2.8.3 Bimetálicos.....	33

2.8.4 Catalisadores em condições diversas .....	36
2.8.5 Influência da carga metálica.....	40
2.8.6 Influência da pressão.....	42
2.8.7 Influência da temperatura.....	43
2.8.8 Influência da concentração de glicerol.....	44
2.9 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA .....	45
2.9.1 Formação de coque/Incrustação .....	45
2.9.2 Sinterização .....	46
2.9.3 Lixiviação.....	47
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>48</b>
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	48
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
4.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR .....	49
4.1.1 Pré-tratamento dos catalisadores.....	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO .....	51
4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	51
4.2.2 Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	51
4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA) .....	52
4.2.4 Redução a temperatura programada (TPR).....	52
4.2.5 Difração de raios X (DRX) .....	53
4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	53
4.2.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.3 ENSAIOS REACIONAIS.....	54
4.3.1 Avaliação dos catalisadores .....	54
4.3.2 Recuperação dos catalisadores .....	55
4.3.3 Avaliação dos parâmetros de operação .....	55
4.3.4 Análise por cromatografia gasosa .....	56



4.4	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	57
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
5.1	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES: PRÉ-REAÇÃO .....	58
5.1.1	Fluorescência de raios X (FRX).....	58
5.1.2	Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	60
5.1.3	Análise termogravimétrica (TGA) .....	61
5.1.4	Redução a temperatura programada (TPR).....	63
5.1.5	Difração de raios X (DRX) .....	66
5.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	71
5.1.7	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	73
5.2	ENSAIOS CATALÍTICOS: A HIDROGENÓLISE DO GLICEROL.....	74
5.2.1	Testes com adição de hidrogênio externo .....	75
5.2.2	Testes sem adição de hidrogênio externo: etanol como solvente doador .....	85
5.2.3	Avaliação dos parâmetros de operação: Temperatura .....	95
5.2.4	Avaliação dos parâmetros de operação: Tempo.....	99
5.2.5	Avaliação dos parâmetros de operação: Razão molar.....	102
5.2.6	Avaliação dos parâmetros de operação: Tipo de fonte de hidrogênio .....	105
5.3	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES: PÓS-REAÇÃO .....	110
5.3.1	Fluorescência de raios X (FRX).....	111
5.3.2	Análise termogravimétrica (TGA) .....	112
5.3.3	Difração de raios X (DRX) .....	119
5.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	123
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>125</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>128</b>
	<b>APÊNDICE A – Curvas de calibração para cromatografia gasosa.....</b>	<b>145</b>
	<b>APÊNDICE B – Exemplos de cromatogramas para análise da fase líquida .....</b>	<b>147</b>
	<b>APÊNDICE C – Exemplos de cromatogramas para análise da fase gasosa .....</b>	<b>151</b>

**APÊNDICE D – Estimativa de incerteza nas medições de conversão e seletividade 153**

# 1 INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2020, o consumo mundial de petróleo totalizou 88,5 milhões de barris/dia e no Brasil foi de 2,6 milhões de barris/dia, sendo este um recurso importante devido às suas aplicações diversas apesar de ser uma fonte não renovável de energia (BRASIL, 2021a). O uso de combustíveis fósseis está ligado a danos ambientais, questões geopolíticas e escassez de recursos, pois não é um produto renovável, além do mais, emite gases do efeito estufa, consequentemente, agindo como um promotor do aquecimento global. Assim, as últimas décadas foram marcadas por incentivos ao desenvolvimento de insumos renováveis para substituição de materiais derivados do petróleo (KONUR, 2021).

Sendo assim, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável para substituição total ou parcial do diesel. A principal forma de produção do biodiesel é a reação de transesterificação de um óleo vegetal ou uma gordura animal com um álcool na presença de um catalisador. Como resultado da reação de transesterificação é obtido, além do biodiesel, o glicerol como principal coproduto desse processo e sua geração equivale a um décimo do total de biodiesel produzido em massa (AYOUB e ABDULLAH, 2012; XIA *et al.*, 2013). O glicerol também pode ser obtido como um co-produto das reações de saponificação e esterificação, no entanto, mais de dois terços da produção atual provém da reação transesterificação de um óleo vegetal (MINH *et al.*, 2022). No cenário atual, 10% do glicerol é gerado a partir da hidrólise, 12% do glicerol da saponificação e 50–80% do glicerol do processo de transesterificação (KAUR *et al.*, 2020).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia, em 2020, a produção de B100 foi de aproximadamente 5,9 milhões de m<sup>3</sup> e a expectativa é de que a produção mundial de biodiesel aumente em 36,7 % até 2025 (OCDE-FAO, 2016). Com isso, a expectativa é de crescimento na geração de glicerol bruto para o período. No entanto, o mercado de glicerol não consegue absorver a elevada oferta deste produto ocasionada pela crescente produção de biodiesel resultando em preços de glicerol bruto que variam de US\$ 0,088/kg a US\$ 0,198/kg e glicerol purificado com valores de US\$ 0,595/kg a US\$ 0,904/kg que são considerados baixos (TAN *et al.*, 2013; RAMAN *et al.*, 2019). Assim, o desafio para tornar a produção de biodiesel mais atrativa em relação ao diesel está ligado à valorização do subproduto de sua cadeia produtiva, o glicerol, pois a principal desvantagem associada ao

biodiesel é o seu alto custo de produção em comparação ao diesel de petróleo (ULLAH *et al.*, 2016; VEGA, 2017).

A conversão de glicerol a produtos de interesse pode ser realizada a partir das seguintes rotas químicas: oxidação, reforma a vapor, desidratação, halogenação, acetalização, condensação, transesterificação, esterificação, eterificação, hidrogenólise, entre outras.

A hidrogenólise catalítica do glicerol é uma rota bastante promissora, na qual a produção de propilenoglicol, trimetilenoglicol e outros polióis inferiores pode ser realizada em condições adequadas (XIA *et al.*, 2013). O propilenoglicol e o etilenoglicol são os principais produtos formados no processo de hidrogenólise, cuja rota comercial de produção se dá através da hidratação do óxido de propileno e óxido de etileno, respectivamente (KIRK-OTHMER, 2005; NANDA *et al.*, 2016). Esses produtos são considerados matérias-primas valiosas, pois são utilizados na produção de polímeros e resinas, produtos farmacêuticos, alimentos, ração animal, detergentes líquidos, cosméticos, tintas e fluidos refrigerantes (KIRK-OTHMER, 2005; DASARI *et al.*, 2005). Além do mais, em 2018, o propilenoglicol apresentou preço de US\$ 1,45/kg e, em 2020, a demanda global ficou em 2,72 milhões de toneladas (EXPERT MARKET RESEARCH, 2021; JIMÉNEZ *et al.*, 2020).

É proposto na literatura que o processo pode seguir três principais mecanismos de reação dependendo das condições reacionais empregadas podendo ser ácido, básico ou direto (DASARI *et al.*, 2005; MONTASSIER *et al.*, 1991; NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011; GANDARIAS *et al.*, 2011). Além disso, Gandarias *et al.* (2011) sugeriram que os catalisadores utilizados devem possuir um caráter bifuncional para que a reação de hidrogenólise possa ocorrer, assim, os suportes catalíticos reportados na literatura como os mais usuais para conferir o caráter ácido ou básico são alumina, sílica e outros óxidos (titânio, zinco, céria, magnésio e zircônia). Por outro lado, para conferir o caráter metálico, os catalisadores de cobre são mais seletivos ao propilenoglicol na reação de hidrogenólise do que os catalisadores à base de metais nobres, no entanto, apresentam a desvantagem da rápida desativação devido à sinterização e deposição de coque (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014; NANDA *et al.*, 2016). Além disso, os catalisadores bimetálicos são mais ativos para a reação de hidrogenólise de glicerol do que os monometálicos, sendo assim, catalisadores à base de níquel (alta atividade) e cobre (alta seletividade) são considerados para o processo de hidrogenólise de glicerol, pois são baratos e abundantes (ANDRADE, 2019). Assim sendo, a hidrogenólise do glicerol pode ser realizada com a

adição de H<sub>2</sub> gerado externamente e utilizando diferentes tipos de catalisadores, como monometálicos de metais nobres ou não nobres e bimetálicos com a combinação de metais nobres e não nobres. Além disso, o hidrogênio pode ser gerado internamente através de processos como a reforma em fase aquosa (APR) do glicerol e a hidrogenação catalítica por transferência (CTH), sendo que para o primeiro processo é usualmente utilizado catalisadores de metais nobres, em especial a platina, e como alternativa aos altos custos desse tipo de metal o níquel vem sendo estudado como substituto (MARTIN *et al.*, 2013; VASILIAIDOU e LEMONIDOU, 2014). Por outro lado, para o segundo processo o paládio é o metal mais ativo, no entanto, catalisadores que se baseiam em metais não nobres, como níquel e no bimetálico cobre-níquel, também apresentam um bom desempenho (JOHNSTONE *et al.*, 1985; MARTIN *et al.*, 2013; VASILIAIDOU e LEMONIDOU, 2014).

Nesse trabalho foram desenvolvidos catalisadores bimetálicos de cobre e níquel suportados em alumina comercial com diferentes proporções mássicas dos metais. Os materiais foram preparados por impregnação úmida e caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão com espectroscopia de raios X por energia dispersiva, difração e fluorescência de raios X, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, redução a temperatura programada, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, a fim de determinar suas propriedades físico-químicas e relacioná-las com o desempenho reacional. O processo de hidrogenólise catalítica do glicerol foi conduzido na fase líquida em um reator batelada sem a adição de hidrogênio. Tendo em vista a criação de um processo sustentável, avaliou-se a produção *in situ* de hidrogênio, através da utilização de um solvente doador de hidrogênio, isto é, etanol, para promoção da hidrogenação catalítica por transferência (CTH) do solvente para a molécula aceptora. Sendo assim, foi avaliada a influência da adição de níquel nos catalisadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a condução da reação de hidrogenólise do glicerol.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O processo de hidrogenólise catalítica do glicerol tem sido cada vez mais estudado por conta da necessidade de conversão do glicerol em produtos de alto valor agregado (VEGA, 2017; ANDRADE, 2019) somado ao fato de que os produtos gerados por essa reação, propilenoglicol, trimetilenoglicol e etilenoglicol, terem ampla aplicação industrial e

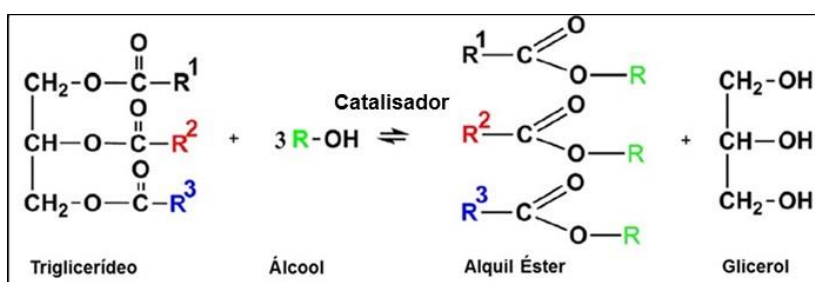
serem atualmente produzidos por rotas dependentes de combustíveis fósseis, portanto, não sustentáveis. Assim, estudos relacionados ao desenvolvimento e otimização de processos que agregam valor ao glicerol têm alta relevância nos dias atuais, dado que este produto apresenta mercados saturados graças à crescente produção de biodiesel e, conseqüentemente, o desenvolvimento de alternativas à sua simples comercialização se torna essencial para a própria produção de biodiesel.

Assim, o principal objetivo desta pesquisa é desenvolver um processo de hidrogenólise de glicerol para produzir propilenoglicol usando hidrogênio produzido *in situ* via hidrogenação catalítica por transferência (CTH) do etanol. Portanto, uma revisão da literatura científica é apresentada neste capítulo, incluindo as rotas tradicionais de produção de propilenoglicol, trimetilenoglicol e etilenoglicol, mecanismos propostos para reação em diferentes condições, fontes de hidrogênio, tipos de metais utilizados para composição dos catalisadores para hidrogenólise e efeitos de parâmetros reacionais e de preparação dos catalisadores na atividade e seletividade da reação.

## 2.1 INDÚSTRIA DO BIODIESEL E O GLICEROL

O combustível fóssil tem sido a principal fonte primária de energia e combustíveis, como é o caso do diesel. No entanto, é um recurso não renovável e seus estoques globais estão se esgotando. Assim, somado ao fato das crescentes demandas por energia e da instabilidade dos preços dessa matéria-prima, o preço da energia e dos combustíveis aumentou ao longo dos anos (KONUR, 2021). Fontes alternativas de energia vêm sendo amplamente utilizadas em substituição às fontes fósseis. Assim, o biodiesel surgiu como uma alternativa para complementar ou substituir o diesel fóssil. O biodiesel é composto de ésteres metílicos de ácidos graxos derivados de triglicerídeos ou ácidos graxos livres por meio de reações de transesterificação e esterificação com álcoois, conforme mostra a Figura 2.1. Os álcoois que podem reagir com os triglicerídeos incluem metanol, etanol, propanol e butanol. No entanto, o metanol, que é um derivado do petróleo, é o preferido devido ao seu baixo custo, propriedades físicas e químicas, menor consumo energético e equipamentos mais simples quando comparado com o uso de etanol, que apesar de apresentar uma produção renovável e com baixo custo no Brasil, apresenta problemas nos processos de separação e equipamentos utilizados para produção de biodiesel (KIAKALAEH *et al.*, 2012; NETO, 2012).

**Figura 2.1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel.**



**Fonte:** PRICE *et al.*, 2016.

O biodiesel apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois, além de ser renovável, não apresenta teor de enxofre, é biodegradável e sua combustão emite menos gases de efeito estufa (KRALOVA e SJÖBLOM, 2010). Além disso, é miscível em todas as porções com o diesel de petróleo e, portanto, nenhuma modificação do motor é necessária (PARENTE, 2003). No entanto, apresenta como principal obstáculo um alto custo de produção quando comparado ao diesel oriundo do petróleo, assim, para diminuir os custos associados à sua produção é necessário que o subproduto, no caso o glicerol, seja mais bem aproveitado (ULLAH *et al.*, 2016; VEGA, 2017).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2020, a produção de biodiesel cresceu 9 % em relação ao ano anterior, em decorrência, principalmente, do aumento do teor de mistura no óleo diesel (BRASIL, 2021b). Historicamente, o teor de mistura no óleo diesel evoluiu de 2 % em 2008 para 13 % em 2021 (BRASIL, 2021c). Além disso, com base no Panorama Agrícola de 2016-2025 da OCDE-FAO, a indústria do biodiesel também será expandida em países como Estados Unidos, Argentina e Indonésia por políticas governamentais e na União Europeia pela Diretiva de Energia Renovável que foi proposta em 2009. Assim, com a expansão da indústria do biodiesel, que passou de 8,7 milhões de toneladas em 2007 para 31,3 milhões de toneladas em 2019 (MINH *et al.*, 2022), é esperado um consequente aumento da geração de glicerol bruto, uma vez que esse produto é coproduzido em uma relação que equivale a um décimo do total da massa produzida de biodiesel (XIA *et al.*, 2013).

Em termos físicos o glicerol é um líquido solúvel em água, límpido, quase incolor, inodoro, viscoso, higroscópico e com alto ponto de ebulição. Por outro lado, quimicamente, o glicerol é capaz de reagir como um álcool, apesar de permanecer estável na maioria das condições. Além disso, não é tóxico para a saúde humana nem para meio

ambiente, sendo comestível e biodegradável (AYOUB e ABDULLAH, 2012; TAN *et al.*, 2013).

O glicerol pode ser classificado em bruto e purificado, o que está diretamente relacionado ao conteúdo mássico de glicerol em sua composição. O glicerol purificado apresenta de 97,0 a 99,7 % em massa de glicerol e está dividido em mais duas subcategorias sendo o grau técnico com 97,0 a 98,0 % em massa de glicerol e o grau USP (*United States Pharmacopeia*) com 99,7 % em massa de glicerol (SIMS, 2011). O grau técnico é considerado um importante bloco de construção para diversas indústrias químicas, como de polióis e resinas alquídicas, já o grau USP é um produto valioso com uma ampla gama de aplicações industriais, por exemplo, em formulações e aditivos para a indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia (SIMS, 2011; AYOUB e ABDULLAH, 2012; TAN *et al.*, 2013).

O glicerol gerado ao longo da cadeia produtiva do biodiesel é impuro e classificado como bruto, com cerca de 60 a 80 % em massa de glicerol, e os principais contaminantes em sua composição são metanol, ácidos graxos livres e catalisador (HAZIMAH *et al.*, 2003). Assim, esse tipo de glicerol apresenta um baixo valor econômico e os seus usos são limitados à alimentação animal, fins não químicos e aplicações biotecnológicas (KIAKALAEH *et al.*, 2012; KONG *et al.*, 2016). O glicerol bruto pode ser refinado e, então, vendido para utilização como intermediário em outras indústrias, porém apenas grandes produtores têm condições de arcar com os altos custos do processo de purificação. Portanto, pequenos produtores têm poucas alternativas para lidar com a disposição final do glicerol, visto que sua purificação é cara e ainda pode gerar problemas ambientais, pois não pode ser depositado em aterros devido a sua alta demanda bioquímica de oxigênio, assim, a alternativa mais usual é a venda para grandes refinarias ou até mesmo a sua queima (KATRYNIOK *et al.*, 2009; NETO, 2012; WEN, 2019).

No entanto, como resultado da saturação do mercado de glicerol devido à rápida expansão da indústria do biodiesel, os preços do glicerol bruto (US\$ 380 a 450/ton em 2011) e purificado (US\$ 825 a 880/ton em 2011) apresentam tendência de queda nos próximos anos (CHATTERJEE *et al.*, 2011; QUISPE *et al.*, 2013). Desse modo, produtores de biodiesel recebiam, em 2019, de US\$ 595 a US\$ 904 por tonelada de glicerol purificado, enquanto o glicerol bruto (80 % em massa) era comercializado entre US\$ 88 e US\$ 198 a tonelada (RAMAN *et al.*, 2019). Em um panorama histórico, o preço do glicerol bruto saiu de US\$ 485 por tonelada em 2002 para US\$ 45 por tonelada em 2008 devido a uma superprodução de glicerol e baixos preços do biodiesel que causaram o



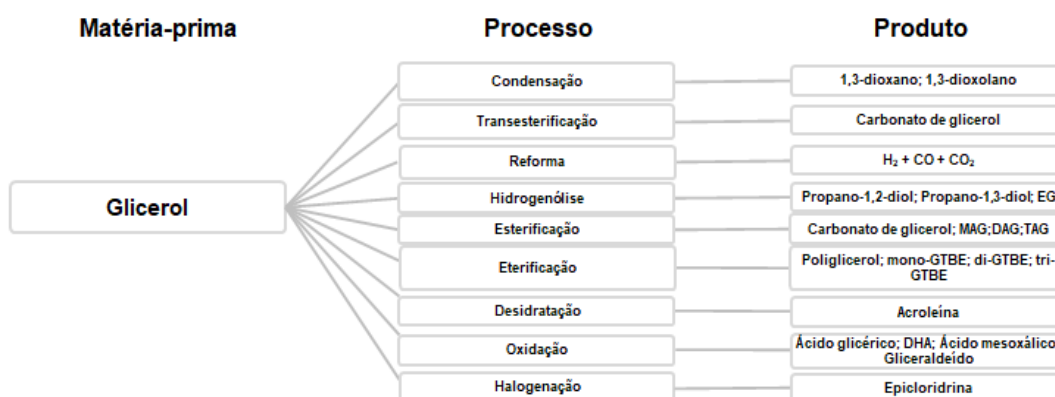
encerramento das atividades de duas das maiores plantas de glicerol sintético do mundo e, por fim, atingiu uma estabilidade com preços variando de US\$ 200 a US\$ 250/ton (MINH *et al.*, 2022). Portanto, novos usos de valor agregado para o glicerol excedente na cadeia de produção de biodiesel devem ser estudados, de modo a diminuir os custos associados à indústria de biodiesel.

## 2.2 CONVERSÃO DE GLICEROL EM PRODUTOS

Para melhorar a produção de biodiesel em termos econômicos é necessária a conversão do glicerol em produtos com valor agregado (ROCHAT *et al.*, 2012). O glicerol bruto pode ser usado como ração animal e para o processo de co-digestão/co-gaseificação, mas essa é uma solução de curto prazo e inviável ao longo do tempo. A purificação de glicerol bruto para usos mais refinados envolve uma alta demanda energética e, portanto, um alto custo, sendo inviável para pequenos e médios produtores (NOMANBHAY *et al.*, 2020). Assim, uma das tendências mais promissoras é a conversão catalítica do glicerol em produtos de maior valor econômico (VEGA, 2017).

Processos para a síntese de produtos de alto valor agregado a partir do glicerol vêm sendo estudados (NOMANBHAY *et al.*, 2020). Esses processos são utilizados para síntese de ésteres de glicerol, éteres, acetais e cetais, propanodióis, epóxidos, produtos de oxidação e desidratação do glicerol e produção de gás de síntese (NOMANBHAY *et al.*, 2020). A Figura 2.2 mostra diferentes rotas químicas que podem ser utilizadas para conversão do glicerol em produtos de interesse industrial.

**Figura 2.2 – Rotas químicas para valorização do glicerol.**



**Fonte:** Adaptado de PAGLIARO *et al.*, 2007 e NOMANBHAY *et al.*, 2020.

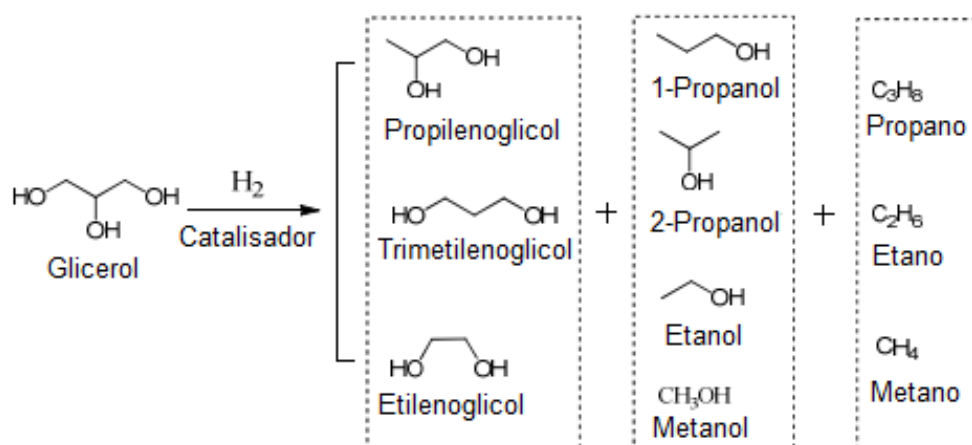
### 2.3 A REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

A reação de hidrogenólise é conduzida cataliticamente usando  $H_2$  em que uma ligação simples C–C ou C–X é clivada pelo hidrogênio (AHMAD, 2016), sendo que, geralmente, o heteroátomo é O, N ou S (LIBRETEXT, 2019). Na última década, houve um avanço na compreensão dos mecanismos envolvidos na hidrogenólise (LI *et al.*, 2014).

Diversos produtos químicos valiosos são produzidos através da hidrogenólise do glicerol, como mostra a Figura 2.3, e incluem 1,2-propanodiol (propilenoglicol), 1,3-propanodiol (trimetilenoglicol), etilenoglicol, 1-propanol, 2-propanol, etanol, metanol e alcanos, como propano, etano e metano, que são gerados em diferentes proporções dependendo da extensão e condições da reação (WANG *et al.*, 2015).

Mais atenção é dada à hidrogenólise catalítica do glicerol a propilenoglicol, etilenoglicol e trimetilenoglicol, onde o primeiro tem mais potencial para comercialização em um futuro próximo (XIA *et al.*, 2013; KANDASAMY *et al.*, 2019). A Oleon/BASF foi uma das primeiras empresas a produzir bio-propilenoglicol de forma comercial em todo o mundo em 2012. Além disso, a hidrogenólise do glicerol para produção de propilenoglicol de grau industrial e USP foi realizada pela Archer Daniels Midland (MARINAS *et al.*, 2015; KONG *et al.*, 2016). Assim, nas próximas seções serão abordados, de forma mais específica, os produtos destacados anteriormente.

**Figura 2.3 – Potenciais produtos da hidrogenólise catalítica do glicerol.**



**Fonte:** Reproduzido de WANG *et al.*, 2015 com a permissão da Royal Society of Chemistry (<https://doi.org/10.1039/C5RA11957J>)

## 2.4 FORMAÇÃO DO ETILENOGLICOL (1-2-ETANODIOL)

O etilenoglicol que pode ser produzido através da hidrogenólise do glicerol apresentava um mercado de 41,8 milhões ton/ano em 2019 e preço estimado entre US\$ 0,83-0,97/kg no final de 2021 (STATISTA, 2020; CHEMANALYST, 2021). Suas principais aplicações são como precursor do politereftalato de etileno (PET), do polietilenoglicol (PEG), de cetais e acetais cíclicos e do glioxal, agente anticongelante e fabricação de tintas látex e adesivos (KIRK-OTHMER, 2005).

O método de produção convencional para o etilenoglicol é o método de Lefort. Este método é baseado na hidrólise do óxido de etileno obtido por oxidação direta do etileno com ar ou oxigênio sob catalisador de Ag (KIRK-OTHMER, 2005; REBSDAT e MAYER, 2011). Uma alternativa a esse método é a hidrogenólise do glicerol, onde a clivagem da ligação C–C resulta no produto desejado. Dois mecanismos sugerem a formação de etilenoglicol e serão detalhados mais adiante, sendo a rota de desidratação-hidrogenação (Figura 2.8) e a rota de desidrogenação-desidratação-hidrogenação (Figuras 2.11 e 2.12).

Essa reação pode prosseguir utilizando um catalisador de metal de transição (não-nobre) ou um catalisador de metal nobre. No geral, os catalisadores de metais de transição apresentam melhor desempenho na conversão do glicerol, no entanto, apresentam baixa seletividade a etilenoglicol, o que pode ser melhorado com a adição ou utilização de um catalisador de metal nobre. Tendo em vista somente os catalisadores de metais de transição, a ordem de escolha para essa reação seria Cu, Ni, W e Mo e em relação aos catalisadores de metais nobres, a seletividade é maior na seguinte ordem Ru, Pt, Pd e Ir (KANDASAMY *et al.*, 2019). A faixa de temperatura pode variar entre 100 e 280 °C e a pressão pode ser atmosférica ou tão alta quanto 8,0 MPa.

## 2.5 FORMAÇÃO DO TRIMETILENOGLICOL (1-3-PROPANODIOL)

O trimetilenoglicol é o composto com maior valor agregado que pode ser produzido através da hidrogenólise do glicerol e, em 2014, apresentava um mercado de 146 mil ton/ano e preço estimado entre US\$ 1,40-1,50/kg (QURESHI e SINGH, 2014; GRAND VIEW RESEARCH, 2015; SUN *et al.*, 2016). Pode ser utilizado como bloco de construção na produção de polímeros, como o politereftalato de trimetileno (PTT), e outros

poliésteres, poliuretanos, poliéteres e copoliésteres (MARTIN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015). Outras aplicações incluem resinas, refrigerantes de motores, cosméticos, detergentes, argamassas secas, tintas à base de água, formulação de biocidas e tratamento de água de circulação industrial (ZENG e BIEBL, 2002; TEN DAM E HANEFELD, 2011).

Os métodos de produção convencionais para o trimetilenoglicol envolvem rotas catalíticas que utilizam derivados de petróleo, como óxido de etileno e acroleína (TEN DAM e HANEFELD, 2011). O óxido de etileno é convertido para trimetilenoglicol por hidroformilação e subsequente hidrogenação, enquanto a acroleína é hidratada e depois hidrogenada. Também é possível converter glicerol ou glicose em trimetilenoglicol usando um processo de fermentação (KRAUS, 2008). Os métodos baseados em derivados de petróleo são ineficazes em termos de seletividade, enquanto os processos de fermentação apresentam baixa produtividade (SUN *et al.*, 2016).

Como alternativa a esses métodos se encaixa a hidrogenólise do glicerol, no entanto, a baixa seletividade ainda impede a sua aplicação industrial (SUN *et al.*, 2016). Dois mecanismos são aceitos para descrever a hidrogenólise do glicerol a trimetilenoglicol. O primeiro envolve a formação de um intermediário (3-hidroxiopropanal) através da desidratação inicial do glicerol e sua subsequente hidrogenação em um meio ácido (MIYAZAWA *et al.*, 2006), conforme apresentado na Figura 2.8. Além disso, é importante destacar que a formação de trimetilenoglicol está associada à concentração de ácidos de Brønsted, pois esse ajuda na eliminação de um álcool secundário (ALHANASH *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2015a). Já o segundo propõe a hidrogenólise direta do glicerol através da formação de alcóxidos ou íons intermediários, como mostram as Figura 2.13 e 2.14 (SHINMI *et al.*, 2010; QIN *et al.*, 2010).

Os catalisadores mais comuns para a produção de trimetilenoglicol a partir de glicerol são aqueles baseados em um metal nobre com adição de um óxido metálico, como  $WO_3$  e  $ReO_x$  (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014). Shinmi *et al.* (2010) testaram a adição de diversos óxidos metálicos, como os baseados em Re, W e V, sob catalisadores de Rh/SiO<sub>2</sub> e concluíram que o  $ReO_x$  apresentou o melhor desempenho (X = 79,0 % e S = 14,0 %) quando submetido a uma pressão 8,0 MPa de H<sub>2</sub>, temperatura de 393 K, 150 mg de catalisador durante um tempo de 5 h com uma solução aquosa de 20 % em massa de glicerol. Por outro lado, em um estudo variando o metal nobre (Pt, Rh, Pd, Ir), Kurosaka *et al.* (2008) obtiveram, sob o catalisador de Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, uma conversão de 85,8 % e uma seletividade a trimetilenoglicol de 28,2 % em 8,0 MPa H<sub>2</sub>, 443 K, 18 h de

reação, 3 mmol de glicerol e 0,2 mL de DMI (1,3-Dimetil-2-imidazolidinona) e 100 mg de catalisador. Além disso, variando o suporte concluíram que o  $ZrO_2$  apresentou melhor desempenho quando comparado ao  $Al_2O_3$  e  $TiO_2$ . Por fim, Gong *et al.* (2009) consideraram que solventes próticos com uma alta capacidade de transferência de prótons podem facilitar o ataque do grupo hidroxila central pelos sítios ácidos do catalisador. Assim, concluíram que solventes, como água e etanol, favorecem a formação de trimetilenoglicol e os solventes binários contendo etanol apresentaram maior conversão. Desse modo, entre os solventes testados (água, etanol, DMI, sulfolano e suas misturas binárias) o melhor desempenho foi obtido com DMI-etanol (X = 45,6 % e S = 29,3 %) utilizando uma solução aquosa 10 % em massa de glicerol, 5,5 MPa  $H_2$ , 473 K, 1 mL de Pt/ $WO_3/ZrO_2$  e 12 h de reação.

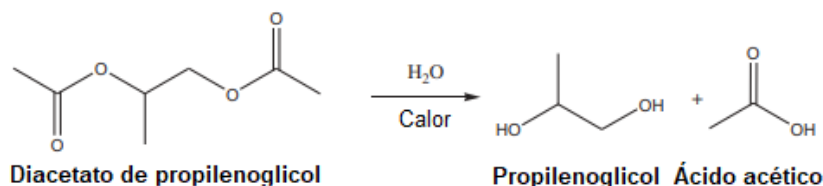
## 2.6 FORMAÇÃO DO PROPILENOGLICOL (1-2-PROPANODIOL)

O propilenoglicol é uma *commodity* química amplamente utilizada como agente anticongelante e monômero para resinas de poliéster, bem como em cosméticos, detergentes líquidos, tintas, vernizes e aditivos alimentares (KIRK-OTHMER, 2005; LI *et al.*, 2014; KANDASAMY *et al.*, 2018). Dada a sua importância industrial e variedade de aplicações, pesquisadores têm buscado alternativas renováveis para sua produção, uma vez que sua rota comercial depende de recursos petrolíferos (ANDRADE, 2019).

### 2.6.1 Rota de produção industrial

O propilenoglicol foi sintetizado pela primeira vez em 1859 por Wurtz através da hidrólise do diacetato de propilenoglicol (KIRK-OTHMER, 2005; NANDA *et al.*, 2016), como mostra a Figura 2.4. Sua comercialização se deu em 1931 pela *Carbide and Carbon Chemicals Corporation* onde através da rota da cloridrina era obtido óxido de propileno que subsequentemente era hidrolisado a propilenoglicol (KIRK-OTHMER, 2005).

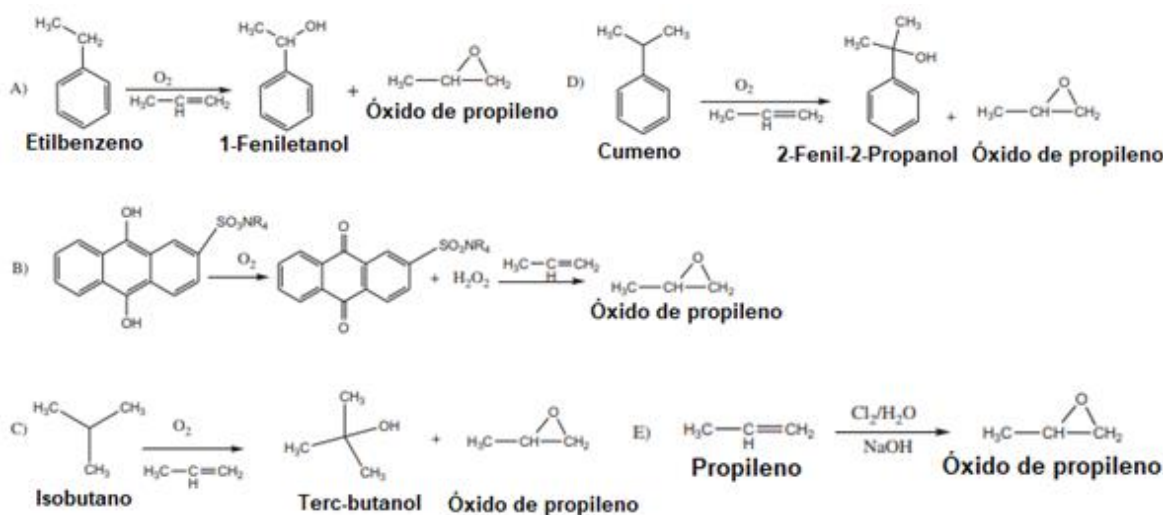
**Figura 2.4 – Reação de hidrólise do diacetato de propilenoglicol para síntese de propilenoglicol.**



Fonte: NANDA *et al.*, 2016.

O propilenoglicol é uma *commodity* química que é produzida, convencionalmente, através do óxido de propileno, que é um derivado de petróleo (KANDASAMY *et al.*, 2018). Atualmente, existem cinco diferentes rotas que podem ser utilizadas para a produção comercial do óxido de propileno, sendo: (A) o processo do monômero de estireno, (B) o processo da antraquinona, (C) o processo do álcool terc-butílico, (D) o processo do hidroperóxido de cumeno e (E) o processo da cloridrina, como mostra a Figura 2.5, onde os processos C e E são os mais comuns (KAHLICH *et al.*, 2011; SULLIVAN, 2011; NANDA *et al.*, 2016).

**Figura 2.5 – Processo de produção de óxido de propileno: (A) Processo de monômero de estireno; (B) Processo da antraquinona; (C) Processo de álcool terc-butílico; (D) Processo de hidroperóxido de cumeno; (E) Processo de cloridrina.**

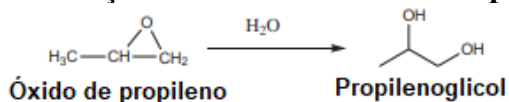


Fonte: NANDA *et al.*, 2016.

Desse modo, o produto final desses processos é hidrolisado para formar propilenoglicol, como se pode ver na Figura 2.6. Os métodos convencionais para

ocorrência da hidrólise são processos não catalíticos que ocorrem em temperaturas de 150 °C a 250 °C, pressões de 7 a 22 bar e excesso de água (KIRK-OTHMER, 2005; NANDA *et al.*, 2016). Tipicamente, a reação atinge a conversão completa e rendimento de 90 % para propilenoglicol e 10 % para di e tripropilenoglicol (KIRK-OTHMER, 2005).

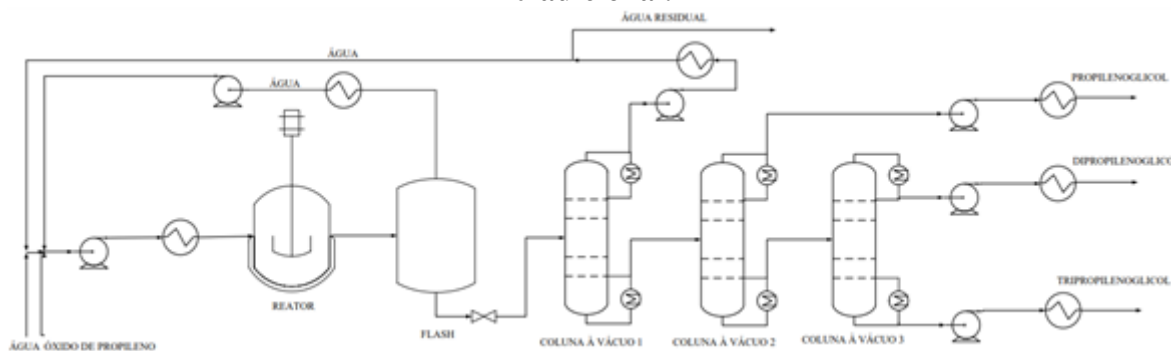
**Figura 2.6 – Reação de hidrólise do óxido de propileno.**



**Fonte:** NANDA *et al.*, 2016.

Gonzalez-Garay *et al.* (2017) simularam uma planta química para a produção comercial de propilenoglicol e obtiveram conversão de 100 % e rendimento de 85 % para propilenoglicol, 10 % para dipropilenoglicol e 5 % para tripropilenoglicol. A reação foi conduzida a 18,25 bar e temperatura de 185 °C, além disso, foi utilizada uma razão molar de água para óxido de propileno de 15:1. O fluxograma para o processo é mostrado na Figura 2.7.

**Figura 2.7 – Fluxograma para produção de propilenoglicol através da rota tradicional.**



**Fonte:** Adaptado de GONZALEZ-GARAY *et al.*, 2017.

Na maioria dos casos, o propilenoglicol é o produto que resulta seletivamente da reação do glicerol com o hidrogênio (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014). Com base em observações experimentais, três tipos de mecanismos de reação foram propostos na literatura para a hidrogenólise do glicerol. Os dois principais mecanismos propostos incluem etapas de desidratação-hidrogenação (rota ácida) e desidrogenação-desidratação-hidrogenação (rota básica). Por fim, o último mecanismo é conhecido como hidrogenólise direta (ataque do hidreto) e também pode ocorrer em condições específicas

(VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014; LI *et al.*, 2014). As três possíveis rotas de reação serão apresentadas a seguir.

### 2.6.2 Mecanismo de desidratação-hidrogenação (Rota ácida)

Sob condições ácidas, o acetol foi descrito como o principal intermediário na formação do propilenoglicol (TEN DAM e HANEFELD, 2011). O mecanismo foi proposto por Dasari *et al.* (2005) e é baseado no fato de que o glicerol é primeiro desidratado em acetol, que, em seguida, é hidrogenado a propilenoglicol. O acetol é formado por meio de uma tautomerização ceto-enol após a desidratação inicial (TEN DAM e HANEFELD, 2011).

Quando a desidratação é catalisada por um ácido, ela pode eliminar um álcool secundário ou primário, gerando 3-hidroxiopropanal ou acetol, respectivamente. Apesar de ser mais fácil eliminar um álcool secundário, pois o intermediário, que é um carbocátion secundário, é mais estável, a reação prossegue por meio da eliminação de um álcool primário, pois o composto resultante dessa eliminação, uma cetona, é mais estável quando comparado com o aldeído resultante da eliminação de um álcool secundário (TEN DAM e HANEFELD, 2011). Portanto, a formação de propilenoglicol é termodinamicamente favorecida, enquanto que a produção de trimetilenoglicol é cineticamente controlada (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014). Além disso, a formação de acroleína é preferida em relação à formação de trimetilenoglicol, pois a desidratação é termodinamicamente mais provável do que a hidrogenação, uma vez que a energia de Gibbs para a hidrogenação é 14,1 kJ/mol e para a desidratação é de -140,1 kJ/mol (TEN DAM e HANEFELD, 2011).

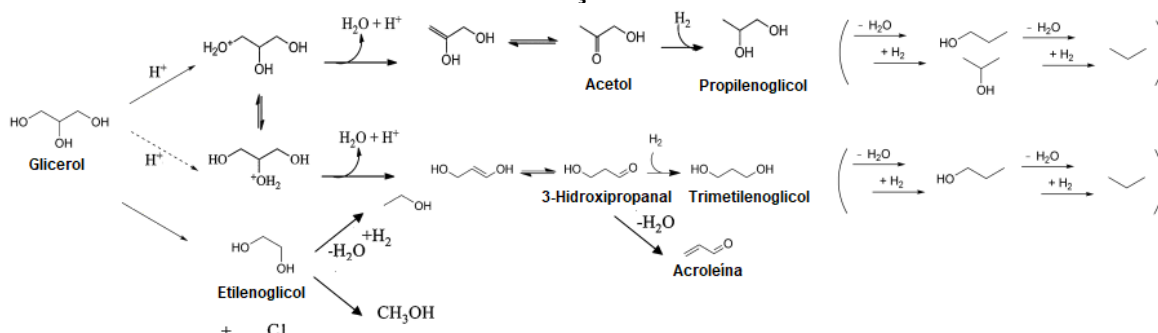
Alhanash *et al.* (2010) verificaram a reação de desidratação do glicerol para obtenção de acroleína sob sal de cézio. Baseados nas características dos catalisadores e nas quantidades de produtos formados propuseram que ácidos fortes de Brønsted estão relacionados com a formação de acroleína, pois tanto o grupo OH primário quanto o grupo secundário do glicerol pode ser atacado pelo próton de um sítio ácido de Brønsted sem qualquer impedimento estérico, sendo preferível o grupo secundário devido à estabilidade do carbocátion gerado e isso leva à formação de acroleína. Por outro lado, a produção de acetol é favorecida pela presença de acidez de Lewis, uma vez que quando ácidos de Lewis estão envolvidos a interação com o glicerol é prejudicada, pois esses sítios possuem orbital vazio para acomodar o par de elétrons de grupos OH por ligação covalente coordenada



(CCB), mas devido ao impedimento estérico somente o grupo OH primário pode ser eliminado o que resulta na formação de acetol. Com isso, um ácido de Lewis pode coordenar mais facilmente a um álcool primário e levar a uma maior seletividade a propilenoglicol.

Miyazawa *et al.* (2006) verificaram as reatividades dos compostos nas mesmas condições de reação do glicerol sob catalisador de Ru/C. Foi constatado que o trimetilenoglicol é muito mais reativo que o propilenoglicol. Além disso, 1-propanol, metano e etanol foram considerados os produtos finais da reação. Com relação à rota de degradação, o etilenoglicol foi gerado via cisão da ligação C–C do glicerol e também pode gerar etanol e metanol apesar de sua baixa reatividade. Um estudo conduzido por Vasiliadou e Lemonidou (2011) sob catalisadores de Ru/SiO<sub>2</sub> constatou que a etapa de hidrogenação para propilenoglicol é limitada pelo equilíbrio. A Figura 2.8 mostra o esquema de reação proposto para essa rota de hidrogenólise do glicerol.

**Figura 2.8 – Esquema de reação da hidrogenólise do glicerol e reações de degradação sob condições ácidas.**



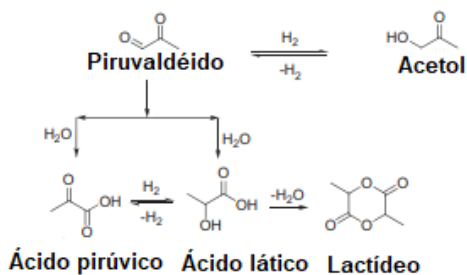
**Fonte:** Adaptado de MIYAZAWA *et al.*, 2006; NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011; MARTIN *et al.*, 2013.

Sun *et al.* (2016) sugeriram que metais de transição, como Pt, Ru e Cu não funcionam apenas na etapa de hidrogenação, mas também estão envolvidos na etapa de desidratação do glicerol em acetol, o que contraria a literatura em geral que propõe que os sítios ácidos são responsáveis por essa etapa na fase líquida. Mane *et al.* (2013) concluíram em pesquisas realizadas sobre catalisadores de cobre que não apenas os sítios ácidos catalisam a desidratação, mas também o cobre é responsável por parte dessa etapa, sendo que Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup> são sugeridos como as espécies ativas para a desidratação do glicerol (PANDEY e BISWAS, 2019). Sato *et al.* (2008) realizaram experimentos em fase vapor sob atmosfera de N<sub>2</sub> com catalisadores de Cu suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e obtiveram 82,9 % de

seletividade para acetol em uma conversão completa, enquanto, usando apenas o suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a seletividade para acetol foi de 26,5 % em uma conversão de 11,5 % a 250 °C, 0,5 g de amostra e solução aquosa de glicerol (30 % em massa). Com isso, concluíram que o cobre fornece os sítios ativos para a desidratação do glicerol em acetol na fase vapor (SATO *et al.*, 2008).

Além das reações e produtos gerados anteriormente, Miranda *et al.* (2014) realizaram experimentos utilizando catalisadores de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e propuseram que o acetol pode ser desidrogenado a piruvaldeído, o qual pode ser convertido em ácido láctico via reação de Cannizzaro ou através da oxidação a ácido pirúvico e hidrogenação a ácido láctico. O ácido láctico ainda pode sofrer dimerização e gerar lactídeo e a Figura 2.9 mostra a rota sugerida.

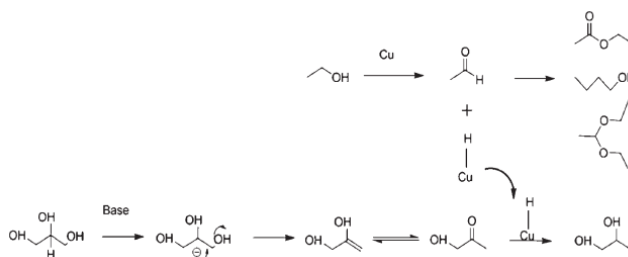
**Figura 2.9 – Rota de conversão de glicerol a ácido láctico.**



**Fonte:** MIRANDA *et al.*, 2014.

Xia *et al.* (2013) propuseram um mecanismo de reação de desidratação-hidrogenação que é catalisado por um sítio básico, como é mostrado na Figura 2.10. O primeiro passo é a formação do acetol por meio da desidratação nos locais básicos do catalisador de  $\text{Cu-Mg-Al}$ . Em seguida, o acetol é hidrogenado a propilenoglicol por meio dos átomos de cobre, que utilizaram o hidrogênio ativo originado da desidrogenação do etanol em acetaldeído.

**Figura 2.10 – Esquema de reação da hidrogenólise do glicerol sob condições básicas, catalisador de  $\text{Cu-Mg-Al}$  e etanol como doador de hidrogênio.**



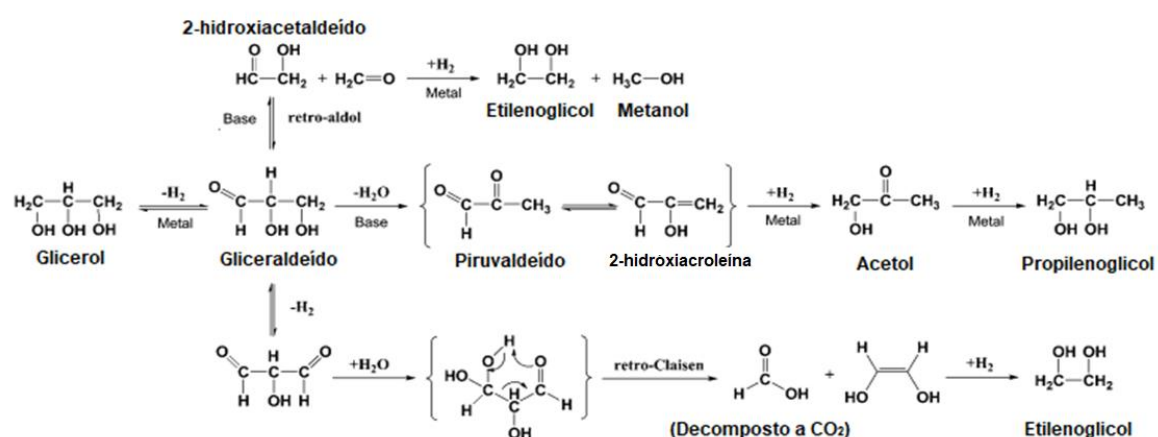
**Fonte:** Reproduzido de XIA *et al.*, 2013 com a permissão da Royal Society of Chemistry (<https://doi.org/10.1039/C3RA42543F>)

### 2.6.3 Mecanismo de desidrogenação-desidratação-hidrogenação (Rota básica)

Sob condições alcalinas, o gliceraldeído é aceito como intermediário-chave para geração de propilenoglicol (TEN DAM e HANEFELD, 2011) e esta reação segue por meio de uma desidrogenação inicial em um metal seguida por eliminação de água através de uma reação nucleofílica e, finalmente, duas etapas de hidrogenação na superfície metálica (redução), conforme proposto por Montassier *et al.* (1991).

Além disso, produtos da clivagem da ligação C–C também são formados e seguem diferentes mecanismos de acordo com as condições reacionais adotadas. Sob metais nobres em meio básico, em particular o Ru, uma reação retro-aldólica leva ao etilenoglicol e ao metanol, com o último reagindo posteriormente ao metano e à água (MONTASSIER *et al.*, 1991). Já para metais de transição em meio neutro, especialmente para o Cu, a via de degradação envolve uma reação retro-Claisen que converte o glicerol em etilenoglicol e gera a decomposição do ácido metanoico que é formado em hidrogênio e dióxido de carbono (MONTASSIER *et al.*, 1991; WANG *et al.*, 2010a). A Figura 2.11 mostra as reações e produtos gerados, conforme a descrição acima.

**Figura 2.11 – Esquema de reação da hidrogenólise do glicerol e reações de degradação sob condições básicas.**

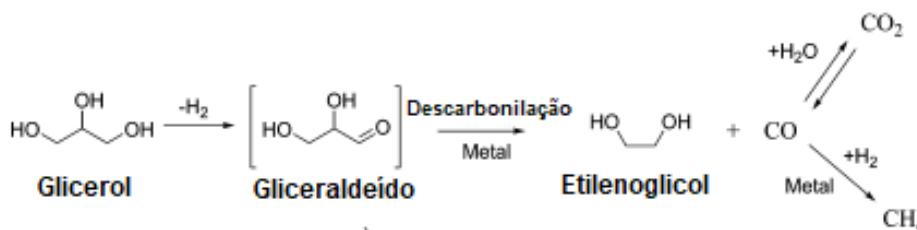


Fonte: WANG *et al.*, 2010a.

Ainda nas superfícies de metais nobres, como o Ru, o gliceraldeído pode ser convertido em etilenoglicol e monóxido de carbono através da reação de descarboxilação, como mostra a Figura 2.12. Ademais, o monóxido de carbono pode formar metano por

meio da metanação ou dióxido de carbono e hidrogênio se ocorrer a reação de deslocamento gás-água (DEUTSCH *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013).

**Figura 2.12 – Reação de descarbonilação do gliceraldeído.**



**Fonte:** WANG *et al.*, 2013.

Um subproduto importante da rota básica é o ácido láctico (TEN DAM e HANEFELD, 2011), onde a 2-hidroxiacroleína através de uma tautomerização ceto-enólica gera piruvaldeído, o qual é convertido em ácido láctico via reação de Cannizzaro ou através da oxidação a ácido pirúvico e posterior hidrogenação a ácido láctico (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011; MIRANDA *et al.*, 2014). O ácido láctico ainda pode sofrer dimerização e gerar lactídeo (MIRANDA *et al.*, 2014). A reação apresentada nesta seção é a mesma mostrada na Figura 2.9.

#### 2.6.4 Mecanismo de reação direta (Ataque do hidreto)

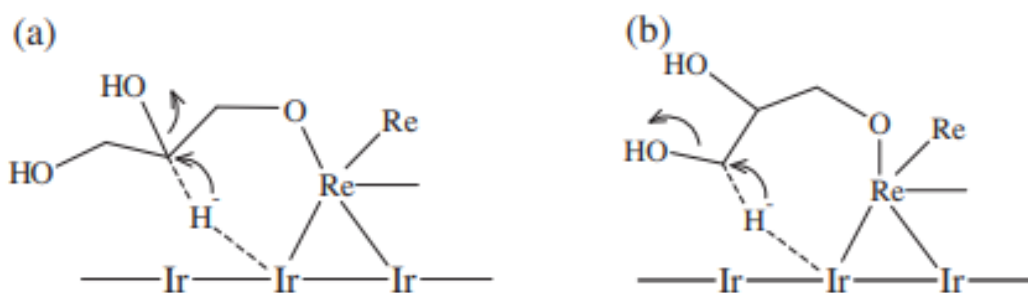
Um mecanismo de hidrogenólise direta foi proposto por Shinmi *et al.* (2010) e desenvolvido por Nakagawa *et al.* (2010), Nakagawa e Tomishige (2011) e Amada *et al.* (2011), nos quais os experimentos utilizaram catalisador de Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> ou Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> a 393 K e 8,0 MPa. A baixa temperatura para a reação indicou que a rota de desidratação-hidrogenação não pode ser seguida, pois o primeiro passo é endotérmico, assim, a hidrogenólise direta foi proposta como mecanismo, pois é energeticamente favorável (TEN DAM e HANEFELD, 2011) e, desse modo, surgiu o mecanismo hidreto → próton (AMADA *et al.*, 2011).

No mecanismo direto, o glicerol é adsorvido na superfície de ReO<sub>x</sub> para formar espécies alcóxidas, sendo o 1,3-dihidroxiisopropóxido e 2,3-dihidroxiisopropóxido, no entanto, sugere-se que a formação de 2,3-dihidroxiisopropóxido é preferida, pois requer uma

seção transversal de adsorção menor do que o primeiro (AMADA *et al.*, 2011). Em seguida, o hidrogênio que foi adsorvido dissociativamente na superfície do metal nobre gerando hidreto ataca a posição 2 do 2,3-dihidroxi-propóxido ou a posição 3 do 2,3-dihidroxi-propóxido para quebrar a ligação C–O e, por fim, a hidrólise do alcóxido libera o produto (AMADA *et al.*, 2011; NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011).

Um ataque à posição 2 da molécula de 2,3-dihidroxi-propóxido gera trimetilenoglicol por meio de um estado de transição com um anel de seis membros (Figura 2.13a) que posteriormente gera 3-hidroxi-propóxido. Por outro lado, quando o ataque do hidreto se dá na posição 3 do 2,3-dihidroxi-propóxido leva a formação de propilenoglicol através de um estado de transição com anel de sete membros (Figura 2.13b) e subsequente formação de 2-hidroxi-propóxido. O estado de transição de seis membros é mais estável do que aquele formado por sete membros e conseqüentemente há maior seletividade para trimetilenoglicol sob catalisadores que utilizaram irídio como metal nobre (AMADA *et al.*, 2011). Outro fator que afeta a seletividade do produto é a reatividade de trimetilenoglicol e propilenoglicol, pois ambos podem reagir e formar 1-propanol. As diferenças na reatividade dos produtos também foram explicadas com base na estabilidade dos diferentes estados de transição, sendo que na hidrogenólise de trimetilenoglicol para 1-propanol se forma um estado de transição com sete membros e na hidrogenólise do propilenoglicol o estado formado é aquele com seis membros, ou seja, com alta estabilidade (AMADA *et al.*, 2011). No entanto, esse mecanismo não explica o papel do Ir e o porquê seletividades mais altas para propilenoglicol do que para trimetilenoglicol são alcançadas quando outros metais nobres são usados (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011; MARTIN *et al.*, 2013).

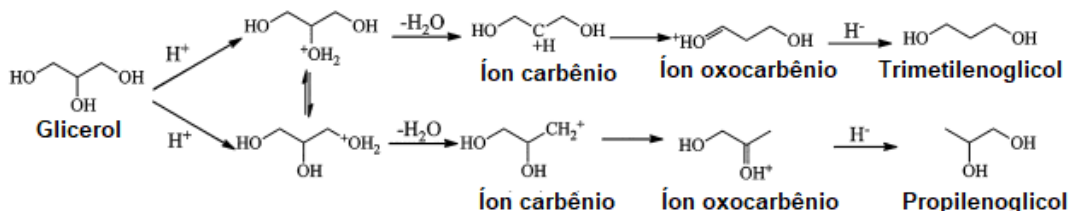
**Figura 2.13 – Estado de transição na hidrogenólise direta do glicerol: (a) formação de trimetilenoglicol e (b) formação de propilenoglicol sob Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>.**



Fonte: AMADA *et al.*, 2011.

Qin *et al.* (2010) propuseram um mecanismo (Figura 2.14) para a hidrogenólise direta do glicerol para formação de trimetilenoglicol em catalisadores de Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Os autores sugeriram que a platina está diretamente relacionada à etapa inicial de adsorção dissociativa do hidrogênio para formar os átomos de hidrogênio que, em seguida, migram para a superfície do suporte de WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> através do fenômeno de *spillover*. Na superfície do suporte um desses átomos doa um elétron para um sítio ácido de Lewis formando um próton (H<sup>+</sup>) que é estabilizado por um átomo de O ou de Pt adjacente ao sítio ácido de Lewis e passa a se comportar como um sítio ácido de Brønsted. O outro átomo de hidrogênio reage com o elétron capturado por um sítio ácido de Lewis para formar um íon hidreto (H<sup>-</sup>). Por fim, o próton ataca as hidroxilas terminais ou centrais do glicerol formando um intermediário de íon carbênio e liberando uma molécula de água. Em seguida, esse carbocátion é estabilizado pela formação de um intermediário de íon oxocarbênio por meio da transferência de hidreto de um grupo primário de -CH<sub>2</sub>OH e, finalmente, através da transferência do íon hidreto formado para o íon oxocarbênio é gerado trimetilenoglicol ou propilenoglicol (QIN *et al.*, 2010; CHIA *et al.*, 2011).

**Figura 2.14 – Mecanismo de reação para hidrogenólise direta de glicerol sob catalisador de Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.**



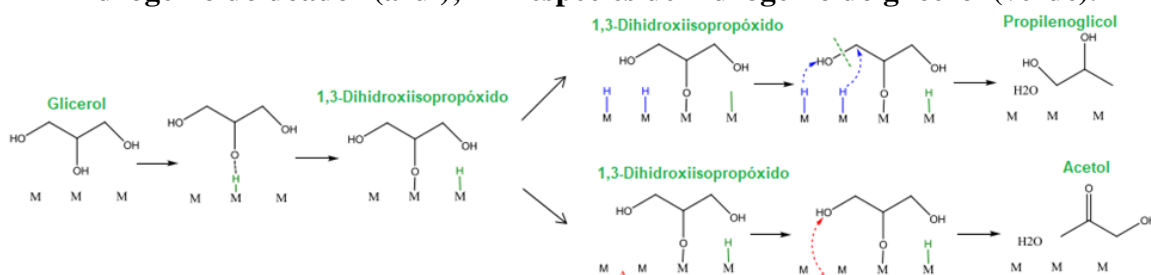
**Fonte:** Reproduzido de QIN *et al.*, 2010 com a permissão da Royal Society of Chemistry (<https://doi.org/10.1039/C0GC00005A>) e MARTIN *et al.*, 2013.

Além disso, Qin *et al.* (2010) realizaram experimentos com propilenoglicol e trimetilenoglicol, a fim de investigar a reatividade desses produtos. Foi obtido que a reatividade do trimetilenoglicol é menor do que a do propilenoglicol e glicerol, o que explica a sua maior seletividade durante as reações conduzidas com glicerol, ademais, Chia *et al.* (2011) propuseram que o carbocátion secundário é mais estável do que o primário, o que também está relacionado a maior formação de trimetilenoglicol, pois o íon secundário está associado a produção dessa molécula.

Por fim, Gandarias *et al.* (2011) propuseram um mecanismo de hidrogenólise direta para o glicerol sob catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde 1,3-dihidroxiisopropóxido é

formado pela adsorção do glicerol nos sítios ácidos, isto é, o suporte. Por outro lado, o hidrogênio é fornecido por um doador que se dissocia no sítio metálico durante a adsorção. No caso do ácido fórmico, uma espécie de formato e um átomo de hidrogênio adsorvido são gerados durante a adsorção, e, em seguida, essas espécies de formato passam pelo mesmo processo para formar CO<sub>2</sub> e outro átomo de hidrogênio adsorvido (BULUSHEV e ROSS, 2011). Se a espécie alcóxida e o hidrogênio estiverem adsorvidos em sítios próximos, o hidreto ataca a ligação C–O do alcóxido e, por fim, a hidrólise do alcóxido gera o propilenoglicol (GANDARIAS *et al.*, 2012a), caso contrário, a espécie alcóxida pode interagir com os sítios ácidos e produzir acetol (SATO *et al.*, 2008), como mostra a Figura 2.15. Além do mais, foi verificado por Gandarias *et al.* (2011) e Gandarias *et al.* (2012b) que acetol alimentado diretamente na reação produz compostos com 5 ou 6 carbonos se a reação for conduzida sob atmosfera de N<sub>2</sub> e na presença de um doador de H<sub>2</sub>, além disso, essa reação é favorecida em altas temperaturas e baixas pressões (GANDARIAS *et al.*, 2013). Em contraste, quando o glicerol é utilizado diretamente, o acetol gerado compete pelos sítios ativos e é inibida a formação desses compostos. A justificativa proposta é que quando as espécies de hidrogênio estão próximas do acetol, a formação do hidrogênio molecular ocorre mais rapidamente do que a hidrogenação do acetol e esse escapa para a fase gasosa, por outro lado, a dinâmica de adsorção/dessorção com o hidrogênio externo é diferente devido ao equilíbrio entre o que está dissolvido na fase aquosa e na fase gasosa e, assim, a hidrogenação a propilenoglicol pode ser realizada.

**Figura 2.15 – Mecanismo de reação proposto para hidrogenólise direta do glicerol usando um doador de próton. M = sítios metálicos; A = sítios ácidos; H = espécies de hidrogênio do doador (azul); H = espécies de hidrogênio do glicerol (verde).**



**Fonte:** GANDARIAS *et al.*, 2011.

Apesar das similaridades, este mecanismo e aquele proposto por Shinmi *et al.* (2010) apresentam diferenças nas fontes de hidrogênio para a ocorrência da hidrogenólise, com isso, nas próximas seções serão revisados os meios de fornecimento de hidrogênio e alguns

de seus impactos para o processo proposto, pois o mecanismo de formação do hidrogênio é tão relevante quanto o da hidrogenólise, conforme proposto por Gandarias *et al.* (2012a).

## 2.7 FONTE DE HIDROGÊNIO

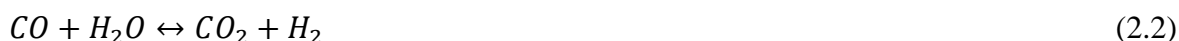
A hidrogenólise do glicerol pode ser realizada tanto com o uso de hidrogênio adicionado ao processo em altas pressões quanto pela geração interna. O uso de hidrogênio molecular apresenta algumas desvantagens importantes, pois, além de utilizar fontes fósseis e demandar muita energia apresentando alto custo, é inflamável e apresenta alta difusividade, portanto, apresenta riscos consideráveis ao se utilizar altas pressões e em larga escala (MARTIN *et al.*, 2013; GANDARIAS *et al.*, 2011). Uma alternativa ao uso de H<sub>2</sub> externo é gerar essa molécula *in situ* na mistura de reação e nas condições do processo. Sendo assim, a reforma em fase aquosa de glicerol (APR) e a hidrogenação catalítica por transferência (CTH) usando moléculas doadoras de hidrogênio aparecem como dois métodos promissores para produzir o hidrogênio necessário (MARTIN *et al.*, 2013).

### 2.7.1 Geração de hidrogênio externo

Boa parte dos trabalhos sobre hidrogenólise do glicerol utilizam a adição de hidrogênio externo como meio para reação. Quase 95% do H<sub>2</sub> é produzido a partir de matérias-primas baseadas em combustíveis fósseis (EWAN e ALLEN, 2005), sendo os principais processos a reforma a vapor, reforma por oxidação parcial e reforma autotérmica, que em sua maior parte utilizam o metano como matéria-prima (~90%) (ALVES *et al.*, 2013).

A reforma a vapor consiste na reação do metano com vapor d'água para gerar CO e H<sub>2</sub> (Equação 2.1). Como este é um processo altamente endotérmico se faz necessário altas temperaturas para a ocorrência da reação (650-850 °C) (ALVES *et al.*, 2013). Além disso, para eliminar o CO do processo e gerar mais H<sub>2</sub> a reação de deslocamento gás-água é utilizada em temperaturas que variam de 300 a 450 °C (ALVES *et al.*, 2013), conforme mostra a Equação 2.2.





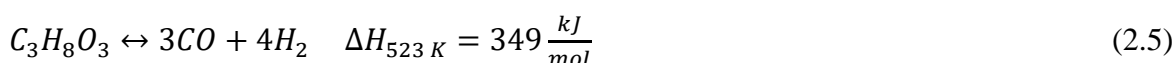
Na reforma por oxidação parcial o metano é parcialmente oxidado a CO e H<sub>2</sub> (Equação 2.3). Esse processo ocorre em pressão atmosférica e altas temperaturas (700-900 °C) (ALVES *et al.*, 2013). Apresenta um menor gasto energético devido ao seu caráter exotérmico (ALVES *et al.*, 2013). Além do mais, a reação é sensível à oxidação completa que gera um aumento na temperatura da reação que pode prejudicar sua operação quando se varia a seletividade a CO (ALVES *et al.*, 2013), como representa a Equação 2.4.

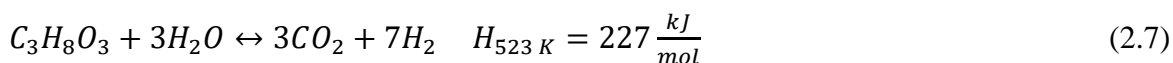
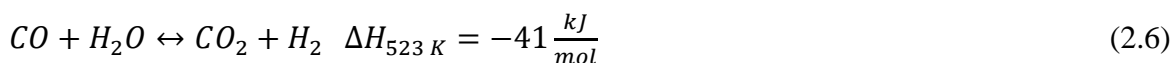


Por fim, a reforma autotérmica é uma combinação das duas propostas anteriores onde se utiliza a reforma por oxidação parcial (exotérmica) para gerar o calor necessário para a ocorrência da reação de reforma a vapor (endotérmica), sendo este um processo vantajoso do ponto de vista econômico (ALVES *et al.*, 2013).

## 2.7.2 Geração de hidrogênio interno

A geração de hidrogênio *in situ* é uma forma interessante de se obter hidrogênio para realizar a conversão do glicerol em propilenoglicol. Diferentes formas de reação podem ser utilizadas para a obtenção de hidrogênio a partir do glicerol, como reforma a vapor, reforma autotérmica, reforma por oxidação parcial, reforma em fase aquosa e reforma supercrítica (ADHIKARI *et al.*, 2009). A reforma em fase aquosa (APR) oferece as condições de reações menos severas e, portanto, preferíveis para o processo de hidrogenólise (MARTIN *et al.*, 2013). O processo de reforma do glicerol é endotérmico e o CO gerado no processo é convertido, em uma etapa dependente da temperatura, em CO<sub>2</sub> e mais hidrogênio através da reação de deslocamento gás-água, conforme mostram as Equações 2.5 e 2.6 (MARTIN *et al.*, 2013).



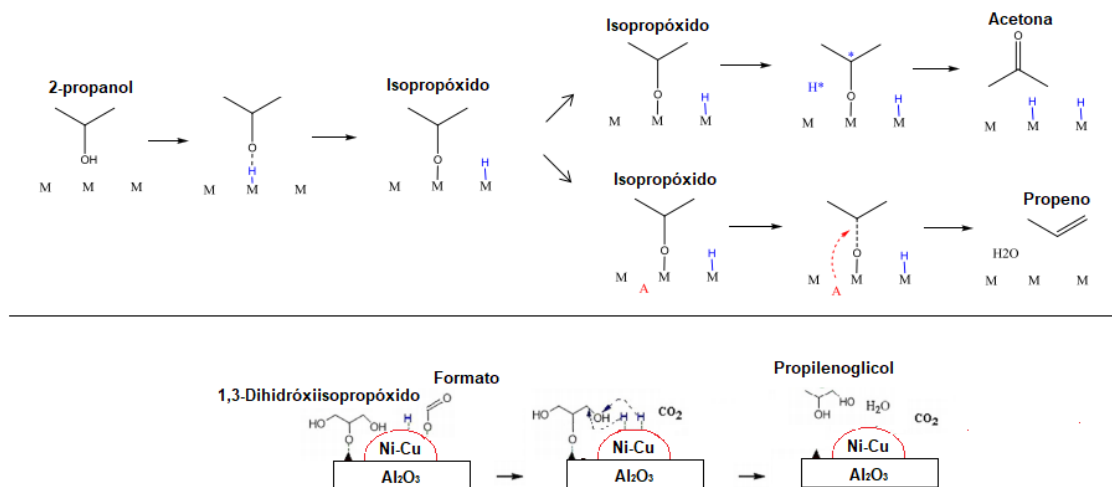


A equação geral da reforma em fase aquosa (Equação 2.7) é obtida pela soma das reações anteriores, no entanto, é uma idealização, pois assume que há produção total de  $CO_2$ . Entretanto, é mais comum haver a mistura de  $CO$  e  $H_2$  que reage através da metanação e da síntese de Fischer-Tropsch para formar hidrocarbonetos como subprodutos (MARTIN *et al.*, 2013).

Por outro lado, a hidrogenação catalítica por transferência (CTH) é outra maneira de geração de hidrogênio interna, onde a geração dessa molécula se dá por meio de uma fonte, isto é, um solvente apropriado (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014). Quando ocorre esse tipo de geração não há reforma em fase aquosa do glicerol, assim como quando hidrogênio é adicionado externamente, pois ocorre o bloqueio dos sítios superficiais pelos átomos de hidrogênio adsorvidos e devido a uma diminuição nas concentrações superficiais dos intermediários reativos formados a partir das reações de desidrogenação do glicerol (SHABAKER *et al.*, 2003; GANDARIAS *et al.*, 2010; GANDARIAS *et al.*, 2012b). Nesse processo, o hidrogênio é transferido de uma molécula doadora para uma molécula aceptora e essas reações podem ter alto impacto industrial, uma vez que o transporte e o armazenamento dessas moléculas podem ser mais baratos quando comparados com o hidrogênio usado nos processos convencionais (MARTIN *et al.*, 2013). Além disso, para que a reação se processe é necessário que as moléculas doadoras e aceptoras estejam adsorvidas em locais próximos (JOHNSTONE e WILBY, 1981). Com isso, um critério importante para as moléculas doadoras de hidrogênio é ser solúvel em glicerol (GANDARIAS *et al.*, 2011). Ademais, reações diferentes da desidrogenação do doador devem ser minimizadas nas condições operacionais (GANDARIAS *et al.*, 2011).

Gandarias *et al.* (2011) propuseram um mecanismo de hidrogenólise direta para o glicerol sob catalisadores de  $Ni-Cu/Al_2O_3$  e dentro desse estudo também foi relatado um mecanismo de igual importância para a hidrogenação catalítica por transferência utilizando 2-propanol. Em outro trabalho, Gandarias *et al.* (2012a) também relataram um mecanismo para a hidrogenação catalítica por transferência para o ácido fórmico sob catalisadores de  $Ni-Cu/Al_2O_3$  e a Figura 2.16 mostra esses mecanismos.

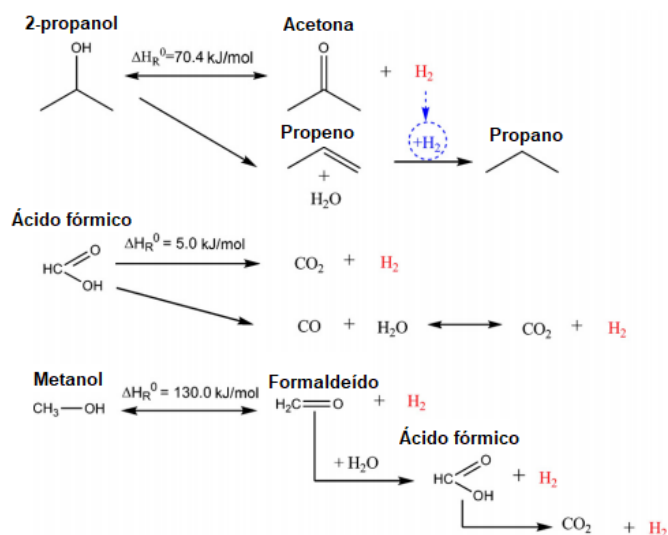
**Figura 2.16 – Mecanismo de reação proposto para CTH: (A) 2-propanol, (B) Ácido fórmico M = sítios metálicos; A = sítios ácidos; H = espécies de hidrogênio do doador.**



Fonte: GANDARIAS *et al.*, 2011 e GANDARIAS *et al.*, 2012a.

Além do mais, é proposto que os álcoois são amplamente utilizados para a hidrogenação catalítica por transferência e isso justifica a escolha dos autores por essas moléculas doadoras (JOHNSTONE e WILBY, 1981; JOHNSTONE *et al.*, 1985). A Figura 2.17 mostra a desidrogenação dessas moléculas e a formação de hidrogênio molecular na superfície dos catalisadores.

**Figura 2.17 – Geração de hidrogênio a partir de diferentes fontes.**



Fonte: GANDARIAS *et al.*, 2012b.

Em outro estudo, Gandarias *et al.* (2012b) testaram solventes, como 2-propanol, metanol e ácido fórmico e concluíram que o último é o mais efetivo como molécula

doadora de hidrogênio, pois foram obtidas maiores conversões de glicerol e seletividade para propilenoglicol com a menor quantidade de doador utilizada. Além disso, notaram que parte do hidrogênio formado pelo 2-propanol é utilizado para hidrogenar o propeno gerado pela desidratação do próprio doador nos sítios ácidos, como mostram as Figuras 2.16 e 2.17. Já para o metanol, a primeira reação que gera formaldeído é termodinamicamente desfavorável, enquanto que as demais ocorrem rapidamente podendo não encontrar uma molécula de glicerol adsorvida e acabar gerando hidrogênio gasoso (GANDARIAS *et al.*, 2012b). Em outro trabalho, Xia *et al.* (2013) notaram que o etanol foi o doador mais eficiente entre os testados (metanol, 1-propanol, butanol e isopropanol) para a hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de Cu/MgAlO e essa eficiência foi atribuída a boa atividade catalítica do cobre para reação de desidrogenação do etanol.

Entre os processos de reforma em fase aquosa do glicerol e a hidrogenação catalítica por transferência, o primeiro método apresenta algumas desvantagens, como ineficiência energética, a necessidade de um catalisador de metal nobre e um menor rendimento e produtividade comparados ao processo com adição de hidrogênio, pois parte do glicerol é utilizado para produção de hidrogênio (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014; VASILIADOU *et al.*, 2015). Já o segundo método apresenta rendimentos e produtividades para propilenoglicol semelhantes a processos onde o hidrogênio adicionado externamente é utilizado, além disso, é eficaz sob catalisadores à base de Cu e Ni, portanto, é tido como um método muito promissor (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014). Além disso, o regime ideal deve ser estabelecido ao usar APR ou CTH como fontes de hidrogênio para a síntese de propilenoglicol. Rendimentos mais altos para APR são relatados para operação em batelada com longo tempo de reação, enquanto a CTH deve ser executada em reator semi-contínuo (MARTIN *et al.*, 2013).

Com isso, nas próximas seções serão revisitados os tipos de metais utilizados como catalisador para hidrogenólise do glicerol com geração exterior e interior de hidrogênio, bem como seus resultados para essa reação e potenciais fontes de desativação catalítica.

## 2.8 CATALISADORES

A hidrogenólise do glicerol a propilenoglicol pode ser realizada através de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, no entanto, o primeiro apresenta alguns empecilhos operacionais, como corrosão, dificuldade de separação e recuperação do

catalisador e o uso de solventes caros ou tóxicos na reação (NANDA *et al.*, 2016). Com isso, a maior parte dos estudos encontrados na literatura utilizam catalisadores heterogêneos, sendo que a utilização de diferentes tipos de metais e suportes pode ser feita de modo a desempenhar um papel seletivo na clivagem das ligações químicas e, portanto, na obtenção do produto desejado.

### 2.8.1 Metais nobres

A hidrogenólise do glicerol é realizada utilizando hidrogênio, seja de uma fonte externa ou interna, portanto, é imprescindível que o catalisador possua a característica de ativar as moléculas desse reagente (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011). Sendo assim, os metais nobres são tidos como uma boa alternativa para a ativação dessas moléculas, pois são conhecidos por sua habilidade de adsorver hidrogênio e, então, são amplamente utilizados como catalisadores para reação de hidrogenação (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011; NANDA *et al.*, 2016). Dessa maneira, metais nobres, como Pt, Ir, Ag e Ru são combinados com componentes ácidos ou básicos para catalisar a reação de hidrogenólise (WANG *et al.*, 2015). O rutênio é muito utilizado como componente para catalisar essa reação (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011) e, de acordo com Pandey e Biswas (2020), é o metal nobre mais ativo para a hidrogenólise. A seguir serão relatados alguns trabalhos onde um catalisador de metal nobre é empregado para realização da hidrogenólise em fase líquida e sob atmosfera de H<sub>2</sub> e o Quadro 2.1 resume alguns catalisadores de metais nobres e os parâmetros reacionais.

Zhou *et al.* (2012) utilizaram catalisadores de Ag suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um reator batelada alimentado sob demanda para manter a pressão de H<sub>2</sub> em 1,5 MPa e obtiveram uma seletividade de 96,0 % quando o reator atingiu conversão de 46,0 % com uma temperatura de 493 K em um tempo de reação de 10 h. De outra maneira, catalisadores de Ir suportados em carbono foram estudados por Auneau *et al.* (2011) com adição de NaOH (1 M) no meio reacional. O catalisador apresentou uma seletividade de 76,0 % para propilenoglicol quando 85,0 % de conversão foi atingida a uma temperatura de 453 K, pressão de 5,0 MPa, tempo de reação de 24 h e utilizando um reator batelada.

**Quadro 2.1 – Hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de metal nobre para produção de propilenoglicol.**

Catalisador	Água(g)/Glicerol(g)/Catalisador(%) <sup>a</sup>	T (K)	P (MPa)	t (h)	X (%)	S (%)	Referência
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,5/32,5/13,16	493	1,5	10	46,0	96,0	Zhou <i>et al.</i> (2012)
Ir/C	95,846/5,0445/9,91	453	5,0	24	85,0	76,0	Auneau <i>et al.</i> (2011)
Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,28/8,57/16,60	493	4,5	24	19,8	31,9	Gandarias <i>et al.</i> (2010)
Pt/ZnO	100/6,26/0,48	453	2,0	12	19,0	50,0	Checa <i>et al.</i> (2012)
Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Amberlyst 15	83,69/20,92/3,58 <sup>b</sup>	413	5,0	10	78,0	95,0	Rodrigues <i>et al.</i> (2012)
Pt/hidrotalcita	20/4/12,5	493	3,0	20	92,1	93,0	Yuan <i>et al.</i> (2009)
Ru/SiO <sub>2</sub>	29,14/116,57/0,6	513	8,0	5	18,0	90,2	Vasiliadou e Lemonidou (2011)
Ru/SiO <sub>2</sub>	0/153,96/0,58	513	8,0	5	21,7	60,5	Vasiliadou <i>et al.</i> (2009)
Ru/C+ Amberlyst 70	16,74/4,18/3,58 <sup>c</sup>	453	8,0	10	48,8	70,2	Miyazawa <i>et al.</i> (2007)
Ru/bentonita-TiO <sub>2</sub>	16,72/4,18/20,83	423	2,0	7	69,8	80,6	Hamzah <i>et al.</i> (2012)
Ru/CeO <sub>2</sub>	2,52/0,63/7,97	453	5,0	10	85,2	62,7	Feng <i>et al.</i> (2014)

<sup>a</sup> Com relação à massa de glicerol, a menos que seja indicado

<sup>b</sup> 7,7 % (m/m) de Amberlyst 15 foi adicionada (1,5 g)

<sup>c</sup> 140 µmol H<sup>+</sup> em resinas de troca iônica

**Fonte:** Adaptado de WANG *et al.*, 2015 e SUN *et al.*, 2016.

Em relação aos catalisadores com Pt, Gandarias *et al.* (2010) utilizaram um catalisador de Pt suportado em SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um reator batelada mantido a pressão constante de 4,5 MPa através de uma linha de alimentação, temperatura de 493 K em um tempo de reação de 24 h. A seletividade obtida foi de 31,9 % em uma conversão de 19,8 %, além disso, os resultados indicaram que os sítios ácidos do suporte e a Pt foram responsáveis pela desidratação do glicerol em acetol, enquanto somente a Pt catalisou a hidrogenação do acetol em propilenoglicol. Além disso, foi proposto que a Pt catalisa a clivagem das ligações C-C produzindo etilenoglicol e que esse metal também inibe a formação de coque devido a promoção do *spillover* de hidrogênio. Em outro estudo, Checa *et al.* (2012) constataram que o catalisador de Pt/ZnO exibiu a melhor atividade catalítica com a reação conduzida em um reator batelada com pressão de 2,0 MPa, temperatura de 453 K em um tempo de 12 h. A conversão obtida foi de 19,0 % e a seletividade de 50,0 %

para propilenoglicol. Outros suportes foram testados ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ ) e apresentaram menor atividade catalítica devido à fraca interação metal-suporte, ademais, outros metais nobres (Au, Rh e Pd) também não apresentaram resultados satisfatórios.

Ainda em relação aos catalisadores de platina, Rodrigues *et al.* (2012) utilizando um catalisador de  $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}_2\text{O}_3$  com adição de uma resina de troca iônica (*Amberlyst 15*) para aumentar a acidez do sistema obtiveram resultados de seletividade a propilenoglicol de 78,0 % em uma conversão de 95,0 % para um sistema reacional em batelada com pressão de 5,0 MPa, temperatura de 413 K em uma reação conduzida por 10 h. Por fim, Yuan *et al.* (2009) testaram diversos suportes em catalisadores de platina e apesar dos catalisadores suportados em ácido demonstrarem baixa seletividade e conversão, quando uma base foi utilizada (hidrotalcita) foi alcançada uma alta conversão (92,1 %) e boa seletividade para propilenoglicol (93,0 %) utilizando um reator batelada com uma temperatura de 493 K, pressão de 3,0 MPa em um tempo de 20 h.

Já para catalisadores que utilizam Ru, Vasiliadou *et al.* (2009) concluíram que tanto os precursores quanto o suporte ácido influenciam na conversão e seletividade da reação, pois modificam as características dos catalisadores, como dispersão, tamanho de partícula, e acidez. Os precursores à base de cloreto quando comparados com aqueles baseados em nitrato apresentam maior atividade para hidrogenólise adicional do produto de interesse devido ao aumento da acidez causada pelos íons  $\text{Cl}^-$ . Os catalisadores de Ru suportados em  $\text{SiO}_2$  demonstraram maior seletividade entre aqueles testados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ ) com um valor de 60,5 % e uma conversão de 21,7 % utilizando um reator batelada com uma pressão de 8,0 MPa, temperatura de 513 K e tempo de reação de 5 h. Em outro trabalho, Vasiliadou e Lemonidou (2011) utilizaram o mesmo catalisador mencionado anteriormente para estudar o efeito de diversos parâmetros e concluíram que utilizando os mesmos parâmetros de pressão, temperatura, quantidade de catalisador do estudo anterior, mas mudando de uma solução pura de glicerol para uma solução aquosa com 20 % em massa de glicerol a conversão foi de 18,0 % e uma seletividade de 90,2 % foi alcançada. Em seus estudos, Miyazawa *et al.* (2007) verificaram que a atividade e seletividade dos catalisadores de Ru/C podem ser melhoradas com a adição de uma resina de troca iônica. Assim, em testes utilizando *Amberlyst 15* e *Amberlyst 70* constataram que a última apresentou melhor desempenho, pois é mais estável em altas temperaturas e não se decompõe envenenando o catalisador. A seletividade de propilenoglicol foi de 70,2 % em uma conversão de 48,8 % para uma reação realizada em batelada com pressão de 8,0 MPa, temperatura de 453 K e tempo de reação de 10 h.

Hamzah *et al.* (2012) reportaram que uma alta atividade catalítica pode ser atingida ao se combinar bentonita e TiO<sub>2</sub> com uma proporção em peso de 1:2, onde os autores sugeriram que esse suporte melhora a dispersão de Ru e, portanto, a atividade catalítica devido a formação de partículas menores de Ru. Uma conversão de 69,8 % com uma seletividade de 80,6 % para propilenoglicol foi atingida utilizando um reator batelada a uma temperatura de 423 K e pressão de 2,0 MPa em um tempo de 7 h. Finalmente, Feng *et al.* (2014) utilizando um catalisador de Ru suportado em CeO<sub>2</sub> obtiveram conversão de 85,2 % e seletividade para propilenoglicol de 62,7 % utilizando um reator batelada a 453 K e com pressão de 5,0 MPa com duração de 10 h. A melhor atividade foi relacionada ao menor tamanho de partícula do Ru e a fraca basicidade da superfície, quando comparado a outros catalisadores de Ru suportado em diferentes óxidos, como CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO.

As principais desvantagens no uso desse tipo de metal estão no alto custo e no fato de que propagam a clivagem de ambas as ligações C–C e C–O levando à formação de produtos de degradação (PUDI *et al.*, 2015; NANDA *et al.*, 2016), sendo assim, outros tipos de metais para catalisar a reação foram propostos.

### 2.8.2 Metais não nobres

A alta disponibilidade e baixo custo de catalisadores de metais não nobres, como Cu, Ni e Co são as principais razões para seu uso (NANDA *et al.*, 2016). Entre os metais não nobres, o cobre apresenta o desempenho mais interessante devido a sua alta seletividade para propilenoglicol (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014). Montassier *et al.* (1988) demonstraram que a maior seletividade ao acetol na presença de Cu se deve à sua maior capacidade de adsorção do álcool. Os metais não nobres apresentam alta resistência ao envenenamento durante a reação, mas são menos ativos na hidrogenação que os catalisadores de metais nobres (ZELAZNY *et al.*, 2017). Em seguida serão relatados alguns trabalhos no qual um catalisador de metal não nobre é empregado para realização da hidrogenólise em fase líquida e sob atmosfera de H<sub>2</sub> e o Quadro 2.2 apresenta alguns desses catalisadores e as condições utilizadas na reação.

Nas revisões seguintes as reações foram realizadas em operação batelada. Utilizando pressão de 1,0 MPa e temperatura de 453 K por 6 h, Yue *et al.* (2014) alcançaram conversão de 48,7 % e uma seletividade a propilenoglicol de 83,2 % utilizando



catalisadores de Raney Cu/MgO, que mostrou uma excelente atividade catalítica devido à grande área superficial e dispersão das partículas de cobre. Em outro trabalho, Vasiliadou *et al.* (2014) testaram diferentes condições de calcinação para catalisadores de Cu/SiO<sub>2</sub> obtidos por impregnação e concluíram que os catalisadores calcinados com fluxo de ar a 350 °C exibiram a melhor atividade catalítica (51,9 %) e melhor seletividade a propilenoglicol (96,6 %) sob pressão de 8,0 MPa e temperatura de reação de 513 K com um tempo de 5 h. Atribuiu-se esses resultados ao menor tamanho de partícula de cobre e maior área superficial metálica quando comparado com os catalisadores tratados sob fluxo de uma mistura de nitrogênio e óxido nítrico ou ar estagnado. Ainda sob catalisadores de Cu/SiO<sub>2</sub>, Huang *et al.* (2008) utilizando uma diferente técnica de preparação (precipitação-gel) obtiveram resultados ainda superiores, como conversão de 73,4 % e seletividade a propilenoglicol de 94,3 % conduzindo a reação a pressão de 9,0 MPa, temperatura de 473 K ao longo de 12 h.

Ainda em catalisadores de cobre, Yuan *et al.* (2010) obtiveram uma conversão de 72,0 % e uma seletividade de 97,6 % para propilenoglicol utilizando catalisadores de CuO/MgO a uma pressão de 3,0 MPa, temperatura de 453 K durante 20 h. Além disso, indicaram que o melhor desempenho se dá quando as partículas metálicas formadas são pequenas. Sob catalisadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Wolosiak-Hnat *et al.* (2013) obtiveram alta seletividade para propilenoglicol (95,8 %) e uma alta conversão (75,7 %) em uma pressão de 4,0 MPa, temperatura de 473 K e tempo de reação de 24 h. Foi sugerido que condições mais altas de temperatura (>483 K), concentração de glicerol (>90 %) e tempo de reação (> 30 h) levam a formação de produtos de degradação. Por fim, em catalisadores de cobre suportado em boemita, Wu *et al.* (2013) obtiveram conversão de 77,5 % e seletividade de 92,5 % em um tempo de 6 h com uma pressão de 4,0 MPa e temperatura de 473 K. Ademais, os autores sugeriram que a alta atividade e seletividade se devem à alta concentração de cobre ativo na superfície e sua estabilidade na presença da boemita.

Os trabalhos descritos a seguir foram realizados em um reator contínuo. Tanielyan *et al.* (2013) testaram catalisadores de Raney Ni, Raney Cu, Raney Cu com adição de modificadores (Ni e Cr) e catalisadores de Cu-CrO e foi estabelecido que o catalisador Raney Cu foi o mais eficiente (100,0 % conversão) e seletivo para propilenoglicol (95,0 %) para uma reação realizada a 1,4 MPa, 478 K e vazão de H<sub>2</sub> de 370 cm<sup>3</sup>/min e de glicerol de 0,05 cm<sup>3</sup>/min.

**Quadro 2.2 – Hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de metal de transição para produção de propilenoglicol.**

Catalisador	Água(g)/Glicerol(g)/Catalisador(%) <sup>a</sup>	T (K)	P (MPa)	t (h)	X (%)	S (%)	Referência
Raney Cu/MgO	16,86/16,86/2,14	453	1,0	6	48,7	83,2	Yue <i>et al.</i> (2014)
Cu/SiO <sub>2</sub>	58,42/61,58/0,6 <sup>b</sup>	513	8,0	5	51,9	96,6	Vasiliadou <i>et al.</i> (2014)
CuO/MgO	2,40/7,19/13,91	453	3,0	20	72,0	97,6	Yuan <i>et al.</i> (2010)
CuO/SiO <sub>2</sub>	16/64/6,25	473	9,0	12	73,4	94,3	Huang <i>et al.</i> (2008)
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,86/19,43/5	473	4,0	24	75,7	95,8	Wolosiak-Hnat <i>et al.</i> (2013)
Cu/boemita	4/16/5	473	4,0	6	77,5	92,5	Wu <i>et al.</i> (2013)
Raney Cu	-/80 <sup>c</sup> /16,5 <sup>d</sup>	478	1,4	6,2 dias <sup>e</sup>	100,0	95,0	Tanielyan <i>et al.</i> (2013)
Cu/CeO <sub>2</sub>	-/10 <sup>c</sup> /2 <sup>d</sup>	453	5,0	300 <sup>c</sup>	100,0	96,9	Zhu <i>et al.</i> (2016)
Cu-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	-/10 <sup>c</sup> /4 <sup>d</sup>	473	5,0	56 <sup>e</sup>	100,0	98,0	Zhu <i>et al.</i> (2013)
Cu/SiO <sub>2</sub>	-/10 <sup>c</sup> /4 <sup>d</sup>	473	5,0	300 <sup>e</sup>	100,0	98,3	Zhu <i>et al.</i> (2015b)
Co/ZnAlO	36/4/7,5	473	2,0	12	70,6	57,8	Guo <i>et al.</i> (2011)
Ni/SiO <sub>2</sub>	-/-/8,5 <sup>f</sup>	523	6,0	-	25,6	70,2	Van Ryneveld <i>et al.</i> (2011)
Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-/-/5	473	2,5	8	30,0	98,0	Marinoiu <i>et al.</i> (2009)
Raney Ni	0/8/25	463	1,0	20	63,0	77,0	Perosa e Tundo, (2005)
Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	1,13 h <sup>-1</sup> g	493	3,0	-	95,1	85,9	Huang e Chen, (2012)

<sup>a</sup> Com relação à massa de glicerol, a menos que seja indicado

<sup>b</sup> Utilizada solução de N-butanol com glicerol

<sup>c</sup> % glicerol na solução aquosa ((Raney Cu) e (Cu-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)) ou solução metanólica ((Cu/CeO<sub>2</sub>) e (Cu/SiO<sub>2</sub>)), WHSV = 0,18 h<sup>-1</sup> (Raney Cu)/ 0,15 h<sup>-1</sup> (Cu/CeO<sub>2</sub>)/ 0,08 h<sup>-1</sup> (Cu-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)/ 0,08 h<sup>-1</sup> (Cu/SiO<sub>2</sub>)

<sup>d</sup> g de catalisador

<sup>e</sup> TOS

<sup>f</sup> g, Solução 60 % (m/m) de glicerol, LSHV = 3.0 h<sup>-1</sup>, razão molar da solução hidrogênio/glicerol = 2:1 com GHSV de 1060 h<sup>-1</sup>

<sup>g</sup> WHSV, Solução de 60 % (m/m) de glicerol, razão molar de H<sub>2</sub> /reagente = 20

**Fonte:** Adaptado de WANG *et al.*, 2015 e SUN *et al.*, 2016.

Em outro trabalho, Zhu *et al.* (2016) estudaram a reação sob catalisadores de Cu/CeO<sub>2</sub> com razão molar H<sub>2</sub>/Glicerol de 100:1 e em outra pesquisa Zhu *et al.* (2015b) verificaram o desempenho em catalisadores de Cu/SiO<sub>2</sub> com uma razão molar de H<sub>2</sub>/Glicerol de 125:1. Ambos os processos obtiveram conversão de 100,0 %, alta

seletividade, 96,9 % e 98,3 %, respectivamente, e uma boa estabilidade. Ambas as reações foram realizadas a 5,0 MPa, no entanto, para o suporte de CeO<sub>2</sub> a temperatura foi de 453 K e para o suporte de SiO<sub>2</sub> de 473 K. Além disso, Zhu *et al.* (2013) verificaram que a adição de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode limitar o crescimento das partículas de cobre e melhorar sua dispersão, assim, pode-se evitar a sinterização durante as etapas de redução e calcinação. Nesse trabalho foi obtida alta seletividade (98,0 %) e conversão (100,0 %) em uma pressão de 5,0 MPa, temperatura de 473 K e razão molar H<sub>2</sub>/Glicerol de 125:1.

Guo *et al.* (2011) utilizaram catalisadores de Co/ZnAlO em um reator batelada a pressão de 2,0 MPa e temperatura de 473 K por 12 h e obtiveram como resultados uma conversão de 70,6 % e seletividade a propilenoglicol de 57,8 %. A seletividade para outros produtos, como etilenoglicol (21,0 %) e etanol (4,5 %), indicou maior habilidade do catalisador para clivagem das ligações C–C. Em catalisadores de Ni e reator batelada, Mariniou *et al.* (2009) relataram que catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> converteram 30,0 % do glicerol alimentado e a seletividade alcançou valores de 98,0 % em pressão de 2,5 MPa, temperatura de 473 K e tempo de reação de 8 h. Além disso, o aumento na atividade e seletividade foi atribuído a maior acidez que gera uma melhor dispersão metálica. Perosa e Tundo (2005) utilizaram um catalisador de Raney Ni e obtiveram conversão de 63,0 % com seletividade para propilenoglicol de 77,0 % a uma pressão de 1,0 MPa, temperatura de 463 K em um tempo de 20 h.

Em reatores contínuos, Van Ryneveld *et al.* (2011) utilizaram catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub> e obtiveram seletividade de propilenoglicol de 70,2 % e uma conversão de 25,6 % conduzindo a reação a 6,0 MPa e 523 K. Huang e Chen (2012) conduziram experimentos sob catalisadores de Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e conseguiram conversão de 95,1 % e seletividade a propilenoglicol de 85,9 % quando uma pressão de 3,0 MPa e temperatura de 493 K foi utilizada. Além do mais, relataram que o melhor desempenho catalítico foi devido à sinergia entre os sítios ácidos (P-OH) e metálicos (Ni) quando comparado a um catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub>.

### 2.8.3 Bimetálicos

A mistura de metais é uma alternativa atraente para a constituição de catalisadores ativos e seletivos para hidrogenólise de glicerol, pois é possível obter as propriedades desejadas variando as proporções entre os metais (NANDA *et al.*, 2016). Os catalisadores

de cobre e níquel são considerados importantes para a constituição desse tipo de catalisador, pois são abundantes e de baixo custo e atribuem a bifuncionalidade desejada (ANDRADE, 2019). De acordo com Gandarias *et al.* (2012a) o níquel é ativo para hidrogenólise do glicerol clivando as ligações C–C e C–O na mesma proporção. No entanto, ao se adicionar o cobre há uma diminuição da clivagem das ligações C–C mantendo uma boa atividade de quebra das ligações C–O, ou seja, melhora-se a seletividade para propilenoglicol. Em seguida, alguns trabalhos no qual um catalisador bimetálico é empregado serão relatados onde a realização da hidrogenólise se deu em fase líquida e sob atmosfera de H<sub>2</sub> e o Quadro 2.3 mostra esses catalisadores e as condições utilizadas na reação.

Nas revisões que seguem as reações foram realizadas em operação batelada. Gandarias *et al.* (2011) utilizaram catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidos a 723 K e relataram que esse catalisador teve melhor desempenho que os monometálicos. A conversão obtida foi de 70,5 % e a seletividade para propilenoglicol de 66,9% a uma temperatura de 493 K, pressão de 4,5 MPa e um tempo de reação de 24 h. Utilizando o mesmo tipo de catalisador, Yun *et al.* (2014) obtiveram 78,0 % de conversão e 55,0 % de seletividade a propilenoglicol a uma temperatura de 493 K, pressão de 4,0 MPa e um tempo de reação de 24 h. O aumento no desempenho dos catalisadores foi atribuído a um aumento na razão metálica de níquel e de cobre metálico na superfície do catalisador. Kumar *et al.* (2020) estudaram catalisadores de Cu-Mg/SiO<sub>2</sub> e obtiveram como resultado uma conversão de 89,5 % e seletividade de 92,1 % a uma temperatura de 483 K, pressão de 4,5 MPa e tempo de reação de 24 h. Seu desempenho foi atribuído aos sítios ácidos de Lewis e sua maior quantidade, bem como ao efeito promocional do Mg<sup>2+</sup>.

Em outros trabalhos, Xia *et al.* (2011) e Xia *et al.* (2012a) utilizaram catalisadores de PdCu/MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuZn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, em pressão de 2,0 MPa e temperatura de 473 K e 453 K, respectivamente. Para o primeiro trabalho, a seletividade a propilenoglicol foi de 96,1 % em uma conversão de 95,0 %, já para o segundo, a conversão ficou em 78,2 % e a seletividade a propilenoglicol em 99,3 %. A alta atividade foi relacionada ao *spillover* de H<sub>2</sub> do Pd para o Cu e do Cu para o ZnO. Mondal *et al.* (2017) utilizaram catalisadores de CuZn/MgO e uma conversão de 98,7 % e seletividade de 93,4 % foi obtida a uma temperatura de 483 K, pressão de 4,5 MPa e tempo de reação de 12 h. Sua atividade foi relacionada a combinação de sítios ácidos e básicos e partículas pequenas de cobre. Liu *et al.* (2011) estudaram catalisadores de Ru-Cu/ZrO<sub>2</sub> a uma pressão de 8,0 MPa, temperatura de 453 K por um tempo de 24 h e obtiveram alta conversão

(100,0 %) e alta seletividade para propilenoglicol (83,5 %). Em comparação com os outros suportes, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, HY e NaY, o suporte de ZrO<sub>2</sub> mostrou melhor atividade e seletividade. Em outro trabalho, Jiang *et al.* (2009) utilizaram catalisadores de Ru-Cu/bentonita e aqueles com razão molar Ru/Cu de 3:1 alcançaram 100,0 % de conversão e 85,4 % de seletividade a propilenoglicol quando utilizados sob pressão de 8,0 MPa, temperatura de 503 K e tempo de reação de 18 h.

**Quadro 2.3 – Hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de metais combinados para produção de propilenoglicol.**

Catalisador	Água(g)/Glicerol(g)/Catalisador(%) <sup>a</sup>	T (K)	P (MPa)	t (h)	X (%)	S (%)	Referência
CuAg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,5/22,5/3 <sup>b</sup>	473	3,6	10	27,0	96,0	Zhou <i>et al.</i> (2010)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,71/1,65/16,6	493	4,5	24	70,5	66,9	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10/40/2,5	493	4,0	24	~78,0	~55,0	Yun <i>et al.</i> (2014)
CuZnMgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/6/0,17	453	2,0	10	78,2	99,3	Xia <i>et al.</i> (2012a)
Cu-Mg/SiO <sub>2</sub>	-/20 <sup>c</sup> /10	483	4,5	24	89,5	92,1	Kumar <i>et al.</i> (2020)
PdCuMgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/6/0,17	473	2,0	10	95,0	96,1	Xia <i>et al.</i> (2011)
CuZn/MgO	80/20/8	483	4,5	12	98,7	93,4	Mondal <i>et al.</i> (2017)
Ru-Cu/ZrO <sub>2</sub>	0,23/0,35/14,46	453	8,0	24	100,0	83,5	Liu <i>et al.</i> (2011)
Ru-Cu/bentonita	0,997/0,46/18,26	503	10,0	18	100,0	85,4	Jiang <i>et al.</i> (2009)
Cu-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-/80 <sup>c</sup> /2 <sup>d</sup>	523	3,2	12 <sup>e</sup>	100,0	>90,0	Panyad <i>et al.</i> (2011)

<sup>a</sup> Com relação à massa de glicerol, a menos que seja indicado

<sup>b</sup> Razão molar (Cu+Ag)/Glicerol

<sup>c</sup> % glicerol na solução aquosa, WHSV = 2,8 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/Glicerol = 4:1

<sup>d</sup> g de catalisador

<sup>e</sup> TOS

**Fonte:** Acervo pessoal e adaptado de WANG *et al.*, 2015 e SUN *et al.*, 2016.

Em reator alimentado sob demanda para manter a pressão de H<sub>2</sub>, Zhou *et al.* (2010) trabalharam com catalisadores de CuAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e constataram que a formação de Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+</sup> é a chave para a alta atividade desses catalisadores e a Ag está diretamente relacionada com a facilidade de redução das espécies de Cu e também ajuda na sua dispersão. Quando

as condições ótimas foram aplicadas, isto é, 3,6 MPa, 473 K, 10 h e razão molar Cu/Ag de 7:3 a seletividade foi de 96,0 % a uma conversão de 27,0 %. Por fim, Panyad *et al.* (2011) realizaram experimentos em um reator contínuo sob catalisadores de Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e conversões de 100,0 % e seletividade maiores que 90,0 % foram obtidas quando a reação se processou a 3,2 MPa e 523 K.

#### **2.8.4 Catalisadores em condições diversas**

Os catalisadores apresentados anteriormente sempre estão utilizando a reação em fase líquida e hidrogênio externo para a condução da reação, no entanto, alguns trabalhos utilizaram a fase vapor em um reator contínuo para a realização da hidrogenólise do glicerol. Entre as vantagens desse tipo de operação estão a diminuição da pressão aplicada, facilidade na separação, menor ocorrência de lixiviação e de polimerização devido ao menor tempo de residência e densidade da fase vapor do acetol (CHIU *et al.*, 2008; VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014; PANDEY e BISWAS, 2019). Já entre as desvantagens estão o maior consumo de energia devido à evaporação do glicerol e a maior razão molar H<sub>2</sub>/Glicerol utilizada (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2014). A seguir serão relatados alguns catalisadores que podem ser utilizados para realização em fase vapor, reator contínuo e atmosfera de H<sub>2</sub>. O Quadro 2.4 apresenta alguns parâmetros utilizados e o catalisador utilizado, sendo que a maior parte é bimetálico ou composto de um metal não nobre.

Li *et al.* (2013) utilizando um catalisador de Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtiveram alta conversão (85,5 %) e alta seletividade a propilenoglicol (83,7 %) operando a 0,1 MPa, 523 K e razão molar de H<sub>2</sub>/Glicerol de 150:1. O alto desempenho e seletividade foram atribuídos ao efeito do ZnO que melhora a dispersão do Cu sobre a superfície do suporte e facilita sua redução durante a etapa de preparação. Por outro lado, Pandey e Biswas (2019) e Pandey e Biswas (2020) estudaram catalisadores de Cu/MgO com adição de metais, isto é, Zn e Ru, respectivamente. No primeiro trabalho foi obtida uma conversão de 100,0 % e uma seletividade a propilenoglicol de aproximadamente 80,0 % em pressão de 0,72 MPa, temperatura de 493 K e razão molar H<sub>2</sub>/Glicerol de 66,8. O bom desempenho foi atribuído à alta basicidade, dispersão e área de cobre metálica. Já no segundo trabalho, uma conversão de 98,2 % foi obtida e a seletividade ficou em 75,0 % quando uma pressão de 0,8 MPa, temperatura de 493 K e razão molar de 66,8 de H<sub>2</sub>/Glicerol foi utilizada. A boa

atividade relatada foi atribuída à área superficial, boa dispersão metálica, mas agora o caráter ácido ou básico foi considerado como não atuante na determinação da atividade catalítica.

**Quadro 2.4 – Hidrogenólise do glicerol em fase vapor sob diferentes catalisadores para produção de propilenoglicol.**

Catalisador	<sup>a</sup> C <sub>glicerol</sub> /Catalisador	WHSV (h <sup>-1</sup> )	T (K)	P (MPa)	TOS (h)	X (%)	S PG (%)	Referência
Cu-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80/5	0,05	523	0,1	48,5	85,5	83,7	Li <i>et al.</i> (2013)
Cu-Ru/MgO	10/-	0,122	493	0,8	-	98,2	75,0	Pandey e Biswas, (2020)
Cu-Zn/MgO	10/2,5	0,073	493	0,72	84	100,0	~80,0	Pandey e Biswas, (2019)
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30/8,7	0,066	403-473 <sup>b</sup>	0,1	1-5 <sup>c</sup>	100,0	96,1	Akiyama <i>et al.</i> (2009)
Ni-Cu/SiO <sub>2</sub>	80/1,0	1,0	493	3,0	30	75,0	93,0	Lee <i>et al.</i> (2016)
Cu/SiO <sub>2</sub>	40/1,0	-	528	1,5	-	100,0	87,0	Bienholz <i>et al.</i> (2011)

<sup>a</sup> em (% massa) e g, respectivamente

<sup>b</sup> Gradiente de temperatura

<sup>c</sup> Atividade média entre 1 e 5 h

**Fonte:** Acervo pessoal e adaptado de SUN *et al.*, 2016.

Bienholz *et al.* (2011) utilizaram catalisadores de Cu/SiO<sub>2</sub> a uma pressão de 1,5 MPa, temperatura de 528 K, fluxo de H<sub>2</sub> de 300 mL/min e fluxo de glicerol de 5 mL/h e obtiveram conversão de 100,0 % e seletividade a propilenoglicol de 87,0 %. Já em catalisadores de Ni-Cu/SiO<sub>2</sub>, Lee *et al.* (2016) relataram conversão de 75,0% e seletividade a propilenoglicol de 93,0 % a 493 K e 3,0 MPa e atribuíram a boa atividade ao tamanho da partícula de cobre devido à adição de níquel. Por fim, Akiyama *et al.* (2009) realizaram a hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a uma pressão de 0,1 MPa e temperatura de 403-473 K e obtiveram conversão de 100,0 % e seletividade de 96,1 %. O diferencial desse trabalho está no uso de um gradiente de temperaturas no reator, onde a desidratação ocorre na parte mais quente e a hidrogenação é favorecida na parte mais fria do reator.

Além da mudança de fase da reação é possível alterar a fonte de hidrogênio. Assim, diversos autores se dedicaram a investigação da hidrogenólise do glicerol na fase líquida, mas com fonte de hidrogênio interna e o Quadro 2.5 apresenta os parâmetros utilizados,

bem como os catalisadores e solventes do processo. Todos os trabalhos utilizaram reatores batelada, exceto Gandarias *et al.* (2012a) que utilizaram um reator batelada alimentada. D'Hondt *et al.* (2008) realizaram a reação em uma pressão de 0,1 MPa sob atmosfera inerte, temperatura de 503 K e tempo de 15 h e obtiveram como resultado uma conversão de 85,4 % e seletividade a propilenoglicol de 64,0 %. Como parte do glicerol é utilizado para a reforma em fase aquosa do glicerol, a seletividade para o produto desejado é prejudicada (SUN *et al.*, 2016). Em outro trabalho, Vasiliadou *et al.* (2015) utilizaram o metanol para realização da reforma em fase aquosa e obtiveram sob catalisadores de Cu/ZnAlO uma conversão de 86,6 % e seletividade de 51,9 % a 3,5 MPa, 493 K com uma solução de 7,2 % em massa de metanol, 11,4 % em massa de glicerol e água por 4 h. Além disso, foi constatado a partir da marcação do metanol com  $^{13}\text{C}$  que 68,7 % do  $\text{H}_2$  advém da reforma em fase aquosa do metanol e o restante da reforma do glicerol, em adição, isso representa que apenas 1,2 % do total de glicerol reage para gerar hidrogênio. Em um trabalho similar, Yfanti *et al.* (2017) concluíram que 65,0 % do  $\text{H}_2$  foi gerado a partir da reforma em fase aquosa do glicerol e o restante pela reforma do metanol quando um catalisador de Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizado. Conforme tratado anteriormente, a APR do glicerol apresenta maiores desvantagens em relação à CTH, pois, geralmente, necessita de um metal nobre (Pt) e menor rendimento devido ao uso do reagente para geração de hidrogênio, sendo assim, trabalhos relacionados à CTH serão apresentados a seguir.

Gandarias *et al.* (2011) estudaram a reação sob catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e obtiveram uma conversão de 60,4 % e seletividade de 64,6 % quando o doador (2-propanol) foi utilizado em uma proporção molar de 1,5:1 em uma pressão de 4,5 MPa, temperatura de 493 K e tempo de reação de 24 h. Além disso, comparado com a reforma em fase aquosa do glicerol, o processo utilizando 2-propanol se mostrou mais eficiente. Musolino *et al.* (2009) também utilizaram 2-propanol como solvente em um catalisador de Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e obtiveram conversão de 100,0 % e seletividade de 94,0 % ao submeter uma solução alcoólica de glicerol (12 % em massa) a condições de 453 K, 0,5 MPa por 24 h. Em outro trabalho, Gandarias *et al.* (2012a) utilizaram um catalisador de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com proporção de 20:15 em massa dos metais e condições de temperatura e pressão idênticas ao anterior já citado, mas como solvente foi usado, ácido fórmico (3,6 mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), uma conversão de 89,9 % e seletividade a propilenoglicol de 81,6 % foram observadas.

Ainda usando ácido fórmico como molécula doadora, Yuan *et al.* (2013) obtiveram conversão de 97,0 % e seletividade a propilenoglicol de 95,0 % sob catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> com proporção de doador/glicerol de 1:1, 0,5 MPa, 473 K e 18 h de reação. Por



fim, sob catalisadores de Cu/MgAlO, Xia *et al.* (2013) relataram conversão de 93,9 % e seletividade para propilenoglicol de 93,1 % quando a molécula doadora de hidrogênio foi o etanol e condições de 3,0 MPa, 473 K e 10 h foram utilizadas.

**Quadro 2.5 – Hidrogenólise do glicerol sob catalisadores adaptados à APR ou CTH para produção de propilenoglicol.**

Catalisador	Doador	<sup>e</sup> Vol/C <sub>glicerol</sub> /Cat /Qtd doador	T (K)	P (MPa)	t (h)	X (%)	S (%)	Referência
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-propanol	41/4/0,166 <sup>a</sup> /1,5 (Doador):1(Glicerol) molar	493	4,5 (N <sub>2</sub> )	24	60,4	64,6	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Pt/NaY	Glicerol	40/20/-/-	503	0,1 (gás inerte)	15	85,4	64,0	D'Hondt <i>et al.</i> (2008)
Cu/ZnAlO	Metanol	450/11,4/0,6 <sup>b</sup> /7,2 % (massa)	493	3,5 (N <sub>2</sub> )	4	86,6	51,9	Vasiliadou <i>et al.</i> (2015)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido fórmico	135/4/0,498 <sup>a</sup> /3,6 mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	493	4,5 (N <sub>2</sub> )	24	89,9	81,6	Gandarias <i>et al.</i> (2012a)
Cu/MgAlO	Etanol	-/0,022 <sup>c</sup> /0,25/0,087 mol	473	3,0 (N <sub>2</sub> )	10	93,9	93,1	Xia <i>et al.</i> (2013)
Cu/ZrO <sub>2</sub>	Ácido fórmico	10,36/4,4/10 <sup>d</sup> /5 mmol	473	0,5 (N <sub>2</sub> )	18	97,0	95,0	Yuan <i>et al.</i> (2013)
Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-propanol	25/12/0,6/50 mL	453	0,5 (gás inerte)	24	100,0	94,0	Musolino <i>et al.</i> (2009)

<sup>a</sup> g catalisador/g glicerol

<sup>b</sup> Razão mássica catalisador/glicerol

<sup>c</sup> Quantidade de glicerol em mol

<sup>d</sup> Razão molar glicerol/Cu

<sup>e</sup> Unidades: Volume (mL)/ Concentração de glicerol (% massa)/ Massa de catalisador (g)/Quantidade de doador (-)

**Fonte:** Adaptado de WANG *et al.*, 2015 e SUN *et al.*, 2016.

Sendo assim, os catalisadores bimetálicos de cobre e níquel foram escolhidos para avaliação, pois, conforme visto anteriormente, são metais abundantes e baratos, além disso, apresentam propriedades complementares que melhoram o desempenho catalítico. Além do mais, a alumina foi tomada como suporte, pois apresenta características estruturais favoráveis, como alta área superficial, volume e distribuição de poros e características ácidas/básicas que somadas a seu baixo custo, boa resistência térmica, mecânica e hidrotérmica e bom desempenho nos catalisadores revisados anteriormente a fazem um

suporte interessante (SILVA, 1998; TRUEBA e TRASATTI, 2005; ANDRADE, 2019). Já para o solvente doador de hidrogênio foi escolhido o etanol devido ao fato do Brasil ser o segundo maior produtor mundial e ter apresentado excelente desempenho quando utilizado sob condições e catalisador apropriado (ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 2021).

### 2.8.5 Influência da carga metálica

A carga metálica do catalisador é relevante para a conversão e seletividade da reação de hidrogenólise do glicerol. Assim, diversos autores relataram a influência desse parâmetro nas variáveis mencionadas para os catalisadores contendo cobre, níquel ou mistura desses metais. A carga de cobre nos catalisadores revisados anteriormente está descrita no Quadro 2.6.

Bienholz *et al.* (2011) observaram uma relação linear entre a área de superfície metálica de cobre e a conversão de glicerol na hidrogenólise em fase líquida. No entanto, em um alto teor metálico, os sítios de metal diminuem devido à formação de maiores partículas de Cu, que gera uma diminuição na dispersão e facilita o bloqueio dos poros no suporte (PUDI *et al.*, 2015). Além disso, o caráter ácido/básico do suporte é afetado pelo teor metálico, pois este ocupa os sítios nos catalisadores e pode levar a uma perda de atividade catalítica, quando essa depender do caráter desses sítios (GANDARIAS *et al.*, 2012a).

Pudi *et al.* (2015) observaram que a conversão passou de 32,0 % para 59,3 % quando a carga de metal aumentou de 5 para 20 % em massa. Na mesma faixa, a seletividade de propilenoglicol diminuiu de 89,4 para 86,6% e o rendimento de propilenoglicol aumentou de 28,6 para 51,3 %. Esse aumento foi atribuído ao maior número de sítios metálicos (FENG *et al.*, 2012; PUDI *et al.*, 2015). Em contrapartida, quando a carga de metal de 30% em massa foi usada ocorreu uma diminuição na conversão de glicerol (57,3 %), o que se associou à presença de partículas maiores de catalisador. Ademais, partículas grandes de cobre estão relacionadas à maior conversão de propilenoglicol em propanol (WU *et al.*, 2013) e as partículas de Cu agregam-se, assim nem todos os átomos de Cu são considerados disponíveis como ativos (ZHOU *et al.*, 2017).

**Quadro 2.6 – Carga de cobre em diversos catalisadores e resultados da hidrogenólise do glicerol sob esses catalisadores.**

Catalisador	Carga de Cu (% em massa)	X (%)	S (%)	Referência
Raney Cu/MgO	60,60	48,7	83,2	Yue <i>et al.</i> (2014)
Cu/SiO <sub>2</sub>	18,00	51,9	96,6	Vasiliadou <i>et al.</i> (2014)
CuO/MgO	15,00	72,0	97,6	Yuan <i>et al.</i> (2010)
CuO/SiO <sub>2</sub>	31,40	73,4	94,3	Huang <i>et al.</i> (2008)
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66,14	75,7	95,8	Wolosiak-Hnat <i>et al.</i> (2013)
Cu/boemita	10,00	77,5	92,5	Wu <i>et al.</i> (2013)
Raney Cu	-	100,0	95,0	Tanielyan <i>et al.</i> (2013)
Cu/CeO <sub>2</sub>	16,59	100,0	96,9	Zhu <i>et al.</i> (2016)
Cu-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	13,95	100,0	98,0	Zhu <i>et al.</i> (2013)
Cu/SiO <sub>2</sub>	25,00	100,0	98,3	Zhu <i>et al.</i> (2015b)
CuAg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,22	27,0	96,0	Zhou <i>et al.</i> (2010)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,00	70,5	66,9	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,00	~78,0	~55,0	Yun <i>et al.</i> (2014)
CuZnMgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,72	78,2	99,3	Xia <i>et al.</i> (2012a)
Cu-Mg/SiO <sub>2</sub>	10,00	89,5	92,1	Kumar <i>et al.</i> (2020)
PdCuMgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,14	95,0	96,1	Xia <i>et al.</i> (2011)
CuZn/MgO	40,00	98,7	93,4	Mondal <i>et al.</i> (2017)
Ru-Cu/ZrO <sub>2</sub>	0,19	100,0	83,5	Liu <i>et al.</i> (2011)
Ru-Cu/bentonita	0,61	100,0	86,4	Jiang <i>et al.</i> (2009)
Cu-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,00	100,0	>90,0	Panyad <i>et al.</i> (2011)
Cu-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,58	85,5	83,7	Li <i>et al.</i> (2013)
Cu-Ru/MgO	6,00	98,2	75	Pandey e Biswas, (2020)
Cu-Zn/MgO	35,00	100,0	~80,0	Pandey e Biswas, (2019)
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	100,0	96,1	Akiyama <i>et al.</i> (2009)
Ni-Cu/SiO <sub>2</sub>	77,00	75,0	93,0	Lee <i>et al.</i> (2016)
Cu/SiO <sub>2</sub>	-	100,0	87,0	Bienholz <i>et al.</i> (2011)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,00	60,4	64,6	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Cu/ZnAlO	48,95	86,6	51,9	Vasiliadou <i>et al.</i> (2015)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,00	89,9	81,6	Gandarias <i>et al.</i> (2012a)
Cu/MgAlO	7,34	93,9	93,1	Xia <i>et al.</i> (2013)
Cu/ZrO <sub>2</sub>	20,00	97,0	95,0	Yuan <i>et al.</i> (2013)

**Fonte:** Acervo pessoal e adaptado de WANG *et al.*, 2015 e SUN *et al.*, 2016.

Em outro trabalho, Yuan *et al.* (2010) verificaram que quando a quantidade de cobre aumentou de 10 para 20% em massa, as áreas superficiais dos catalisadores de CuO/MgO diminuíram de 26,2 para 11,9 m<sup>2</sup>/g e isso foi atribuído à ocupação da superfície de MgO por partículas de CuO. Assim, essa diminuição na área de superfície foi associada à diminuição da conversão quando o teor metálico passou de 15 % (72,0 %) para 20 % (58,4 %). Por fim, Gandarias *et al.* (2012a) estudando catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concluíram que o teor metálico não possui influência significativa na seletividade a propilenoglicol, mas sim a temperatura e a razão mássica de Cu/Ni estão diretamente relacionadas à obtenção de propilenoglicol, na qual a razão ótima foi de 0,72.

### 2.8.6 Influência da pressão

A pressão é um parâmetro de fundamental importância quando a hidrogenólise do glicerol é conduzida com adição de hidrogênio externo. Com isso, o efeito desse parâmetro foi analisado por Pudi *et al.* (2015) em um reator batelada com uso de catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com razão mássica dos metais de 1:1. A pressão foi variada no intervalo de 1,5 a 6,0 MPa a uma temperatura constante de 483 K, solução aquosa com 20 % de glicerol em massa, 12 h de reação e 2 g de catalisador. Tanto a conversão quanto a seletividade a propilenoglicol aumentaram no intervalo estudado. A conversão aumentou de 34,0 % a 62,0 % e a seletividade passou de 69,2 % para 93,0 %. Os autores atribuíram esses resultados à maior disponibilidade de hidrogênio na superfície do catalisador quando pressões mais altas foram utilizadas. Sendo assim, a hidrogenação do acetol a propilenoglicol é favorecida a pressões mais altas. Além disso, a seletividade a 1-propanol permanece praticamente constante em 10,0 % e a seletividade a outros produtos de degradação diminui de 25,3 % para 3,6 %.

Wolosiak-Hnat *et al.* (2013) estudaram o efeito da pressão de hidrogênio em condições de temperatura de 473 K, 24 h de reação, solução aquosa de 80 % em massa de glicerol e 6 % em massa de catalisador de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A reação foi conduzida nas pressões de 3,5; 4,1; 5,5; 8,0 e 8,7 MPa e verificou-se que a conversão aumentou de 59,0 % para 72,1 % e a seletividade para propilenoglicol variou de 77,4 % a 94,6 % dentro do intervalo estudado, sendo o extremo superior o ponto com a mais alta conversão e seletividade. Os autores justificaram esse crescimento com base no aumento da taxa de hidrogenação do acetol, pois o hidrogênio chega mais facilmente à superfície catalítica, que desloca o

equilíbrio para a formação de propilenoglicol. Além do mais, sugerem que a pressão de 4,0 MPa é o ponto ideal para a reação de hidrogenólise, uma vez que ao dobrar para 8,0 MPa o ganho de seletividade é menor que 1,0 % e o de conversão menor que 10,0 %.

Balaraju *et al.* (2009) e Pandey e Biswas (2020) utilizando outros tipos de metais e suportes, Ru/C e Cu-Ru/MgO, sugeriram que a seletividade para propilenoglicol a altas pressões (> 2,0 MPa e > 0,72 MPa, respectivamente) pode ser prejudicada devido a degradação do glicerol a etilenoglicol e hidrogenólise a outros álcoois inferiores.

### 2.8.7 Influência da temperatura

Para toda reação a temperatura é um parâmetro importantíssimo, assim não seria diferente para a hidrogenólise do glicerol. A conversão e a seletividade apresentam alterações razoáveis quando foi estudada a variação desse parâmetro. Pudi *et al.* (2015) observaram que a conversão de glicerol aumentou de 17,5 % a 463 K para 73,2 % a 503 K em um reator batelada operado por 12 h a 4,5 MPa de H<sub>2</sub> e carga de 2 g de catalisador (Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por outro lado, a seletividade a propilenoglicol caiu de 96,1 % para 40,0 % na mesma faixa de temperatura analisada. O rendimento máximo de 51,3 % foi obtido a 483 K e foi sugerido que acima dessa temperatura o propilenoglicol sofre hidrogenólise adicional gerando outros produtos, como 1-propanol, etanol, entre outros.

A influência da temperatura também foi estudada por Wolosiak-Hnat *et al.* (2013), que verificaram o aumento da conversão (14,4 % a 92,4 %) com o aumento da temperatura na faixa de 423 a 503 K. Em contraste, a seletividade aumentou de 14,8 % na temperatura mais baixa e atingiu um máximo de 90,8 % na temperatura de 473 K, em temperaturas superiores a 483 K foi observado um decréscimo no valor da seletividade para propilenoglicol. A razão para a alta seletividade na faixa de 473 a 483 K pode ser a facilidade de ativação do grupo hidroxila terminal da molécula de glicerol, ademais, em temperaturas maiores que 483 K, a clivagem da ligação C–C do propilenoglicol é favorecida diminuindo sua seletividade e aumentando a geração de outros produtos (etanol, metanol, etano e metano). Trabalhos com catalisadores de outros metais e suportes, como Raney Ni e Ru/SiO<sub>2</sub>, sugerem que a temperatura mais alta é útil para a clivagem da ligação C–O enquanto inibe a clivagem da ligação C–C e, além do mais, a degradação adicional dos dióis pode ocorrer em temperaturas de reação mais altas (YIN *et al.*, 2009; VASILADOU e LEMONIDOU, 2011).

## 2.8.8 Influência da concentração de glicerol

Outro parâmetro importante para hidrogenólise do glicerol é a concentração desse reagente na solução de alimentação. Em catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pudi *et al.* (2015) verificaram que a conversão diminui com o aumento da concentração de glicerol na solução aquosa de alimentação. Além disso, foi notado um decréscimo na seletividade a propilenoglicol passando de aproximadamente 95,0 % com solução aquosa com 10 % em massa de glicerol para aproximadamente 70 % para solução aquosa com 30 a 80 % em massa de glicerol. O rendimento passou de 58,2 % para 15,0 % quando o percentual mássico de glicerol na solução passou de 10 para 80. A diminuição da conversão foi atribuída ao número constante de sítios ativos disponíveis para converter o glicerol. Já a diminuição da seletividade a propilenoglicol foi relacionada com a formação de 1-propanol.

Para os catalisadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> testados por Wolosiak-Hnat *et al.* (2013), a conversão aumentou com o aumento da concentração de glicerol na solução aquosa de entrada. A conversão variou de 52,7 % para 73,4 % quando a massa de glicerol na solução aquosa foi variada de 20 a 90 %. No intervalo de 20-80% em massa, a seletividade para propilenoglicol aumentou de 53,9 para 90,8 % e para valores acima de 80 % foi observado um decréscimo na seletividade relacionado com a clivagem das ligações C-C do glicerol e do propilenoglicol. Além disso, os autores afirmaram que seletividades mais baixas para propilenoglicol podem estar relacionadas a uma taxa mais baixa do primeiro estágio de hidrogenólise (desidratação) e que o excesso de água altera o equilíbrio e também pode desativar o catalisador.

Dasari *et al.* (2005) verificaram que para soluções de glicerol com mais do que 80 % em massa ocorreu uma diminuição na seletividade devido à degradação do produto da reação na forma de polimerização. Portanto, é essencial ter pelo menos de 10 a 20 % de solvente (água, metanol) para minimizar a degradação. Além disso, o uso excessivo de água gera maiores custos, pois são necessários equipamentos maiores e etapa de purificação mais dispendiosa (DASARI *et al.*, 2005; VASILIADOU e LEMONIDOU, 2011) e, em adição, soluções muito concentradas em glicerol podem prejudicar a disponibilidade de hidrogênio e do substrato na superfície do catalisador devido à maior resistência a difusão relacionada a alta viscosidade da solução (FENG *et al.*, 2011 *apud* FENG *et al.*, 2016; SHARMA *et al.*, 2014). Por fim, Vasiliadou e Lemonidou (2011)

sugeriram que quando foi mantida constante a razão em massa do catalisador/glicerol ao se variar a concentração de glicerol, a conversão do glicerol apresentou apenas ligeiras variações com a diluição, implicando que a água atua apenas como um solvente. No entanto, a água pareceu retardar as reações de clivagem da ligação C–C, pois a seletividade ao etilenoglicol reduziu drasticamente com o seu aumento e desfavoreceu as reações de oligomerização (VASILIADOU e LEMONIDOU, 2011).

## 2.9 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

A desativação catalítica é uma adversidade na hidrogenólise do glicerol e pode acontecer de diversas formas, entre elas estão o envenenamento, formação de coque, incrustação, sinterização e lixiviação, sendo que as fontes mais comuns são a sinterização, formação de coque/incrustação e lixiviação (NANDA *et al.*, 2016, LIU, 2014). Outras fontes de desativação que também foram relatadas são a oxidação parcial das espécies de metal devido ao meio aquoso (CHIMENTÃO *et al.*, 2017), a hidroxilação da superfície do suporte tanto pela água gerada na reação quanto pela já presente no meio reacional (CHIMENTÃO *et al.*, 2020), o colapso da estrutura mesoporosa do suporte (VASILIADOU *et al.*, 2014) e a diminuição da seletividade a propilenoglicol devido a formação de sítios ácidos de Brønsted através da interação dos sítios ácidos de Lewis com o vapor/água líquida presente no sistema (ALHANASH *et al.*, 2010).

### 2.9.1 Formação de coque/Incrustação

A formação de coque é um dos principais fatores de desativação catalítica na hidrogenólise do glicerol (LUO *et al.*, 2011), sendo o coque considerado uma mistura de depósitos carbonáceos alifáticos (mais fáceis de queimar) e poliaromáticos (mais difíceis de queimar) (BARBIER, 1987). Além disso, a hidrogenólise direta é mais suscetível à desativação dos sítios ativos do metal por deposição de coque em comparação com a via do acetol, devido à necessidade de proximidade do local de adsorção da molécula aceptora e doadora para que a transferência de hidrogênio seja efetiva (GANDARIAS *et al.*, 2011).

Oliveira *et al.* (2011) sugeriram que os depósitos de carbono são formados a partir de compostos policondensados e cíclicos pesados formados através de sítios ácidos, além do

mais, Suprun *et al.* (2009) propuseram que os depósitos de carbono são resultantes de reações consecutivas do glicerol, como a oligomerização em sítios ácidos, reações colaterais entre produtos desidratados como acetol e/ou condensações secundárias de aldeídos e derivados de furano. Por fim, Sousa *et al.* (2012) utilizaram a técnica de espectroscopia Raman para quantificar e qualificar o tipo de depósito formado, onde associaram a banda D ao carbono não desativador (carbono amorfo) e a banda G ao carbono desativador (carbono grafítico).

Além do mais, a incrustação da superfície do catalisador por compostos que não podem ser desorvidos devido à baixa temperatura de reação é outra importante fonte de desativação catalítica (SEPÚLVEDA *et al.*, 2017). Sendo assim, tanto espécies fortemente adsorvidas quanto as espécies carbonáceas na superfície do catalisador resultam na perda de sítios ativos e na diminuição da atividade observada (VASILIADOU *et al.*, 2014);

### **2.9.2 Sinterização**

A sinterização é outra forma comum de desativação catalítica e ocorre devido à contribuição combinada de fatores, como presença de hidrogênio, água, glicerol, e temperatura e é responsável pela perda de atividade catalítica (ZHOU *et al.*, 2012).

A influência da água na hidrogenólise do glicerol é muito importante do ponto de vista técnico-econômico, pois aumenta os custos de capital e de operação e é responsável pela desativação do catalisador Cu/C (MONTASSIER *et al.*, 1995; VASILIADOU e LEMONIDOU, 2011), além do mais, Bienholz *et al.* (2010) concluíram que água tem um efeito muito maior na sinterização do que o aumento na temperatura de reação causando uma grande perda de área superficial e aumento do tamanho da partícula do catalisador. Sendo assim, o solvente da reação desempenha um papel fundamental na prevenção da agregação de espécies de cobre (BIENHOLZ *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2013).

Para catalisadores de cobre, Vasiliadou *et al.* (2014) verificaram que a sinterização constitui o principal obstáculo para sua aplicação industrial. Em outro trabalho, Vasiliadou *et al.* (2009) observaram que a diminuição da atividade dos catalisadores de níquel pode ser atribuída à sinterização das partículas reduzidas, que é causada por altas temperaturas e pela natureza da fase líquida da reação.

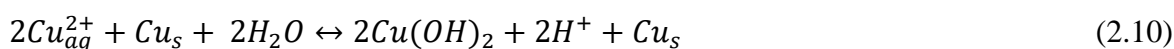
As pequenas partículas de cobre são muito mais oxidáveis do que as grandes e podem gerar óxido ou hidróxido de cobre (I) que são espécies instáveis e solúveis. No



entanto, em condições experimentais específicas, elas podem sofrer a reação de desproporção (POURBAIX, 1963 *apud* MONTASSIER *et al.*, 1995), como mostra a Equação 2.9.



O crescimento das partículas de cobre no catalisador também é explicado pela adsorção das espécies  $Cu^{2+}$  nas partículas maiores e por sua redução, como mostram as Equações 2.10 e 2.11 (MONTASSIER *et al.*, 1995).



### 2.9.3 Lixiviação

A formação de coque e sinterização do cobre são consideradas as causas principais da desativação catalítica, enquanto que a lixiviação do cobre exerce um efeito menor (PANYAD *et al.*, 2011). No entanto, foi sugerido que a lixiviação do metal é devido à presença de água e inicia a partir de uma reação de desproporção, conforme apresentado nas Equações 2.9, 2.10 e 2.11 (POURBAIX, 1963 *apud* MONTASSIER *et al.*, 1995).

Montassier *et al.* (1995) em estudos sobre o catalisador de Cu/C relataram que a lixiviação ocorreu quando o catalisador foi tratado com água sob baixa pressão de hidrogênio (0,1 MPa). Neste caso, a reação da Equação 2.11 é muito lenta e se a reação da Equação 2.10 também for bastante lenta, parte dos íons  $Cu^{2+}$  também serão arrastados pelo fluxo de água. No entanto, se a pressão for maior que 1,7 MPa, a reação é suficientemente rápida para evitar qualquer perda metálica (MONTASSIER *et al.*, 1995).

A perda de atividade devido à desativação catalítica está associada à diminuição de sítios ativos no catalisador, como a perda de área metálica devido à sinterização, à perda de metal na lixiviação, à incrustação de moléculas nos sítios ativos e à cobertura dos sítios ativos pela deposição carbonácea. A atividade de catalisadores desativados por causa da formação de coque ou incrustação pode ser recuperada por combustão e posterior redução

(PANYAD *et al.*, 2011). No entanto, o tratamento térmico não é suficiente para recuperar a atividade dos catalisadores desativados por sinterização (PANYAD *et al.*, 2011).

### 3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar a produção de propilenoglicol a partir do glicerol, utilizando catalisadores à base de Cu e Ni suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, em um sistema reacional em batelada com formação de hidrogênio *in situ* através da CTH de um solvente apropriado, como o etanol.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- ✓ Avaliar as propriedades e o desempenho do níquel, do cobre e do bimetálico (NiCu) suportado em alumina na reação de hidrogenólise;
- ✓ Avaliar a eficiência da reação realizada com hidrogênio externo e gerando *in situ*;
- ✓ Avaliar a influência das condições operacionais na reação de hidrogenólise com hidrogênio gerado *in situ*;
- ✓ Verificar as fontes de desativação catalítica e sua influência na reação de hidrogenólise;

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, inicialmente, serão abordadas as metodologias aplicadas ao processo de síntese e caracterização dos catalisadores utilizados no estudo. Por fim, tanto a metodologia utilizada para a realização dos ensaios reacionais, bem como para a quantificação dos produtos e parâmetros de desempenho da reação serão apresentadas.

#### 4.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Inicialmente foi preparada uma série de catalisadores com teor mássico metálico de 10 % e diferentes proporções mássicas dos metais (Ni e Cu) suportados em alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) através do método de impregnação úmida. Para isso, as massas dos sais de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2.5H<sub>2</sub>O (98 %, Sigma-Aldrich®) e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ( $\geq$ 97 %, Sigma-Aldrich®) foram pesadas de forma que a síntese resulte em 2 g de catalisador. Em seguida, ambos sais metálicos foram solubilizados juntos em 50 mL de água ultrapura. Após isso, a solução foi agitada em um rotaevaporador por 1 h a uma taxa de 50 rpm. A seguir, o suporte, isto é, a alumina comercial (Degussa® Tipo 221,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) previamente calcinada para remoção de água a 500 °C por 3 h a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, foi suspensa em 50 mL de água ultrapura e adicionado à solução dos sais metálicos. Em seguida, essa solução foi misturada por 2 h a 50 rpm em um rotaevaporador e após isso o solvente foi eliminado sob vácuo pelo mesmo período de tempo a uma temperatura de 80 °C. Para os catalisadores monometálicos o mesmo procedimento foi adotado. Sendo assim, o material impregnado foi seco em estufa por 18 h a 60 °C. Por fim, o catalisador preparado foi calcinado por 3 h a 500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma mufla e, após isso, foi peneirado para um tamanho de partícula menor que 0,150 mm.

O Quadro 4.1 mostra a razão mássica utilizada para preparação do catalisador, bem como a nomenclatura adotada após a sua preparação.

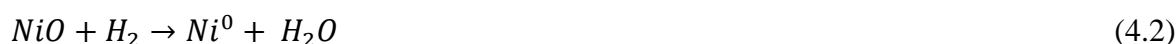
**Quadro 4.1 – Nomenclatura dos catalisadores após síntese e calcinação, teor nominal dos óxidos e proporção mássica nominal dos metais.**

Catalisador	Teor CuO (%)	Teor NiO (%)	Cu/Ni (m/m)
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,21	0,00	-
4NiO6CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,32	5,15	1,50
4,5NiO5,5CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,90	5,59	1,30
6NiO4CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,02	7,49	0,70
7NiO3CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,06	8,44	0,50
8NiO2CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81	9,67	0,30
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	12,39	-

**Fonte:** Acervo pessoal.

#### 4.1.1 Pré-tratamento dos catalisadores

Os catalisadores calcinados foram submetidos a uma etapa de redução, antes de serem utilizados nos ensaios reacionais. Nesse pré-tratamento os óxidos de cobre (CuO) e de níquel (NiO) são reduzidos a cobre (Cu<sup>0</sup>) e níquel metálico (Ni<sup>0</sup>), como mostram as reações a seguir.



Para essa etapa foi utilizado um reator de quartzo, no qual as amostras foram colocadas sob fluxo de 100 mL/min de H<sub>2</sub> por 4 h a 500 °C. No final, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob o mesmo fluxo da etapa de aquecimento e estabilização.

O Quadro 4.2 mostra a razão mássica utilizada para preparação do catalisador, bem como a denominação adotada após a redução. A composição mássica de Cu<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup> e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi determinada considerando que os óxidos de cobre e níquel foram completamente reduzidos e que a composição após a redução é a composição nominal do Quadro 4.1.

**Quadro 4.2 – Nomenclatura dos catalisadores após redução, teor e proporção mássica nominal.**

Catalisador	Teor Cu (%)	Teor Ni (%)	Cu/Ni (m/m)
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,00	0,00	-
4Ni6Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,00	4,00	1,50
4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,65	4,35	1,30
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,12	5,88	0,70
7Ni3Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,33	6,67	0,50
8Ni2Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,31	7,69	0,30
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	10,00	-

**Fonte:** Acervo pessoal.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

Para caracterizar os catalisadores preparados em relação às suas propriedades químicas e físicas foram utilizados os métodos de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, redução a temperatura programada, difração e fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de transmissão com espectroscopia de raios X por energia dispersiva, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. A seguir serão detalhados os equipamentos, procedimentos e propósito de cada método utilizado.

### 4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

O espectrômetro de energia dispersiva Shimadzu EDX-720 com colimador de 5 mm foi utilizado para a realização da análise de fluorescência de raios X. O equipamento possui um tubo de raios X com ânodo de ródio (Rh) que opera entre 5-50 kV e 1-1000 µA. Essa técnica permite a análise qualitativa e quantitativa de elementos com pesos atômicos entre o sódio (Na) e o urânio (U) e foi utilizada para determinar a quantidade real dos metais impregnados na amostra e para a determinação da ocorrência de lixiviação.

### 4.2.2 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

O método de fisissorção de nitrogênio realizado através de um equipamento ASAP 2020 na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) foi utilizado para determinar as áreas específicas dos catalisadores calcinados. Para isso, inicialmente, o reator foi carregado com 100 mg de amostra que foi pré-tratada na temperatura de 200 °C por 2 h para a retirada de água e gases fisicamente adsorvidos em sua superfície. Em seguida, foi medida a adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> na região de pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,03 a 0,20 e, então, a área foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller).

### **4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica permite determinar propriedades dos materiais através do estudo da variação de massa de uma amostra com a temperatura em uma atmosfera controlada. Dentre essas propriedades se encaixam transformações físicas, como a quantificação de água livre e ligada e processos de condensação e sublimação e transformações químicas, como a decomposição, degradação e oxidação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Para a análise termogravimétrica, parte da amostra de catalisador recuperada após a reação de hidrogenólise do glicerol, isto é, de 9 a 13 mg, foi transferida para uma termobalança Shimadzu DTG-60H. O sistema foi aquecido até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético a 100 mL/min e, em seguida, resfriado para temperatura ambiente. Para as amostras analisadas, o objetivo foi avaliar a eficiência do processo de calcinação e a formação de coque sobre os catalisadores utilizados.

### **4.2.4 Redução a temperatura programada (TPR)**

A redução a temperatura programada permite inferir os tipos de espécies químicas presentes amostra, bem como sua interação com o suporte e o grau de redução do material através da análise da temperatura e área dos picos de redução dos óxidos metálicos presentes na amostra quando submetidos a um fluxo contínuo de hidrogênio com aumento controlado de temperatura.

As análises de TPR dos catalisadores calcinados foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. No início, amostras de aproximadamente 150 mg foram inseridas em um reator de quartzo e aquecidas de 25 °C a 200 °C sob fluxo de 30 mL/min de N<sub>2</sub> e mantidas a 200 °C durante 30 min. Em seguida, o forno foi resfriado até 50 °C e após isso foi aquecido até 900 °C a uma taxa de 10 °C/min em uma vazão de 30 mL/min de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> onde um detector de condutividade térmica (TCD) registrou o consumo de H<sub>2</sub>.

#### **4.2.5 Difração de raios X (DRX)**

O difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni foi utilizado para identificar e caracterizar as fases cristalinas presentes nos catalisadores preparados. As análises foram realizadas pelo método do pó com escaneamento realizado no modo contínuo operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 15 mA,  $\lambda = 0,15418$  nm). A velocidade do goniômetro foi de  $10^\circ$  ( $2\theta$ ). $\text{min}^{-1}$ , com variação do ângulo na faixa de  $5$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) com passo de  $0,02^\circ$ .

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

A microestrutura das amostras frescas e pós-reação foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com uso do microscópio FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20, que opera com tensão de aceleração de 200 kV. Para isso, o material a ser caracterizado foi solubilizado em álcool isopropílico e, em seguida, essa solução foi colocada sobre agitação no banho ultrassônico por 30 min. Ao final, uma gota dessa solução foi despejada sobre a grade de cobre com filme carbono, na qual foi feita a análise.

A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) acoplada à microscopia eletrônica foi utilizada na verificação da distribuição de níquel, cobre e alumínio em uma determinada região da amostra analisada.

#### **4.2.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A quantificação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted foi determinada por FTIR *in situ* utilizando piridina como molécula sonda. Os espectros de infravermelho no modo transmissão foram obtidos em equipamento da Bruker modelo Vertex 70. As medidas foram realizadas com o uso de uma célula de reflectância difusa da Harrick e detector MCT. Foram realizadas medidas das amostras reduzidas de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{Ni}6\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para as análises, uma pastilha autossuportada do material, prensada com 5 toneladas, foi colocada na célula de transmissão e pré-tratada a uma vazão constante de argônio

(100 cm<sup>3</sup>/min) e aquecida até 350 °C a uma taxa de 5 °C/min e após atingir a temperatura permaneceu nesta durante 60 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado e os espectros foram coletados a 200 °C na faixa espectral de 625 a 4000 cm<sup>-1</sup> com uma resolução nominal de 4 cm<sup>-1</sup>, usando KBr como *background*.

Os espectros coletados foram tratados através da subtração do espectro de referência, isto é, aquele sem adição de piridina. Além do mais, para a determinação da concentração dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted foram utilizados os coeficientes de extinção integrado de  $\epsilon_L = 1,73 \text{ cm}/\mu\text{mol}$  e  $\epsilon_B = 1,23 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ , respectivamente, determinados por Tamura, Shimizu e Satsuma (2012).

### 4.3 ENSAIOS REACIONAIS

A hidrogenólise do glicerol foi conduzida em um reator batelada de aço inoxidável com aproximadamente 100 mL de volume. A agitação da solução foi realizada através de uma chapa aquecedora com agitação magnética, onde uma barra magnética oval foi adicionada ao interior do sistema reacional. A temperatura necessária para a reação foi alcançada com o uso de uma camisa de aquecimento externa ao reator. A temperatura foi medida através de um controlador de temperatura (KM3P) conectado a um termopar mantido dentro de uma tubulação interna ao reator e que está em contato com a solução. Para um melhor fluxo de calor e encaixe da camisa de aquecimento, o reator foi colocado em um bloco cilíndrico de alumínio.

#### 4.3.1 Avaliação dos catalisadores

Os catalisadores descritos no Quadro 4.2 foram testados para produção de propilenoglicol e outros produtos através da reação de hidrogenólise do glicerol com adição de hidrogênio externo, conforme o método a seguir. Inicialmente foi preparada uma solução de concentração molar de glicerol ( $\geq 99,5 \%$ , Sigma-Aldrich®) em água ultrapura de 2,257 mol/L (~20 % m/m). Posteriormente, 20 mL dessa solução foram inseridos no reator junto com 350 mg de catalisador. Após isso, o sistema foi pressurizado com 30 bar de N<sub>2</sub> e mantido nessa pressão por 20 minutos com a finalidade de se identificar possíveis



vazamentos. Em seguida, o sistema foi despressurizado até a pressão ambiente e purgado com N<sub>2</sub> por 10 min e, posteriormente, com H<sub>2</sub> por outros 10 min.

Por fim, o reator foi pressurizado a 20 bar de H<sub>2</sub>, aquecido até 200 °C e a solução inicial foi agitada a 450 rpm. A partir do momento que a temperatura desejada foi atingida, o tempo de reação foi iniciado. Ao final da reação, isto é, um tempo de 4 ou 24 h depois do início, o reator foi resfriado através de um banho de gelo até atingir a temperatura de 35 °C. Sendo assim, uma alíquota da solução final foi retirada e filtrada com auxílio de um filtro de seringa de PTFE hidrofílico com 13 mm de diâmetro e 0,22 µm de poro.

Para os ensaios reacionais sem adição de hidrogênio externo, a solução foi preparada em mesma concentração molar, no entanto, o solvente utilizado foi o doador de hidrogênio, isto é, o etanol (≥ 99,9 %, Sigma-Aldrich®). Além disso, realizou-se a purga somente com N<sub>2</sub> e, no início da reação, o reator foi pressurizado com 20 bar de N<sub>2</sub> e a reação foi conduzida somente no tempo de 24 h. Os passos subsequentes foram idênticos aos adotados para a reação com adição de hidrogênio externo.

#### **4.3.2 Recuperação dos catalisadores**

Após os ensaios reacionais, os catalisadores foram recuperados mediante processo de centrifugação a 6000 rpm durante 10 min. Esse processo foi repetido duas vezes, ou seja, na primeira vez foi utilizado o próprio conteúdo reacional com adição de água ultrapura e na segunda vez foi adicionada somente água ultrapura, a fim de lavar o material para remoção da solução reacional em contato com o sólido. Após isso, o sólido foi seco em estufa a 80 °C por 24 h e, posteriormente, analisado pelas técnicas descritas anteriormente.

#### **4.3.3 Avaliação dos parâmetros de operação**

Após os testes realizados nas condições operacionais descritas na seção 4.3.1, foi escolhido o catalisador com melhor desempenho catalítico com objetivo de realizar novos ensaios para avaliação da influência dos parâmetros de operação no desempenho reacional. Nesses ensaios, um dos parâmetros de reação foi alterado (temperatura, tempo, razão molar de solvente/glicerol ou tipo da fonte de hidrogênio), enquanto os outros parâmetros foram

mantidos constantes. Dessa forma, foi possível avaliar como cada parâmetro pode afetar o desempenho da reação.

#### 4.3.4 Análise por cromatografia gasosa

Os produtos líquidos da reação foram analisados por cromatografia a gás em um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 equipado com detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar Rtx<sup>®</sup>-1 fabricada em sílica fundida com fase estacionária de dimetil polissiloxano, 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e filme com espessura de 3,0 µm. O cromatógrafo foi operado por computador contendo o programa *GC Solution*, que permitiu processar a análise de picos cromatográficos. Para cada análise, foi retirada uma alíquota de 150µL da amostra desejada que foi diluída em 150 µL de dimetilformamida (DMF). A mistura foi analisada injetando-se 1 µL de amostra, utilizando uma seringa adequada para esse tipo de análise, no injetor *split* do cromatógrafo. As condições de operação para análise de cromatografia a gás estão apresentadas no Quadro 4.3.

**Quadro 4.3 – Condições de operação do cromatógrafo a gás.**

Parâmetros	
Temperatura do injetor	240 °C
Temperatura do detector	280 °C
Temperatura inicial da coluna	75 °C (estável por 1 min)
Rampa de aquecimento	10 °C/min <sup>-1</sup> (até atingir 230 °C)
Temperatura final da coluna	230 °C (estável por 5 min)
Injeção (Split)	100
Gás de arraste	Hélio
Fluxo total	245,1 mL/min
Fluxo da coluna	2,40 mL/min

**Fonte:** Acervo pessoal.

Os cálculos das conversões, seletividades e rendimentos das reações foram realizados a partir do método de calibração por padrão externo. No Apêndice A encontram-se as curvas de calibração.

Os gases gerados na reação foram coletados e, posteriormente, analisados qualitativamente em um cromatógrafo Bruker 450, equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD), uma coluna HayeSep Q (80-100 mesh) fabricada em UltiMetal com 3,0 m de comprimento, 1/8" de diâmetro externo e 2,0 mm de diâmetro interno) e duas peneiras moleculares MolSieve 5Å (45-60 mesh) fabricada em UltiMetal com 3,0 m de comprimento, 1/8" de diâmetro externo e 2,0 mm de diâmetro interno.

#### 4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

O desempenho catalítico será avaliado em relação à conversão global do glicerol ( $X$ ), seletividades aos produtos ( $S_i$ ) e rendimentos ao propilenoglicol ( $Y_{PG}$ ), como segue nas equações abaixo.

A conversão global de glicerol ( $X$ ) é calculada como segue:

$$X (\%) = \frac{C_{glicerol,e} - C_{glicerol,s}}{C_{glicerol,e}} 100 \quad (4.3)$$

onde  $C_{glicerol,e}$  e  $C_{glicerol,s}$  representam a concentração molar de glicerol na entrada e saída do reator, respectivamente.

A seletividade ( $S_i$ ) a produtos de interesse foi determinada como segue:

$$S_i (\%) = \frac{C_i}{C_{glicerol,e} - C_{glicerol,s}} 100 \quad (4.4)$$

onde  $C_i$  é o concentração molar de produto  $i$  e o denominador expressa a quantidade molar reagida.

O rendimento ao produto de interesse, isto é, o propilenoglicol ( $Y_{PG}$ ) foi calculado como:

$$Y_{PG} (\%) = X(\%) \frac{S_{PG}(\%)}{100} \quad (4.5)$$

onde  $S_{PG}$  representa a seletividade ao propilenoglicol e as demais variáveis já foram devidamente apresentadas.

Por fim, para comparação com resultados da literatura foi calculada a produtividade (Prod) de propilenoglicol como segue:

$$Prod = \frac{m_{PG}}{m_{METAL} \cdot t} \quad (4.6)$$

onde  $m_{PG}$  representa a massa de propilenoglicol produzida em gramas,  $m_{METAL}$  é a massa de metal utilizada em gramas e  $t$  é o tempo da reação em horas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões em relação às caracterizações dos catalisadores pré e pós-reação, bem como a respeito dos testes reacionais desempenhados por estes catalisadores.

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES: PRÉ-REAÇÃO

A partir das técnicas de caracterizações apresentadas anteriormente, os catalisadores preparados foram analisados e os resultados e discussões acerca dessas serão apresentados a seguir.

#### 5.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A partir da análise de fluorescência de raios X (FRX) foi possível determinar a composição química real dos catalisadores de Ni e/ou Cu suportados em alumina ( $Al_2O_3$ ) e calcinados a 500 °C por 3h, conforme mostra o Quadro 5.1.

Observa-se que os valores reais se encontram bem próximos aos valores teóricos para os catalisadores monometálicos. No entanto, para os catalisadores bimetalicos se pode notar que há uma discrepância para valores maiores em ambos os metais, onde o teor mássico total determinado para todos os catalisadores foi de aproximadamente 14,0 %, enquanto que o valor nominal é de 10,0 %, sendo que a intensidade de radiação emitida pelos metais, por estar em uma faixa muito próxima, pode ter causado este efeito.

**Quadro 5.1 – Teor e proporção mássica nominal e real.**

Catalisador	Nominal			Real		
	Teor Cu (%)	Teor Ni (%)	Cu/Ni (m/m)	Teor Cu (%)	Teor Ni (%)	Cu/Ni (m/m)
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,00	0,00	-	10,89	0,00	-
4Ni6Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,00	4,00	1,50	7,54	5,96	1,27
4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,65	4,35	1,30	7,14	6,52	1,10
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,12	5,88	0,70	5,30	8,82	0,60
7Ni3Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,33	6,67	0,50	4,23	9,80	0,43
8Ni2Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,31	7,69	0,30	3,01	11,43	0,26
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	10,00	-	0,00	11,05	-

**Fonte:** Acervo pessoal.

Chebakova *et al.* (2021), em estudos sobre a acurácia do método de FRX para determinação de níquel e cobre, concluíram que a intensidade da radiação emitida foi afetada não apenas pelo conteúdo do elemento, mas também pelo tamanho das partículas, composição química, distribuição dos elementos e peso atômico e outros parâmetros experimentais e características da amostra. Além disso, quando as partículas metálicas estavam em nanoescala, o cobre apresentou um desvio negativo da composição real. Vale ressaltar que o método baseado na FRX é semiquantitativo e, portanto, os valores encontrados estão dentro do erro aceitável. Para uma análise quantitativa é necessário fazer uma curva de calibração com padrões conhecidos.

Por fim, é possível notar que a proporção mássica nominal e real não apresenta grandes divergências e que divergências nos valores encontrados também podem estar associadas à problemas nos reagentes e erros ocorridos durante a preparação do catalisador, além das incertezas do método descritas anteriormente.

### 5.1.2 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

O Quadro 5.2 apresenta os resultados para a área específica ( $A_{BET}$ ) obtidos pelo método de fisissorção de N<sub>2</sub> e a Figura 5.1 apresenta a isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> para o catalisador 4,5NiO5,5CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para os catalisadores calcinados, as áreas específicas variaram entre 169 m<sup>2</sup>/g para o catalisador CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 182 m<sup>2</sup>/g para o catalisador 6NiO4CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, a área superficial do suporte utilizado foi de 226 m<sup>2</sup>/g. Os catalisadores obtidos pelo método de impregnação mostraram uma diminuição da área superficial em relação ao suporte puro, uma vez que ocorre o bloqueio dos poros ou aglomeração na superfície do suporte durante a deposição metálica.

**Quadro 5.2 – Área específica ( $A_{BET}$ ) dos catalisadores calcinados.**

Catalisador	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	169
4NiO6CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	176
4,5NiO5,5CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	175
6NiO4CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	182
7NiO3CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	181
8NiO2CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	176

**Fonte:** Acervo pessoal.

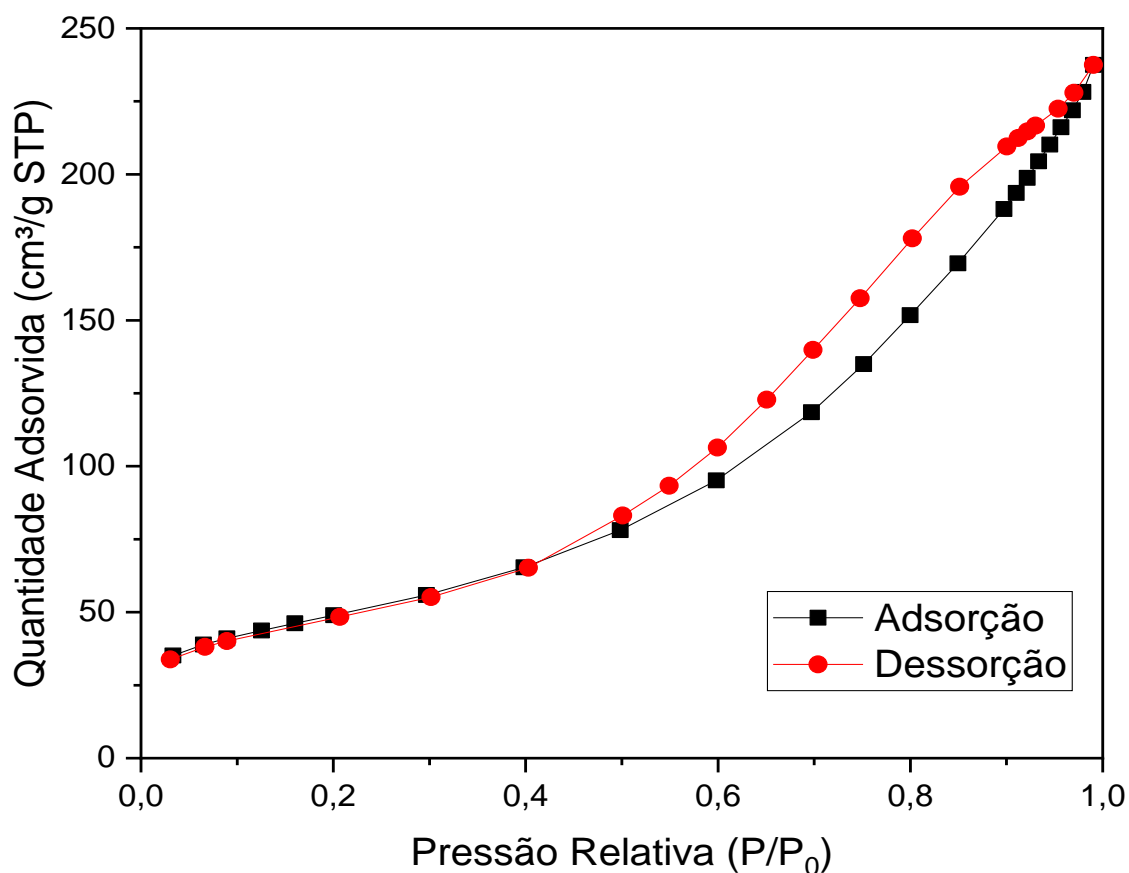
O catalisador monometálico de níquel apresentou maior área superficial do que o monometálico de cobre e, em adição, os catalisadores bimetálicos apresentaram maiores áreas superficiais quando comparados aos monometálicos seguindo a mesma tendência dos catalisadores estudados por Khzouz *et al.* (2011) e Gandarias *et al.* (2012a).

A área superficial cresce com o aumento do teor de níquel na proporção mássica dos catalisadores preparados, sendo este um fenômeno similar ao notado por Smirnov *et al.* (2014), mas em relação a catalisadores suportados em sílica. Além do mais, Hierl *et al.* (1981) sugerem que as espécies de Ni<sup>2+</sup> tendem a ocupar sítios de coordenação subsuperficiais ou no *bulk*, sendo assim, os efeitos na mudança de morfologia da alumina são causados principalmente pelo cobre (WANG *et al.*, 2010b).

De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma apresentada na Figura 5.1 é uma isoterma do tipo IV, que é característica de materiais mesoporosos (2-50 nm), além de apresentar histerese do tipo H1, comum em materiais que possuem mesoporos uniformes

(THOMMES *et al.*, 2015). Sendo assim, partindo desse resultado se pode inferir que todos os catalisadores preparados apresentam o mesmo tipo de comportamento, que é corroborado por trabalhos que utilizaram catalisadores de Cu e Ni suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em diferentes proporções de metais, como Gandarias *et al.* (2011), Gandarias *et al.* (2012a) e Miao *et al.* (2020).

**Figura 5.1 – Isoterma de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  para o catalisador  $4,5\text{NiO}5,5\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .**



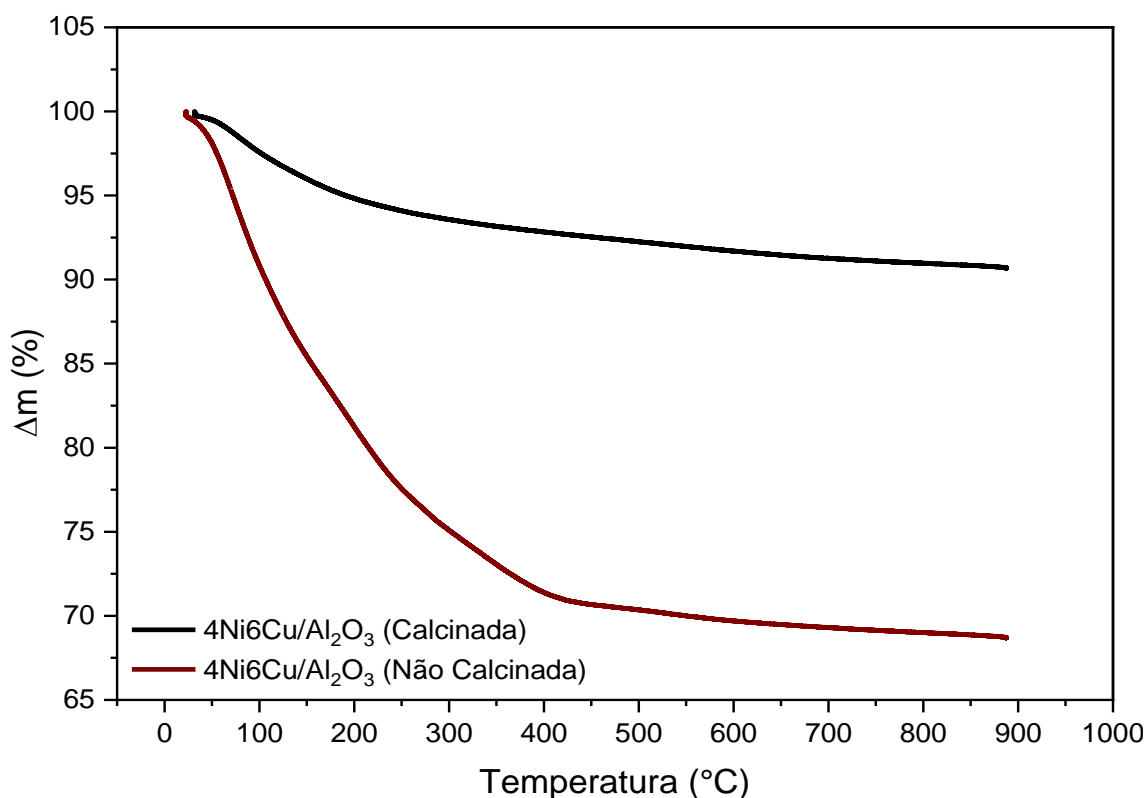
**Fonte:** Acervo pessoal.

### 5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada com o intuito de prever o comportamento antes e após a calcinação do catalisador de  $4\text{NiO}6\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  quando submetido a uma atmosfera oxidante para análise da eficiência do processo de calcinação. O perfil de TGA do catalisador  $4\text{NiO}6\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  antes e após a calcinação está representado na Figura 5.2.

Para a amostra não calcinada foi verificada uma perda de massa total de aproximadamente 29 % que tem início em 25 °C e se estende até por volta de 450 °C. A região entre 25 e 200 °C está associada com a perda de água que está fraca e fortemente ligada ao material (YFANTI e LEMONIDOU, 2020). Já a segunda região entre 200 e 450 °C, está possivelmente relacionado à decomposição dos precursores de Ni e Cu em  $N_2O$  e  $NO_2$  (MIRANDA *et al.*, 2015).

**Figura 5.2 – Análise termogravimétrica para o catalisador  $4NiO6CuO/Al_2O_3$  antes e após calcinação.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Para a amostra calcinada notou-se uma perda de massa total de aproximadamente 8 % que tem início em 25 °C e se estende até por volta de 450 °C. As regiões de perda de massa são as mesmas determinadas para a amostra não calcinada, no entanto, a perda de massa está concentrada na perda de água, isto é, 5,2 %, sendo que o restante pode estar associado à formação de carbonatos. Portanto, os catalisadores foram calcinados a 500 °C por 3 h.



#### 5.1.4 Redução a temperatura programada (TPR)

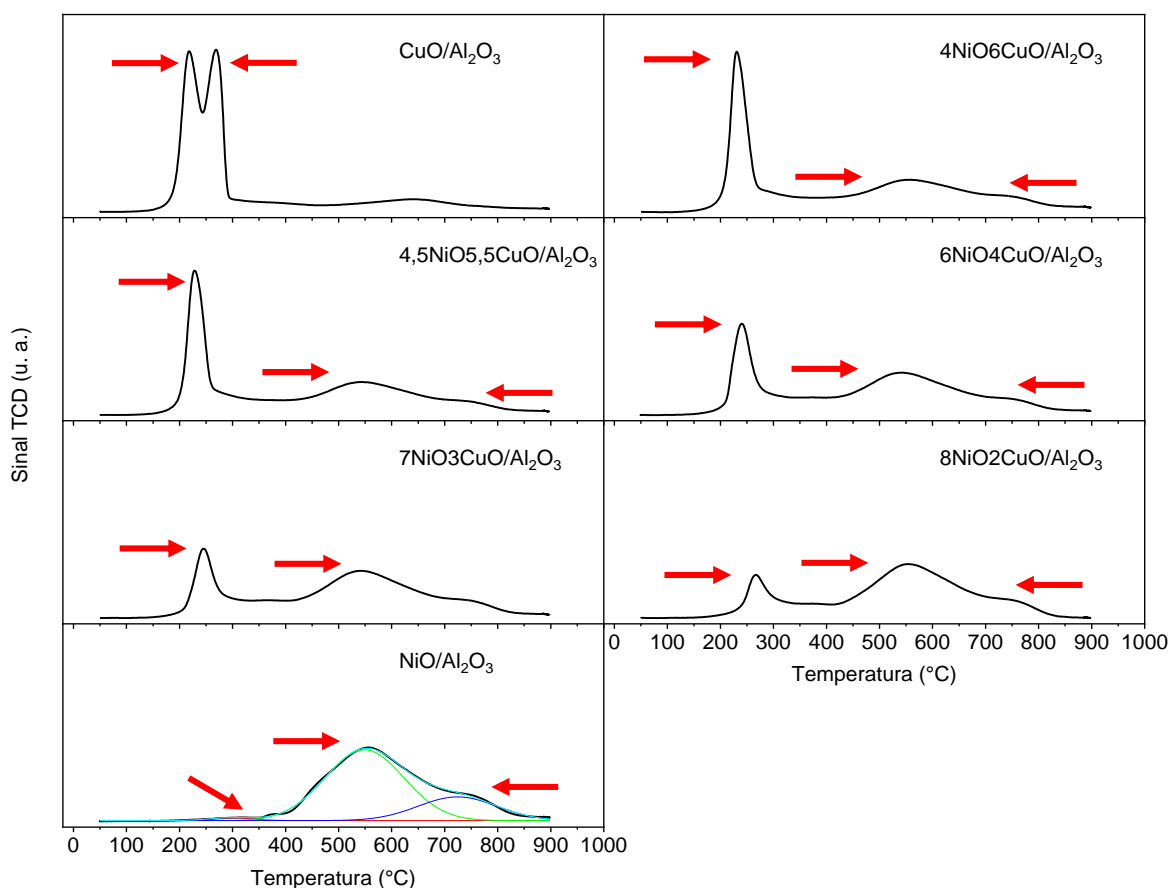
A Figura 5.3 apresenta os resultados dos ensaios de redução a temperatura programada para os catalisadores sintetizados e posteriormente calcinados, de acordo com o procedimento já descrito na parte experimental.

O catalisador monometálico CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou dois picos de redução, sendo o primeiro na temperatura de 218 °C e o segundo em 269 °C, o que indica que espécies de óxido de cobre com comportamentos redox diferentes estão presentes (LÓPEZ-SUÁREZ, *et al.*, 2008), além do mais, a redução do óxido de cobre a cobre metálico, de forma geral, ocorre em apenas uma etapa (GANDARIAS *et al.*, 2011). O primeiro pico provavelmente está relacionado a uma fase de CuO bem dispersa ou superficial. Já o outro pico corresponde ao CuO menos redutível, que está associado às partículas maiores ou com maior interação com o suporte (GANDARIAS *et al.*, 2011; GANDARIAS *et al.*, 2012a; LOPÉZ-SUÁREZ *et al.*, 2008). Em adição, aluminato de cobre (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) não foi formado em nenhuma amostra, pois esse composto é formado quando a temperatura de calcinação é maior que 700 °C (KIM *et al.*, 2001) e também nenhum pico foi observado em altas temperaturas, sendo que essa análise é válida para todos os catalisadores estudados, ou seja, não ocorreu a formação de aluminato de cobre. Por fim, o óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O) não parece ter sido formado, pois o pico de redução da espécie pura está localizado na temperatura de 350 °C (DE ROGATIS *et al.*, 2008), além disso, resultados de espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (XANES) obtidos por Miranda *et al.* (2015) mostram que a temperatura de redução do Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup> foi de 267 °C, sendo essa maior que todas as temperaturas obtidas nesse trabalho, exceto para o segundo pico de redução do catalisador monometálico. Além do mais, as análises de difração por raios X, que serão vistas a seguir, não indicaram a presença dessa espécie.

Por outro lado, o catalisador monometálico NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou três picos de redução em 320 °C, 549 °C e 733 °C e isso sugere que diferentes formas de óxidos de níquel estão presentes na amostra. O pico com menor temperatura de redução está associado às partículas de NiO com fraca interação com o suporte ou àquelas dispersas na superfície do catalisador, uma vez que uma temperatura de redução de 300 a 420 °C foi obtida para uma amostra de NiO pura (BROWN *et al.*, 1982). Já os picos em temperaturas mais altas estão relacionados às partículas com maior interação com o suporte ou que formam o aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (ICHIKUNI *et al.*, 2000), sendo que a formação

do último parece estar associada ao aquecimento da amostra durante a etapa de calcinação a 500 °C (YU *et al.*, 2019). Para catalisadores calcinados a 500 °C, Yu *et al.* (2019) sugeriram que espécies livres de óxido de níquel reduzem a 247 °C, espécies de níquel com interação com o suporte a 415 °C, aluminato de níquel geral a 565 °C e na forma de espinela a 778 °C.

**Figura 5.3 – Perfil de redução dos catalisadores calcinados mono e bimetalícos.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Para os catalisadores bimetalícos, isto é, 4NiO6CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,5NiO5,5CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6NiO4CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7NiO3CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 8NiO2CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, três picos foram observados, sendo que apenas o primeiro pico está relacionado à redução do óxido de cobre e/ou às espécies de óxido de níquel livres (YU *et al.*, 2019). Esse pico foi observado nas temperaturas de 230 °C, 228 °C, 240 °C, 245 °C e 266 °C, respectivamente. Os resultados indicam que quanto maior o teor de espécies de Cu no catalisador bimetalíco, mais fraca é a interação entre as espécies de Cu e o suporte. Assim, o óxido de cobre pode ser facilmente reduzido a cobre metálico quando o teor desse metal é alto (YUN *et al.*, 2014),

conforme mostra a Figura 5.3. Além do mais, para todos os catalisadores bimetálicos foram observados picos em temperatura menor do que para o catalisador monometálico. Isso indica que espécies de partículas de metais menores ou com menor interação com o suporte estão presentes nos catalisadores bimetálicos. Sendo assim, sugere-se que a adição do níquel desloca os picos de redução do cobre para valores mais baixos de temperatura, pois espécies de  $\text{Ni}^{2+}$  tendem a ocupar sítios de coordenação subsuperficiais ou no *bulk* fazendo com que as partículas de cobre ocupem sítios superficiais (HIERL *et al.*, 1981; WANG *et al.*, 2010b).

O segundo e terceiro pico para os catalisadores  $4\text{NiO}6\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4,5\text{NiO}5,5\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{NiO}4\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $7\text{NiO}3\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $8\text{NiO}2\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  surgiram em  $556\text{ }^\circ\text{C}$  e  $740\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $543\text{ }^\circ\text{C}$  e  $727\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $538\text{ }^\circ\text{C}$  e  $720\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $540\text{ }^\circ\text{C}$  e  $725\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $553\text{ }^\circ\text{C}$  e  $741\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Assim como para o catalisador monometálico de níquel, esses picos estão relacionados às partículas com maior interação com o suporte ou que formam o aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), respectivamente. Em adição, após o pico de redução do cobre, algumas espécies iniciam a sua redução, conforme pode ser visto pelo alargamento dos picos de redução do níquel. Essas espécies podem estar relacionadas ao óxido de níquel com fraca interação com o suporte (BACA *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2019) que estão relacionadas com a melhoria na adsorção do  $\text{H}_2$ , pois facilitam a adsorção em baixas temperaturas (MIAO *et al.*, 2020). No entanto, o excesso de um dos metais na composição catalítica não é benéfico, pois esse pode se acumular na superfície do catalisador, além disso, o alto conteúdo de cobre pode cobrir o outro metal e a alta taxa de níquel pode prejudicar a etapa de hidrogenação, uma vez que os benefícios da facilidade de redução e transbordamento de hidrogênio a partir do uso de cobre estarão disponíveis em menor quantidade (MIAO *et al.*, 2020).

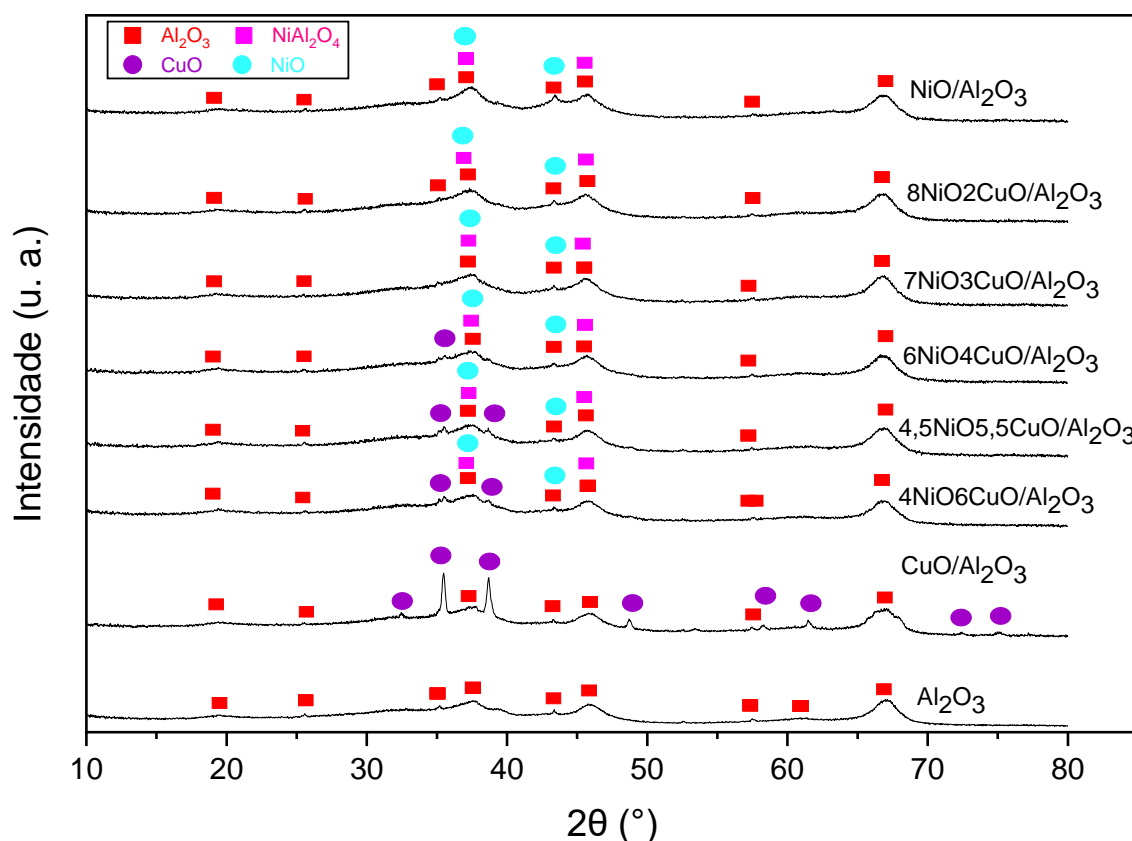
Dessa forma, a introdução do cobre promove a redução do óxido de níquel, pois o óxido de cobre, que é mais facilmente reduzido, gera espécies de cobre metálico que podem adsorver e ativar moléculas de  $\text{H}_2$  para formar espécies reativas de hidrogênio. Sendo assim, ocorre o fenômeno de *spillover* que favorece a redução das espécies de NiO a Ni metálico (MIAO *et al.*, 2020). Com isso, a interação entre CuO e NiO reduziu a interação metal-suporte levando à diminuição da temperatura de redução do CuO e NiO.

### 5.1.5 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas para os catalisadores monometálicos e bimetálicos calcinados, além do suporte de alumina calcinado estão apresentados na Figura 5.4. Os picos característicos que surgiram em  $2\theta = 19,6^\circ, 25,6^\circ, 35,2^\circ, 37,8^\circ, 43,4^\circ, 46,1^\circ, 57,5^\circ, 61,2^\circ$  e  $66,6^\circ$  estão relacionados com o suporte de alumina (ICSD 86-1410 e ICSD 71-1683). O catalisador monometálico  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou picos de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) em  $2\theta = 32,5^\circ, 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,7^\circ, 58,4^\circ, 61,5^\circ, 72,4^\circ$  e  $75,2^\circ$  (ICSD 80-1917), sendo que os últimos com pouca intensidade perceptível. Para todas as amostras não foram observados picos associados ao óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e ao aluminato de cobre ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), que está de acordo com os resultados obtidos no experimento de redução a temperatura programada. Para o catalisador monometálico de  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , os picos observados em  $2\theta = 37,2^\circ, 43,4^\circ$  e  $45,7^\circ$  parecem estar relacionados à uma mistura de óxido de níquel, aluminato de níquel e alumina (LEE *et al.*, 2004), de forma que não é possível quantificar ou afirmar qual espécie está presente, uma vez que, de acordo com os padrões utilizados (ICSD 71-1683, ICSD 10-0339 e ICSD-78-0643), esses componentes apresentam picos na mesma faixa angular.

Para os catalisadores bimetálicos, os mesmos picos associados ao óxido de cobre foram observados, no entanto, ao se aumentar a proporção de níquel na amostra os picos característicos dessa espécie foram desaparecendo, o que pode indicar que ocorreu uma maior dispersão na amostra, bem como pode haver uma quantidade insuficiente para análise por essa técnica. Em relação às espécies de níquel foi verificado que apenas os picos de difração relacionados à mistura dos óxidos com suporte puderam ser encontrados, sendo assim, se pode supor que as espécies desse metal estão altamente dispersas no catalisador, uma vez que a variação mássica desse componente produziu apenas pequenas alterações de intensidade nos picos associados à mistura. A Figura 5.5 apresenta um aumento para melhor visualização dos picos relacionados aos catalisadores calcinados.

Figura 5.4 – Difração de raios X dos catalisadores calcinados.

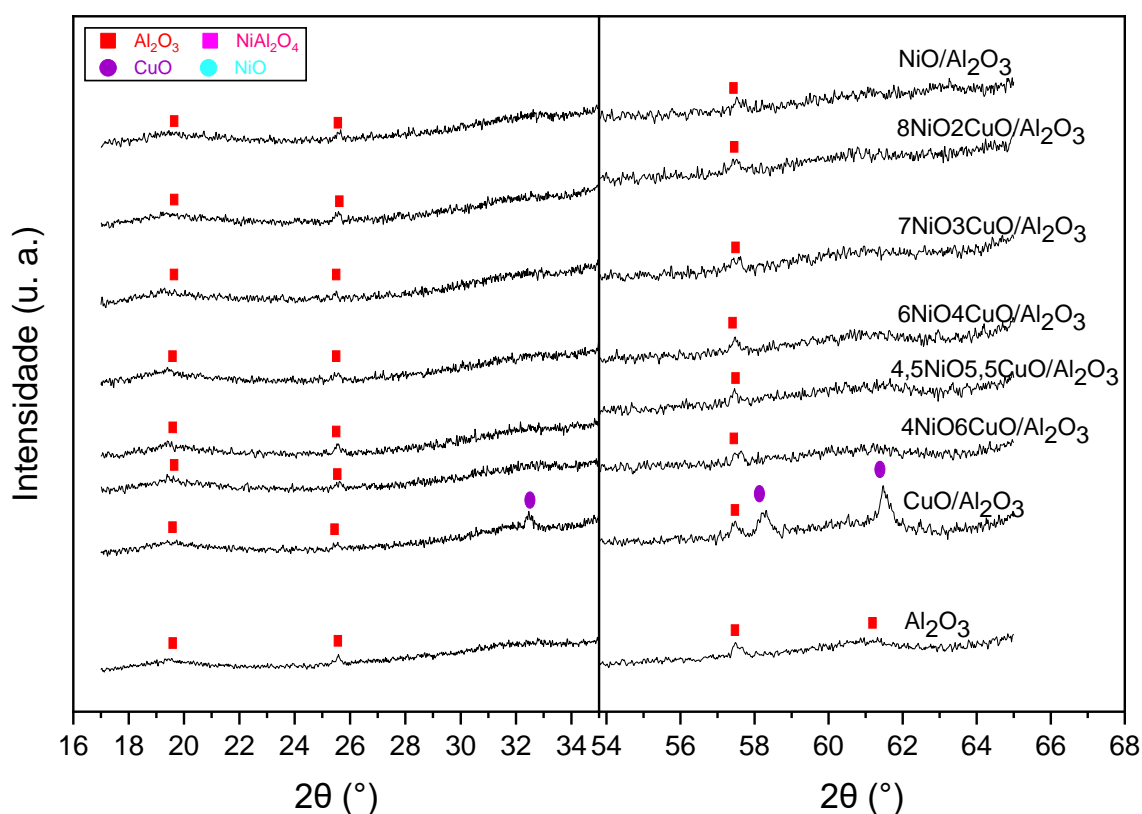


Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas para os catalisadores monometálicos e bimetalicos reduzidos, bem como para o suporte de alumina calcinado. Para todos os catalisadores uma baixa cristalinidade é observada devido à presença de picos largos e mal definidos (THYSSEN *et al.*, 2015). Os picos que aparecem em  $2\theta = 19,6^\circ$ ,  $25,6^\circ$ ,  $35,2^\circ$ ,  $37,8^\circ$ ,  $43,4^\circ$ ,  $46,1^\circ$ ,  $57,5^\circ$ ,  $61,2^\circ$  e  $66,6^\circ$  em todos os difratogramas são atribuídos à estrutura do suporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ICSD 86-1410 e ICSD 71-1683). Para o catalisador monometálico  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram observados picos característicos do cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ) em  $2\theta = 43,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$  e  $74,1^\circ$  (ICSD 85-1326). Além do mais, picos relacionados ao óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) e ao óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) não foram encontrados para nenhum dos catalisadores, o que pode indicar que o cobre existe principalmente em sua fase metálica ( $\text{Cu}^0$ ) e que o processo de redução foi eficiente. Para o outro catalisador monometálico, isto é,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi observado um único pico em  $2\theta = 45,6^\circ$  (ICSD 10-0339 e ICSD 87-0712) que pode estar relacionado à uma mistura de níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ), aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) e alumina (LEE *et al.*, 2004), conforme pode ser visto pelo alargamento deste pico ao se aumentar a quantidade níquel nos catalisadores.

Apesar de se observar picos característicos em  $2\theta = 37,2^\circ$  e  $43,3^\circ$  (ICSD 78-0643), esses não podem ser relacionados com o óxido de níquel, uma vez que ao se aumentar a quantidade de níquel não foi aumentada suas respectivas intensidades, sugerindo, então, que esses picos estão relacionados exclusivamente ao suporte e espécies altamente dispersas. Por fim, o pico em  $2\theta = 51,7^\circ$  está associado ao níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ) (ICSD 87-0712) e sua baixa intensidade pode estar relacionada à sua baixa cristalinidade ou alta dispersão na amostra.

**Figura 5.5 – Aumento de escala para difração de raios X dos catalisadores calcinados.**

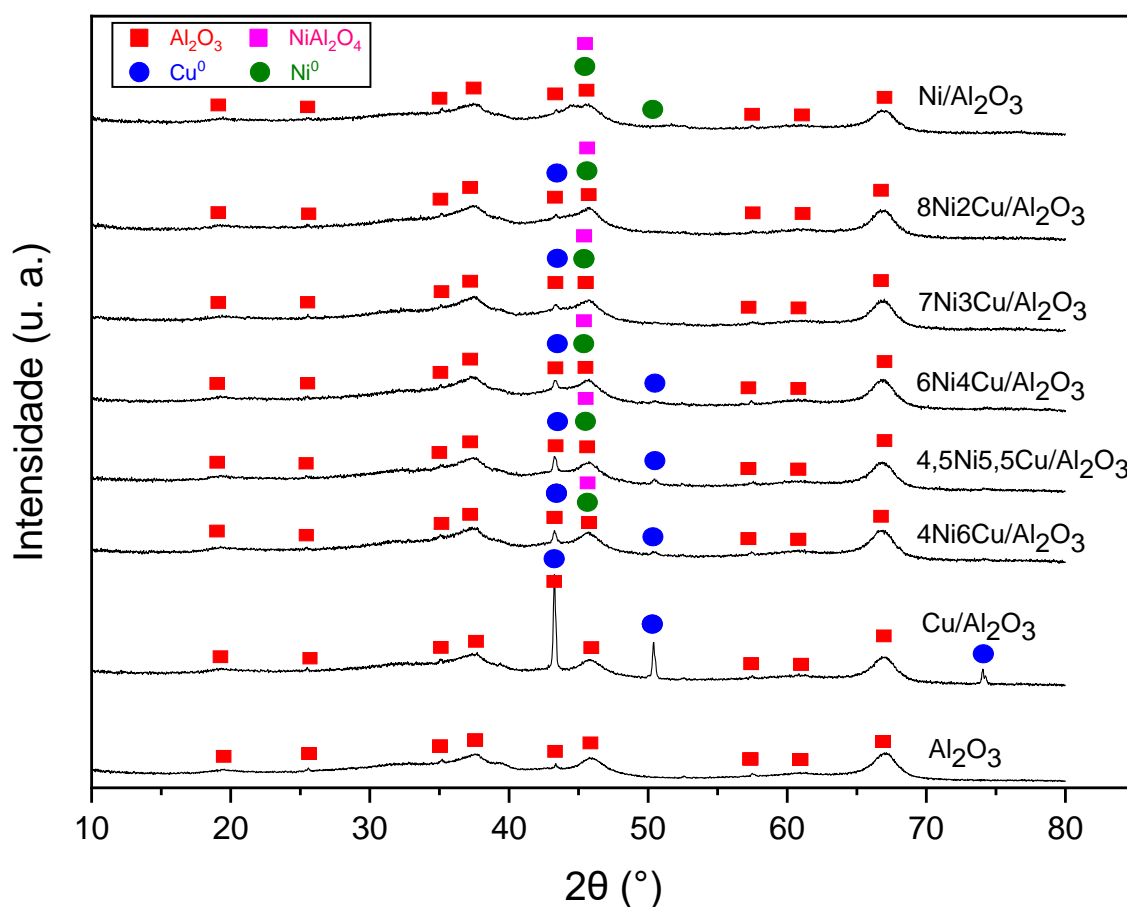


Fonte: Acervo pessoal.

Para os catalisadores bimetálicos foram observados picos em  $2\theta = 50,4^\circ$  que são característicos do cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ) (ICSD 85-1326), no entanto, quando a razão mássica de cobre para níquel ultrapassou 0,70 não foi possível identificar esses picos, o que indica que o cobre está altamente disperso na amostra, uma vez que a quantidade desse metal foi diminuída ao longo dos catalisadores preparados. Em adição, os picos em  $2\theta = 43,3^\circ$  podem estar associados ao cobre metálico (ICSD 85-1326), pois ao se diminuir a proporção de cobre entre os catalisadores preparados se nota uma diminuição na intensidade do pico, o que pode estar diretamente relacionado com a quantidade de cobre

presente na amostra, o tamanho do cristalito e sua dispersão. Portanto, o óxido de níquel que tem um pico característico na mesma angulação parece não estar presente ou estar altamente disperso, dado que nos catalisadores com maior proporção de níquel não ocorre aumento da intensidade do pico, o que pode indicar somente a presença do suporte e de espécies altamente dispersas de cobre metálico. A Figura 5.7 apresenta um aumento para melhor visualização dos picos relacionados aos catalisadores reduzidos.

**Figura 5.6 – Difração de raios X dos catalisadores reduzidos.**

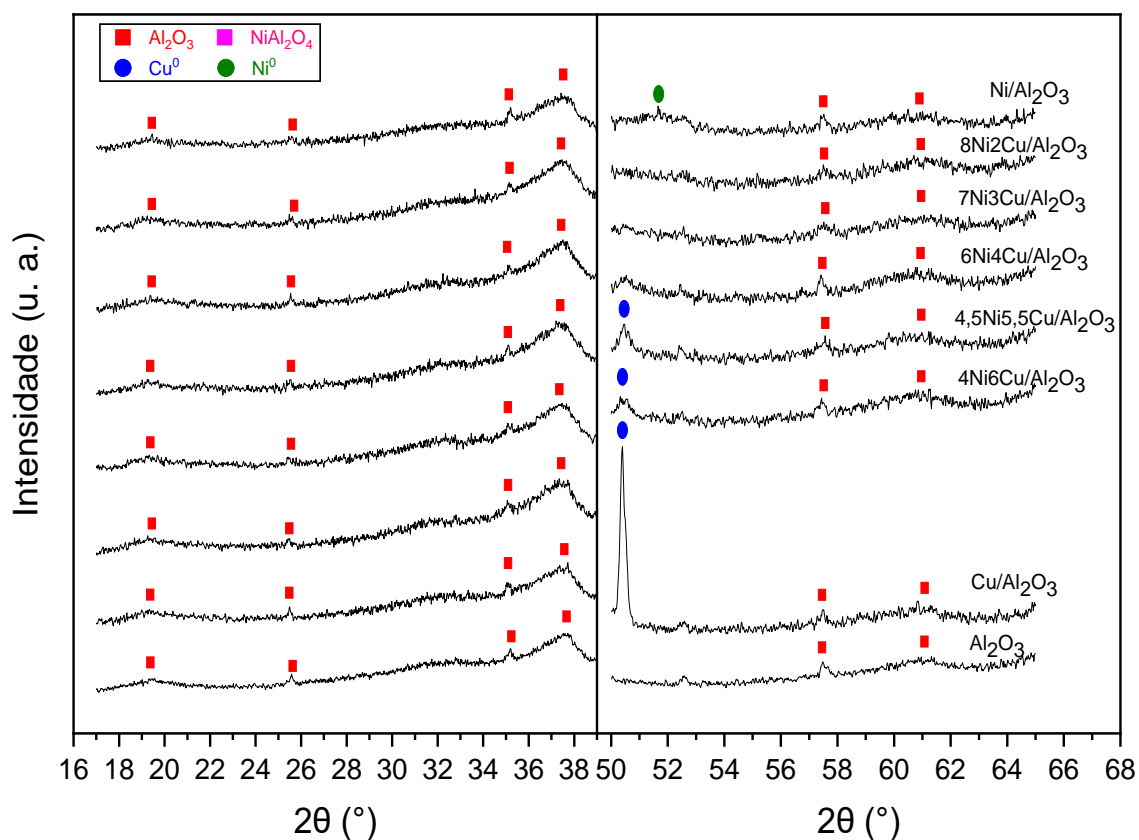


**Fonte:** Acervo pessoal.

Assim como para o catalisador monometálico de níquel, o pico presente em  $2\theta = 45,6^\circ$  (ICSD 10-0339 e ICSD 87-0712) pode estar relacionado à uma mistura de níquel metálico, aluminato de níquel e alumina. Com isso, os resultados indicam que tanto o níquel quanto o cobre parecem estar altamente dispersos ou na forma amorfa na superfície do suporte resultando em uma baixa cristalinidade e tamanho de partícula, o que justifica a baixa frequência ou ausência de picos associados a esses metais nos difratogramas obtidos. Wang *et al.* (2010b) obtiveram que em catalisadores bimetálicos

com teor metálico total de 16,1 % ou menor e razão mássica de cobre para níquel de aproximadamente 2,16 somente foi possível identificar o suporte, isto é, a alumina, o que indica que os metais estão altamente dispersos na sua superfície. Miao *et al.* (2020) não identificaram picos característicos de Ni em catalisadores com teor metálico de 10,0 %, além disso, López-Suaréz *et al.* (2008) utilizando catalisadores de cobre suportados em alumina não obtiveram picos em sua análise por difração de raios X para cobre em catalisadores com teor metálico menor ou igual a 5,0 %.

**Figura 5.7 – Aumento de escala para difração de raios X dos catalisadores reduzidos.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Em adição, o efeito níquel pode ser determinado pelos padrões de difração para o CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 4NiO6CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4Ni6Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde se pode observar que os picos de difração para o óxido de cobre e cobre metálico foram muito mais nítidos e de maior intensidade no catalisador monometálico do que aqueles obtidos no catalisador bimetalico, o que indica uma maior dispersão desse metal quando o segundo metal está presente (WANG *et al.*, 2010b). A formação de partículas pequenas e dispersas de cobre pode afetar significativamente a sinterização e fornecer mais sítios ativos, levando a um



catalisador mais ativo, conforme observado por Wang *et al.* (2010b), Vasiliadou *et al.* (2014) e Lee *et al.* (2016).

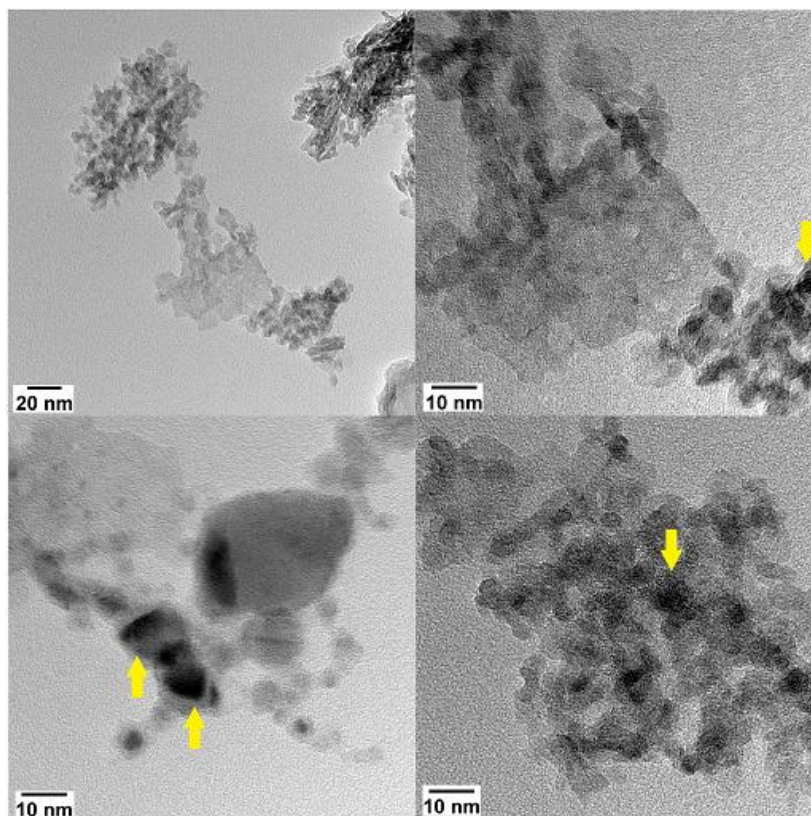
Por fim, alguns autores, como Lee *et al.* (2004), de Rogatis *et al.* (2008), Miranda *et al.* (2015), Khzouz *et al.* (2018) e Freitas (2018) sugeriram que ocorre o deslocamento dos picos nos catalisadores calcinados e reduzidos em relação aos picos das fases oxidadas ou metálicas. Essa característica é explicada pela formação de uma liga de níquel e cobre, que poderia melhorar a dispersão dos metais nos catalisadores (MIAO *et al.*, 2020). Além do mais, nos trabalhos anteriores foi observado que os parâmetros da rede cristalina são diferentes para esses tipos de picos e também para aqueles que estão na mesma angulação das fases puras, o que corrobora a formação da liga metálica nos catalisadores bimetálicos.

Para os catalisadores analisados não foi possível determinar se há formação da liga metálica, uma vez que as fases observadas, metálicas ou oxidadas, estão presentes juntamente com o suporte, o que impede também a estimativa do tamanho do cristalito e uma análise quantitativa mais aprofundada desse parâmetro. Apesar da ausência de picos característicos para algumas fases, como  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{NiO}$ , e da sobreposição de picos para outras, como  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{CuO}$ , não se pode afirmar que estão completamente ausentes nas amostras calcinadas ou reduzidas, pois para as espécies reduzidas, a temperatura de redução empregada foi menor do que aquela obtida pelo perfil de redução a temperatura programada podendo haver, principalmente, espécies de níquel na forma de óxido. Além do mais, a ausência de picos, sua sobreposição ou baixa intensidade são indicativos que essas espécies estão altamente dispersas, na fase amorfa ou em quantidades muito pequenas, portanto fora da capacidade de detecção do método (DE ROGATIS *et al.*, 2008; LÓPEZ-SUARÉZ *et al.*, 2008).

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

A Figura 5.8 mostra as imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o catalisador fresco e reduzido  $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde as setas amarelas exemplificam partículas metálicas, isto é, aquelas que apresentam coloração mais escura nas imagens.

**Figura 5.8 – Micrografia da microscopia eletrônica de transmissão do catalisador  $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fresco e reduzido a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .**

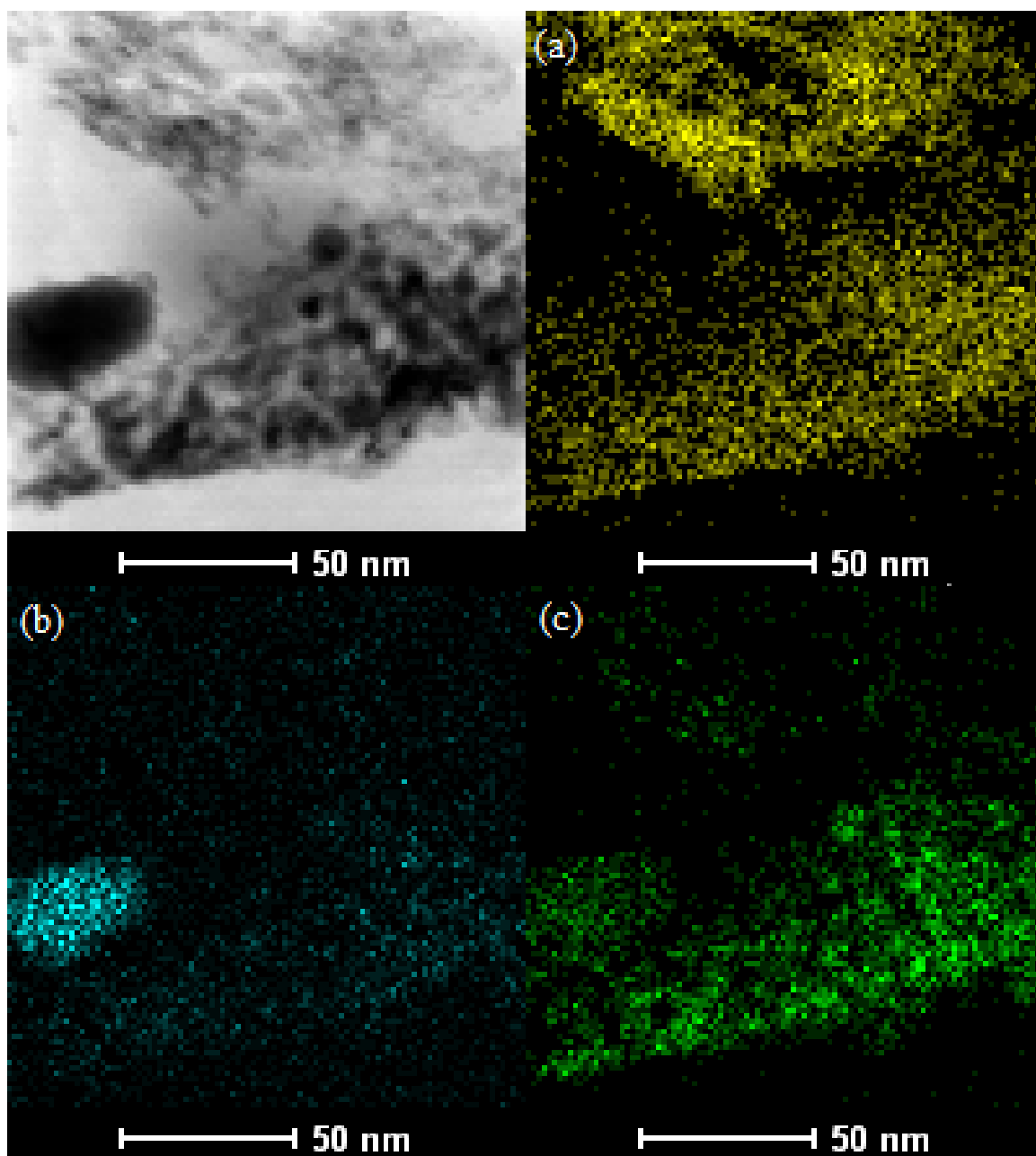


**Fonte:** Acervo pessoal.

A partir das imagens é possível notar que o catalisador apresenta uma alta dispersão das partículas metálicas e uma predominância de tamanhos inferior a 5 nm, o que está de acordo com os resultados obtidos pela difração de raios X.

Já a Figura 5.9 mostra o mapeamento de uma região do catalisador fresco e reduzido  $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . A partir das imagens se pode verificar que há uma deposição homogênea dos metais sob o suporte na superfície analisada especificamente e que pode ser uma tendência para o catalisador preparado pelo método de impregnação úmida. Sendo assim, a aparente homogeneidade da dispersão metálica sob o catalisador explica a melhora de diversas características que foram notadas nas análises mostradas anteriormente, como na redução a temperatura programa cuja melhor dispersão ocasionou uma maior facilidade de redução dos metais e na difração de raios X onde pouco ou nenhum pico associado aos metais reduzidos foram observados indicando a formação de cristalitos pequenos e uma boa dispersão dos metais, principalmente para os catalisadores bimetálicos.

**Figura 5.9 – Mapeamento MET/EDS da partícula de catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco e reduzido a 500 °C: (a) Al, (b) Cu e (c) Ni.**



Fonte: Acervo pessoal.

### 5.1.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para quantificar a acidez das amostras, foi realizada a integração das bandas correspondentes aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted para determinação da respectiva

área (A). Assim, foi possível obter a quantidade de sítios ácidos de ambas as naturezas. Os resultados encontram-se no Quadro 5.3.

**Quadro 5.3 – Concentração de sítios ácidos de Lewis para amostras reduzidas.**

Catalisador	m <sub>cat</sub> (mg)	A <sub>Lewis</sub> (cm <sup>-1</sup> )	C <sub>Lewis</sub> (μmol/g)	α (mg/cm <sup>2</sup> )
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,2	0,840	43,00	11,24
4Ni6Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,0	0,610	26,00	13,62
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0	0,569	28,00	11,92
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2	0,574	32,00	10,39

**Fonte:** Acervo pessoal.

Observou-se a presença de bandas de infravermelho referente aos modos vibracionais da piridina quando ligada a sítios ácidos de Lewis próximas aos números de onda 1455 cm<sup>-1</sup>. No entanto, não é possível verificar a presença de bandas de infravermelho referente aos modos vibracionais de piridina quando ligada a sítios ácidos de Brønsted próximo a 1545 cm<sup>-1</sup>. Dessa forma, entende-se que os materiais não apresentaram a presença de sítios ácidos de Brønsted e dada a semelhança na concentração de sítios ácidos de Lewis, a atividade catalítica é modificada pelo metal presente no catalisador.

## 5.2 ENSAIOS CATALÍTICOS: A HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados referentes aos testes catalíticos de conversão do glicerol a propilenoglicol e outros produtos de interesse.

Inicialmente, são mostrados os ensaios relativos à hidrogenólise do glicerol com adição de hidrogênio externo. Posteriormente, serão apresentados os ensaios reacionais sem adição de hidrogênio externo, onde o etanol foi utilizado como doador de hidrogênio. Em seguida, uma avaliação dos parâmetros reacionais para a reação sem hidrogênio externo será apresentada, onde será estudado a influência do tempo, temperatura e razão molar de doador de hidrogênio.

Por fim, são apresentadas as micrografias da microscopia eletrônica de transmissão, os resultados de fluorescência de raios X e análise termogravimétrica para os catalisadores após a reação, seguidos de uma análise sob as formas de desativação catalítica e a relação com o meio utilizado.

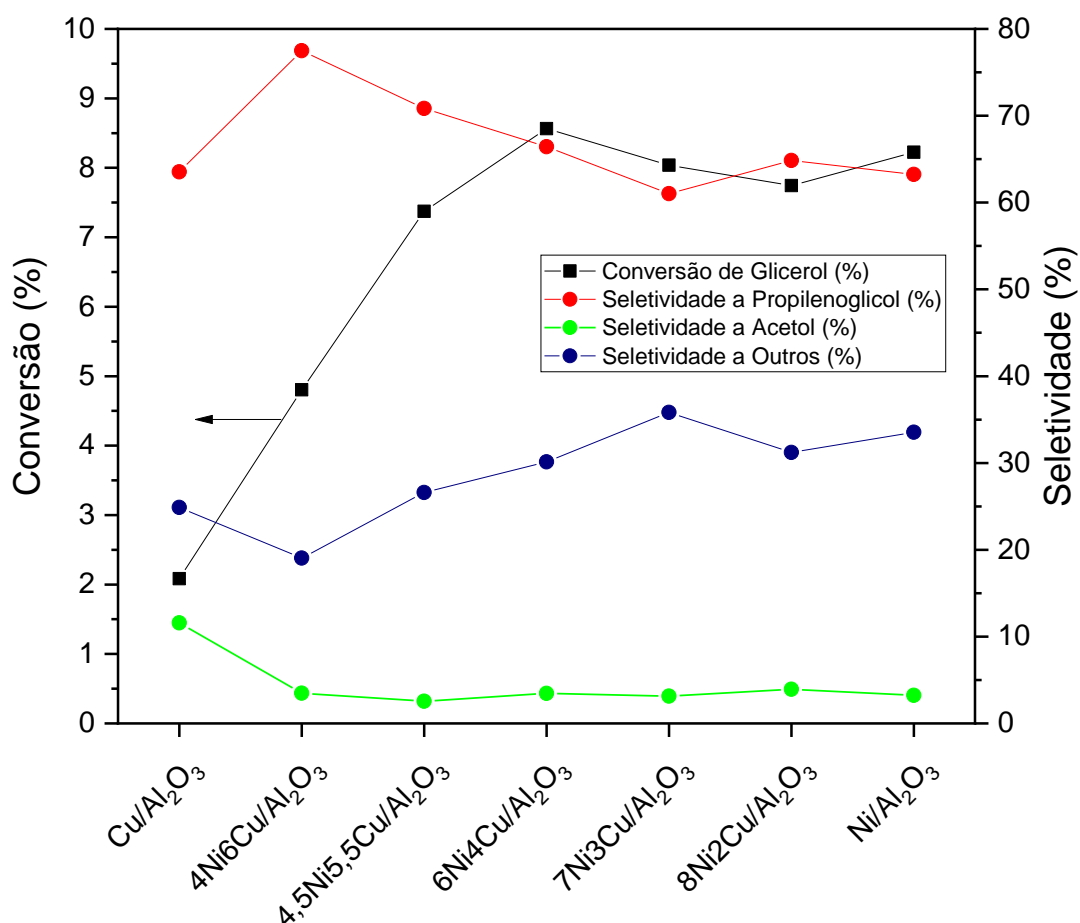
### 5.2.1 Testes com adição de hidrogênio externo

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos na conversão do glicerol utilizando os catalisadores monometálicos e bimetálicos de cobre e níquel suportados em alumina.

A Figura 5.10 apresenta os resultados para a conversão catalítica do glicerol e seletividades ao acetol, propilenoglicol e outros produtos na reação de hidrogenólise com tempo de reação de 4 h. Entre os monometálicos, o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a maior conversão de glicerol atingindo 8,2 %, ao passo que para o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtida uma conversão de 2,1 %. Em relação aos catalisadores bimetálicos, o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a maior conversão de glicerol de 8,6 %, que está muito próximo do catalisador monometálico de níquel. Ao comparar a seletividade a propilenoglicol, o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior seletividade (66,4 %) em relação ao catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (63,2 %) e Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (63,5 %). Por fim, o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu cerca de 11,6 % de seletividade para acetol, enquanto os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram seletividades de 3,2 % e 3,5 %, respectivamente.

Houve uma correlação entre a conversão do glicerol e a relação Cu/Ni dos catalisadores. Com o aumento da proporção de níquel no catalisador, a conversão do glicerol aumentou, conforme mostra a Figura 5.10. Portanto, parece razoável afirmar que o níquel desempenha um papel importante na hidrogenólise do glicerol utilizando o hidrogênio molecular. No entanto, houve uma diminuição na seletividade do propilenoglicol e acetol nos testes realizados com o catalisador contendo apenas níquel. Além do mais, a presença de outros produtos, que incluem traços de metanol, etanol, produtos de condensação (oligomerização) e produtos na fase gasosa (traços de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>), cujos cromatogramas estão exemplificados nos Apêndices B e C, aumentou com a presença de níquel. Sendo assim, a presença de cobre parece ser necessária para obter altas seletividades de propilenoglicol, bem como para aumentar a seletividade para acetol, conforme mostra o Quadro 5.4 e a Figura 5.10.

**Figura 5.10 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol e outros a 200 °C para catalisadores de Ni e Cu: 4 h de reação, 20 bar H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Por fim, para verificar a degradação do produto de interesse foi realizada uma reação utilizando propilenoglicol como reagente e as mesmas condições operacionais dos testes com glicerol e foi obtido uma produção de 1-propanol, acetol, etanol e metanol como principais produtos. A presença de acetol indica que a hidrogenação do acetol ao propilenoglicol é uma reação reversível limitada pelo equilíbrio, como também foi verificado por Vasiliadou e Lemonidou (2011).

Ainda no Quadro 5.4 são apresentados os resultados para duas reações utilizando o mesmo tipo de catalisador para verificar a reprodutibilidade dos dados. A partir dos cálculos demonstrados no Apêndice D foi verificado um desvio padrão em relação à média da conversão de 0,3 % e para as seletividades os valores ficaram em 4,4 %, 1,2 % e 5,4 % para propilenoglicol, acetol e outros, respectivamente. Sendo assim, nota-se que houve

uma boa concordância dos dados, pois o coeficiente de variação foi, geralmente, menor que 20 %, que mostra boa homogeneidade dos dados, como é mostrado no Apêndice D.

**Quadro 5.4 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos realizados a 200 °C para catalisadores de Ni e Cu: 4 h de reação, 20 bar H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

Catalisador	X (%)	S (%)/R (%)		
		PG	Acetol	Outros
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	63,5/1,3	11,6/0,24	24,9
4Ni6Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	77,5/3,7	3,5/0,17	19,0
4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4	70,8/5,2	2,6/0,19	26,6
4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	76,3/5,7	4,9/0,37	18,8
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6	66,4/5,7	3,5/0,30	30,1
7Ni3Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	61,0/4,9	3,1/0,25	35,8
8Ni2Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7	64,8/5,0	3,9/0,31	31,2
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	63,2/5,2	3,2/0,27	33,5

PG: Propilenoglicol

**Fonte:** Acervo pessoal.

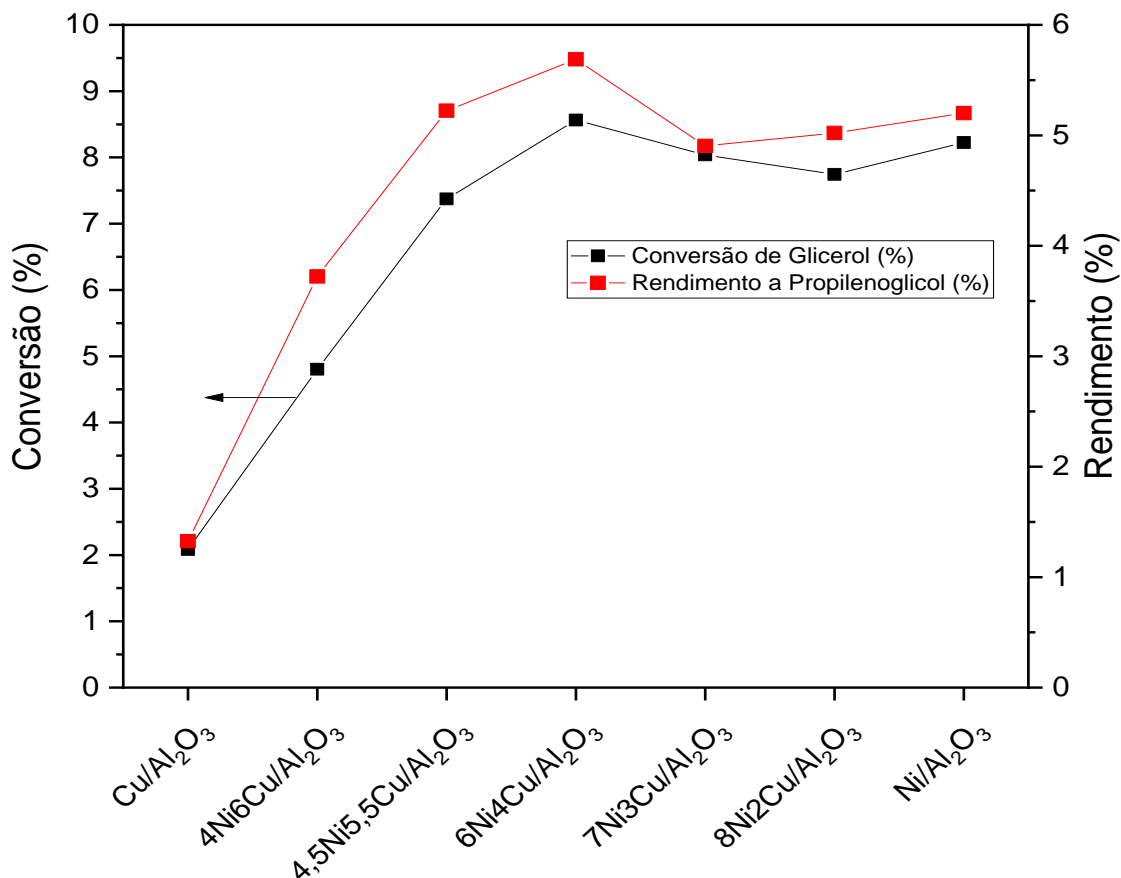
De acordo com os resultados mostrados no Quadro 5.4, pode-se sugerir que na presença somente do níquel, a hidrogenólise das ligações C–C e C–O ocorreram em extensão de 1:2, assumindo que todos os outros produtos são provenientes da quebra da ligação C–C. Quando o cobre foi adicionado ao catalisador com níquel, a seletividade para clivagem dos produtos diminuiu significativamente. Essa observação é similar ao que foi encontrado por Gandarias *et al.* (2012a) para reação do glicerol usando catalisadores bimetalicos de níquel e cobre com a utilização de um doador de hidrogênio. Nesse trabalho, os autores identificaram que o níquel é ativo para a hidrogenólise do glicerol clivando as ligações C–C e C–O na mesma proporção, além disso, observaram que o cobre diminui a clivagem das ligações C–C mantendo uma boa atividade catalítica. No entanto, no presente trabalho apenas traços foram observados para os produtos da hidrogenólise das ligações C–C, o que pode diferir da suposição inicialmente adotada.

Segundo Gandarias *et al.* (2012) a variação no desempenho catalítico pode ser explicada pela teoria do contínuo, onde a adição de um metal inativo para a ligação C–C, como o cobre, resulta na diluição dos átomos do metal ativo para aquele tipo de reação e,

consequentemente, na diminuição do contínuo ativo. Isso pode ser constatado através das análises anteriores sobre a dispersão dos metais nos catalisadores através das técnicas de difração de raios X, redução a temperatura programa e microscopia eletrônica de transmissão.

Finalmente, na Figura 5.11 são mostrados os resultados para a conversão catalítica do glicerol e rendimento ao propilenoglicol na reação de hidrogenólise. Conforme discutido, a presença de ambos os metais é necessária para obter melhores rendimentos para propilenoglicol. Sendo assim, é possível concluir através da Figura 5.11 que existe um ótimo na razão mássica Cu/Ni que maximiza a produção de propilenoglicol, isto é, 0,70. Além do mais, é possível notar a evolução da conversão e do rendimento a propilenoglicol com o aumento do teor de níquel, que é limitado devido à maior quebra das ligações C–C com o aumento da quantidade desse metal.

**Figura 5.11 – Conversão e rendimento a propilenoglicol a 200 °C para catalisadores de Ni e Cu: 4 h de reação, 20 bar H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



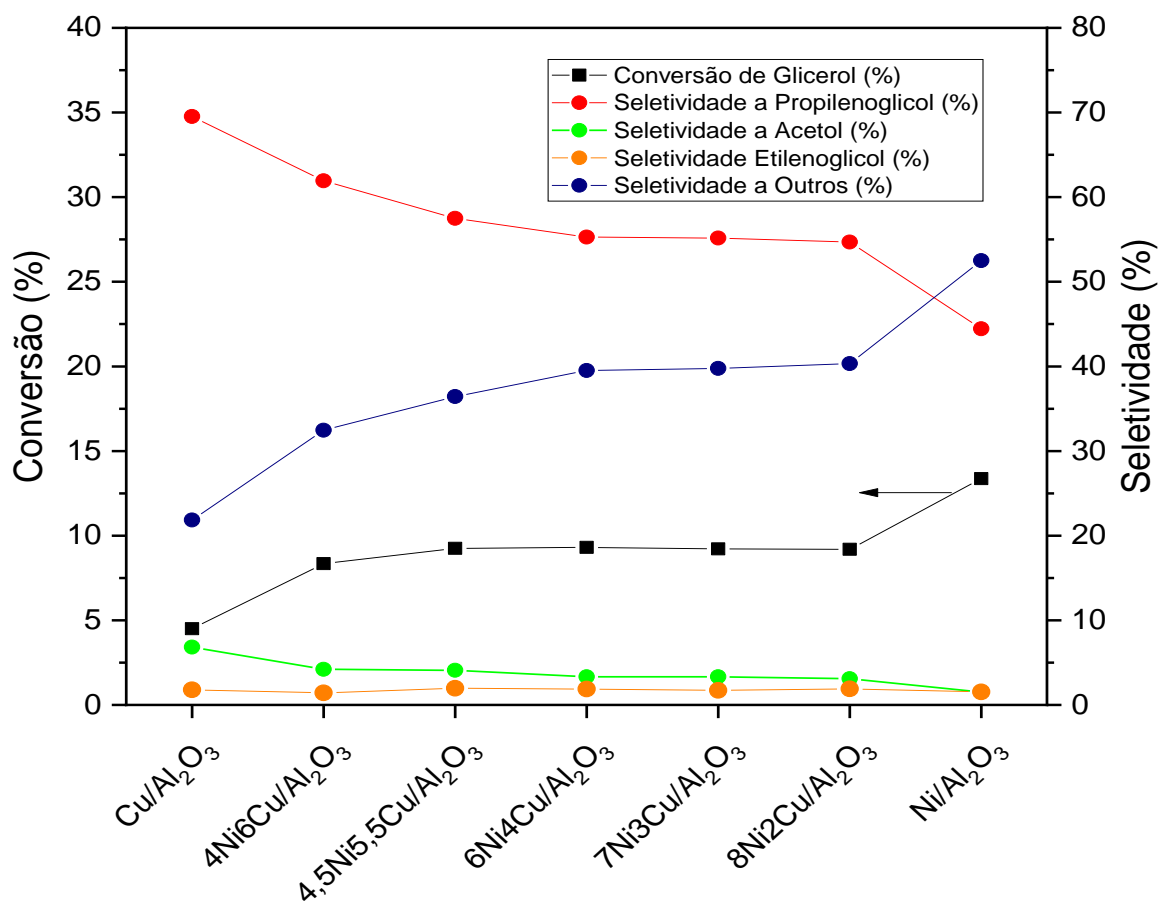
Fonte: Acervo pessoal.



Em relação ao trabalho de Gandarias *et al.* (2012a), a razão mássica dos metais apresentou um valor muito similar ao melhor desempenho obtido pelos autores em um reator semi-contínuo com uso de ácido fórmico como doador de hidrogênio, isto é, 0,72. Já em comparação ao trabalho de Pudi *et al.* (2015) utilizando hidrogênio externo, a razão mássica foi menor, pois neste trabalho a razão mássica dos metais foi de 1,08, ou seja, foi necessária uma maior quantidade de cobre para atingir o melhor rendimento da reação. A seguir, para efeito de comparação com a reação sem adição de hidrogênio externo, serão apresentados os resultados nas mesmas condições anteriores, no entanto, utilizando um tempo de reação de 24 h.

A Figura 5.12 apresenta os resultados para a conversão catalítica do glicerol e seletividades ao acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros produtos na reação de hidrogenólise do glicerol com adição de hidrogênio externo com 24 h de duração.

**Figura 5.12 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros a 200 °C para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



Fonte: Acervo pessoal.

Entre os monometálicos, o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou conversão de glicerol de 13,4 %, enquanto para o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uma conversão de 4,5 % foi obtida. Em relação aos catalisadores bimetalicos, o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a maior conversão de glicerol de 9,3 %, no entanto, o desempenho foi muito próximo aos outros catalisadores bimetalicos, exceto para o catalisador 4Ni6Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresentou uma atividade levemente inferior. No geral, o catalisador monometálico de níquel apresentou a maior atividade catalítica e em comparação com os dados apresentados para a reação em tempos de 4 h e 24 h superou a atividade dos catalisadores bimetalicos por razões que podem envolver a desativação catalítica, como sinterização, lixiviação e formação de coque que serão discutidas em seções posteriores.

Ao comparar a seletividade a propilenoglicol, fica evidente o fato de que o aumento do teor de níquel influencia a quebra das ligações C–C, pois a seletividade para o produto de interesse decai com o aumento do teor de níquel, partindo de um valor de 69,5 % quando há apenas cobre até o mínimo de 44,4 % para o catalisador monometálico de níquel. Além disso, é interessante notar que a seletividade a outros produtos, que incluem traços de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, produtos de condensação (oligomerização) e produtos na fase gasosa (traços de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>), cujos cromatogramas estão exemplificados nos Apêndices B e C, também apresentou um comportamento de crescimento com o aumento do teor de níquel mais uma vez comprovando o seu efeito na clivagem da ligação C–C. Conforme mostram as Figuras 5.10 e 5.12 e os Quadros 5.4 e 5.5 as tendências observadas nos diferentes tempos de reação são similares, porém um maior tempo de reação permitiu melhor definição de comportamento para cada metal e suas sinergias, além disso, um tempo de reação maior contribuiu para a transformação adicional dos produtos de interesse gerando uma menor seletividade a propilenoglicol em contrapartida de uma maior conversão.

Por fim, o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu cerca de 6,8 % de seletividade para acetol, enquanto os demais catalisadores tiveram um comportamento de decréscimo nesse valor até o mínimo de 1,5 % para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A tendência exemplifica o fato do cobre apresentar uma atividade mais baixa para a clivagem da ligação C–C, mas ser mais seletivo ao propilenoglicol e seu intermediário acetol. Além do mais, em comparação ao níquel, o cobre parece apresentar uma menor capacidade de hidrogenação ou há deficiência no suprimento dessa molécula, uma vez que altas seletividades de acetol foram obtidas para catalisadores com maior teor desse metal.

De acordo com os resultados mostrados no Quadro 5.5, pode-se sugerir que na presença somente do níquel, a hidrogenólise das ligações C–C e C–O ocorreram na mesma proporção, assumindo que os outros produtos são todos provenientes da quebra da ligação C–C. Sendo assim, esse resultado se assemelha com a constatação obtida por Gandarias *et al.* (2012a) em seu trabalho com reator semi-contínuo, ácido fórmico como doador de hidrogênio e 16 h de reação. No entanto, neste trabalho apenas para o catalisador monometálico de níquel foram observadas quantidades razoáveis dos produtos da hidrogenólise das ligações C–C, que faz com que a extensão real da quebra das ligações seja diferente da suposição adotada.

**Quadro 5.5 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos realizados a 200 °C para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

Catalisador	X (%)	S (%) / R (%)				Gases formados
		PG	EG	Acetol	Outros	
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	69,5/3,1	1,8/0,08	6,8/0,31	21,8	CO <sub>2</sub>
4Ni6Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3	61,9/5,2	1,4/0,12	4,2/0,35	32,4	CO <sub>2</sub>
4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,2	57,5/5,3	2,0/0,18	4,1/0,38	36,4	CO <sub>2</sub>
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,3	55,3/5,1	1,9/0,17	3,3/0,31	39,5	CO <sub>2</sub>
7Ni3Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,2	55,2/5,1	1,7/0,16	3,3/0,31	39,8	CO <sub>2</sub>
8Ni2Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,2	54,7/5,0	1,9/0,17	3,1/0,29	40,3	CO <sub>2</sub>
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,4	44,4/5,9	1,5/0,21	1,5/0,20	52,5	CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub>

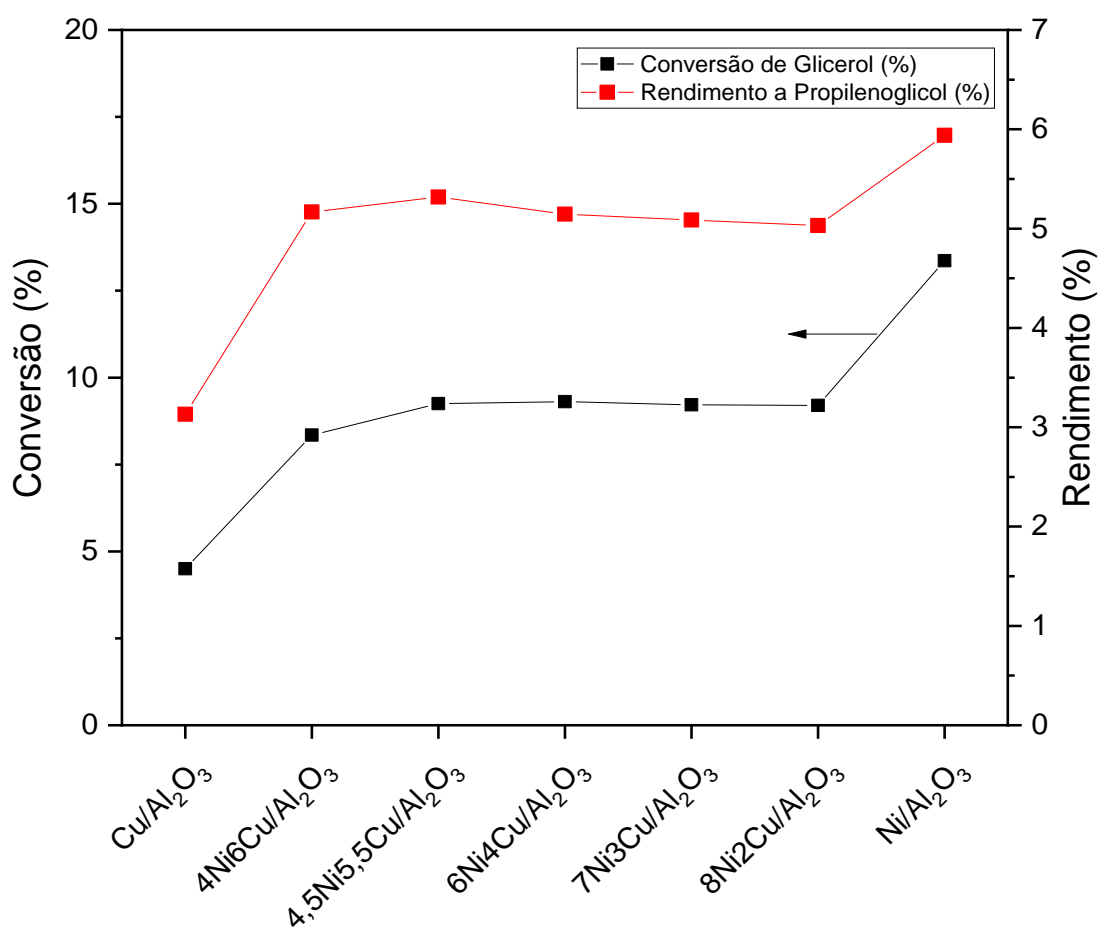
PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

**Fonte:** Acervo pessoal.

Finalmente, na Figura 5.13 são mostrados os resultados para a conversão e rendimento ao propilenoglicol na reação de hidrogenólise do glicerol. De acordo com o que foi abordado anteriormente, na reação com menor tempo de reação o efeito sinérgico de ambos metais é necessário para obter melhores rendimentos para propilenoglicol. No entanto, para um maior tempo de reação foi obtido um melhor rendimento com o catalisador monometálico de níquel. Contudo, os catalisadores bimetálicos tiveram um rendimento similar entre si e apenas 0,9 % menor que o níquel monometálico. Além do mais, é possível notar que o maior rendimento neste tempo de reação é apenas 0,2 % maior que para um tempo de reação de apenas 4 h, sendo assim, é possível considerar que fatores como a desativação catalítica, hidrogenólise adicional dos produtos de interesse, entre

outros processos concorrentes tornam imperceptível uma diferença considerável de desempenho/rendimento entre os catalisadores analisados em um tempo de 24 h de reação, exceto para o catalisador monometálico de cobre que apresentou um rendimento consideravelmente menor, isto é, 3,1 %.

**Figura 5.13 – Conversão e rendimento a propilenoglicol a 200 °C para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



Fonte: Acervo pessoal.

Freitas (2018) constatou que a acidez dos catalisadores monometálicos e bimetálicos de níquel e cobre em alumina são muito semelhantes, portanto, a desidratação do glicerol ao acetol não pode ser associada apenas aos sítios ácidos. Para verificar a influência do suporte na reação de hidrogenólise do glicerol foi realizada um ensaio catalítico utilizando somente a alumina nas mesmas condições de reação dos testes discutidos anteriormente, isto é, 200 °C, 24 h de reação, 20 bar de H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. O experimento mostrou que o suporte

de alumina não proporcionou conversão de glicerol detectável, sugerindo que a simples presença de sítios individualizados não é suficiente para a ocorrência do primeiro passo da reação, ou seja, a desidratação e que a combinação de sítios metálicos e ácidos são pré-requisitos para a reação em questão.

Conforme sugerido por Sato *et al.* (2008), Mane *et al.* (2013), Sun *et al.* (2016), os metais presentes nos catalisadores não funcionam apenas na etapa de hidrogenação, mas também catalisam a desidratação, como pode ser notado através dos experimentos realizados. Além do mais,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  são sugeridos como as espécies ativas para a desidratação do glicerol (PANDEY e BISWAS, 2019). Por fim, Mane *et al.* (2013), Wu *et al.* (2013) e Cai *et al.* (2016) sugerem um equilíbrio e sinergia entre as funções catalíticas para melhorar o desempenho da reação de hidrogenólise do glicerol.

No Quadro 5.6 estão relatados alguns trabalhos de hidrogenólise do glicerol em fase líquida, batelada e sob atmosfera de  $\text{H}_2$ , no qual um catalisador monometálico ou bimetalico de níquel ou cobre suportado em alumina foi utilizado. Sendo assim, é possível estabelecer uma comparação para catalisadores e condições de operação similares.

Primeiramente, Zelazny *et al.* (2017) estudaram catalisadores monometálicos de cobre em um reator batelada a 473 K, com 15,2 bar de  $\text{H}_2$  por 5 horas de reação. Para um catalisador com aproximadamente 11 % de teor metálico de cobre obtiveram uma conversão de 14,0 % com seletividade e rendimento a propilenoglicol de 54,0 e 7,54 %, respectivamente. Além disso, 60,0 % de seletividade a acetol foi observada e, dessa forma, se pode concluir que a quantidade de hidrogênio no meio foi insuficiente ou a hidrogenação nos sítios metálicos foi falha, dado à grande quantidade de acetol no meio.

Utilizando pressão de 24 bar e temperatura de 493 K por 8 h, Vila *et al.* (2012) alcançaram conversão de 13,0% e uma seletividade a propilenoglicol de 75,0 % utilizando catalisadores de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que mostrou uma excelente atividade catalítica devido a uma alta redução das espécies de cobre e da sua maior disponibilidade superficial.

Ainda sob catalisadores de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Gandarias *et al.* (2011) obtiveram como resultados conversão de 32,9 % e seletividade a propilenoglicol de 90,1 % conduzindo a reação a pressão de 45 bar, temperatura de 493 K ao longo de 24 h e com temperatura de redução do catalisador de 593 K. Pode-se dizer que o catalisador monometálico de cobre apresenta resultados próximos aos valores encontrados na literatura em termos de produtividade tanto para tempos menores quanto para tempos maiores de reação, como é mostrado no Quadro 5.6. A maior discrepância ocorreu para os resultados obtidos em tempos de 24 h e podem ser atribuídas aos fatores de desativação catalítica. Além do mais,

o trabalho de Vila *et al.* (2012) apresentou uma produtividade muito superior, no entanto, as condições operacionais, como temperatura, pressão, concentração de glicerol, massa de catalisador e proporção metálica, influenciam a atividade catalítica e seletividades obtidas.

**Quadro 5.6 – Comparação da hidrogenólise do glicerol com adição de H<sub>2</sub> externo com valores da literatura em relação a conversão (X), seletividade (S), rendimento (R) e produtividade (Prod) de propilenoglicol.**

Catalisador	P (bar)	T (K)	t (h)	Água (g)/ Glicerol(g)/ Catalisador (%) <sup>a</sup>	X (%)	S/R (%)	Prod <sup>b</sup>	Referência
Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	4,0 /24	16,7/4,2/8,4	2,1/ 4,5	63,5/1,3 69,5/3,1	0,33 /0,13	Este trabalho
4Ni6Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	4,0 /24	16,7/4,2/8,4	4,8 /8,3	77,5/3,7 61,9/5,2	0,91 /0,21	Este trabalho
4,5Ni5,5Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	4,0 /24	16,7/4,2/8,4	7,4 /9,2	70,8/5,2 57,5/5,3	1,29 /0,22	Este trabalho
6Ni4Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	4,0 /24	16,7/4,2/8,4	8,6 /9,3	66,4/5,7 55,3/5,1	1,40 /0,21	Este trabalho
7Ni3Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	4,0 /24	16,7/4,2/8,4	8,0 /9,2	61,0/4,9 55,2/5,1	1,20 /0,21	Este trabalho
8Ni2Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	4,0 /24	16,7/4,2/8,4	7,7 /9,2	64,8/5,0 54,7/5,0	1,23 /0,21	Este trabalho
Ni /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	4,0 /24	16,7/4,2/8,4	8,2 /13,4	63,2/5,2 44,4/5,9	1,27 /0,24	Este trabalho
Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	473	5,0	15,0/12,0/16,67	14,0	54,0/7,56	0,66	Zelazny <i>et al.</i> (2017)
Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	493	8,0	10,0/40,0/2,0	13,0	75,0/9,75	5,04	Vila <i>et al.</i> (2012)
Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	493	24	36,71/1,65/16,6	32,9	90,1/29,6	0,19	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Ni-Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	493	24	36,71/1,65/16,6	31,0	84,7/26,3	0,15	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Ni-Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	473	24	10,0/1,0/10,0	3,0	84,9/2,54	0,02	Poddar <i>et al.</i> (2021)
Ni-Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	493	24	10,0/40,0/2,5	78,0	55,0/42,9	1,79	Yun <i>et al.</i> (2014)
Ni /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	493	24	36,71/1,65/16,6	5,2	73,7/3,83	0,12	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Ni /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	488	24	40,0/60,0/8,3	7,7	16,2/1,25	0,02	Menchavez <i>et al.</i> (2017)

<sup>a</sup> Com relação à massa de glicerol, a menos que seja indicado

<sup>b</sup> gPROPILENOGLICOL/gMETAL.h

**Fonte:** Acervo pessoal.

Ainda no trabalho realizado por Gandarias *et al.* (2011), sob as mesmas condições descritas anteriormente foi obtida uma conversão de 31,0 % com seletividade a propilenoglicol de 84,7 % utilizando um catalisador bimetálico com teor mássico de 7,7 % de níquel e 28,0 % de cobre. Nas mesmas condições reacionais foi avaliado o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teor de 6,9 % mássico de metal, onde obteve-se 5,2 % de conversão do glicerol com 73,7 % de seletividade a propilenoglicol.

Poddar *et al.* (2021) utilizaram catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e relataram uma conversão de 3,0 % e seletividade para propilenoglicol de 84,9 % a uma temperatura de 473 K, pressão de 50 bar e um tempo de reação de 24 h. Utilizando o mesmo tipo de catalisador, Yun *et al.* (2014) obtiveram 78,0 % de conversão e 55,0 % de seletividade a propilenoglicol a uma temperatura de 493 K, pressão de 40 bar e um tempo de reação de 24 h. O aumento no desempenho dos catalisadores foi atribuído a um aumento na razão metálica de níquel e de cobre metálico na superfície do catalisador, onde o níquel está associado a um maior uso do hidrogênio fornecido e o cobre está diretamente associado a maior rendimento a propilenoglicol e a sua maior capacidade de redução é causada pela adição de níquel e vice-versa, o que também foi observado neste trabalho.

Menchavez *et al.* (2017) utilizando catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 488 K, 41 bar de H<sub>2</sub>, após 24 h, obtiveram uma conversão de glicerol de 7,7 % e seletividade a propilenoglicol de 16,2 %. Pode-se notar que os resultados dos catalisadores bimetálicos em termos de conversão de glicerol e rendimento de propilenoglicol apresentam desempenhos similares, no entanto, tem produtividade melhor que outros trabalhos, quando se é tomado por base os resultados obtidos em 4 h de reação e isso pode ser atribuído aos fatores de desativação catalítica e ao fato da reação ocorrer em maior taxa em seu início e depois tender a permanecer constante. Quando se é comparado os resultados obtidos com 24 h se observa produtividades semelhantes. A maior discrepância foi o trabalho de Yun *et al.* (2014) que obteve uma produtividade muito maior e pode ser atribuído as condições operacionais diferentes. O catalisador monometálico de níquel com 24 h de reação também mostrou produtividade similar ao encontrado na literatura.

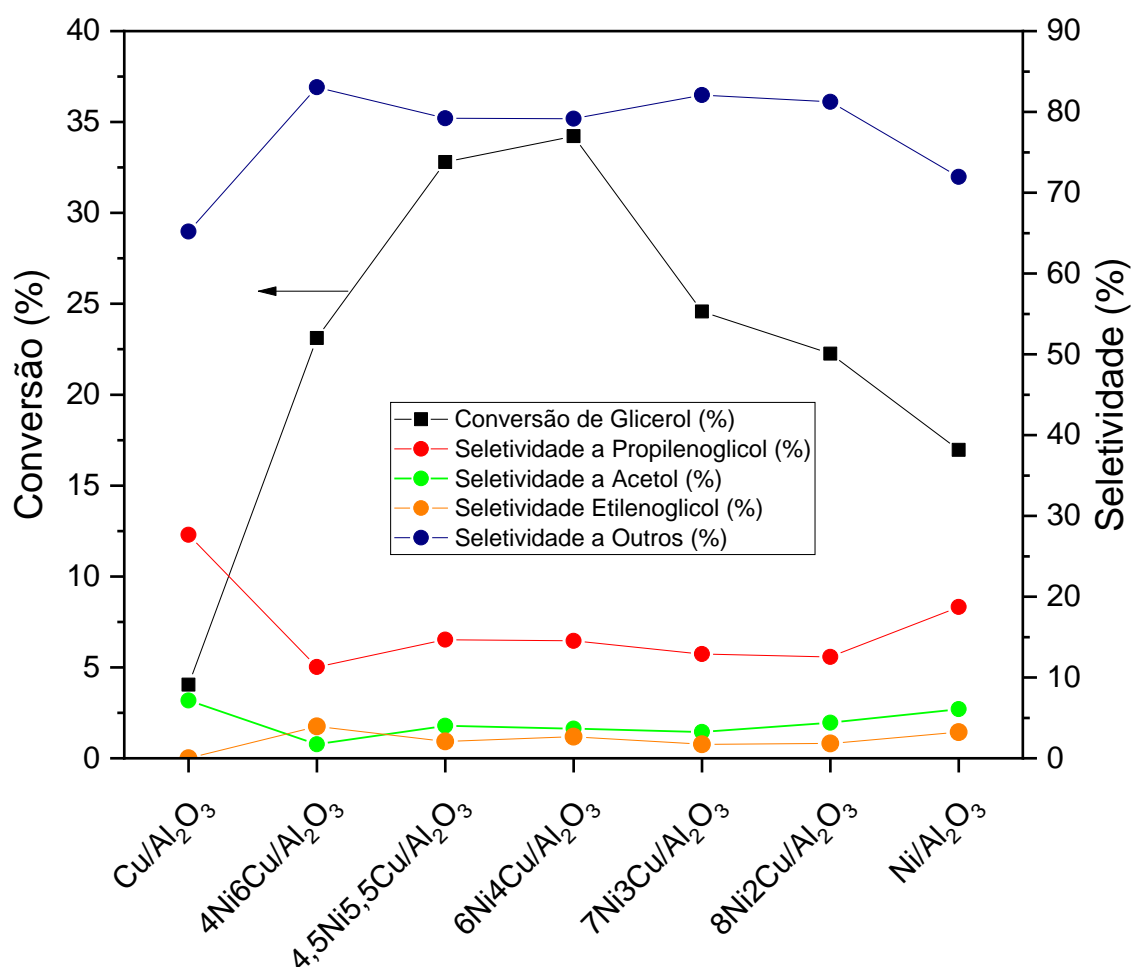
### **5.2.2 Testes sem adição de hidrogênio externo: etanol como solvente doador**

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos na conversão do glicerol utilizando o etanol como doador de hidrogênio e as mesmas condições

operacionais relatadas anteriormente, mas agora com pressurização com nitrogênio, isto é, um inerte.

A Figura 5.14 apresenta os resultados para a conversão catalítica do glicerol e seletividades ao acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros produtos na reação de hidrogenólise com doador de hidrogênio e tempo de reação de 24 h.

**Figura 5.14 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros a 200 °C com etanol como doador de hidrogênio para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



Fonte: Acervo pessoal.

Para os monometálicos, o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou conversão de glicerol de 17,0 %, enquanto uma conversão de 4,0 % foi obtida para o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em relação aos catalisadores bimetálicos, o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a maior conversão de glicerol de 34,2 %. Em relação à seletividade a propilenoglicol, o catalisador



Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior seletividade (27,7 %) em relação ao catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18,7 %) e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,5 %). Em adição, o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu cerca de 7,1 % de seletividade para acetol, enquanto os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram seletividades de 6,1 % e 3,7 %, respectivamente. Por fim, houve geração de etilenoglicol com o acréscimo de níquel nos catalisadores evidenciando o favorecimento à quebra das ligações C–C proporcionadas por esse metal.

Quando os catalisadores bimetálicos foram utilizados houve uma diminuição na seletividade do propilenoglicol e acetol em comparação com os monometálicos. Além do mais, a presença de outros produtos, que incluem metanol, 1-propanol, produtos de condensação (oligomerização) e produtos na fase gasosa (traços de CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>), no qual os cromatogramas estão exemplificados nos Apêndices B e C, aumentou com a utilização dos catalisadores bimetálicos. Por fim, para verificar a degradação do produto de interesse foi realizada uma reação utilizando propilenoglicol como reagente e as mesmas condições operacionais dos testes com glicerol, exceto pelo tempo de 4 h de reação que foi adotado. Nesse caso foram obtidos como produtos o 1-propanol, acetol, e produtos derivados do propilenoglicol que não foram identificados, mas que também estão presentes na reação realizada com o glicerol, conforme foi notado nos cromatogramas obtidos. Como na reação com hidrogênio molecular, foi notada a presença de acetol, o que indica uma reação de hidrogenação reversível e limitada pelo equilíbrio.

No Quadro 5.7 são apresentados os resultados para duas reações utilizando o mesmo tipo de catalisador para verificar a reprodutibilidade dos dados. A partir dos cálculos demonstrados no Apêndice D foi verificado um desvio padrão em relação à média da conversão de 1,6 % e para as seletividades os valores ficaram em 1,9 %, 0,5 %, 0,5 % e 2,7 % para propilenoglicol, etilenoglicol, acetol e outros, respectivamente. Sendo assim, nota-se que houve uma boa concordância dos dados e reprodutibilidade desses, dado que o coeficiente de variação foi, geralmente, menor que 20 %, o que mostra boa homogeneidade dos dados, como é mostrado no Apêndice D.

Houve uma correlação entre a conversão do glicerol e a relação Cu/Ni dos catalisadores, assim como quando foi utilizado hidrogênio externo. Da mesma forma ocorrida anteriormente, o aumento do teor de níquel proporcionou melhores conversões de glicerol, conforme mostra a Figura 5.14 e o Quadro 5.7. Sendo assim, fica mais evidente que o níquel desempenha um papel importante tanto na utilização de hidrogênio molecular como na geração e utilização de hidrogênio através do processo de hidrogenação catalítica por transferência (CTH). Diferentemente do que ocorreu quando houve a adição de

hidrogênio externo, a tendência de aumento de conversão não foi máxima para o catalisador monometálico de níquel, mas sim para o catalisador bimetálico 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A seletividade para propilenoglicol também não seguiu a disposição relatada, apenas o catalisador monometálico de cobre manteve maior seletividade a propilenoglicol, evidenciando a boa seletividade causada por este metal para a hidrogenólise das ligações C–O. No entanto, para os catalisadores bimetálicos a seletividade a propilenoglicol foi menor que a obtida para o catalisador monometálico de níquel.

**Quadro 5.7 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos realizados a 200 °C com etanol como doador de hidrogênio para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

Catalisador	X (%)	S (%) / R (%)				Gases formados
		PG	EG	Acetol	Outros	
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	27,7/1,1	0,0	7,1/0,3	65,2	H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub>
4Ni6Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,1	11,3/2,6	1,7/0,4	3,9/0,9	83,0	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>
4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,8	14,7/4,8	2,1/0,7	4,0/1,3	79,2	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,2	14,5/5,0	2,7/0,9	3,7/1,3	79,2	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,8	10,9/3,5	1,9/0,6	2,9/0,9	84,4	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>
7Ni3Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,6	12,9/3,2	1,7/0,4	3,3/0,8	82,1	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>
8Ni2Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,3	12,5/2,8	1,8/0,4	4,4/1,0	81,2	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0	18,7/3,2	3,2/0,6	6,1/1,0	71,9	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>

PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

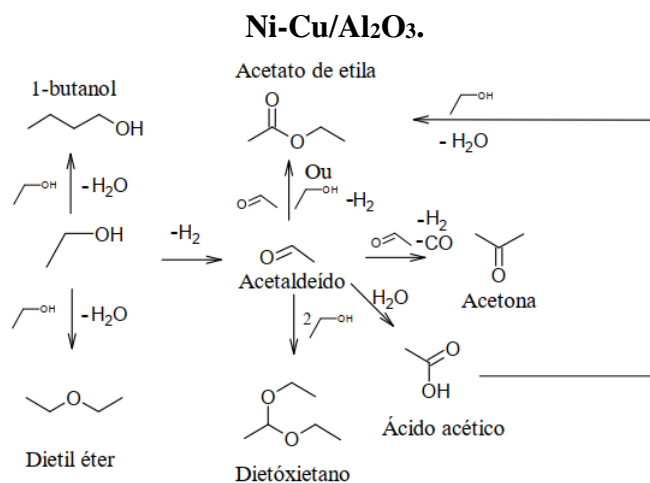
**Fonte:** Acervo pessoal.

As observações relatadas estão diretamente relacionadas com o fato de diversas reações paralelas terem ocorrido quando os catalisadores bimetálicos foram utilizados, bem como com a tendência do catalisador monometálico de cobre de gerar pouco acetaldeído, que é o intermediário gerado quando há geração de hidrogênio, e do catalisador monometálico de níquel que seguiu a mesma tendência e, adicionalmente, gerou uma grande quantidade de outros produtos provenientes de reações paralelas, conforme é

notado nos cromatogramas disponíveis no Apêndice B. Em contraste com os resultados obtidos, Xia *et al.* (2013) e Mishra *et al.* (2021) concluíram que o cobre tem um papel fundamental na desidrogenação do etanol e na utilização do hidrogênio proveniente dessa molécula. Além disso, para todas as reações foi detectado hidrogênio molecular na análise da fase gasosa exemplificada no Apêndice C, o que indica que a formação e dessorção dessa molécula ocorreu de forma mais rápida do que a hidrogenação da molécula aceptora, seja pela não adsorção em locais adjacente ou pelas diferentes taxas de formação.

Os produtos provenientes das reações de desidratação, condensação, entre outras reações do etanol foram observados nos cromatogramas mostrados nos Apêndices B e C, tais como, acetaldeído, 1-butanol, dietil éter, acetona, acetato de etila e ácido acético. Além disso, Kuljiraseth *et al.* (2020) sugerem também a formação de 1,1-dietóxi-etano, sendo que essa molécula não pôde ser analisada no presente trabalho. Yfanti e Vasiliadou (2020) afirmaram que a seletividade ao H<sub>2</sub> dos álcoois com maior número de átomos de carbono é muito menor, devido ao seu consumo simultâneo em reações como desidratação, eterificação, reações de condensação e para a formação de hidrocarbonetos. Em seu trabalho com catalisadores de CuZnAl, obtiveram 62,9 % de conversão e 7,0 % de seletividade para hidrogênio quando somente o etanol foi utilizado a 523 K e 2,0 MPa de N<sub>2</sub> por 1 h. Quando o glicerol foi alimentado juntamente com o etanol, a conversão aumentou para 85,4% e esse acréscimo foi atribuído ao fato de glicóis, como o glicerol, reagirem com álcoois formando éteres. Para o presente trabalho não foi possível analisar a conversão de etanol, uma vez que o limite de detecção do equipamento foi atingido. A Figura 5.15 mostra os possíveis produtos gerados pelo etanol.

**Figura 5.15 – Possíveis produtos da reação do etanol para os catalisadores de Cu, Ni e**

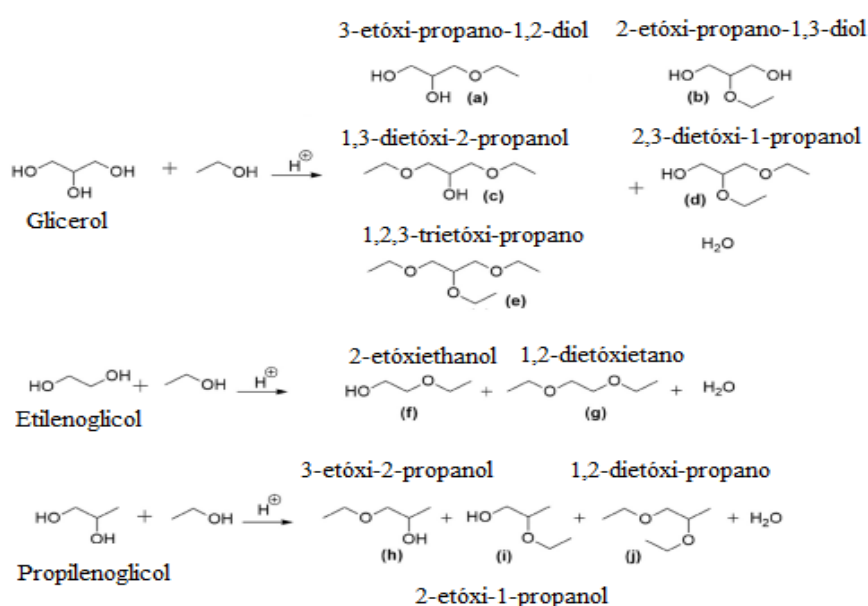


**Fonte:** Acervo pessoal.

Além do mais, de acordo com Johnstone *et al.* (1985), um hidrogênio- $\alpha$  de um álcool primário é menos provável de reagir como um hidreto do que o de um álcool secundário, devido ao menor efeito indutivo de liberação de elétrons de um grupo alquila em relação a dois. Sendo assim, é proposto que os álcoois secundários são melhores doadores de hidrogênio e tem maior atividade para reações de desidrogenação e maior seletividade a essa molécula do que os álcoois primários e na presença de um aceptor de hidrogênio adequado, os álcoois secundários são desidrogenados formando hidrogênio e cetona. Na ausência de um aceptor de hidrogênio, o álcool pode seguir várias rotas de reação, como desidrogenação, desidratação, acoplamento redutivo e desproporcionamento. Por fim, os álcoois primários geram aldeído como produto de sua desidrogenação e esses podem atuar desativando os catalisadores, cuja discussão será feita mais adiante.

Além disso, o efeito sinérgico dos metais parece ter contribuído para reações paralelas de eterificação do glicerol e de produtos derivados da hidrogenólise com o etanol, como mostra o elevado grau de outros produtos obtidos no Quadro 5.7 e nos cromatogramas nos Apêndices B e C. As reações de eterificação do glicerol ocorrem em presença de sítios ácidos, principalmente os ácidos de Brønsted, mas também na presença de sítios ácidos de Lewis (YUAN *et al.*, 2011). A Figura 5.16 mostra os produtos que podem ser obtidos na eterificação do glicerol e dos produtos de sua hidrogenólise, como propilenoglicol e etilenoglicol, com etanol.

**Figura 5.16 – Produtos da reação da eterificação de glicerol, etilenoglicol e propilenoglicol com etanol e catalisadores ácidos.**



Fonte: VEIGA *et al.*, 2018.

Existem muitos estudos sobre a síntese direta de éteres de glicerol com diferentes tipos de álcool, que são compostos de alta volatilidade, com menor polaridade e viscosidade que o glicerol e podem ser usados como surfactantes substitutos na formulação de detergentes, produtos de higiene pessoal e tintas, e como aditivo para combustíveis (ALASHEK *et al.*, 2022). A literatura apresenta como catalisadores diferentes tipos de ácidos heterogêneos, incluindo resinas sulfônicas, zeólitas e sílicas enxertadas. A atividade catalítica é atribuída tanto à acidez quanto à polaridade de suas superfícies, Pariente *et al.* (2009) obtiveram seletividade de 75% para éter monoetílico utilizando 473 K, razão molar de glicerol/etanol de 1:9, pressão autogênica e 6 horas de reação usando sílica e zeólitas com teor intermediário de alumínio, Si/Al = 25.

Os resultados deste trabalho, apesar das reações paralelas, mostram que a presença de ambos os metais leva a uma maior conversão do glicerol, sendo de duas a oito vezes maior que nos monometálicos, conforme mostra o Quadro 5.7 e a Figura 5.14. No entanto, quando os catalisadores bimetálicos foram utilizados houve uma diminuição na seletividade do propilenoglicol e acetol em comparação com os monometálicos dado a ocorrência de reações paralelas e aumento da formação de produtos relacionados a degradação dos produtos de interesse.

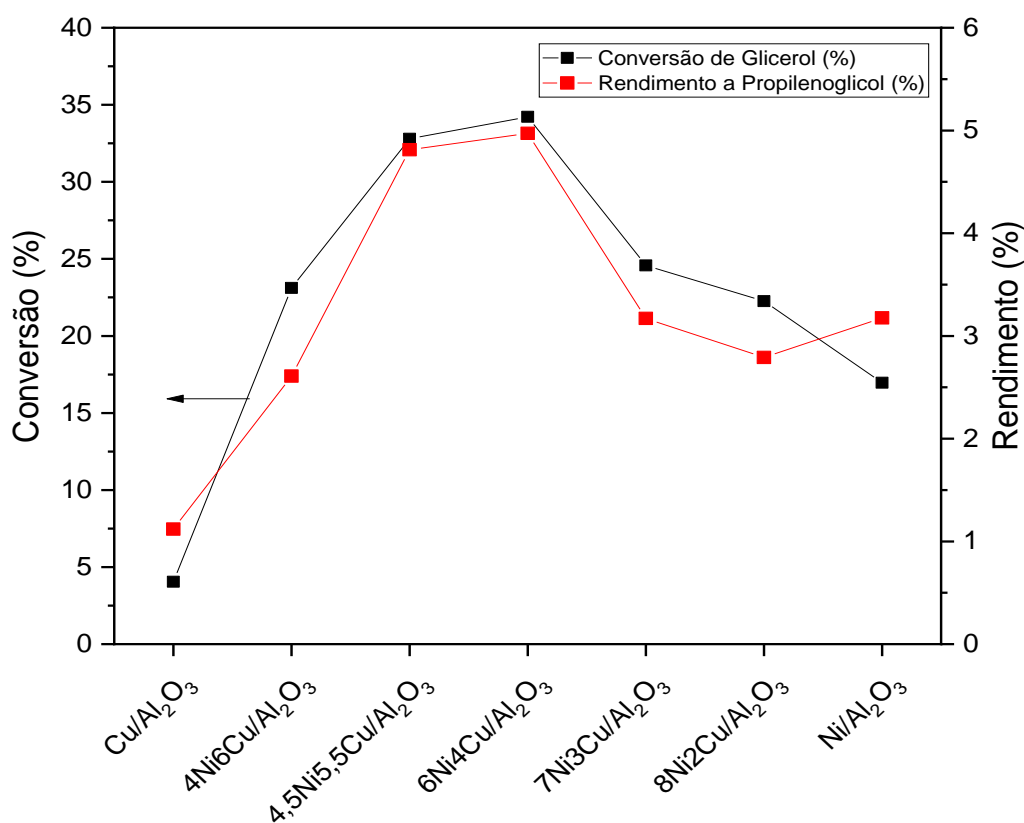
Finalmente, na Figura 5.17 são mostrados os resultados para a conversão e rendimento ao propilenoglicol na reação de hidrogenólise do glicerol com doador de hidrogênio.

Conforme discutido para a reação com adição de hidrogênio externo, para essa reação também existe um ótimo na razão mássica de Cu/Ni que maximizou a produção de propilenoglicol e essa razão foi a mesma observada anteriormente, isto é, 0,70. Ademais, é possível notar a evolução da conversão e do rendimento a propilenoglicol com o aumento do teor de níquel, que é limitado devido à maior quebra das ligações C–C com o aumento da quantidade desse metal e devido à ocorrência de reações paralelas e geração e uso do hidrogênio proveniente do etanol, como foi abordado previamente.

Para verificar a influência do suporte na reação de hidrogenólise do glicerol com etanol foi realizada um ensaio catalítico utilizando somente a alumina nas mesmas condições de reação dos testes discutidos anteriormente, isto é, 200 °C, 24 h de reação, 20 bar de N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm. O experimento mostrou uma conversão de 6,4 %, no entanto, não foi possível identificar os produtos formados e, em adição, uma baixa quantidade de produtos na fase líquida foi detectada, sugerindo que o suporte pode favorecer a formação de

produtos condensados/eterificados, que não puderam ser detectados/identificados e/ou craqueados na fase gasosa ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ). Sendo assim, a presença de sítios ácidos auxilia no processo de formação de hidrogênio e na ocorrência de reações indesejadas, mas não é suficiente para a rápida hidrogenação do intermediário alcóxido, ou seja, a combinação de sítios metálicos e ácidos são pré-requisitos para a reação em questão. A adição do metal inibe algumas reações que ocorrem no suporte e favorece a seletividade ao produto de interesse dado que na reação com o catalisador monometálico de cobre a conversão foi menor que para a reação realizada somente com o suporte.

**Figura 5.17 – Conversão e rendimento a propilenoglicol a 200 °C com etanol como doador de hidrogênio para catalisadores de Ni e Cu: 24 h de reação, 20 bar  $\text{N}_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

No Quadro 5.8 são mostrados outros trabalhos de hidrogenólise do glicerol em fase líquida, batelada com adição de um solvente doador de hidrogênio, de modo que seja feita uma comparação com o desempenho obtido neste trabalho.

**Quadro 5.8 – Comparação da hidrogenólise do glicerol sem adição de H<sub>2</sub> com valores da literatura em relação a conversão (X), seletividade (S), rendimento (R) e produtividade (Prod) de propilenoglicol.**

Catalisador	P (bar)	T (K)	t (h)	Glicerol(g)/Catalisador (%) <sup>a</sup>	X (%)	S/R (%)	Prod <sup>b</sup>	Referência
Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	24	4,2/8,4	4,0	27,7/1,1	0,05	Este trabalho
4Ni6Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	24	4,2/8,4	23,1	11,3/2,6	0,11	Este trabalho
4,5Ni5,5Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	24	4,2/8,4	32,8	14,7/4,8	0,20	Este trabalho
6Ni4Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	24	4,2/8,4	34,2	14,5/5,0	0,20	Este trabalho
7Ni3Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	24	4,2/8,4	24,6	12,9/3,2	0,13	Este trabalho
8Ni2Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	24	4,2/8,4	22,3	12,5/2,8	0,11	Este trabalho
Ni /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	473	24	4,2/8,4	17,0	18,7/3,2	0,13	Este trabalho
Pd /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	453	24	2,48/24,2	100	90,0/90,0	1,28	Musolino <i>et al.</i> (2009)
Cu/MgAlO	30	483	10	2,03/12,3	95,1	92,2/87,7	8,02	Xia <i>et al.</i> (2013)
CuZnAl	20	523	1,0	1,2/42,0	91,6	49,4/45,2	1,82	Yfanti e Lemonidou (2020)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	45	493	24	1,65/16,6	60,4	64,6/39,0	0,23	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	45	493	24	1,65/16,6	39,1	59,4/23,2	0,15	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	45	493	24	1,65/16,6	31,8	50,4/16,0	0,48	Gandarias <i>et al.</i> (2011)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	45	493	24	5,44/49,8	89,9	81,6/73,4	0,14	Gandarias <i>et al.</i> (2012a)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e</sup>	1	493	24	40,0/2,5	60,0	33,3/20,0	0,83	Yun <i>et al.</i> (2014)
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e</sup>	45	493	10	4,181/12,0	15,8	49,3/7,79	0,15	Gandarias <i>et al.</i> (2012b)

<sup>a</sup> Com relação à massa de glicerol, a menos que seja indicado

<sup>b</sup> gPROPILENOGLICOL/gMETAL.h

<sup>c</sup> Doador: 2-propanol; <sup>d</sup> Doador: ácido fórmico; <sup>e</sup> Reforma em fase aquosa do glicerol

**Fonte:** Acervo pessoal.

Utilizando como solvente doador o etanol, Musolino *et al.* (2009) em um catalisador de Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtiveram conversão de 100,0 % e seletividade de 90,0 % ao submeter uma solução alcoólica de glicerol (12 % em massa) a condições de 453 K, 5 bar por 24 h. Sob catalisadores de Cu/MgAlO, Xia *et al.* (2013) relataram conversão de 95,1 % e seletividade para propilenoglicol de 92,2 % quando a molécula doadora de hidrogênio foi o etanol e condições de 30 bar, 483 K e 10 h foram utilizadas. O bom desempenho foi atribuído à fatores como dispersão metálica, área superficial e tamanho de partícula, além disso, foi discutido o papel da basicidade que promove a desidratação do glicerol e as altas taxas de desidrogenação do etanol promovidas pelos sítios metálicos, isto é, o cobre. Por fim, ainda em etanol, Yfanti e Lemonidou (2020) obtiveram como resultados conversão de 91,6 % e seletividade a propilenoglicol de 49,4 % conduzindo a reação a pressão de 20 bar, temperatura de 523 K ao longo de 1 h sob catalisadores de CuZnAl.

Gandarias *et al.* (2011) utilizaram como solvente doador o 2-propanol e obtiveram como resultados conversão de 60,4 % e seletividade a propilenoglicol de 64,6 % conduzindo a reação a pressão de 45 bar, temperatura de 493 K ao longo de 24 h e com temperatura de redução do catalisador de 723 K sob catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nas mesmas condições relatadas anteriormente, também foram testados os catalisadores monometálicos de cobre e níquel e foram obtidas conversões de 39,1 % e 31,8 % e seletividades a propilenoglicol de 59,4 % e 50,4 %, respectivamente. Em outro trabalho, utilizando as mesmas condições de operação (temperatura, tempo e pressão) do trabalho anterior e como doador de hidrogênio o ácido fórmico, Gandarias *et al.* (2012a) alcançaram conversão de 89,9 % e seletividade de 81,6 % utilizando um catalisador bimetálico de cobre e níquel suportado em alumina.

Por fim, utilizando catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a reforma em fase aquosa do glicerol (APR) como fonte de hidrogênio, Yun *et al.* (2014) e Gandarias *et al.* (2012b) alcançaram conversões de 60,0 % e 15,8 %, respectivamente. Para a seletividade a propilenoglicol foram obtidos valores de 33,3 % e 49,3 %. Ambos os trabalhos utilizaram temperatura de 493 K, mas Yun *et al.* (2014) realizou o experimento a pressão ambiente e por 1h, enquanto Gandarias *et al.* (2012b) utilizou uma pressão de 45 bar e um longo de tempo de reação (24 h).

Em comparação aos testes realizados com a adição de hidrogênio externo, os testes com o etanol como solvente doador apresentaram uma produtividade levemente menor para todas as razões metálicas testadas, como pode ser visto nos Quadros 5.6 e 5.8. No entanto, é possível afirmar que a substituição do processo com hidrogênio molecular é



plausível de ser realizada nas condições do presente trabalho devido à desativação catalítica nos testes realizados com adição externa de hidrogênio. Ainda assim, melhorias são necessárias no quesito de desativação catalítica também para os testes realizados com solvente doador, conforme será analisado em seções posteriores, bem como é preciso otimizar condições operacionais ou até mesmo em termos de metais, suportes e doador utilizados para minimizar a ocorrência de reações paralelas. Em relação aos trabalhos encontrados na literatura, quando o etanol foi utilizado como solvente os valores tanto de conversão e seletividade quanto de produtividade foram inferiores a aqueles reportados e a comparação pode ser prejudicada pelas diferentes condições experimentais e catalisadores utilizados no processo.

Em relação aos trabalhos que utilizaram como doador 2-propanol, ácido fórmico e a reforma em fase aquosa do glicerol, se pode dizer que os valores de produtividade foram semelhantes, o que caracteriza que o etanol é uma fonte de hidrogênio que pode substituir esses solventes e melhorar a relação de sustentabilidade envolvida no processo, bem como se pode afirmar que o seu uso é mais benéfico do que a reforma em fase aquosa do glicerol, uma vez que parte do glicerol é consumido para geração de hidrogênio diminuindo a produtividade e seletividade a propilenoglicol.

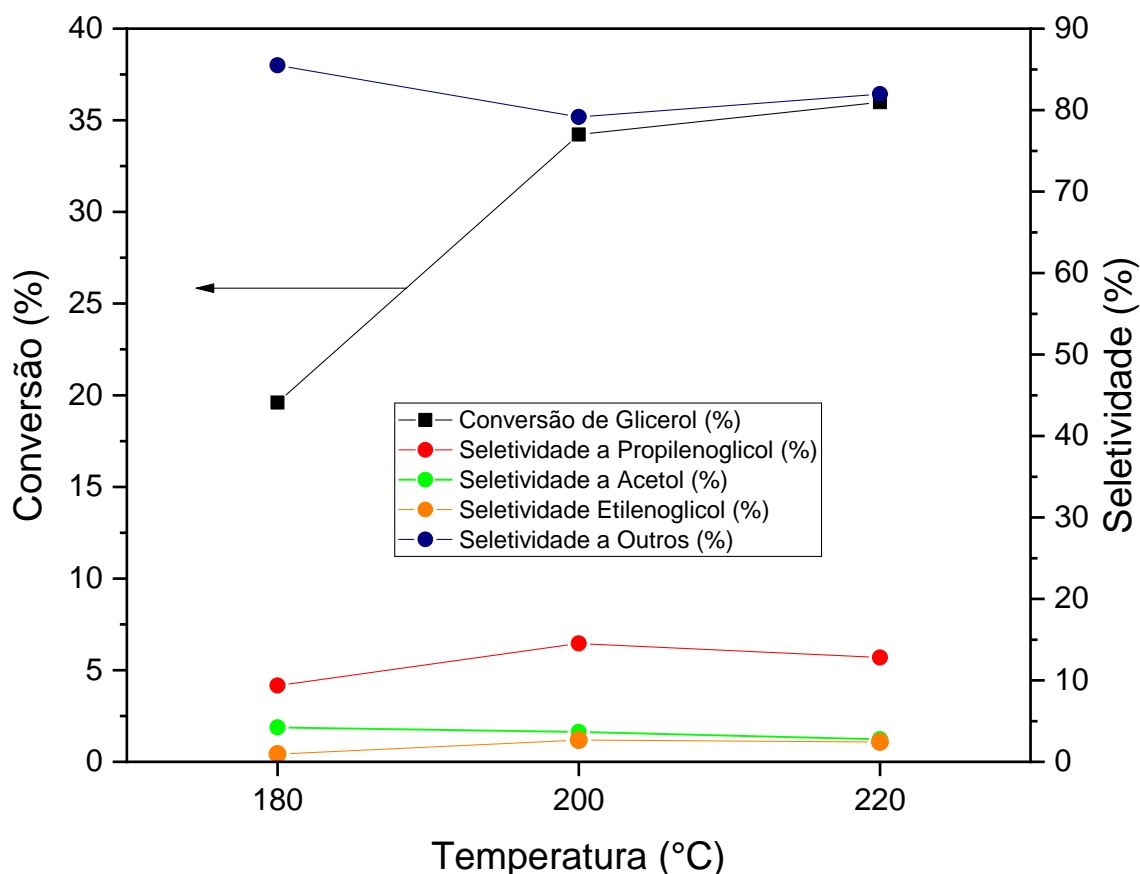
### **5.2.3 Avaliação dos parâmetros de operação: Temperatura**

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos na conversão do glicerol utilizando o catalisador  $6Ni4Cu/Al_2O_3$  em diferentes condições de operação. Este catalisador foi escolhido devido ao melhor desempenho tanto no processo com adição de hidrogênio quanto no processo com doador de hidrogênio. Além do mais, apresentou a maior produtividade e rendimento a propilenoglicol nas condições operacionais descritas anteriormente, conforme é mostrado nos Quadros 5.4 a 5.8 e Figuras 5.11, 5.13 e 5.17.

A Figura 5.18 e o Quadro 5.9 apresentam os resultados na avaliação da influência da temperatura de reação em três níveis, isto é, 180 °C, 200 °C e 220 °C, para a hidrogenólise do glicerol ao acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros produtos sem adição de hidrogênio externo e utilizando o etanol como solvente doador. É possível observar um grande decréscimo nos valores de conversão do glicerol com a diminuição de temperatura. Para a temperatura de 220 °C, a conversão de glicerol foi de 36,0 %, em 200 °C a conversão caiu para 34,2 % e finalmente em 180 °C a conversão foi de apenas 19,6 %. No

entanto, conforme é apresentado na Figura 5.18 e no Quadro 5.9, a diminuição de temperatura levou a uma maior seletividade ao acetol e diminuição na seletividade ao etilenoglicol. Em 180 °C, a seletividade ao acetol e ao etilenoglicol foi de 4,2 % e 0,9%, respectivamente. Ao passo que em 200 °C e 220 °C, a seletividade ao acetol foi de 3,7 % e 2,8 % e a seletividade ao etilenoglicol atingiu valores de 2,7 % e 2,4 %, nessa ordem. Sendo assim, nota-se que o aumento da temperatura favoreceu a hidrogenação do acetol.

**Figura 5.18 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros com etanol como doador de hidrogênio para estudo da temperatura com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 24 h de reação, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme é apresentado na Figura 5.19, o aumento da temperatura favoreceu tanto a conversão de glicerol, como também o rendimento a propilenoglicol, que variou de 1,6 % a 180 °C a 4,6 % a 220 °C com um máximo na temperatura de 200 °C (5,0 %). Apesar de ser possível afirmar que o aumento da temperatura diminuiu a seletividade a propilenoglicol,

conforme é mostrado na Figura 5.18 e no Quadro 5.9, devido ao favorecimento a quebra das ligações C–C (formação de etilenoglicol) e a hidrogenólise adicional da molécula de propilenoglicol, pois foram observadas maiores formações de 1-propanol e 2-propanol com o aumento da temperatura, é necessário que a temperatura da reação seja de 200 °C para se obter o melhor rendimento ao produto desejado dado que nessa condição a atividade catalítica e o rendimento são melhorados ao custo de uma menor seletividade ao produto de interesse.

**Quadro 5.9 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos com etanol como doador de hidrogênio para estudo da temperatura com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 24 h de reação, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

Temperatura (°C)	X (%)	S (%) / R (%)			
		PG	EG	Acetol	Outros
180	19,6	9,4/1,8	0,9/0,18	4,2/0,82	85,5
200	34,2	14,5/5,0	2,7/0,91	3,7/1,3	79,2
220	36,0	12,8/4,6	2,4/0,86	2,8/1,0	82,0

PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

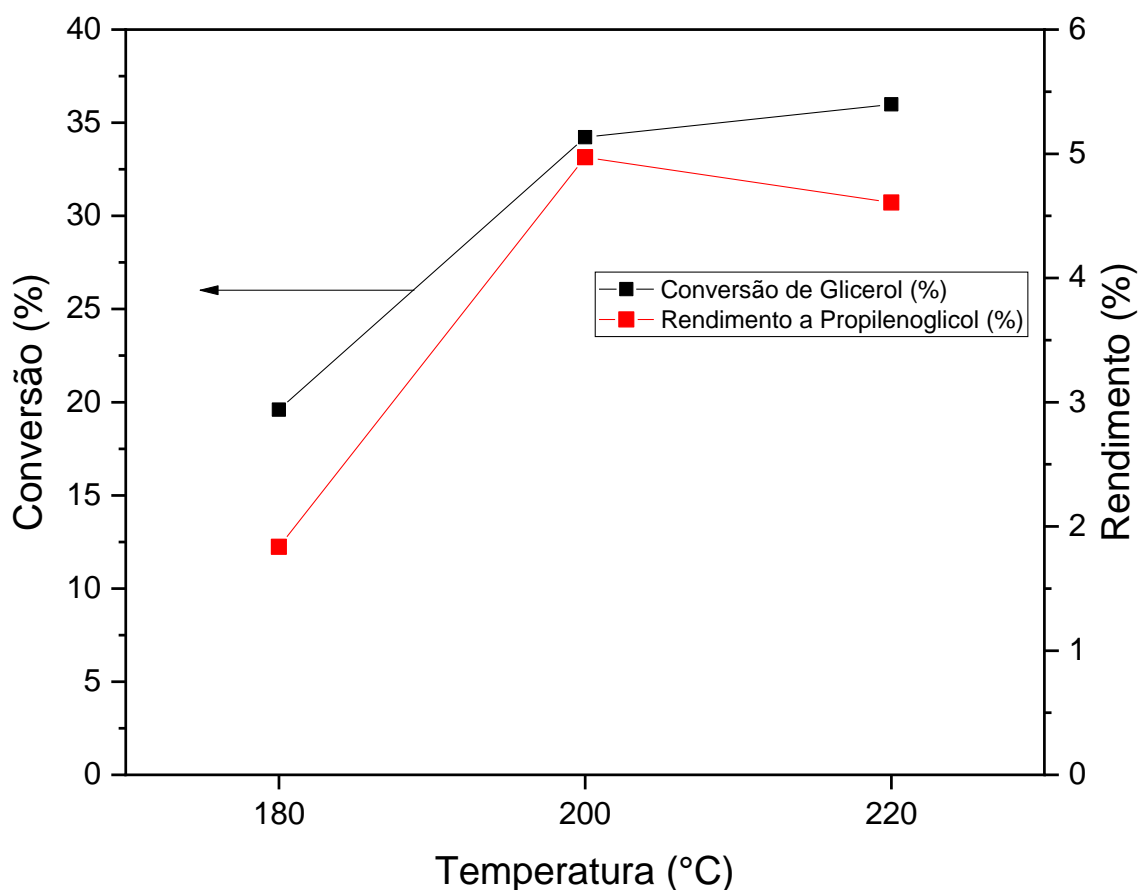
**Fonte:** Acervo pessoal.

Além do mais, parece que a extensão da conversão de glicerol em reações paralelas, como a eterificação, permaneceu estável com o acréscimo da temperatura de reação, uma vez que a seletividade aos produtos de interesse e a outros produtos permaneceu semelhante e somente houve maior extensão da conversão.

Na literatura, utilizando hidrogênio molecular e estudando os efeitos da variação de temperatura, Wolosiak-Hnat *et al.* (2013) e Pudi *et al.* (2015) concluíram que em altas temperaturas a clivagem da ligação C–O e C–C do propilenoglicol é favorecida diminuindo sua seletividade e aumentando a geração de outros produtos (etanol, metanol, etano e metano), bem como pode haver maior formação de produtos de degradação do próprio glicerol, como o etilenoglicol. Wolosiak-Hnat *et al.* (2013) sugeriram que a razão para a alta seletividade de propilenoglicol pode ser a facilidade de ativação do grupo hidroxila terminal da molécula de glicerol em temperaturas menores que 210 °C. Por fim, utilizando etanol como solvente doador e estudando a variação de temperatura, Xia *et al.* (2013) relataram que a hidrogenação do acetol a propilenoglicol foi favorecida, bem como

a conversão foi aumentada como era esperado. Sendo assim, se pode notar que os resultados obtidos estão de acordo com aqueles encontrados na literatura e já previstos, isto é, há um aumento da conversão com o aumento da temperatura e também uma maior ocorrência da hidrogenólise adicional do produto de interesse, bem como o favorecimento da produção de etilenoglicol devido à quebra das ligações C–C com o aumento da temperatura.

**Figura 5.19 – Conversão e rendimento a propilenoglicol com etanol como doador de hidrogênio para estudo da temperatura com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 24 h de reação, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

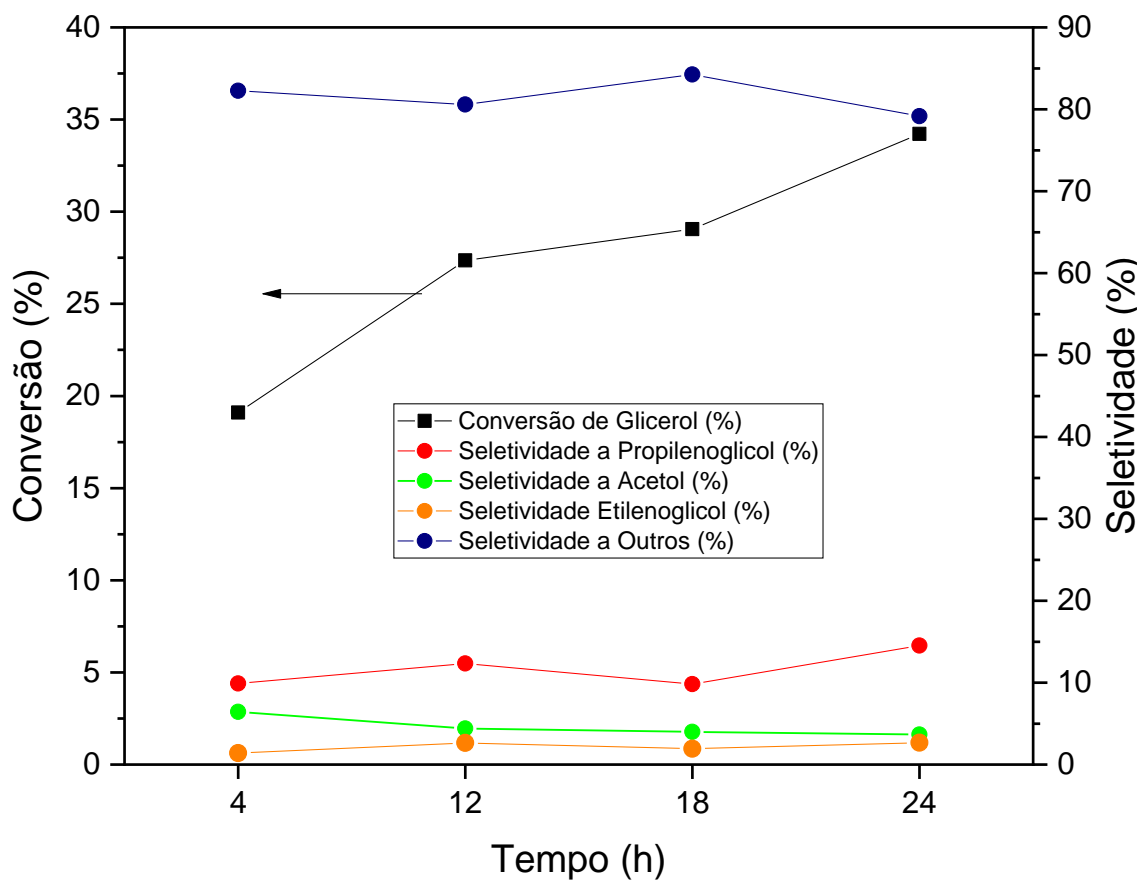


Fonte: Acervo pessoal.

## 5.2.4 Avaliação dos parâmetros de operação: Tempo

A Figura 5.20 e o Quadro 5.10 mostram os resultados na avaliação da influência do tempo de reação, isto é, 4 h, 12 h, 18 h e 24 h, para a conversão do glicerol, sem adição de hidrogênio externo e utilizando o etanol como solvente doador, ao acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros produtos. Observa-se que entre os tempos de reação de 4 e 24 h houve um grande aumento na conversão, sendo que a conversão evoluiu de 19,1 % com 4 h de reação, para 27,4 % em 12 h, 29,1 % em 16 h e, finalmente, 34,2 % para o tempo final de 24 h.

**Figura 5.20 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros com etanol como doador de hidrogênio para estudo do tempo com o catalisador  $6Ni4Cu/Al_2O_3$ : 200 °C, 20 bar  $N_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



Fonte: Acervo pessoal.

Em relação à seletividade para propilenoglicol, foi observado que um aumento no tempo de reação foi benéfico, pois a seletividade passou de 9,9 % em 4 h para 14,5 % em 24 h, conforme é mostrado na Figura 5.20 e no Quadro 5.10. Um maior tempo de reação permitiu maior hidrogenação do acetol, como pode ser observado pelo decaimento da seletividade desse produto de 6,4 % com 4 h de reação para 3,7 % em 24 h. Além disso, se pode notar que a seletividade para etilenoglicol aumentou com o tempo de reação, saindo de um valor de 1,4 % com 4 h para 2,7 % em 24 h de reação. Sendo assim, é possível afirmar que o tempo de reação favorece uma maior conversão como já era esperado e também promove um aumento da clivagem das ligações C–C notado pelo aumento da seletividade ao etilenoglicol e um aumento da hidrogenólise adicional do produto de interesse dado a maior formação de 1-propanol e 2-propanol notada nos resultados obtidos. Balaraju *et al.* (2009), Wolosiak-Hnat *et al.* (2013) e Pudi *et al.* (2015) utilizando hidrogênio molecular e estudando os efeitos da variação do tempo, concluíram que em maiores tempos de reação favorecem a clivagem da ligação C–O e C–C do propilenoglicol dado ao aumento do número de produtos provenientes da quebra dessas ligações, além disso, notaram que ocorre um aumento da conversão com um maior tempo de reação. Por fim, utilizando etanol como solvente doador, Xia *et al.* (2013) notaram que a conversão foi favorecida com o tempo, bem como a hidrogenação do acetol a propilenoglicol. Desse modo, é possível verificar que as tendências obtidas nesse trabalho estão em acordo com aquelas observadas na literatura, em que há um aumento da conversão e uma maior ocorrência da hidrogenólise de ligações C–C e C–O com o maior tempo de reação, dado os valores e tendências observados nestes e em outros trabalhos.

**Quadro 5.10 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos com etanol como doador de hidrogênio para estudo do tempo com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 200 °C, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

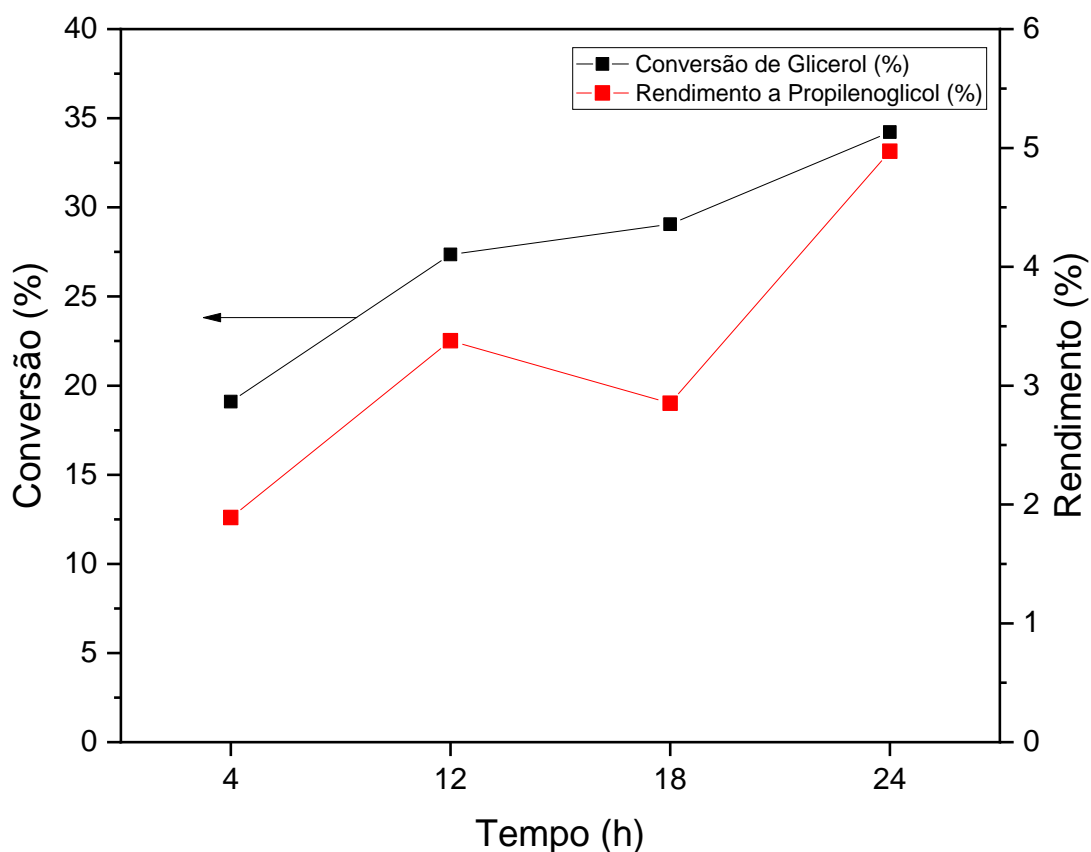
Tempo (h)	X (%)	S (%) / R (%)			
		PG	EG	Acetol	Outros
4	19,1	9,9/1,9	1,4/0,27	6,4/1,2	82,3
12	27,4	12,3/3,4	2,7/0,73	4,4/1,2	80,6
18	29,1	9,8/2,9	1,9/0,56	4,0/1,2	84,3
24	34,2	14,5/5,0	2,7/0,91	3,7/1,3	79,2

PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

**Fonte:** Acervo pessoal.

Conforme é apresentado na Figura 5.21, o avanço no tempo favoreceu tanto a conversão de glicerol, como também o rendimento a propilenoglicol, que variou de 1,9 % em 4 h de reação a 5,0 % ao final de 24 h, sendo esse o ponto máximo. O maior tempo de reação parece ter favorecido a formação de propilenoglicol apesar da ocorrência das hidrogenólise adicional das ligações mencionadas anteriormente, além disso, a extensão da conversão de glicerol em reações paralelas, como a eterificação, ficou constante com o avanço no tempo, uma vez que a distribuição dos produtos apresentou comportamento similar em todas as faixas de tempos analisadas. Por fim, o tempo de 18 h apresentou uma menor seletividade e queda no rendimento quando comparado com o ponto anterior e isso pode ser resultado de uma maior desativação catalítica ou diferenças mínimas nos lotes dos catalisadores utilizados, uma vez que para cada tempo de reação estudado foi processada uma reação diferente.

**Figura 5.21 – Conversão e rendimento a propilenoglicol com etanol como doador de hidrogênio para estudo do tempo com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 200 °C, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

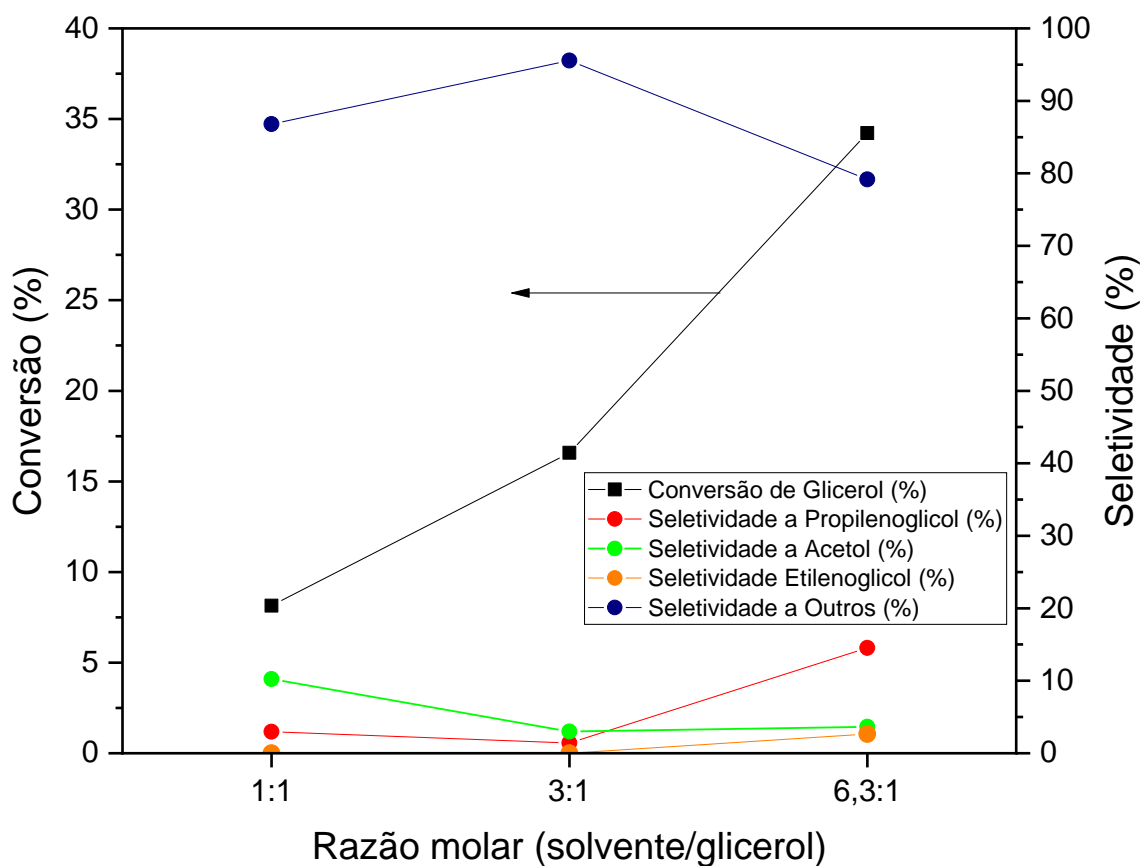


Fonte: Acervo pessoal.

### 5.2.5 Avaliação dos parâmetros de operação: Razão molar

A avaliação da influência da razão molar solvente/glicerol foi avaliada usando três razões diferentes, isto é, 1:1, 3:1 e 6,3:1. A água foi utilizada para completar 20 mL da solução que foram utilizadas nos primeiros níveis de variação do parâmetro estudado, isto é, 1:1 e 3:1. A Figura 5.22 e o Quadro 5.11 mostram os resultados obtidos na avaliação dos efeitos da razão molar de doador/glicerol para a conversão do glicerol, sem adição de hidrogênio externo e utilizando o etanol como solvente doador, ao acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros produtos. É possível notar que com o aumento da razão molar há um aumento na conversão, que saiu de 8,1 % para o menor valor utilizado e alcançou 34,2 % quando a razão máxima foi usada.

**Figura 5.22 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros com etanol como doador de hidrogênio para estudo da razão molar solvente/glicerol com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 200 °C, 24 h de reação, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



Fonte: Acervo pessoal.



Em termos de seletividade para propilenoglicol, foi observado que um aumento na razão molar solvente/glicerol foi vantajosa apenas quando o valor máximo foi utilizado, pois a seletividade passou de 3,0 % com 1:1 de razão molar, para 1,4 % com 3:1 e, finalmente, 14,5 % quando o valor de 6,3:1 foi utilizado, conforme é mostrado na Figura 5.22 e no Quadro 5.11.

Quando uma maior razão molar de solvente/glicerol foi utilizada, foi notada uma maior hidrogenação do acetol, como pode ser observado pelo decréscimo na seletividade desse produto de 10,2 % usando 1:1 de razão molar para 3,7 % na razão molar máxima de 6,3:1. Além disso, é possível sugerir que na razão molar intermediária de 3:1, a ocorrência de reações paralelas, como a eterificação ou outras não sugeridas nesse trabalho, foi predominante, uma vez que nessas condições os resultados de seletividade ao propilenoglicol e ao acetol foram mais baixos em comparação com os outros testes realizados. Por fim, o etilenoglicol só foi formado para a reação com valor máximo de razão molar, uma vez que para os demais valores utilizados a pouca formação de hidrogênio ou ocorrência de reações paralelas limitou a formação dos produtos desejados ou esperados para a hidrogenólise do glicerol.

**Quadro 5.11 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos com etanol como doador de hidrogênio para estudo da razão molar solvente/glicerol com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

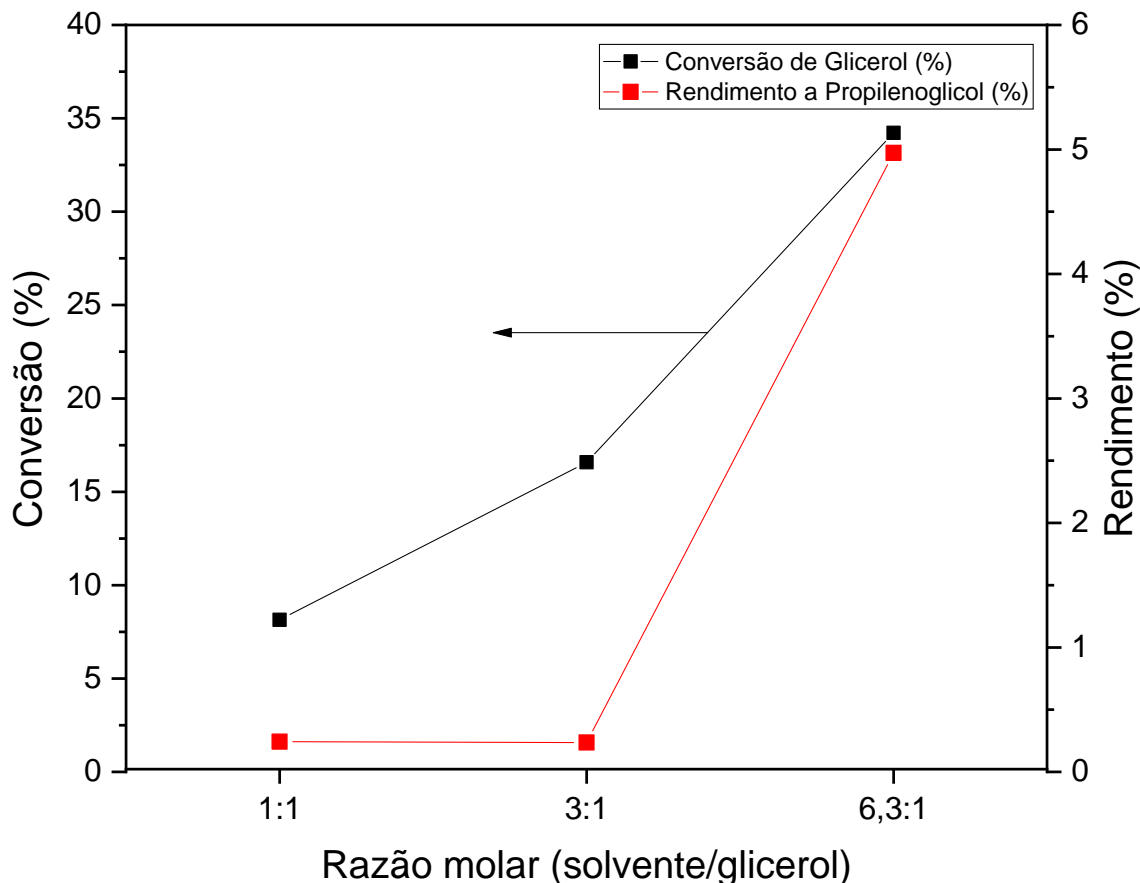
Razão molar solvente/glicerol	X (%)	S (%) / R (%)			
		PG	EG	Acetol	Outros
1:1	8,1	3,0/0,24	0,0	10,2/0,31	86,8
3:1	16,6	1,4/0,23	0,0	3,0/0,04	95,6
6,3:1	34,2	14,5/5,0	2,7/0,91	3,7/1,3	79,2

PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

**Fonte:** Acervo pessoal.

Finalmente, na Figura 5.23 são mostrados os resultados para a conversão e rendimento ao propilenoglicol na reação de hidrogenólise do glicerol. O aumento da razão molar solvente/glicerol foi benéfico tanto para conversão, conforme já relatado, como também para o rendimento a propilenoglicol, como mostra a Figura 5.23.

**Figura 5.23 – Conversão e rendimento a propilenoglicol com etanol como doador de hidrogênio para estudo da razão molar solvente/glicerol com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

A maior razão molar utilizada parece ter sido mais eficiente em termos de geração de hidrogênio, bem como também houve boa seletividade a propilenoglicol e uma menor formação de produtos de hidrogenólise adicional ou reações paralelas. A menor razão molar estudada não favoreceu a formação de hidrogênio nem a conversão do glicerol e, portanto, há um baixo rendimento a propilenoglicol. Já a razão molar intermediária, favoreceu a conversão de glicerol, no entanto, conforme a análise dos produtos de interesse supõe-se que houve a preferência da ocorrência de reações paralelas, o que explica o baixo rendimento de propilenoglicol mostrado na Figura 5.23. Sendo assim, é possível concluir que a maior razão molar foi benéfica tanto para a atividade quanto para a seletividade da reação, enquanto que o uso de razões molares inferiores a essa apresentou sempre um empecilho seja no fornecimento de hidrogênio ou na ocorrência de reações paralelas.

Gandarias *et al.* (2012b) utilizando diferentes solventes em um reator semi-contínuo concluiu que o excesso de doador é prejudicial, uma vez que essas moléculas estarão competindo pelos mesmos sítios ativos que o glicerol podendo haver uma diminuição na conversão, bem como uma diminuição na seletividade a propilenoglicol, pois as probabilidades de adsorção próximas das moléculas de glicerol e do hidrogênio formado são diminuídas devido ao excesso de solvente.

Por fim, Xia *et al.* (2012b) utilizando catalisadores de Rh-Cu/MgAlO compararam a hidrogenólise do glicerol em diferentes solventes como água, metanol e etanol e concluíram que melhores atividades eram obtidas quando se utilizavam os álcoois e foi sugerido que a forte adsorção de água nos catalisadores impediu o acesso do glicerol aos sítios ativos para ocorrência da reação. Sendo assim, é possível inferir que água utilizada nas reações que ocorreram com as menores razões molares influenciou a conversão e seletividade a propilenoglicol, dado que conforme revisado na seção 2.9, a água participa de processos de desativação catalítica como, a hidroxilação da superfície do suporte, formação de sítios de Brønsted, sinterização e lixiviação do catalisador.

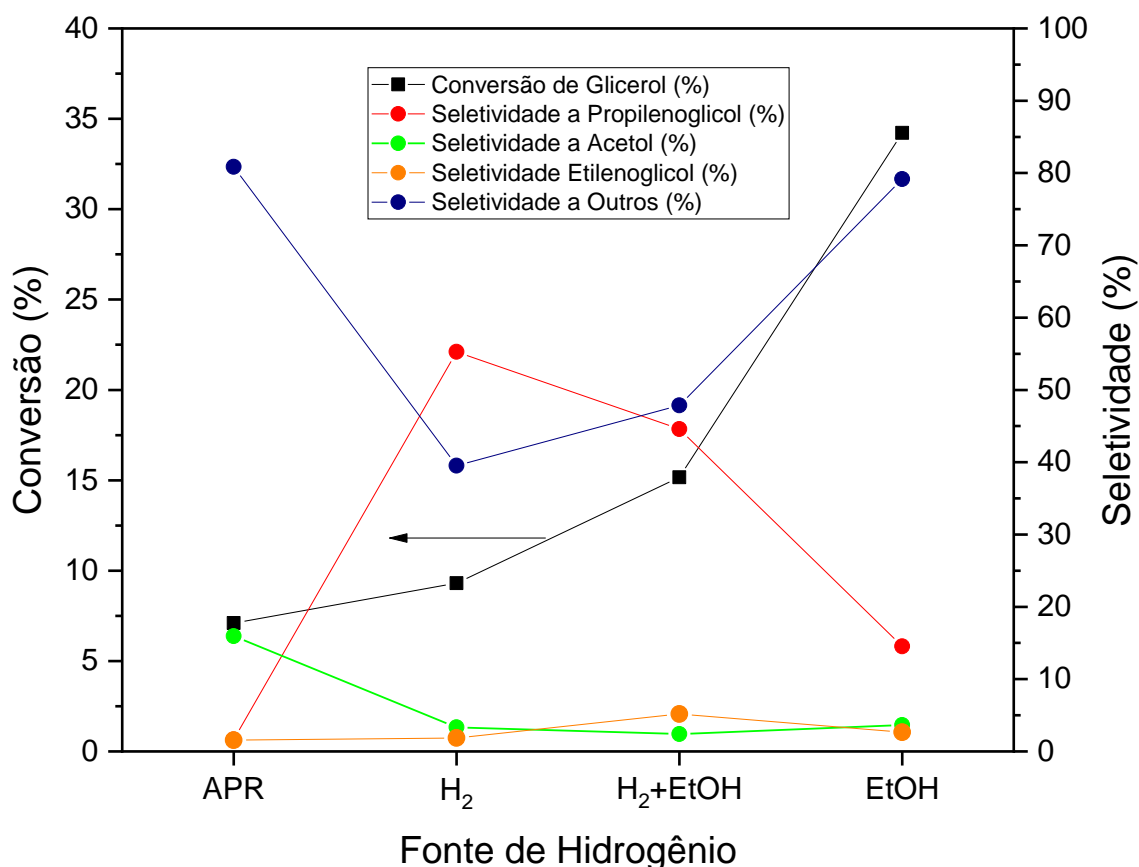
### **5.2.6 Avaliação dos parâmetros de operação: Tipo de fonte de hidrogênio**

Por fim, foi avaliada a influência do tipo de doador de hidrogênio e foi realizada uma comparação entre o uso de hidrogênio molecular, etanol como solvente doador, uma combinação das formas anteriores e a reforma em fase aquosa do glicerol. Os demais parâmetros foram os mesmos utilizados anteriormente, onde na reação com hidrogênio molecular a água foi utilizada como solvente para o preparo da solução e nos outros testes o etanol foi utilizado como solvente doador para o preparo das soluções, bem como a atmosfera foi inerte para as reações com doador de hidrogênio ou com a reforma em fase aquosa do glicerol.

A Figura 5.24 e o Quadro 5.12 apresentam os resultados obtidos quando foi variado o tipo de doador de hidrogênio na reação de hidrogenólise do glicerol para formação do acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros produtos. Esperava-se que com o uso de duas fontes de hidrogênio a conversão de glicerol fosse aumentada em relação aos testes utilizando somente hidrogênio molecular ou etanol como solvente doador, no entanto, a conversão de glicerol com o uso de etanol como fonte de hidrogênio foi de 34,2 %, ao passo que um valor de 15,2 %, 9,3 % e 7,1 % foi obtido quando foi utilizada uma

combinação de fontes de hidrogênio ( $H_2$ +etanol), hidrogênio molecular e a reforma em fase aquosa do glicerol, respectivamente. Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato de que quando a reação foi realizada somente com o etanol como solvente doador ocorreram diversas reações paralelas que não puderam ser identificadas e como sugestão pode ter ocorrido a eterificação dos compostos formados e do próprio glicerol com o etanol alimentado, sendo assim, a atividade catalítica foi a maior observada entre as fontes de hidrogênio.

**Figura 5.24 – Conversão e seletividade a acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e outros para estudo da influência da fonte de hidrogênio com o catalisador  $6Ni_4Cu/Al_2O_3$ : 24 h de reação, 200 °C, 20 bar  $N_2$  ou  $H_2$ , 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Por outro lado, Gandarias *et al.* (2012b) utilizando um reator semi-contínuo e catalisadores de níquel e cobre suportados em alumina sugeriram que quando duas fontes de hidrogênio foram utilizadas, isto é, hidrogênio molecular e ácido fórmico, quando há um excesso do solvente doador pode também haver uma diminuição na conversão, pois

ocorre uma diminuição nos sítios disponíveis para a adsorção do glicerol, o que pode ter ocorrido também neste trabalho dado que houve uma diminuição da conversão com o uso das fontes combinadas. No entanto, quando uma quantidade de solvente adequada foi utilizada, a conversão foi até 26 % maior do que aquela obtida somente utilizando hidrogênio molecular e 24 % maior do que utilizando somente o solvente doador. Essa melhoria é justificada pelo fato de que apesar da quantidade de solvente doador parecer ser mínima, o doador de hidrogênio fornece hidrogênio já na sua forma dissociada, enquanto o hidrogênio molecular deve ser dissociado e apresenta uma baixa solubilidade na fase líquida. Por fim, na APR do glicerol, Gandarias *et al.* (2011) e Cai *et al.* (2018) verificaram uma menor atividade e seletividade a propilenoglicol quando comparada ao processo com doador de hidrogênio ou com uso de hidrogênio molecular e isso deve-se ao uso de parte do glicerol como reagente para formação de hidrogênio, além do mais, Cai *et al.* (2018) sugeriram que a presença maior de sítios ácidos e metálicos são importantes quando é utilizada a APR ou CTH, pois é necessário também gerar o hidrogênio *in situ*

**Quadro 5.12 – Valores de conversão (X) do glicerol, seletividades (S) e rendimentos (R) aos produtos obtidos nos testes catalíticos para estudo da influência da fonte de hidrogênio com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

Fonte de hidrogênio	X (%)	S (%) / R (%)			
		PG	EG	Acetol	Outros
APR	7,1	1,6/0,12	1,5/0,11	15,9/1,13	80,9
H <sub>2</sub>	9,3	55,3/5,1	1,9/0,17	3,3/0,31	39,5
H <sub>2</sub> +Etanol	15,2	44,6/6,8	5,2/0,79	2,4/0,36	47,9
Etanol	34,2	14,5/5,0	2,7/0,91	3,7/1,3	79,2

PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

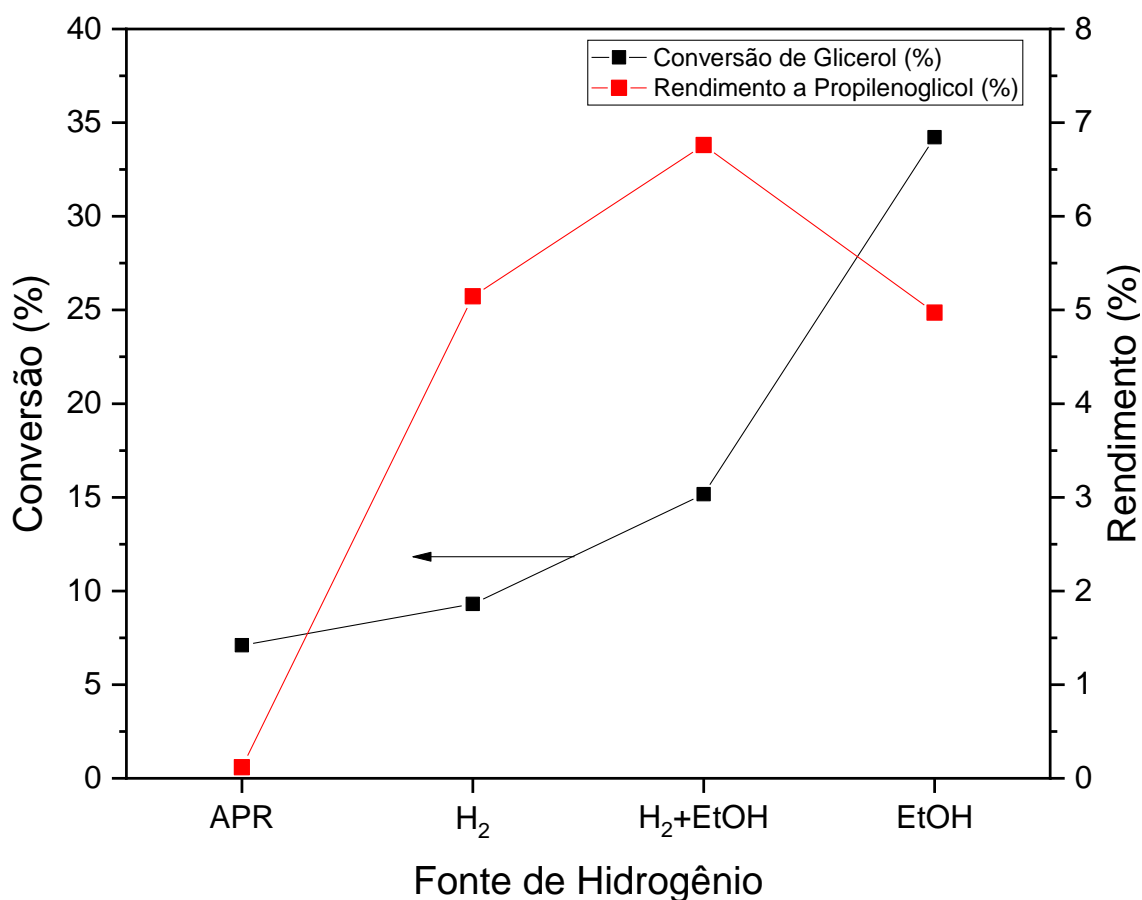
**Fonte:** Acervo pessoal.

Em relação a seletividade para propilenoglicol, é possível verificar que o maior valor obtido foi para a reação utilizando somente hidrogênio molecular (55,3%), seguido pela combinação das duas fontes (44,6 %) e da reação com etanol como solvente doador (14,5 %) e por último com a reforma em fase aquosa do glicerol (1,6 %). A maior seletividade para o hidrogênio molecular se deve ao fato de que nas demais reações foi utilizado etanol e reações paralelas podem ter ocorrido diminuindo a seletividade ao

produto desejado, além disso, uma melhor conversão foi obtida com etanol e hidrogênio molecular devido à maior solubilidade do hidrogênio nesse solvente, conforme relatado por Cai e Xiao (2016). Além do mais, no processo com APR do glicerol parte do reagente é consumido para formação de hidrogênio e a alta seletividade para acetol indica uma ineficiência no processo de hidrogenação. Para os demais processos, a seletividade ao acetol foi mantida constante, o que mostra que uma taxa similar de hidrogenação foi obtida, no entanto, a produção de etilenoglicol foi favorecida quando houve a combinação das fontes hidrogênio.

Os resultados para a conversão e rendimento ao propilenoglicol na reação de hidrogenólise do glicerol com diferentes fontes de hidrogênio são mostrados na Figura 5.25.

**Figura 5.25 – Conversão e rendimento a propilenoglicol para estudo da influência da fonte de hidrogênio com o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 24 h de reação, 200 °C, 20 bar N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>, 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**



Fonte: Acervo pessoal.

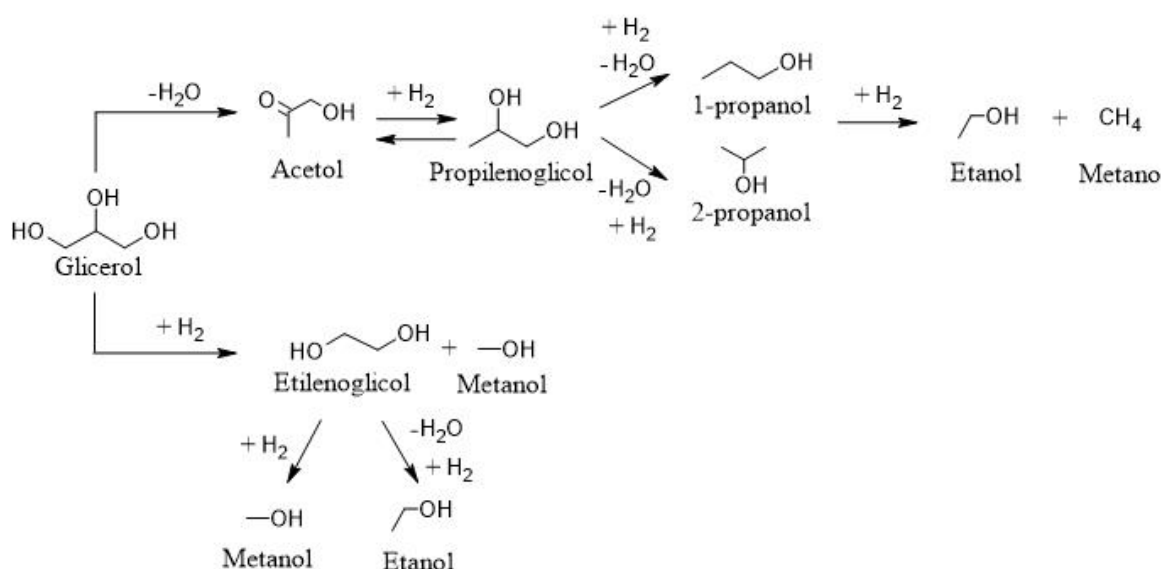
Conforme sugerido, apesar de uma menor atividade catalítica ter sido relatada para a fonte de hidrogênio combinada, essa apresentou o melhor rendimento ao produto de interesse, uma vez que a seletividade a propilenoglicol apresentou um alto valor dado que o suprimento de hidrogênio foi maior e mais eficiente. As reações que contaram apenas com uma fonte de hidrogênio, seja quando essa molécula foi alimentada diretamente ou gerada através da hidrogenação catalítica por transferência, apresentaram um valor de rendimento a propilenoglicol similar, isto é, 5,1 % para o primeiro e 5,0 % para o segundo caso. Apesar do valor similar, cada fonte apresentou sua particularidade, o hidrogênio molecular apresentou um baixo desempenho catalítico que foi compensado por um alta seletividade e baixa ocorrência de reações adicionais e quebra da ligação C–C. Por outro lado, a reação utilizando o solvente doador apresentou o melhor desempenho catalítico, mas que se deve à ocorrência de reações paralelas, pois a seletividade ao produto de interesse foi a mais baixa entre todos os testes realizados.

Sendo assim, é possível notar que as fontes de hidrogênio são complementares e passíveis de otimização, pois o desempenho catalítico ainda pode ser melhorado mantendo-se uma alta seletividade ao propilenoglicol. No entanto, se levarmos em consideração a ideia de um processo sustentável e mais verde adicionar hidrogênio molecular não é uma forma interessante de realizar o processo de hidrogenólise. Por fim, conforme já notado, para este trabalho o processo com uso de hidrogênio molecular mostrou ser passível de ser substituído por um processo utilizando etanol como solvente doador, dada a baixa atividade do primeiro processo que parecem ter sido ocasionadas por processos de desativação catalítica.

Por fim, na Figura 5.26 é apresentado o esquema reacional proposto para a hidrogenólise do glicerol tanto com hidrogênio molecular quanto com etanol. Inicialmente, o glicerol é desidratado para o acetol se o caminho for a quebra da ligação C–O, que ocorre preferencialmente em sítios ácidos, conforme revisado anteriormente. Em seguida, o hidrogênio gerado *in situ* ou alimentado diretamente é usado para a hidrogenação do acetol para a formação do propilenoglicol, sendo essa uma reação reversível e que ocorre nos sítios metálicos, como visto na seção 2.6.2. O propilenoglicol pode ser degradado através de uma desidratação e uma hidrogenação para 1-propanol e/ou 2-propanol, sendo que essas moléculas ainda podem gerar etanol e metano a partir de uma etapa adicional de hidrogenação. No entanto, se o caminho for a quebra da ligação C–C pela molécula de hidrogênio é gerado etilenoglicol e metanol, onde o primeiro ainda pode ser hidrogenado a metanol ou sofrer desidratação seguida de hidrogenação para gerar etanol. Os traços de

dióxido de carbono observados em todas reações independentemente da fonte de hidrogênio podem ser originados da reação de deslocamento gás-água do monóxido de carbono que é produzido pelo etanol quando é gerado acetona (Figura 5.15) com água de desidratação das etapas mencionadas. Além do mais, pode ter ocorrido em pequenas proporções a reforma em fase aquosa do glicerol e do metanol gerado, apesar de outros autores sugerirem que elas não ocorrem quando há uma fonte de hidrogênio externa ou interna.

**Figura 5.26 – Caminho de reação proposto para hidrogenólise do glicerol utilizando os catalisadores de Cu, Ni e Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES: PÓS-REAÇÃO

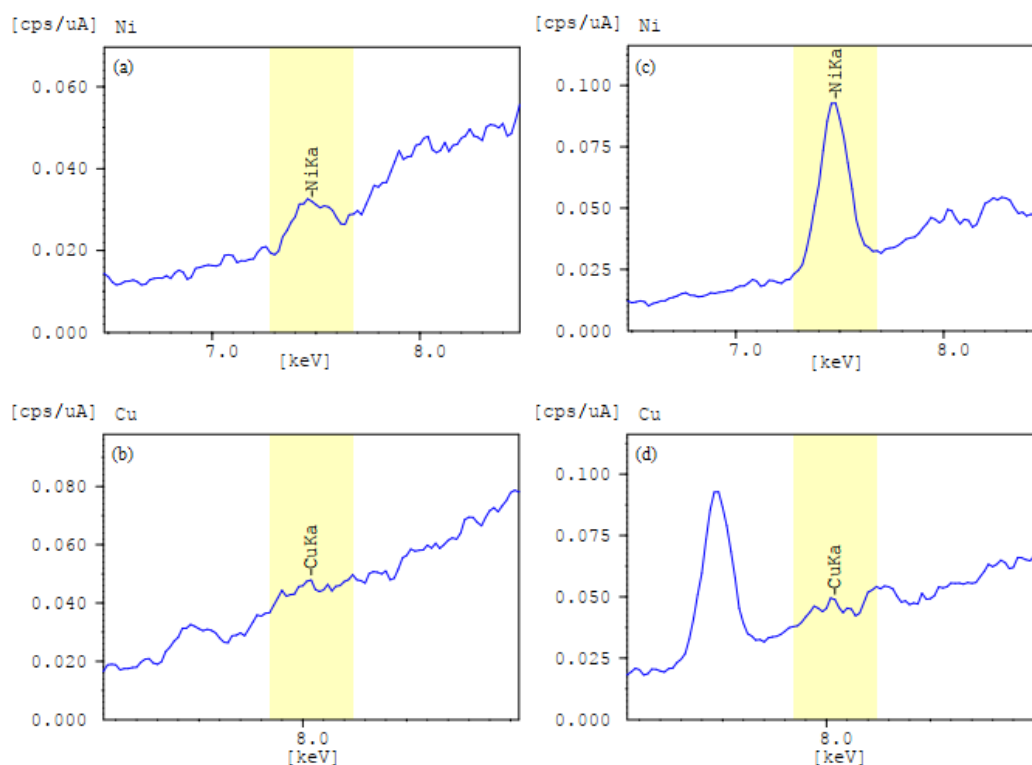
Algumas técnicas de caracterização foram utilizadas para verificar a ocorrência dos fenômenos de desativação catalítica como a formação de coque, sinterização, lixiviação e incrustação de compostos. Nesta seção serão apresentados os dados obtidos a partir das técnicas de análise termogravimétrica, difração e fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.



### 5.3.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Figura 5.27 mostra os espectros de fluorescência de raios X para a fase líquida após a reação de hidrogenólise do glicerol utilizando hidrogênio e glicerol e etanol e glicerol e o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para determinar a ocorrência de lixiviação através da presença de metais na fase líquida após a reação de hidrogenólise do glicerol.

**Figura 5.27 – Espectro de fluorescência de raios X para análise da fase líquida pós-reação utilizando catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para determinação dos elementos Ni (a) e Cu (b) com uso de hidrogênio molecular e para Ni (c) e Cu (d) para uso de etanol como solvente doador.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

A partir da Figura 5.27 é possível afirmar que houve lixiviação para ambas as amostras analisadas, no entanto, apenas o níquel foi detectado na fase líquida, pois a intensidade do cobre foi insuficiente para a distinção do ruído. Para a amostra em que foi utilizado o hidrogênio molecular como fonte de hidrogênio houve uma menor lixiviação do níquel quando comparado com a amostra em que o etanol foi utilizado como doador de

hidrogênio, conforme pode ser visto pela intensidade dos picos nos espectros de fluorescência de raios X.

Desse modo, se conclui que a lixiviação é uma das fontes de desativação catalítica causando a perda de sítios ativos tanto para a reação com uso de hidrogênio externo quanto para aquela com o uso de hidrogênio formado internamente em diferentes graus de intensidade. Cai *et al.* (2018) utilizando catalisadores de Ni-Cu/TiO<sub>2</sub> e 2-propanol ou a reforma em fase aquosa do glicerol (APR) como fonte de hidrogênio concluíram, em contraste com o presente trabalho, que a lixiviação é um fator mais impactante quando a reação foi processada utilizando a APR como fonte de hidrogênio, sendo que para o 2-propanol, a lixiviação também ocorreu, mas fatores como a sinterização e adsorção de espécies na superfície catalítica são mais relevantes do que a lixiviação.

### 5.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

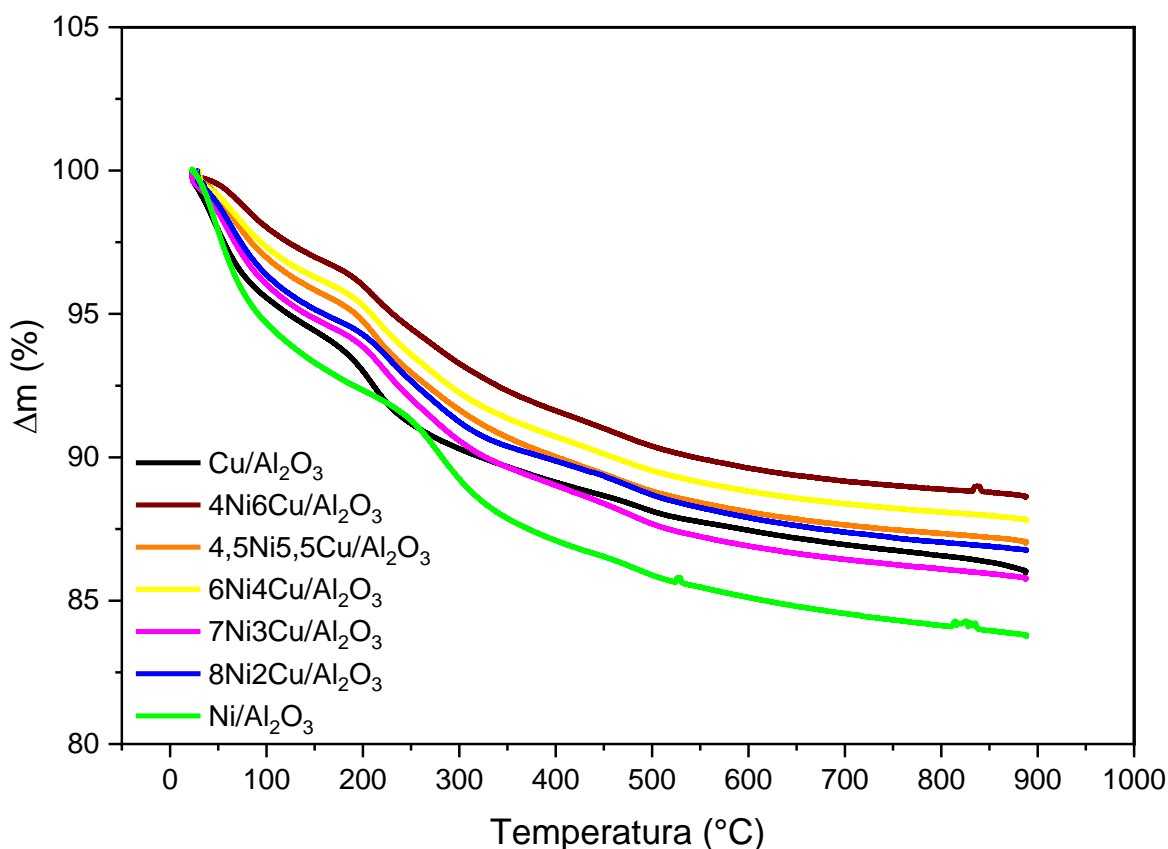
A análise termogravimétrica foi utilizada para análise das fontes de desativação catalítica, como a formação de coque e adsorção de espécies nos sítios ativos. Inicialmente, as Figuras 5.28 e 5.29 mostram os perfis de TGA para os catalisadores de níquel e/ou cobre utilizados na reação com uso de hidrogênio externo por 4 e 24 h, respectivamente. Para as análises a seguir considera-se que a perdas de massa entre 25 e 200 °C estão associadas com a remoção de água que está fraca e fortemente ligada ao material (YFANTI e LEMONIDOU, 2020) e espécies voláteis. Já a segunda região entre 200 e 400 °C está associada à perda de espécies adsorvidas, como glicerol, acetol, etilenoglicol, propilenoglicol e outros oligômeros (SEPÚLVEDA *et al.*, 2017; CAI *et al.*, 2018; YFANTI e LEMONIDOU, 2020) e, por fim, entre 400 e 550 °C a perda está ligada a formação de coque (LUO *et al.*, 2011; CAI *et al.*, 2018). Além disso, Luo *et al.* (2011) sugeriram que entre 250 e 350 °C pode haver a transformação de fase da boemita para alumina através da desidratação, uma vez que a formação de boemita pode ocorrer dado as condições operacionais com uso de água em temperaturas elevadas (RAVENELLE *et al.*, 2011).

Para as amostras submetidas a um tempo de reação de 4 h com uso de hidrogênio externo foram observadas perdas de água que variaram de 4,5 % para o catalisador 4Ni6Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até 7,8 % para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que valores intermediários foram obtidos para os demais catalisadores. A queda de massa entre 200 e 400 °C ficou

praticamente em 4,6 % para todos os catalisadores bimetálicos, com destaque para os monometálicos de cobre e níquel que apresentaram queda de 4,9 e 5,2 %, respectivamente. Por fim, a formação de coque foi praticamente idêntica para todos os materiais variando entre o mínimo de 1,4 % para 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até o máximo de 1,9 % obtido com o catalisador 7Ni3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sendo assim, as formas de desativação por formação de coque e adsorção de espécies estiveram presentes, mas para todos os catalisadores se manifestaram na mesma intensidade. Com isso, a variação da atividade catalítica está mais associada ao papel de cada metal no mecanismo de reação nas diferentes extensões de desativação catalítica.

**Figura 5.28 – Análise termogravimétrica para catalisadores de Ni e/ou Cu em alumina após 4 h de reação com uso de hidrogênio externo.**



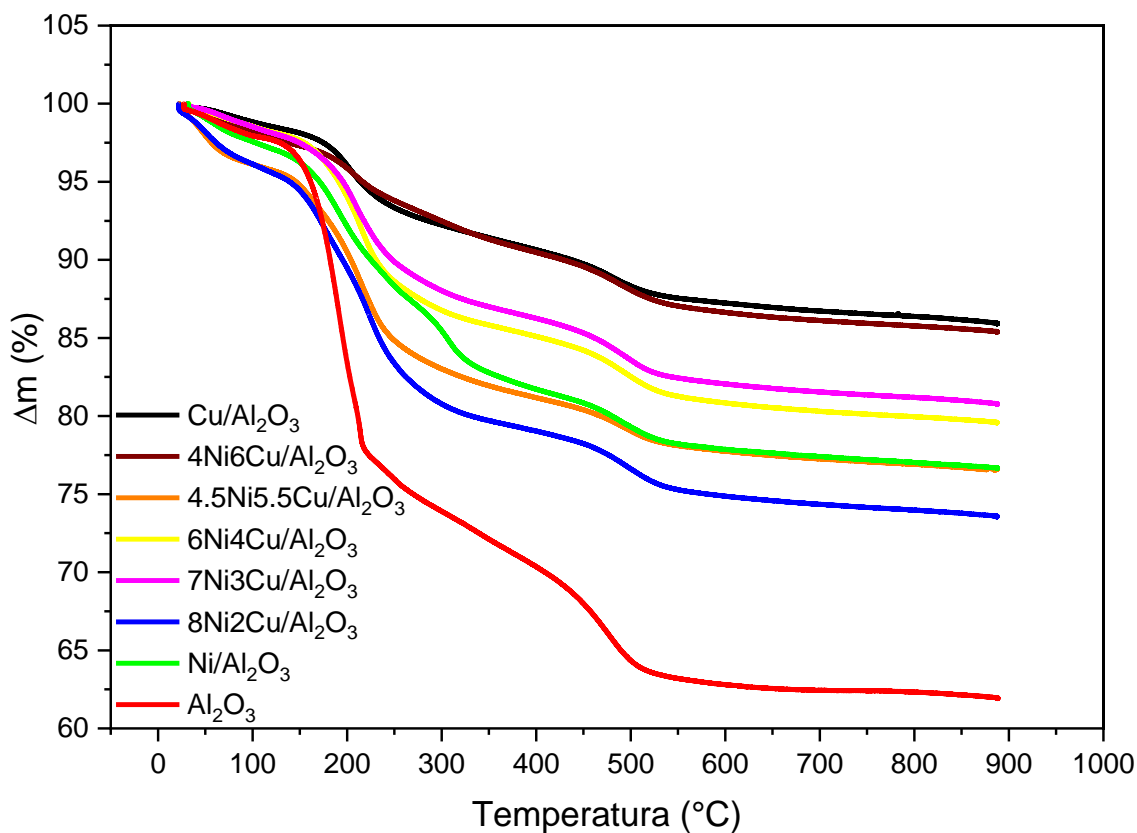
**Fonte:** Acervo pessoal.

Assim como para os catalisadores utilizados para a reação por 4 h, os catalisadores submetidos a um tempo de reação de 24 h também apresentaram queda entre 25 e 150 °C associada a perda de água e compostos voláteis variando entre 2,4 % e 4,6 %, sendo o mínimo associado ao catalisador monometálico de cobre e o bimetálico com maior teor de

cobre e o máximo associado ao catalisador bimetálico com maior teor de níquel e ao catalisador 4,5Ni5,5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A queda de massa entre 200 e 400 °C aumentou com a proporção de níquel no catalisador, sendo máxima para o catalisador bimetálico com maior teor de níquel (16,0 %) e mínima para o catalisador bimetálico maior teor de cobre (5,6 %). Isso pode estar relacionado à baixa atividade desses catalisadores e consequente menor formação de produtos para posterior adsorção, como acetol e oligômeros derivados dos produtos. Por fim, a formação de coque foi praticamente idêntica para todos os materiais variando entre o mínimo de 3,9 % para Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até o máximo de 4,9 % obtido com o catalisador 8Ni2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em comparação com os mesmos catalisadores usados por 4 h, a produção de coque dobrou quando o tempo de reação foi de 24 h, além disso, a adsorção de espécies aumentou significativamente e pode ser caracterizada como o principal fator que impediu o avanço de conversão desejado para um maior tempo de reação.

**Figura 5.29 – Análise termogravimétrica para catalisadores de Ni e/ou Cu em alumina após 24 h de reação com uso de hidrogênio externo.**



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.29 também apresenta o perfil de TGA para o suporte de alumina após a reação por 24 h e com as mesmas condições que foram submetidos os demais catalisadores. Pode-se notar que houve uma grande perda de massa entre 125 e 250 °C (~20,0 %) que pode estar relacionada com a eliminação de composto fracamente adsorvidos na superfície catalítica, uma vez que a reação apresentou conversão nula. Além disso, pode estar atrelada a transição de fase da boemita que pode ter sido gerada durante o processo reacional para alumina ocasionando perda de massa (RAVENELLE *et al.*, 2011). Por fim, entre 250 °C e 500 °C foi observada perda de massa em que se supõe que é devido a compostos fortemente adsorvidos nos sítios catalíticos, no caso o glicerol.

Para efeito de comparação foi realizada a análise termogravimétrica para os catalisadores utilizados na reação com uso de etanol para geração de hidrogênio por 24 h, como mostra a Figura 5.30. Entre 25 e 150 °C, os catalisadores apresentaram variação de massa associada a perda de água e compostos voláteis, onde os valores ficaram entre 1,6 e 6,0 %, sendo que o valor mínimo foi obtido para o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o máximo para o catalisador 8Ni2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

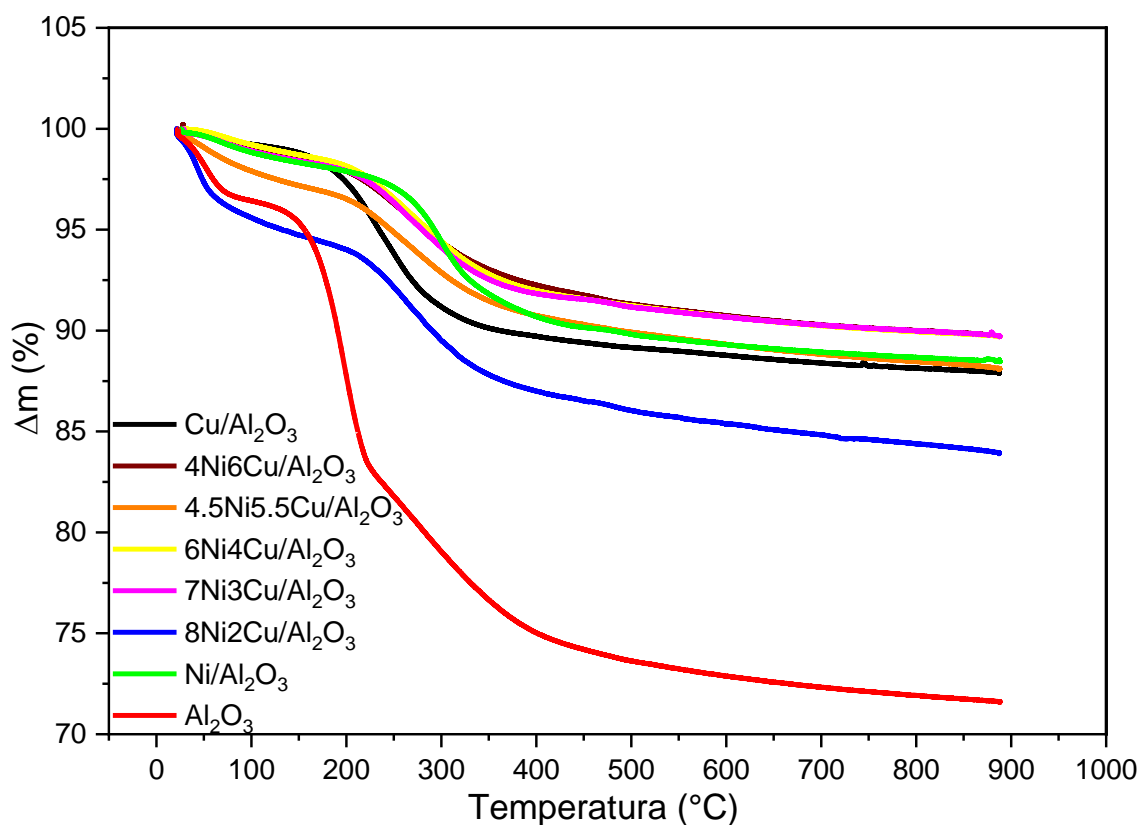
A queda de massa entre 200 e 400 °C foi maior para os catalisadores monometálicos, isto é, 7,7 % para o catalisador de cobre e 7,3 % para o catalisador de níquel e isso pode ser referente ao fato desses catalisadores apresentarem maior volume de moléculas de glicerol para adsorção dada a baixa conversão, enquanto a maior conversão nos catalisadores bimetalicos resultou em menor perda de massa nessa faixa, ou seja, de 5,8 a 7,0 %.

Por fim, a formação de coque foi similar para todos os materiais variando entre o mínimo de 0,8 % para 7Ni3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até o máximo de 1,44 % obtido com o catalisador 8Ni2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em comparação com os mesmos catalisadores usados por 24 h na reação com adição de hidrogênio molecular, a produção de coque foi até duas vezes e meia menor quando se variou a atmosfera. Sendo assim, o uso de um solvente como doador de hidrogênio foi benéfico na diminuição de formação de coque, bem como na menor adsorção/impregnação de espécies nos sítios ativos quando comparada com o uso de hidrogênio molecular.

A Figura 5.30 também apresenta o perfil de TGA para o suporte de alumina após a reação por 24 h e uso de etanol como solvente doador de hidrogênio. É possível notar que a perda de massa está concentrada entre 125 e 250 °C (~13,0 %) que pode estar relacionada com a eliminação de composto fracamente adsorvidos na superfície catalítica. Além disso, pode estar atrelada a transição de fase da boemita que pode ter sido gerada durante o processo reacional (RAVENELLE *et al.*, 2011). Por fim, entre 250 °C e 400 °C foi

observada perda de massa (~9,0 %) em que se supõe que é devido a compostos fortemente adsorvidos nos sítios catalíticos, como o glicerol. E acima de 400 °C foi notada a formação de coque (1,8 %).

**Figura 5.30 – Análise termogravimétrica para catalisadores de Ni e/ou Cu em alumina após 24 h de reação com uso de hidrogênio gerado *in situ*.**

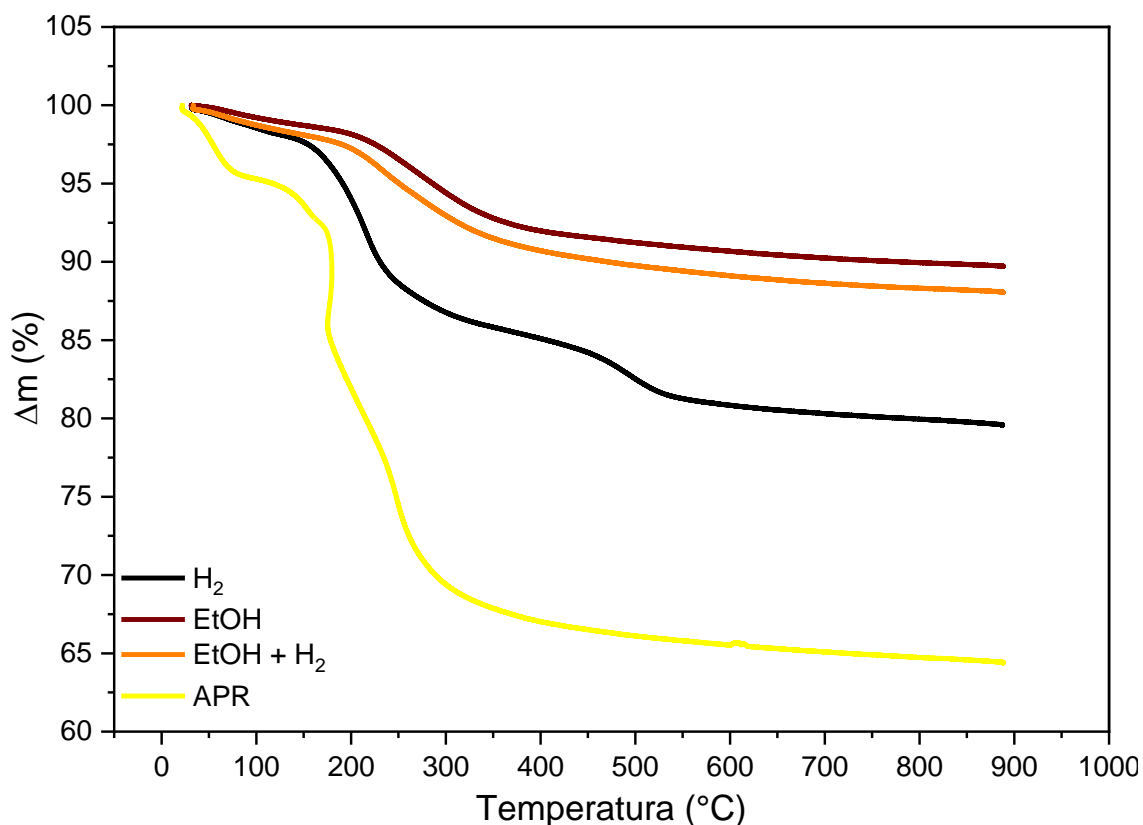


**Fonte:** Acervo pessoal.

A Figura 5.31 mostra uma comparação entre as diferentes fontes de hidrogênio que foram testadas para a reação de hidrogenólise do glicerol. A queda de massa relacionada a produtos e reagentes fortemente adsorvidos foi maior para quando se utilizou a reforma em fase aquosa do glicerol (27,6 %) e menor para o uso de etanol como doador (6,3 %). O uso da reforma em fase aquosa do glicerol pode gerar oligômeros e esses podem permanecer adsorvidos nos sítios catalíticos, enquanto que o uso de etanol pareceu melhorar significativamente a adsorção dessas espécies, uma vez que ao se utilizar hidrogênio molecular a queda de massa foi de 12,8 % e ao se combinar essa fonte com o uso de etanol a queda de massa foi de 6,9 %.

Em relação à formação de coque foi observado que tanto a reforma em fase aquosa do glicerol quanto o uso de etanol ou a combinação de etanol com hidrogênio molecular apresentaram um valor similar por volta de 1,0 %. Para a reforma em fase aquosa isso pode ser justificado pela baixa conversão da reação e baixo valor de hidrogenação, como pode ser observado pela pouca formação do produto de interesse e seus derivados. Já para as outras duas fontes, o uso de etanol parece ter sido o fator crucial para a redução da formação de coque, pois ao se utilizar somente o hidrogênio molecular como fonte foi notada um aumento de até quatro vezes para a formação de coque.

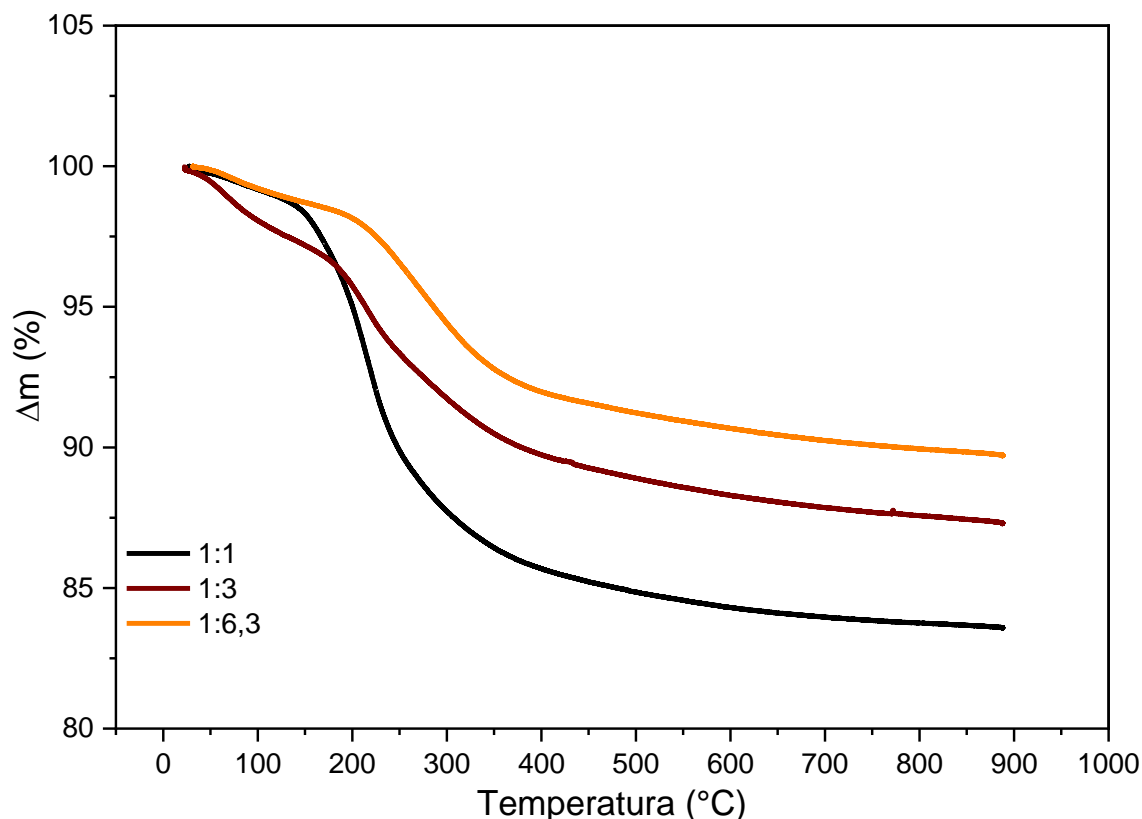
**Figura 5.31 – Análise termogravimétrica para o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após 24 h de reação com uso de diferentes fontes de hidrogênio.**



Fonte: Acervo pessoal.

A fim de complementar o estudo sobre a influência do etanol, a Figura 5.32 traz os resultados da análise termogravimétrica realizada para os catalisadores utilizados com diferentes razões molares de solvente doador, isto é, etanol, onde a água foi utilizada para completar os 20 mL da solução que foram utilizadas nos primeiros níveis de variação do parâmetro estudado.

**Figura 5.32 – Análise termogravimétrica para o catalisador 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após 24 h de reação submetido a três diferentes razões molares de etanol/glicerol.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

A queda de massa relacionada a produtos e reagentes fortemente adsorvidos foi maior quando a menor razão molar de etanol (12,8 %) foi utilizada e praticamente igual para os outros dois casos (~6,5 %). Para a formação de coque foi verificado que em todas as razões molares utilizadas, a variação de massa permaneceu em torno de 1,0 %. Sendo assim, mais uma vez é possível notar que o uso de etanol é benéfico para a redução da adsorção de espécies nos sítios catalíticos. Sendo assim, é possível concluir que o uso de etanol foi fundamental para a redução da adsorção de espécies na superfície catalítica e para redução da formação de coque, sugere-se que o seu uso melhora a eficiência da hidrogenação dos compostos que ficariam adsorvidos na superfície catalítica e/ou reduz a formação de compostos resultantes da oligomerização do glicerol e seus derivados. Já para a redução da formação de coque pode ser sugerido que o etanol como solvente doador está aumentando a quantidade de hidrogênio disponível na superfície catalítica em relação ao hidrogênio molecular, que tem como limitação a solubilização, e assim está hidrogenando



os compostos de coque dado que foi observado a formação de metano na fase gasosa que pode ser formado pela reação entre C adsorvido e H.

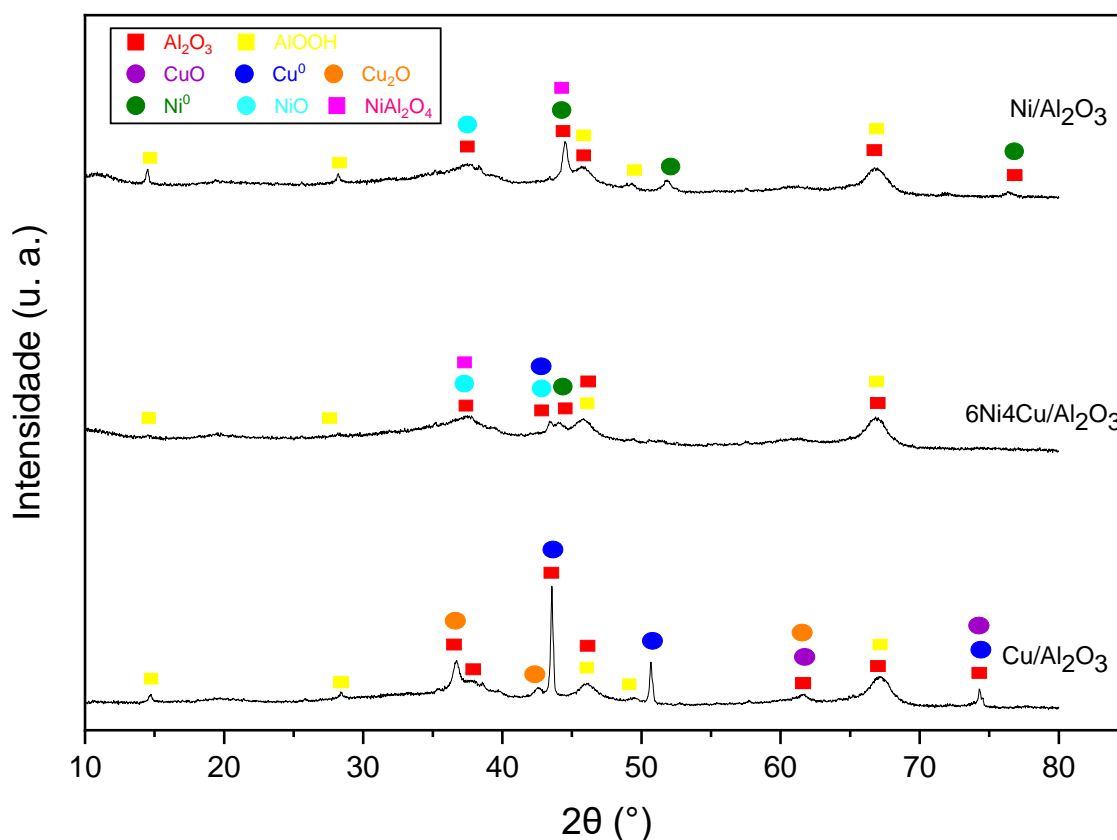
Para todas as condições estudadas a formação de coque foi pequena e foi a adsorção de produtos e reagentes que se mostrou o fator principal para a desativação catalítica, além disso, a perda de massa devida a formação de boemita, que está na mesma faixa da adsorção de moléculas também pode ser relevante, uma vez que esse fenômeno impacta na diminuição da área superficial e acidez do catalisador, conforme mostrado por Ravenelle *et al.* (2011), que testaram catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 30 mL de meio aquoso e pressão autogênica que são condições próximas das utilizadas para reforma de biomassa e obtiveram que os catalisadores tiveram uma perda de acidez de Lewis de 57,1 %, 46,6 % e 92,7 % após 10 h de reação, respectivamente. Além do mais, a diminuição da concentração de sítios ácidos de Lewis foi correlacionada linearmente com a taxa de transformação de alumina em boemita e as diferenças atribuídas as diferentes distribuições na estrutura cristalina do átomo de Al. Em adição, durante a formação das primeiras fases de boemita, os autores observaram um aumento de 14 % na área superficial, que foi atribuída à formação de espécies de boemita que estão presas à superfície da alumina e a corrosão da fase de alumina devido à migração de átomos de Al para essas espécies. No entanto, após 2 h de reação verificaram que ocorreu um decréscimo da área em relação ao material fresco e atribuíram à formação de cristalitos compactos de boemita. Por fim, sugeriram que as partículas metálicas diminuem a taxa de transformação do suporte de  $\gamma$ -alumina em boemita, pois os metais associados dificultam os estágios iniciais de hidratação e formação de boemita.

### 5.3.3 Difração de raios X (DRX)

Parte dos catalisadores que foram utilizados nas reações de hidrogenólise do glicerol foram submetidos à análise de difração de raios X para verificar possíveis mudanças de estruturas cristalinas. A Figura 5.33 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados na reação de hidrogenólise do glicerol com uso de hidrogênio externo a 20 bar, 200 °C e 4 h de duração. Além dos picos característicos para alumina e mistura de cobre, níquel e aluminato de níquel anteriormente demonstrados na seção 5.1.5 também foram observados picos característicos da boemita (AlOOH) em  $2\theta = 14,5^\circ, 28,2^\circ, 45,8^\circ, 49,2^\circ$  e  $67,0^\circ$  (ICSD 21-1307) e também

da formação de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) em  $2\theta = 36,4^\circ$  e  $42,3^\circ$  (ICSD 78-2076) somente para o catalisador monometálico de cobre. A formação de boemita está associada à combinação de alta temperatura e pressão e o uso de água como solvente para essa reação, conforme sugerido por Ravenelle *et al.* (2011). Por outro lado, a oxidação parcial do  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^+$  ocorreu durante os ensaios catalíticos e esse resultado está de acordo com a literatura onde sugere-se que as espécies  $\text{Cu}^+$  são responsáveis pela desidratação do glicerol em acetol, pois agem como sítios ácidos de Lewis (BASU *et al.*, 2019; PANDEY e BISWAS, 2019). Em relação à intensidade e largura dos picos não foi notada nenhuma alteração significativa o que indica que os cristalitos permaneceram com tamanhos similares em relação aos catalisadores reduzidos.

**Figura 5.33 – Difração de raios X dos catalisadores após reação com uso de hidrogênio externo, 200 °C, 20 bar de  $\text{H}_2$  e 4 h de duração.**

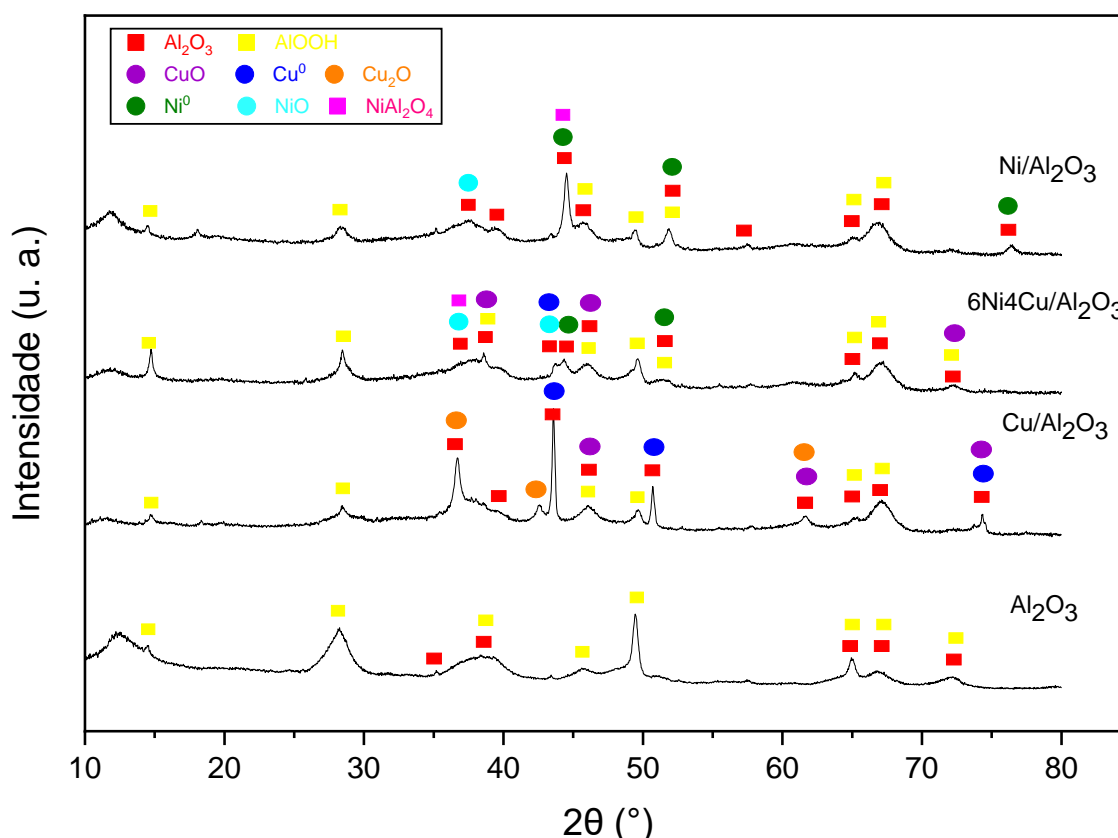


**Fonte:** Acervo pessoal.

Para efeito de comparação também foram analisados os catalisadores utilizados na reação de hidrogenólise do glicerol com uso de hidrogênio externo, 20 bar, 200 °C e duração de 24 h e os resultados são mostrados na Figura 5.34. Da mesma forma, foram

notados picos característicos da boemita para todos os catalisadores analisados e picos de óxido cuproso para o catalisador monometálico de cobre. Além disso, se pôde notar que ao utilizar a alumina pura como catalisador para reação, boa parte dessa foi transformada em boemita e poucos picos característicos da alumina puderam ser identificados. Em comparação, quando o suporte foi impregnado com espécies metálicas a formação de boemita diminuiu e isso está em conformidade com os resultados apresentados por Ravenelle *et al.* (2011), que sugeriram que os metais dificultam as etapas iniciais de hidratação da alumina. Por fim, é possível notar que em comparação com a Figura 5.33, os picos característicos associados a cada uma das espécies em questão ficaram mais intensos e isso indica que no maior tempo de reação é possível que tenha ocorrido o processo de sinterização, conforme será verificado mais adiante.

**Figura 5.34 – Difração de raios X dos catalisadores após reação com uso de hidrogênio externo, 200 °C, 20 bar de H<sub>2</sub> e 24 h de duração.**



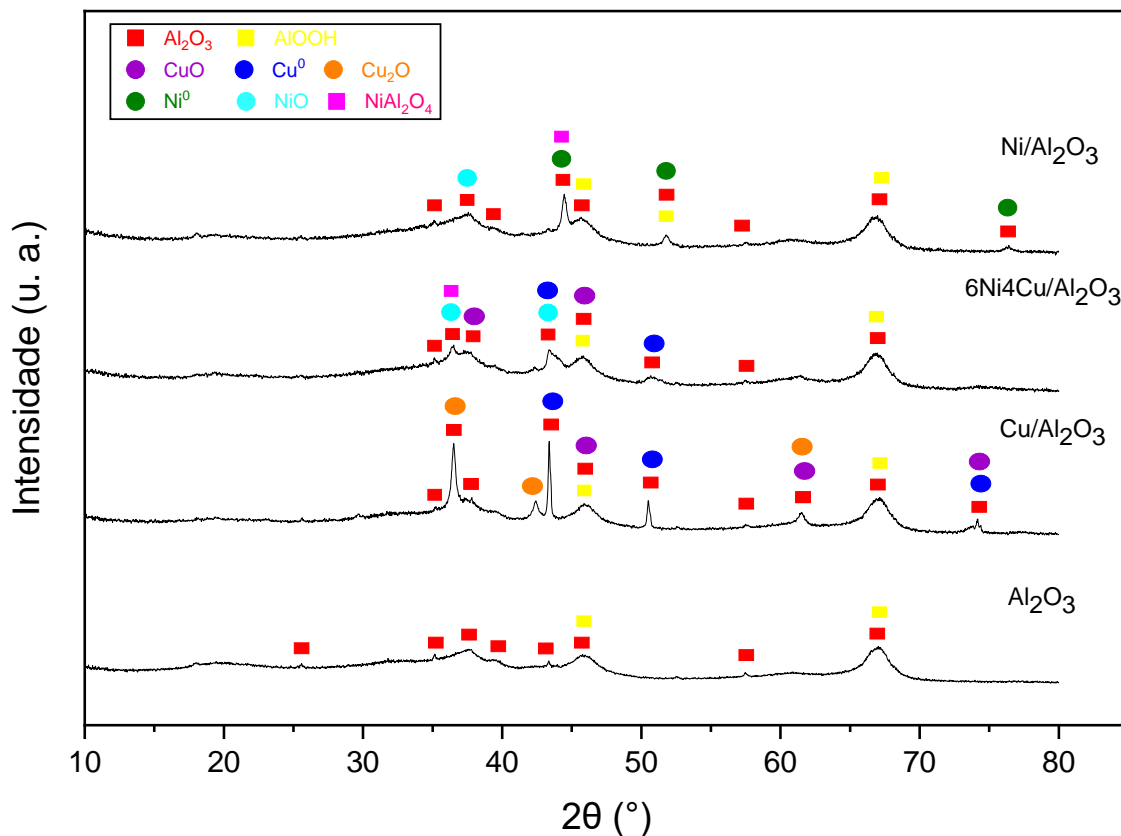
Fonte: Acervo pessoal.

Por fim, foram analisados os catalisadores após a reação de hidrogenólise do glicerol com uso de etanol como doador de hidrogênio, 20 bar, 200 °C e com duração de 24 h,

como mostra a Figura 5.35. Quando o suporte foi utilizado como catalisador da reação, não se pode afirmar que houve a formação da boemita, uma vez que os picos associados com essa fase estão na mesma faixa de angulação dos picos da alumina e nenhum outro pico característico foi observado. Sendo assim, para nenhum catalisador utilizado nessa reação é possível afirmar que houve formação de boemita. Por outro lado, a formação de óxido cuproso continuou ocorrendo para o catalisador monometálico de cobre. Além disso, os picos associados com diferentes fases também cresceram em relação ao tempo de 4 h de reação e ao catalisador fresco, sendo assim é possível inferir que há um aumento no tamanho do cristalito das espécies analisadas durante a reação e que está associada a sinterização.

Desse modo, é possível afirmar que a formação de boemita é uma fonte de desativação catalítica para os catalisadores que foram utilizados na reação de hidrogenólise do glicerol com uso de hidrogênio externo e água como solvente. Além disso, a sinterização parece afetar o processo independentemente da fonte de hidrogênio.

**Figura 5.35 – Difração de raios X dos catalisadores após reação com uso de hidrogênio interno, 20 bar de N<sub>2</sub>, 200 °C e 24 h de duração.**



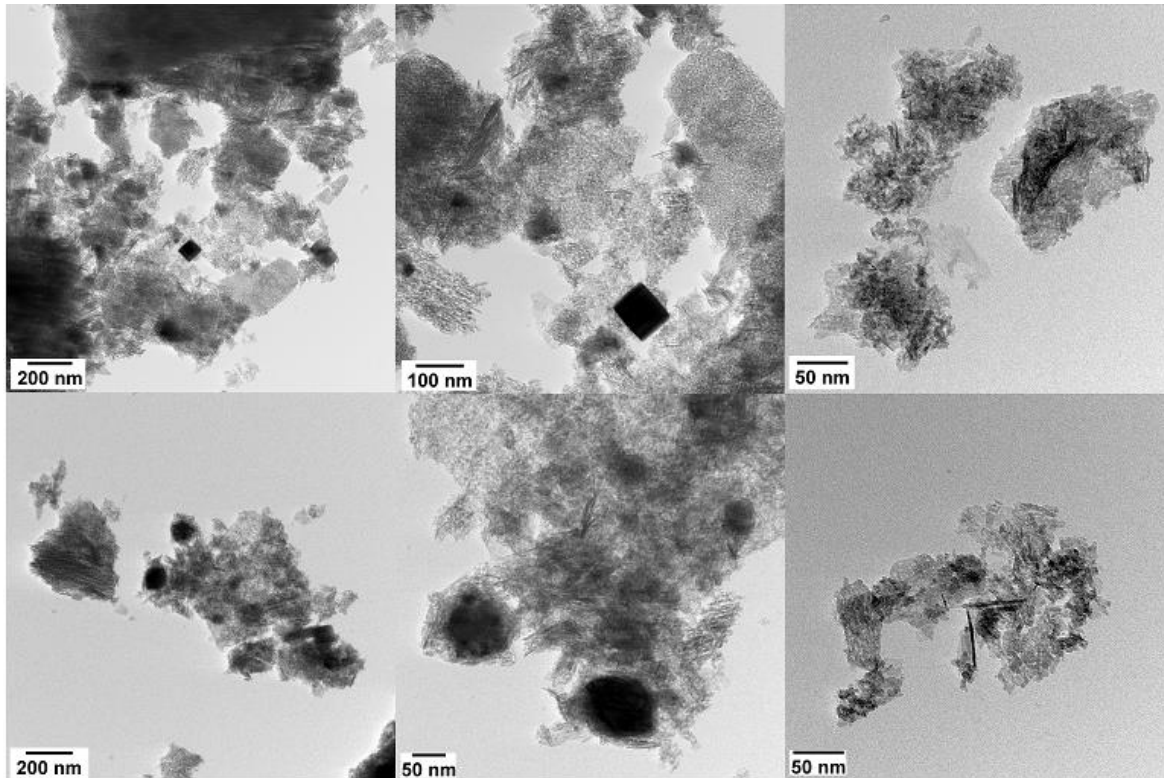
Fonte: Acervo pessoal.

### 5.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 5.36 mostra as imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) em diferentes áreas coletadas e aproximação para o catalisador  $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pós-reação utilizando o etanol como solvente doador de hidrogênio, onde as partículas metálicas são aquelas que apresentam coloração mais escura nas imagens.

Com base nas imagens apresentadas, é possível inferir que após a reação ocorreu o processo de sinterização, uma vez que se notam diversas partículas com tamanho entre 50 e 100 nm, enquanto as imagens da Figura 5.8, que está contida na seção 5.1.6, mostram que o catalisador fresco tem partículas de tamanhos menores que 5 a 10 nm. É possível notar que as partículas formaram aglomerados circulares, retangulares e com formato de agulha, evidenciando o processo de sinterização e conseqüentemente de desativação catalítica.

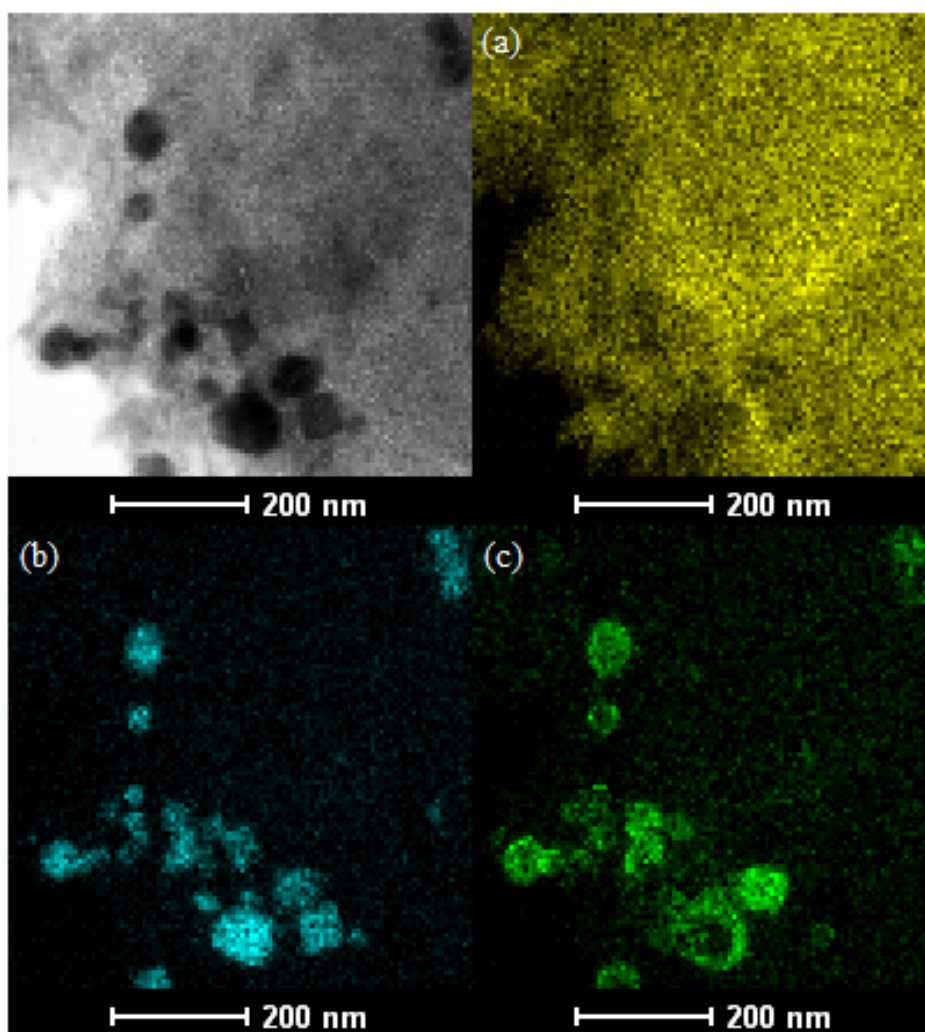
**Figura 5.36 – Micrografia da microscopia eletrônica de transmissão do catalisador  $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pós-reação utilizando etanol como solvente doador.**



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.37 mostra o mapeamento de uma região do catalisador  $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  após reação utilizando o etanol como doador de hidrogênio. A partir das imagens se pode verificar que há uma aglomeração das partículas metálicas de cobre e níquel formando um elemento de forma aproximadamente circular com tamanho entre 50 a 100 nm. Sendo assim, fica claro que a deposição homogênea evidenciada na Figura 5.9 deu lugar a um aglomerado de partículas metálicas devido à sinterização, que pode estar relacionada com as altas temperaturas utilizadas e o meio reacional, e causa um decréscimo na atividade catalítica observada. Cai *et al.* (2018) relataram que o processo de sinterização é mais intenso quando a água é utilizada como solvente e relacionaram esse fato com a maior polaridade da água. Ainda assim, afirmaram que o processo de sinterização também é relevante quando foi utilizando o 2-propanol como solvente doador de hidrogênio.

**Figura 5.37 – Mapeamento MET/EDS da partícula de catalisador  $6\text{Ni}4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pós-reação utilizando etanol como doador de hidrogênio: (a) Al, (b) Cu e (c) Ni.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

## 6 CONCLUSÕES

A análise de fluorescência de raios X (FRX) mostrou que o método utilizado para a preparação dos catalisadores, isto é, a impregnação úmida, foi eficiente, pois houveram poucas divergências com o valor teórico dado ao caráter semi-quantitativo do método e erros que podem estar associados à preparação, reagentes e incerteza nas medições dos elementos contidos no catalisador.

A análise textural dos catalisadores por meio da fisissorção de  $N_2$  mostrou que as amostras de aluminas são mesoporosas (isoterma tipo IV) e apresentam histerese do tipo H1 que são características de mesoporos uniformes. Além disso, os catalisadores impregnados mostraram uma redução de área em comparação com o suporte dado ao bloqueio dos poros e aglomeração em sua superfície.

A análise termogravimétrica foi utilizada para verificar o comportamento do catalisador pré e pós-calcinação e se pôde concluir que o tratamento a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  com 3 h de duração é suficiente para remoção de moléculas de água adsorvidas, bem como para decomposição dos precursores utilizados na síntese das amostras. As análises de TPR mostraram que os catalisadores monometálicos apresentaram maior temperatura de redução do que os bimetálicos indicando um efeito sinérgico entre os metais. Além do mais, quanto maior o teor de cobre mais fraca é a interação com o suporte e mais fácil se torna a redução dessas espécies. O níquel também favorece a redução das espécies de cobre dado a sua tendência em ocupar locais não superficiais. Por fim, o fenômeno de *spillover* ajuda a redução de espécies de níquel quando o cobre está presente.

Através da análise de DRX não foi possível determinar se há formação da liga metálica, uma vez que as fases observadas, metálicas ou oxidadas, estão presentes juntamente com o suporte, o que impede também a estimativa do tamanho do cristalito e uma análise quantitativa mais aprofundada desse parâmetro. Apesar da ausência de picos característicos para algumas fases, como  $Cu_2O$  e  $NiO$ , e da sobreposição de picos para outras, como  $NiAl_2O_4$ ,  $NiO$  e  $CuO$ , não se pode afirmar que estão completamente ausentes nas amostras calcinadas ou reduzidas. Além do mais, a ausência de picos, sua sobreposição ou baixa intensidade levam a conclusão de que essas espécies estão altamente dispersas, na fase amorfa ou em quantidades muito pequenas.

Por fim, com o uso da microscopia eletrônica de transmissão é possível concluir que as partículas apresentaram boa dispersão com tamanhos inferiores a 5 nm e há uma boa

homogeneidade dos metais, o que mostra que a técnica empregada para a síntese do catalisador foi eficiente reforçando o fato de que poucos ou nenhum pico foi observado nas análises de DRX, bem como houve melhoria na temperatura de redução para as espécies bimetálicas dado ao menor tamanho de partícula e boa dispersão.

Nos testes catalíticos de hidrogenólise do glicerol com uso de hidrogênio externo, tanto com 4 ou 24 h foi observado que houve uma correlação entre a conversão do glicerol e a relação Cu/Ni dos catalisadores. Foi possível concluir que a presença de ambos os metais é necessária para obter melhores rendimentos para propilenoglicol e existe um ótimo na razão mássica Cu/Ni que maximiza a produção de propilenoglicol. Para o tempo de 4 h esse valor foi de 0,70 (5,7 % de rendimento), enquanto para 24 h um melhor rendimento foi obtido com o catalisador monometálico de níquel (5,9 % de rendimento). É possível afirmar que o cobre está diretamente ligado com a melhor seletividade ao produto desejado e a diminuição da clivagem da ligação C–C, enquanto o níquel promove uma maior atividade catalítica ao custo da geração de produtos da quebra ligação C–C e há um aumento na degradação dos produtos de interesse, conforme pôde ser notado na distribuição dos produtos da reação que se alterou conforme foi variada a proporção metálica.

Os catalisadores bimetálicos e monometálicos de cobre e níquel também foram utilizados na reação de hidrogenólise com uso de doador de hidrogênio. Durante esses testes, também houve uma correlação entre a conversão do glicerol e a relação Cu/Ni dos catalisadores com melhor desempenho na proporção de 0,70 em massa (5,0 % de rendimento). Sendo assim, fica mais evidente que o níquel desempenha um papel importante tanto na utilização de hidrogênio molecular como na geração e utilização de hidrogênio através do processo de hidrogenação catalítica por transferência (CTH). Por fim, é possível concluir que a substituição do processo com hidrogênio molecular é plausível de ser realizada nas condições do presente trabalho.

Por fim, foram realizados diversos experimentos para avaliação dos parâmetros de reação com uso de hidrogênio gerado internamente, que demonstraram ser importantes na condução da conversão de glicerol aos produtos de interesse. Entre os parâmetros estudados destaca-se que o melhor rendimento (5,0 %) foi obtido com temperatura de 200 °C, tempo de 24 h, razão molar solvente/glicerol de 6,3:1, pois essas condições minimizaram a ocorrência de reações paralelas, degradação do produto de interesse, quebra da ligação C–C e maximizaram a atividade catalítica. Por fim quando a fonte combinada de hidrogênio externo e doador de hidrogênio foi utilizada um rendimento ainda melhor foi



obtido (6,8 %) dado ao melhor suprimento de hidrogênio e minimização de reações paralelas.

Após as reações foram feitas análises de fluorescência de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de transmissão que mostraram que, tanto para o uso de hidrogênio externo quanto para o uso de solvente como doador de hidrogênio, as principais causas de desativação catalítica são a sinterização e a adsorção de produtos e reagentes nos sítios catalíticos. A formação de boemita é uma fonte de desativação catalítica para os catalisadores que foram utilizados na reação de hidrogenólise do glicerol com uso de hidrogênio externo e água como solvente, de acordo com a análise de difração de raios X. Além disso, a sinterização parece afetar o processo independentemente da fonte de hidrogênio. Em menor escala a lixiviação do cobre também ocorreu nos catalisadores utilizados para a reação com doador de hidrogênio e pode-se inferir que possivelmente ocorreram quando se utilizou o hidrogênio molecular e água como solvente.

## REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 2, p. 2600-2604, 2009.
- AHMAD, W. Sulfur in petroleum: Petroleum desulfurization techniques. In: SALEH, T. A, editor. **Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering**. Hershey, Estados Unidos da América: IGI Global, p. 1-52, 2016.
- 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, n. 1-2, p. 60-66, 2009.
- ALASHEK, F.; KESHE, M.; ALHASSAN, G. Preparation of glycerol derivatives by entered of glycerol in different chemical organic reactions: A review. **Results in Chemistry**, v. 4, 2022.
- 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.
- ALVES, H. J.; JUNIOR, C. B.; NIKLEVICZ, R. R.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H.; Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.
- AMADA, Y.; SHIMNI, Y.; KOSO, S.; KUBOTA, T.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir–ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1-2, p. 117-127, 2011.
- ANDRADE, T. S. **Hidrogenólise do glicerol a propilenoglicol em meio básico utilizando catalisadores de Ni-Cu suportado em zeólita Y e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2019, 119 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- AUNEAU, F.; NOËL, S.; AUBERT, G.; BESSON, M.; DJAKOVITCH, L.; PINEL, C. On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts. **Catalysis Communications**, v. 16, n. 1, p. 144-149, 2011.
- 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. 6, n. 5, p. 2671-2686, 2012.

BACA, J. A.; ROJAS, H. A.; AÑASCO, R. C.; VILCA, M. V.; ROJAS, L. A.; FIM, F. Synthesis of Ni-Cu catalysts by impregnation to obtain carbon nanofibers by catalytic decomposition of methane. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, v. 84, n. 1, p. 91-196, 2018.

BALARAJU, M.; REKHA, V.; SAI PRASAD, P. S.; PRABHAVATHI DEVI, B. L. A.; PRASAD, R. B. N.; LINGAIAH, N. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 354, n. 1-2, p. 82-87, 2009.

BARBIER, J. Coking of Reforming Catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 34, p. 1-19, 1987.

BASU, S.; KEN, A. K.; MUKHERJEE, M. Synthesis and performance evaluation of silica-supported copper chromite catalyst for glycerol dehydration to acetol. **Journal of Chemical Sciences**, v. 131, n. 82, p. 1-15, 2019.

BIENHOLZ, A.; SCHWAB, F.; CLAUS, P. Hydrogenolysis of glycerol over a highly active CuO/ZnO catalyst prepared by an oxalate gel method: influence of solvent and reaction temperature on catalyst deactivation. **Green Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 290-295, 2010.

BIENHOLZ, A.; HOFMANN, H.; CLAUS, P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: Correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1-2, p. 153-157, 2011.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Anuário Estatístico**. ANP. [S.I.] 2021a. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-contenido/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/textos/secao1-novo.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2021.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **ANP publica dados nacionais consolidados do setor de petróleo, gás natural e biocombustíveis de 2020**. ANP. [S.I.] 2021b. Disponível em: <[https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-publica-dados-consolidados-do-setor-nacional-de-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-em-2020](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-publica-dados-consolidados-do-setor-nacional-de-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-em-2020)>. Acesso em: 15 set. 2021.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13% a partir de hoje (1/3)**. ANP. [S.I.] 2021c. Disponível em: <[https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3)>. Acesso em: 15 set. 2021.

BROWN, R.; COOPER, M. E.; WHAN, D. A. Temperature programmed reduction of alumina-supported iron, cobalt and nickel bimetallic catalysts. **Applied Catalysis**, v. 3, p. 177-186, 1982.

BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Vapour phase hydrogenation of olefins by formic acid over a Pd/C catalyst. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 42-46, 2011.

CAI, F. XIAO, G. Promoting effect of Ce on a Cu–Co–Al catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 14, p. 5656-5667, 2016.

CAI, F.; ZHU, W.; XIAO, G. Promoting effect of zirconium oxide on Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 13, p. 4889-4900, 2016.

CAI, F.; PAN, D.; IBRAHIM, J. J.; ZHANG, J.; XIAO, G. Hydrogenolysis of glycerol over supported bimetallic Ni/Cu catalysts with and without external hydrogen addition in a fixed-bed flow reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 564, p. 172-182, 2018.

CHATTERJEE, K.; HALL, K.; TELL, S. Glycerol to propylene glycol. **Senior Design Reports (CBE)**, 2011. Disponível em: <[https://repository.upenn.edu/cbe\\_sdr/26/](https://repository.upenn.edu/cbe_sdr/26/)>. Acesso em: 29 set. 2021.

CHEBAKOVA, K. A.; DZIDZIGURI, E.L.; SIDOROVA, E.N.; VASILIEV, A.A.; OZHERELKOV, D.Y.; PELEVIN, I.A.; GROMOV, A.A.; NALIVAICO, A.Y. X-ray Fluorescence Spectroscopy Features of Micro- and Nanoscale Copper and Nickel Particle Compositions. **Nanomaterials**, v. 11, n. 9, p. 2388-2393, 2021.

CHECA, M.; AUNEAU, F.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; PINEL, C.; URBANO, F. J. Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO. **Catalysis Today**, v. 196, n. 1, p. 91-100, 2012.

CHEMANALYST. **Mono Ethylene Glycol (MEG) Price Trend and Forecast**. [S.I], 2021. Disponível em: <<https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/mono-ethylene-glycol-4>>. Acesso em: 18 jan. 2022.

CHIA, M.; PAGÁN-TORRES, Y. J.; HIBBITTS, D.; TAN, Q.; PHAM, H. N.; DATYE, A. K.; NEUROCK, M.; DAVIS, R. J.; DUMESIC, J. A. Selective hydrogenolysis of polyols and cyclic ethers over bifunctional surface sites on rhodium-rhenium catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 32, p. 12675-12689, 2011.

CHIMENTÃO, R. J.; MIRANDA, B. C.; SZANYI, J.; SEPULVEDA, C.; SANTOS, J. B. O.; CORREA, J. V. S.; LLORCA, J.; MEDINA, F. Sources of deactivation during glycerol conversion on Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Molecular Catalysis**, v. 435, p. 49-57, 2017.

CHIMENTÃO, R. J.; MIRANDA, B.C.; RUIZ, D.; GISPERT-GUIRADO, F.; MEDINA, F.; LLORCA, J.; SANTOS, J. B. O. Catalytic performance of zinc-supported copper and nickel catalysts in the glycerol hydrogenolysis. **Journal of Energy Chemistry**, v. 42, p. 185-194, 2020.

CHIU, C. W.; SUTTERLIN, W. R.; RONCO, J. M.; SUPPES, G. J.; Low-pressure packed-bed gas phase conversion of glycerol to acetol. **AIChE Journal**, v. 54, n. 9, p. 2456-2463, 2008.

DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied catalysis A: General**, v. 281, n.1-2, p. 225-231, 2005.

DE ROGATIS, L.; MONTINI, T.; LORENZUT, B.; FORNASIERO, P. Ni<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 4, p. 501-509, 2008.

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, 6011-6012, 2008.

DEUTSCH, K. L.; LAHR, D. G.; SHANKS, H. B. Probing the ruthenium-catalyzed higher polyol hydrogenolysis reaction through the use of stereoisomers. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1635-1642, 2012.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. U.S. Energy Information Administration (EIA). **Biofuels explained: Ethanol**. EIA. [S.I.] 2021. Disponível em: <<https://www.eia.gov/energyexplained/biofuels/ethanol.php>>. Acesso em: 20 nov. 2021.

EWAN, B. C. R.; ALLEN, R. W. K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 8, p. 809-819, 2005.

EXPERT MARKET RESEARCH. **Global Propylene Glycol Market Outlook**. [S.I.], 2021. Disponível em: <<https://www.expertmarketresearch.com/reports/propylene-glycol-market>>. Acesso em: 18 jan. 2022.

FENG, J.; XIONG, W.; JIA, Y.; WANG, J. B.; LIU, D. R.; CHEN, H.; LI, X. J. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, p. 1545-1549, 2011.

FENG, Y.; YIN, H.; SHEN, L.; WANG, A.; SHEN, Y.; JIANG, T. Gas-phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/MO<sub>x</sub> catalysts. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 1, p. 73-82, 2012.

FENG, J.; XIONG, W.; XU, B.; JIANG, W.; WANG, J.; CHEN, H. Basic oxide-supported Ru catalysts for liquid phase glycerol hydrogenolysis in an additive-free system. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 98-102, 2014.

FENG, J.; ZHANG, Y.; XIONG, W.; DING, H.; HE, B. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol and ethylene glycol over Ru-Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysts**, v. 6, n. 4, p. 51-63, 2016.

FREITAS, I. C. **Produção de propilenoglicol a partir do glicerol utilizando catalisadores de Ni e Cu suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZSM-5**. 2018, 157 f. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- GANDARIAS, I.; ARIAS, P. L.; REQUIES, J.; GÜEMEZ, 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. 1-2, p. 248-256, 2010.
- GANDARIAS, I.; ARIAS, P. L.; REQUIES, J.; EL DOUKKALI, M.; GÜEMEZ, M. B. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source. **Journal of Catalysis**, v. 282, n. 1, p. 237-247, 2011.
- GANDARIAS, I.; REQUIES, J.; ARIAS, P.L.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 290, p. 79-89, 2012a.
- GANDARIAS, I.; ARIAS, P. L.; FERNÁNDEZ, S. G.; REQUIES, J.; EL DOUKKALI, M.; GÜEMEZ, M. B. Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 22-31, 2012b.
- GANDARIAS, I.; FERNÁNDES, S. G.; DOUKKALI, M. E.; REQUIES, J.; ARIAS, P. L. Physicochemical study of glycerol hydrogenolysis over a Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using formic acid as the hydrogen source. **Topics in Catalysis**, v. 56, p. 995-1007, 2013.
- GONG, L.; YUAN, L.; DING, Y.; LIN, R.; LI, J.; DONG, W.; WANG, T.; CHEN, W. Solvent effect on selective dehydroxylation of glycerol to 1,3-Propanediol over a Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30, p. 1189-1191, 2009.
- GONZALEZ-GARAY, A.; MIGUEL-GONZALEZ, M.; GUILLEN-GOSALBEZ, G. High-value propylene glycol from low-value biodiesel glycerol: A techno-economic and environmental assessment under uncertainty. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 7, p. 5723-5732, 2017.
- GRAND VIEW RESEARCH. **1,3 Propanediol Market Size Worth \$776.3 Million By 2022**. [S.I], 2015. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-1-3-propanediol-market>>. Acesso em: 09 out. 2021.
- GUO, X.; LI, Y.; SONG, W.; SHEN, W. Glycerol hydrogenolysis over Co catalysts derived from a layered double hydroxide precursor. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 10, p. 1458-1463, 2011.
- HAMZAH, N.; NORDIN, N. M.; NADZRI, A. H. A.; NIK, Y. A.; KASSIM, M. B.; YARMO, M. A. Enhanced activity of Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst using bisupport, bentonite-TiO<sub>2</sub> for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media. **Applied Catalysis A: General**, v. 419-420, p. 133-141, 2012.
- HAZIMAH, A. H.; OOI, T. L.; SALMIAH, A. Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch. **Journal of Oil Palm Research**, v. 15, n. 1, p. 1-5, 2003.
- HIERL, R.; KNÖZINGER, H.; URBACH, H. P. Surface properties and reduction behavior of calcined CuOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-NiOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 69, n. 2, p. 475-486, 1981.

HUANG, Z.; CUI, F.; KANG, H.; CHEN, J.; ZHANG, X.; XIA, C. Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation–gel method: A simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 15, p. 5090-5099, 2008.

HUANG, J.; CHEN, J. Comparison of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> and Ni/SiO<sub>2</sub> for hydrogenolysis of glycerol: A consideration of factors influencing catalyst activity and product selectivity. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 4-6, p. 790-796, 2012.

ICHIKUNI, N.; MURATA, D.; SHIMAZU, S.; UEMATSU, T. Promoting effect of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for supported Ni particles on sprayed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Letters**, v. 69, p. 33-36, 2000.

ICIS. **Chemical profile: US ethylene glycol**. [S.I], 2013. Disponível em: <<https://www.icis.com/explore/resources/news/2013/03/08/9647891/chemical-profile-us-ethylene-glycol/>>. Acesso em: 04 ago. 2021.

JIANG, T.; ZHOU, Y.; LIANG, S.; LIU, H.; HAN, B. Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1000-1006, 2009.

JIMÉNEZ, R. X.; YOUNG, A. F.; FERNANDES, H. L. S. Propylene glycol from glycerol: Process evaluation and break-even price determination. **Renewable energy**, v. 158, p.181-191, 2020.

JOHNSTONE, R. A. W.; WILBY, A. H. Rapid, stereoselective and specific catalytic transfer reduction of alkynes to cis-alkenes. **Tetrahedron**, v. 37, n. 21, p. 3667-3670, 1981.

JOHNSTONE, R. A. W.; WILBY, A. H.; ENTWISTLE, I. D. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. **Chemical Reviews**, v. 85, n. 2, p. 129-170, 1985.

KAHLICH, D.; WIECHERN, U.; LINDNER, J. Propylene oxide. In: ELVERS, B., editor-chefe. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7 ed, 40 volumes set, Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, p. 1-22, 2011.

KANDASAMY, S.; SAMUDRALA, S. P.; BHATTACHARYA, S. Vapour phase hydrogenolysis of glycerol over NaY-Zeolite supported Ru catalysts for targeted selectivity towards 1,2-propanediol. **2nd International Conference on Green Energy and Applications (ICGEA)**, p. 14-18, 2018.

KANDASAMY, S.; SAMUDRALA, S. P.; BHATTACHARYA, S. The route towards sustainable production of ethylene glycol from a renewable resource, biodiesel waste: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 567-577, 2019.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F. Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration. **ChemSusChem**, v. 2, n. 8, p. 719-730, 2009.

KAUR, J.; SARMA, A. K.; JHA, M. K.; GERA, P. Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. **Biotechnology Reports**, v. 27, 2020.

KHZOUZ, M.; WOOD, J.; KENDALL, K.; BUJALSKI, W. Characterization of Ni-Cu-based catalysts for multi-fuel steam reformer. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 7, n. 1, p-55-59, 2011.

KHZOUZ, M.; GKANAS, E. I.; DU, S.; WOOD, J. Catalytic performance of Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for effective syngas production by methanol steam reforming. **Fuel**, v. 232, p. 672-683, 2018.

KIAKALAEH, A.T.; AMIN, N.A.S.; MAZAHARI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v.104, p. 683-710, 2012.

KIM, T. W.; SONG, M. W.; KOH, H. L.; KIM, K. L. Surface properties and reactivity of Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Influences of calcination temperatures and additives. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1-2, p. 35-44, 2001.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **KIRK-OTHMER encyclopedia of chemical technology**. 5<sup>a</sup>. Ed. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2005. 847 p.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A.W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 533-555, 2016.

KONUR, O. **Biodiesel Fuels: Science, Technology, Health and Environment**. 1<sup>a</sup>. Ed., v.1, Boca Raton: CRC Press, 2021.

KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J. Biofuels–Renewable Energy Sources: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v.31, n.3, p. 409-425, 2010.

KRAUS, G. A. Synthetic Methods for the Preparation of 1,3-Propanediol. **Clean Soil Air Water**, v. 36, n. 8, p. 648-651, 2008.

KULJIRASETH, J.; KUMPRADIT, T.; LEUNGCHAROENWATTANA, T.; POO-ARPORN, Y.; JITKARNKA, S. Integrated glycerol- and ethanol-based chemical synthesis routes using Cu-Mg-Al LDH-derived catalysts without external hydrogen: Intervention of bio-ethanol co-fed with glycerol. **Renewable Energy**, v. 156, p. 975-985, 2020.

KUMAR, P.; SHAH, A. K.; LEE, J. H.; PARK, Y. H.; STANGAR, U. L. Selective hydrogenolysis of glycerol over bifunctional copper-magnesium-supported catalysis for propanediol synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 14, p. 6506-6516, 2020.

KUROSAKA, T.; MARUYAMA, H.; NARIBAYASHI, I.; SASAKI, Y. Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1360-1363, 2008.



LEE, J. H.; LEE, E. G.; JOO, O. S.; JUNG, K. D. Stabilization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by Cu addition for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 1-6, 2004

LEE, M.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; CHAE, H. J.; HWANG, D. W. Vapor-phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol using a chromium-free Ni-Cu-SiO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst. **Catalysis Communications**, v. 84, p. 5-10, 2016.

LI, T.; FU, C.; QI, J.; PAN, J.; CHEN, S.; LIN, J. Effect of zinc incorporation manner on a Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glycerol hydrogenation catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 109, n. 1, p. 117-131, 2013.

LI, N.; WANG, W.; ZHENG, M.; ZHANG, T. General reaction mechanisms in hydrogenation and hydrogenolysis for biorefining. In: RINALDI, R., editor. **Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization**. Cambridge, Reino Unido: RSC Energy & Environmental Series, p. 22-51, 2014.

LIBRETEXT. **Hydrogenolysis**. [S.I], 2019. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A\\_Chem\\_26605%3A\\_Organic\\_Chemistry\\_II\\_\(Lipton\)/Chapter\\_16.\\_Oxidation\\_and\\_Reduction/16.6%3A\\_Hydrogenolysis](https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26605%3A_Organic_Chemistry_II_(Lipton)/Chapter_16._Oxidation_and_Reduction/16.6%3A_Hydrogenolysis)>. Acesso em: 01 out. 2021.

LIU, H.; LIANG, S.; JIANG, T.; HAN, B.; ZHOU, Y. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Ru-Cu bimetals supported on different supports. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 40, n. 3, p. 318-324, 2011.

LIU, Y. **Catalytic glycerol hydrogenolysis to produce 1,2-propanediol with molecular hydrogen and in situ hydrogen produced from steam reforming**. 2014, 313 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2014.

LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; BUENO-LÓPEZ, A.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 651-658, 2008.

LUO, N. J.; WANG, J. A.; XIAO, T. C.; CAO, F. H.; FANG, D. Y. Influence of nitrogen on the catalytic behaviour of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in glycerol reforming process. **Catalysis Today**, v. 166, n. 1, p. 123-128, 2011.

MANE, R. B.; YAMAGUCHI, A.; MALAWADKAR, A.; SHIRAI, M.; RODE, C. V. Active sites in modified copper catalysts for selective liquid phase dehydration of aqueous glycerol to acetol. **RSC Advances**, v. 3, n. 37, p. 16499-16508, 2013.

MARINAS, A.; BRUIJNINCX, P.; FTOUNI, J.; URBANO, F. J.; PINEL, C. Sustainability metrics for a fossil- and renewable-based route for 1,2-propanediol production: A comparison. **Catalysis Today**, v. 239, p. 31-37, 2015.

MARINOIU, A.; IONITA, G.; GÁSPÁR; C.-L.; COBZARU, C.; OPREA, S. Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 97, n. 2, p. 315-320, 2009.

MARTIN, A.; ARMBRUSTER, U.; GANDARIAS, I.; ARIAS, P. L. Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen – A critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 1, p. 9-27, 2013.

MENCHAVEZ, R. N.; MORRA, M. J.; HE, B. Glycerol hydrogenolysis using a Ni/Ce-Mg catalyst for improved ethanol and 1,2-propanediol selectivities. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, p. 1332-1339, 2017.

MIAO, C.; ZHOU, G.; CHEN, S.; XIE, H.; ZHANG, X. Synergistic effects between Cu and Ni species in NiCu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodeoxygenation of methyl laurate. **Renewable Energy**, v. 153, p. 1439-1454, 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira**, Ed. 2020. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira#:~:text=A%20Resenha%20Energ%C3%A9tica%20Brasileira%20%C3%A9,al%C3%A9m%20da%20an%C3%A1lise%20de%20dados>>. Acesso em: 03 ago. 2021.

MINH, A. L. C.; SAMUDRALA, S. P.; BHATTACHARYA, S. Valorisation of glycerol through catalytic hydrogenolysis routes for sustainable production of value-added C<sub>3</sub> chemicals: current and future trends. **Sustainable Energy & Fuel**, v. 6, n. 3, p. 596-639, 2022.

MIRANDA, B. C.; CHIMENTÃO, R. J.; SANTOS, J. B. O.; GISPERT-GUIRADO, F.; LLORCA, J.; MEDINA, F.; BONILLO, F. L.; SUEIRAS, J. E. Conversion of glycerol over 10%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 464-480, 2014.

MIRANDA, B. C.; CHIMENTÃO, R. J.; SZANYI, J.; BRAGA, A. H.; SANTOS, J. B. O.; GISPERT-GUIRADO, F.; LLORCA, J.; MEDINA, F. Influence of copper on nickel-based catalysts in the conversion of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 166-180, 2015.

MISHRA, N. K.; KUMAR, P.; SRIVASTAVA, V. C.; STANGAR, U, L. Synthesis of Cu-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol with in-situ generated hydrogen. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

MIYAZAWA, T.; KUSUNOKI, Y.; KINIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 240, n. 2, p. 213-221, 2006.

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. **Applied Catalysis A: General**, v. 329, p. 30-35, 2007.

MONDAL, S.; ARIFA, A. A.; BISWAS, P. Production of 1,2-propanediol from renewable glycerol over highly stable and efficient Cu-Zn(4:1)/MgO catalyst. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 3, p. 2783-2798, 2017.

MONTASSIER, C.; GIRAUD, D.; BARBIER, J. Polyol conversion by liquid phase heterogeneous catalysis over metals. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 41, p. 165-170, 1988.

MONTASSIER, C.; MÉNÉZO, J. C.; HOANG, L. C.; RENAUD, C.; BARBIER, J. Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 70, n. 1, p. 99-110, 1991.

MONTASSIER, C.; DUMAS, J. M.; GRANGER, P.; BARBIER, J. Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase. **Applied Catalysis A: General**, v. 121, n. 2, p. 231-234, 1995.

MUSOLINO, M. G.; SCARPINO, L. A.; MAURIELLO, F.; PIETROPAOLO, R. Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, 1511-1513, 2009.

NAKAGAWA, Y.; SHINMI, Y.; KOSO, S.; TOMISHIGE, K. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 191-194, 2010.

NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 2, p. 179-190, 2011.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; XU, C. Recent advancements in catalytic conversion of glycerol into propylene glycol: A review. **Catalysis Reviews**, v. 58, n. 3, p. 309-336, 2016.

NETO, J. E. B. **Biorrefino da glicerina para a produção de ácido glicérico e propileno glicol**. 2012, 121 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

NOMANBHAY, N.; ONG, M.Y.; CHEW, K.W.; SHOW, P.L.; LAM, M.K.; CHEN, W.H. Organic carbonate production utilizing crude glycerol derived as by-product of biodiesel production: A review. **Energies**, v. 13, n. 6, p. 1483-1506, 2020.

OCDE/FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025**, Paris: OECD Publishing, 2016.

OLIVEIRA, A. S.; VASCONCELOS, S. J. S.; SOUSA, J. R.; 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, n. 2, p. 765-774, 2011.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA PINA, C. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4434-4400, 2007.

PANDEY, D. K.; BISWAS, P. Production of propylene glycol (1,2-propanediol) by the hydrogenolysis of glycerol in a fixed-bed downflow tubular reactor over a highly effective Cu–Zn bifunctional catalyst: effect of an acidic/basic support. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 25, p. 10073-10086, 2019.

PANDEY, D. K.; BISWAS, P. Continuous production of propylene glycol (1,2-propanediol) by the hydrogenolysis of glycerol over a bi-functional Cu–Ru/MgO catalyst. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 12, p. 2221-2235, 2020.

PANYAD, S.; JONGPATIWUT, S.; SREETHAWONG, T.; RIRKSOMBOON, T.; OSUWAN, S. Catalytic dehydroxylation of glycerol to propylene glycol over Cu–ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of catalyst preparation and deactivation. **Catalysis Today**, v. 174, n. 1, p. 59-64, 2011.

PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 11, p. 1256-1261, 2009.

PARENTE, E. J. S. **Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**, Unigráfica: Fortaleza, 2003.

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

PODDAR, M. K.; PANDEY, A.; JHA, M. K.; ANDOLA, S. C.; ALI, S. S.; BHANDARI, S.; SAHANI, G. K.; BAL, R. Aqueous phase hydrogenolysis of renewable glycerol to 1,2-propanediol over bimetallic highly stable and efficient Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 515, 2021.

POURBAIX, M. **Atlas d'équilibres électrochimiques**. Paris: Gauthier-Villars, 1963.

PRICE, J.; NORDBLAD, M.; MARTEL, H. H.; CHRABAS, B.; WANG, H.; NIELSEN, P. M.; WOODLEY, J. M. Scale-up of industrial biodiesel production to 40 m<sup>3</sup> using a liquid lipase formulation. **Biotechnology and bioengineering**, v. 113, n. 8, p. 1719-1728, 2016.

PUDI, S. M.; BISWAS, P.; KUMAR, S.; SARKAR, B. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Over Bimetallic Cu-Ni Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 8, p. 1551-1564, 2015.

QIN, L. Z.; SONG, M. J.; CHEN, C. L. Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts in a fixed-bed reactor. **Green Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 1466-1472, 2010.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JUNIOR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.

- QURESHI, N.; SINGH, V. Process Economics of Renewable Biorefineries: Butanol and Ethanol Production in Integrated Bioprocesses from Lignocellulosics and Other Industrial By-Products. In: QURESHI, N.; HODGE, D. B.; VERTÈS, A. A., editores. **Biorefineries Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels**. Biorefineries, Elsevier, p. 237-254, 2014.
- RAMAN, A. A. A.; TAN, H. W.; BUTHIYAPPAN, A. Two-step purification of glycerol as a value added by product from the biodiesel production process. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 774-782, 2019.
- RAVENELLE, R. M.; COPELAND, J. R.; KIM, W. G.; CRITTENDEN, J. C.; SIEVERS, C. Structural Changes of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Catalysts in Hot Liquid Water. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 5, p. 552-561, 2011.
- REBSDAT, S.; MAYER, D. Ethylene glycol. In: ELVERS, B., editor-chefe. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 7 ed, 40 volumes set, Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, p. 1-15, 2011.
- RODRIGUES, R.; ISODA, N.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A. Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, p. 457-467, 2012.
- ROSCHAT, W.; KACHA, M.; YOOSUK, B.; SUDYOADSUK, T.; PROMARAK, V. Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment. **Fuel**, v. 98, p. 194-202, 2012.
- SATO, S.; AKIYAMA, M.; TAKAHASHI, R.; HARA, T.; INUI, K.; YOKOTA, M. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 2, p. 186-191, 2008.
- SEPÚLVEDA, J.; MANUALE, D.; SANTIAGO, L.; CARRARA, N.; TORRES, G.; VERA, C.; GONÇALVES, M.; CARVALHO, W.; MANDELLI, D. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in a continuous flow trickle bed reactor using copper chromite and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 371-377, 2017.
- SHABAKER, J. W.; DAVDA, R. R.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J.A. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 215, p. 344-352, 2003.
- SHARMA, R. V.; KUMAR, P.; DALAI, A. K. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by using Cu:Zn:Cr:Zr mixed metal oxides catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 477, p.147-156, 2014.
- SHINMI, Y.; KOSO, S.; KUBOTA, T.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Modification of Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3-4, p. 318-326, 2010.

SILVA, C. L. T.; ZOTIN, J. L.; CAMORIM, V. L. L.; FARO JUNIOR, A. C.; ROCCO, M. L. M. Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 157-163, 1998.

SIMS, B. Clearing the way for byproduct quality. **Biodiesel Magazine**, 2011. Disponível em: <<http://www.biodieselmagazine.com/articles/8137/clearing-the-way-for-byproduct-quality>>. Acesso em: 28 set. 2021.

SMIRNOV, A. A.; KHROMOVA, S. A.; BULAVCHENKO, O. A.; KAICHEV, V. V.; SARAIEV, A. A.; RESHETNIKOV, S. I.; BYKOVA, M. V.; TRUSOV, L. I.; YAKOVLEV, V. A. Effect of the Ni/Cu ratio on the composition and catalytic properties of nickel–copper alloy in anisole hydrodeoxygenation. **Kinetics and Catalysis**, v. 55, n. 1, p. 69-78, 2014.

SOUSA, F. F.; SOUSA, H. S. A.; OLIVEIRA, A. C.; JUNIOR, M. C. C.; AYALA, A. P.; BARROS, E. B.; VIANA, B. C.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry reforming of methane: Effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behaviour of catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3201-3212, 2012.

STATISTA. **Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2024**. [S.I.], 2020. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1067418/global-ethylene-glycol-production-capacity/>>. Acesso em: 04 ago. 2021.

SULLIVAN, C. J. Propanediols. In: ELVERS, B., editor-chefe. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7 ed, 40 volumes set, Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, p. 1-9, 2011.

SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S.; UEDA, W. Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 75-92, 2016.

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. 1-2, p. 71-78, 2009.

TAMURA, M.; SHIMIZU, K. I.; SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 135-145, 2012.

TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; 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.

TANIELYAN, S. K.; MARIN, N.; ALVEZ, G.; BHAGAT, R.; MIRYALA, B.; AUGUSTINE, R. L.; SCHMIDT, S. R. An efficient, selective process for the conversion of glycerol to propylene glycol using fixed bed Raney copper catalysts. **Organic Process Research & Development**, v. 18, n. 11, p. 1419-1426, 2013.

TEN DAM, J.; HANEFELD, U. Renewable chemicals: dehydroxylation of glycerol and polyols. **ChemSusChem**, v. 4, n. 8. p. 1017-1034, 2011.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Cu and Ni Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> Assessed in Glycerol Steam Reforming Reaction. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 1, p. 22-31, 2015.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P.  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 3393-3403, 2005.

ULLAH, F.; DONG, L.; BANO, A.; PENG, Q.; HUANG, J. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. **Journal of the Energy Institute**, v. 82, n. 2, p. 282-292, 2016.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual Química**, v. 5, p. 106-116, 2013.

VAN RYNEVELD, E.; MAHOMED, A. S.; VAN HEERDEN, P. S.; GREEN, M. J.; FRIEDRICH, H. B. A catalytic route to lower alcohols from glycerol using Ni-supported catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 1819-1827, 2011.

VASILIADOU, E. S.; HERACLEOUS, E.; VASALOS, I. A.; LEMONIDOU, A. A. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, n. 1-2, p. 90-99, 2009.

VASILIADOU, E. S.; LEMONIDOU, A. A. Parameters affecting the formation of 1,2-propanediol from glycerol over Ru/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Organic Process Research & Development**, v. 15, n. 4, p. 925-931, 2011.

VASILIADOU, E. S.; LEMONIDOU, A. A. Glycerol transformation to value added C<sub>3</sub> diols: reaction mechanism, kinetic, and engineering aspects. **WIREs Energy and Environment**, v. 4, n. 6, p. 486-520, 2014.

VASILIADOU, E. S.; EGGENHUISEN, T. M.; MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P.; LEMONIDOU, A. A. Synthesis and performance of highly dispersed Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogenolysis of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 108-119, 2014.

VASILIADOU, E. S.; YFANTI, V. L.; LEMONIDOU, A. A. One-pot tandem processing of glycerol stream to 1,2-propanediol with methanol reforming as hydrogen donor reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 258-266, 2015.

VEGA, K. A. G. **Caracterización de la producción de carbonato de glicerol en una columna de destilación reactiva**. 2017, 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia e Ciência, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Monterrey.

VEIGA, P. M.; GOMES, A. C. L.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Etherification of different glycols with ethanol or 1-octanol catalyzed by acid zeolites. **Molecular Catalysis**, v. 458, p. 261-271, 2018.

VILA, F.; GRANADOS, M. L.; OJEDA, M.; FIERRO, J. L. G.; MARISCAL, R. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol with Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of the activation process. **Catalysis Today**, v. 187, p. 122-128, 2012.

WANG, S.; ZHANG, Y.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO composite catalysts: structural requirements and reaction mechanism. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 5. n. 5, p. 1100-1111, 2010a.

WANG, X.; PAN, X.; LIN, R.; KOU, S.; ZOU, W.; MA, J. X. Steam reforming of dimethyl ether over Cu–Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bi-functional catalyst prepared by deposition–precipitation method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4060-4068, 2010b.

WANG, S.; YIN, K.; ZHANG, Y.; LIU, H. Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol and ethylene glycol on zirconia supported noble metal catalysts. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 9, p. 2112-2121, 2013.

WANG, Y.; ZHOU, J.; GUO, X. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: A review. **RSC Advances**, v. 5, n. 91, p. 74611-74628, 2015.

WEN, Y. New Uses for Crude Glycerin from Biodiesel Production. **Farm-Energy**, 2019. Disponível em: <<https://farm-energy.extension.org/new-uses-for-crude-glycerin-from-biodiesel-production/#:~:text=There%20have%20been%20many%20investigations,disposal%20have%20all%20been%20proposed.>>. Acesso em: 28 set. 2021.

WOLOSIAK-HNAT, A.; MILCHERT, E.; GRZMIL, B. Influence of parameters on glycerol hydrogenolysis over a Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 3, 411–418, 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.

XIA, S.; YUAN, Z.; WANG, L.; CHEN, P.; HOU, Z. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, n. 1-2, p. 173-182, 2011.

XIA, S.; NIE, R.; LU, X.; WANG, L.; CHEN, P.; HOU, Z. Hydrogenolysis of glycerol over Cu<sub>0.4</sub>/Zn<sub>5.6-x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8.6</sub> catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover. **Journal of Catalysis**, v. 296, p. 1-11, 2012a.

XIA, S.; YUAN, Z.; WANG, L.; CHENG, P.; HOU, Z. Catalytic production of 1,2-propanediol from glycerol in bio-ethanol solvent. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 814-817, 2012b.



- XIA, S.; ZHENG, L.; WANG, L.; CHEN, P.; HOU, Z. Hydrogen-free synthesis of 1,2-propanediol from glycerol over Cu–Mg–Al catalysts. **RSC Advances**, v. 3, n. 37, p. 16569-16576, 2013.
- YFANTI, V. L.; VASILIADOU, E. S.; SKLARI, S.; LEMONIDOU, A. A. Hydrodeoxygenation of glycerol with in situ H<sub>2</sub> formation over Pt catalysts supported on Fe modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: effect of Fe loading. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 9, p. 2236-2245, 2017.
- YFANTI, V. L.; LEMONIDOU, A. A. Effect of hydrogen donor on glycerol hydrodeoxygenation to 1,2-propanediol. **Catalysis Today**, v. 365, p. 727-736, 2020.
- YIN, A. Y.; GUO, X. Y.; DAI, W. L.; FAN, K. N. The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1514-1516, 2009.
- YU, L.; SONG, M.; WILLIAMS, P. T.; WE, Y. Alumina-supported spinel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a catalyst for re-forming pyrolysis gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 27, p. 11770-11778, 2019.
- YUAN, Z.; WU, P.; GAO, J.; LU, X.; HOU, Z.; ZHENG, X. Pt/solid-base: A predominant catalyst for glycerol hydrogenolysis in a base-free aqueous solution. **Catalysis Letters**, v. 130, n. 1-2, p. 261-265, 2009.
- YUAN, Z.; WANG, J.; WANG, L.; XIE, W.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 18, p. 7088-7092, 2010.
- YUAN, Z.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 7, p. 3186-3191, 2011.
- YUAN, J.; LI, S.; YU, L.; LIU, Y.; CAO, Y. Efficient catalytic hydrogenolysis of glycerol using formic acid as hydrogen source. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 11, p. 2066-2074, 2013.
- YUE, C. J.; GU, L. P.; SU, Y.; ZHU, S. P. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over MgO-nested Raney Cu. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 111, n. 2, p. 633-645, 2014.
- YUN, Y. S.; PARK, D. S.; YI, J. Effect of nickel on catalytic behaviour of bimetallic Cu–Ni catalyst supported on mesoporous alumina for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 3191-3202, 2014.
- ZELAZNY, A., SAMSON, K., GRABOWSKI, M., SLIWA, M., RUGGIERO-MIKOLAJCZYK, M., KORNAS, A. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu/oxide catalysts: influence of the support and reactions conditions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 121, p. 329-343, 2017.

ZENG, A.; BIEBL, H. Bulk chemicals from biotechnology: the case of 1,3-propanediol production and the new trends. In: SCHÜNGERL, K. *et al.*, editores. **Tools and Applications of Biochemical Engineering Science**. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, v. 74, Alemanha: Springer, p. 239-259, 2002.

ZHOU, J.; GUO, L.; GUO, X.; MAO, J.; ZHANG, S. Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts. **Green Chemistry**, v. 12, n. 10, 1835-1843, 2010.

ZHOU, J.; ZHANG, J.; GUO, X.; MAO, J.; ZHANG, S. Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol: activity, selectivity and deactivation. **Green Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 156-163, 2012.

ZHOU, C. H.; DENG, K.; DI SERIO, M.; XIAO, S.; TONG, D. H.; LI, L.; LIN, C. X.; BELTRAMINI, J.; ZHANG, H.; YU, W. H. Cleaner hydrothermal hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu/oxide catalysts without addition of external hydrogen. **Molecular Catalysis**, v. 432, p. 274-284, 2017.

ZHU, S.; GAO, X.; ZHU, Y.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; LI, Y. Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. **Journal of Catalysis**, v. 303, p. 70-79, 2013.

ZHU, S.; GAO, X.; ZHU, Y.; LI, Y. Promoting effect of WO<sub>x</sub> on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt–WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 391-398, 2015a.

ZHU, S.; GAO, X.; ZHU, Y.; FAN, W.; WANG, J.; LI, Y. A highly efficient and robust Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 2, p. 1169-1180, 2015b.

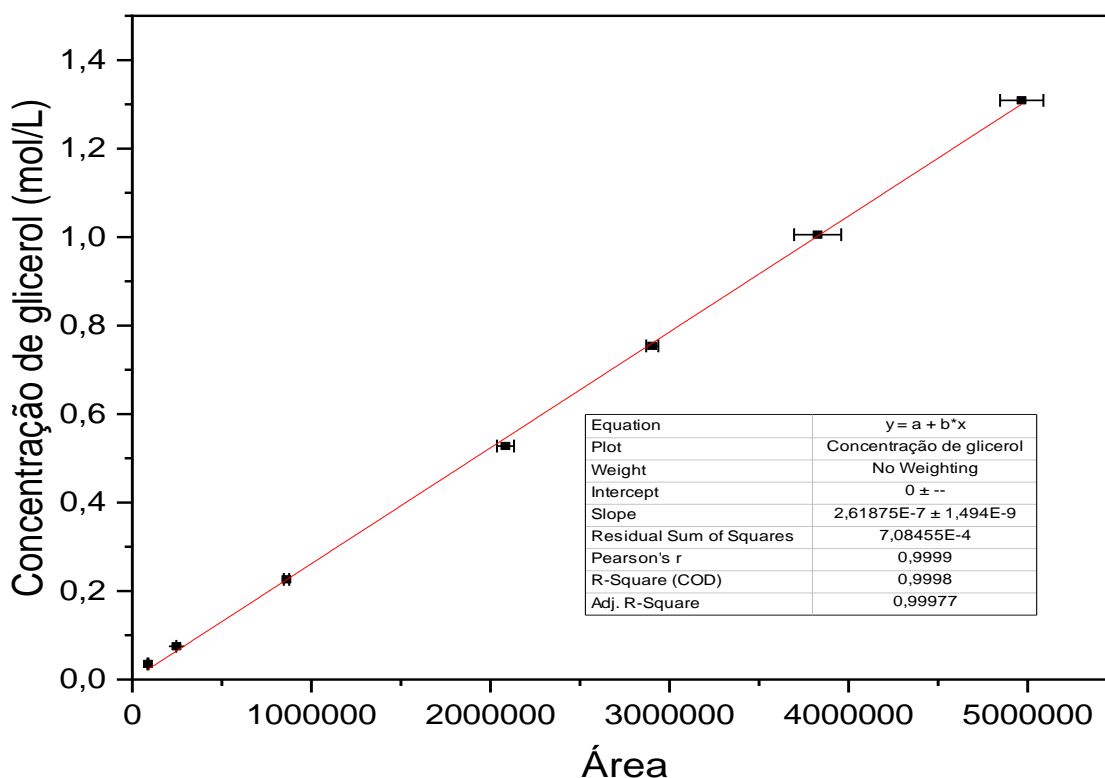
ZHU, S.; GAO, X.; ZHU, Y.; LI, Y. Tailored mesoporous copper/ceria catalysts for the selective hydrogenolysis of biomass-derived glycerol and sugar alcohols. **Green Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 782-791, 2016.

## APÊNDICE A – Curvas de calibração para cromatografia gasosa

Neste apêndice estão apresentadas as curvas de calibração para cromatografia gasosa no cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com coluna Rtx<sup>®</sup>-1 para o glicerol, propilenoglicol, etilenoglicol e acetol, nas Figuras A.1, A.2, A.3 e A.4, respectivamente. Para a construção das curvas de calibração foram analisados em triplicata sete pontos em diferentes concentrações.

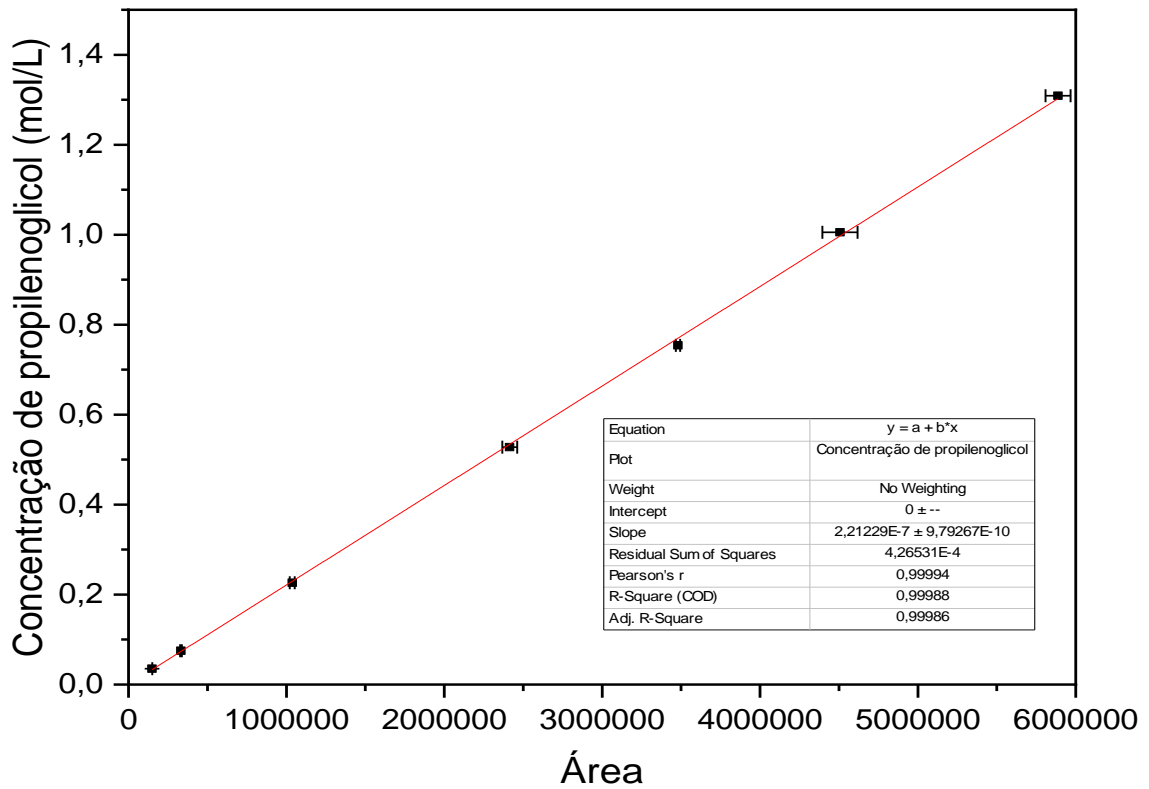
Além do mais, nas curvas de calibrações apresentadas são mostrados os desvios padrões correspondentes a cada ponto da curva, bem como o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para cada uma das moléculas calibradas.

**Figura A.1 – Curva de calibração de glicerol.**



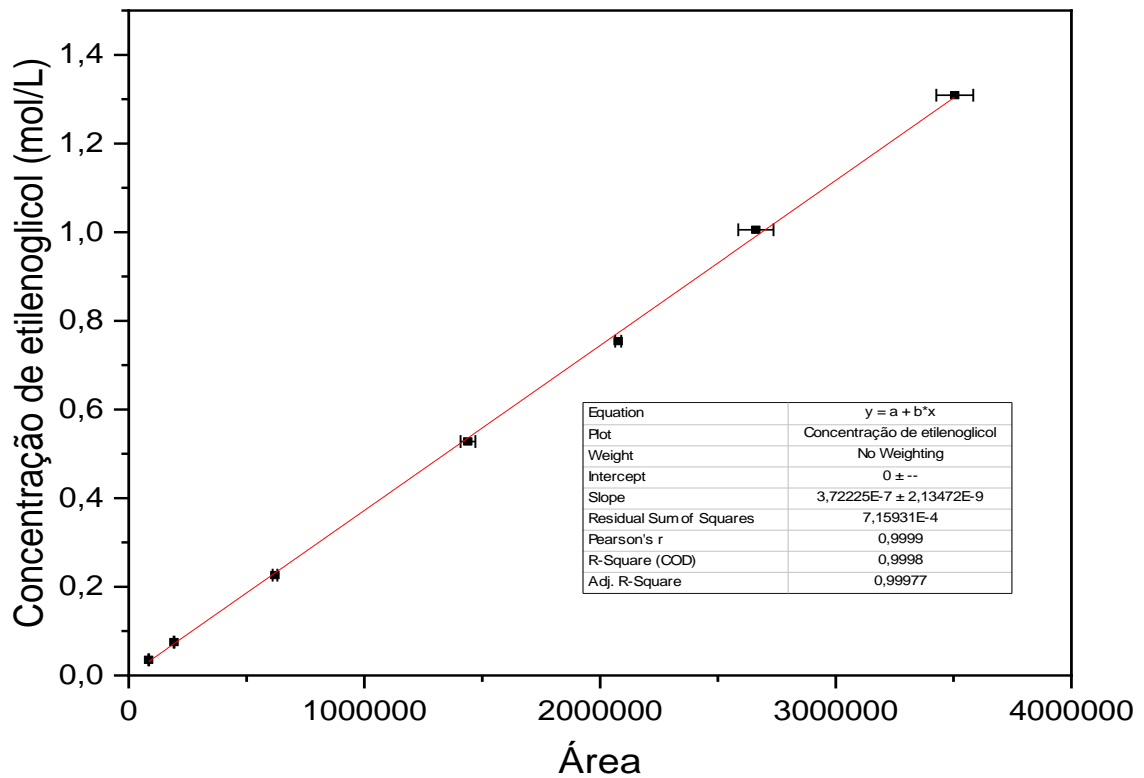
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura A.2 – Curva de calibração de propilenoglicol.**



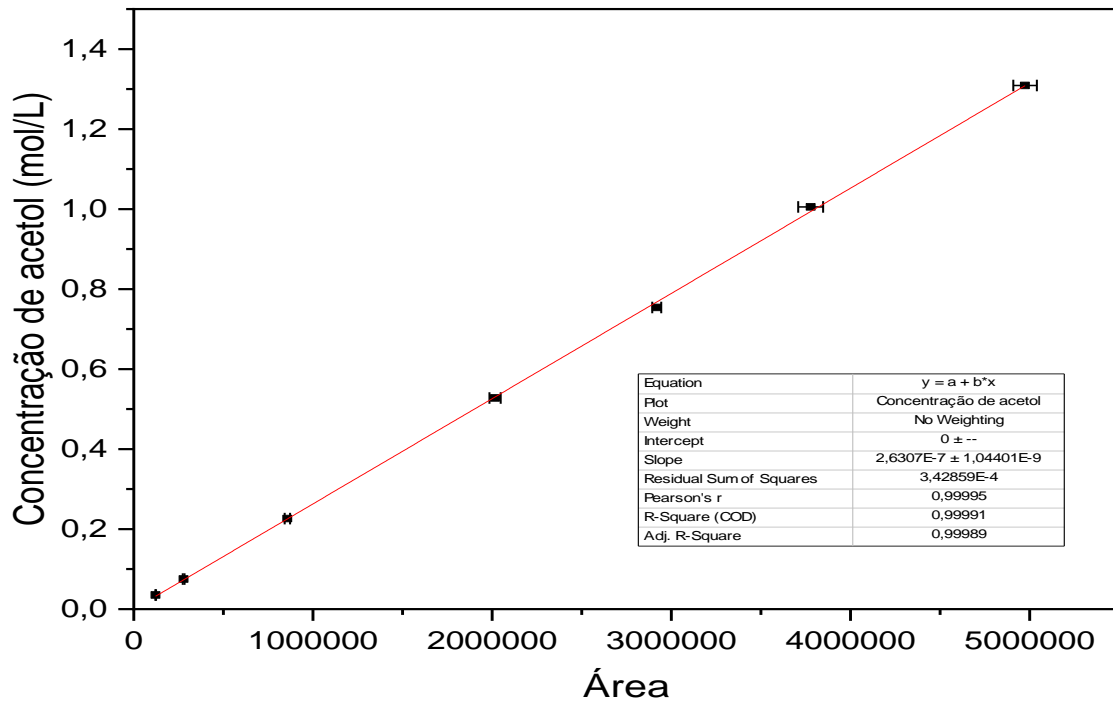
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura A.3 – Curva de calibração de etilenoglicol.**



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura A.4 – Curva de calibração de acetol.**

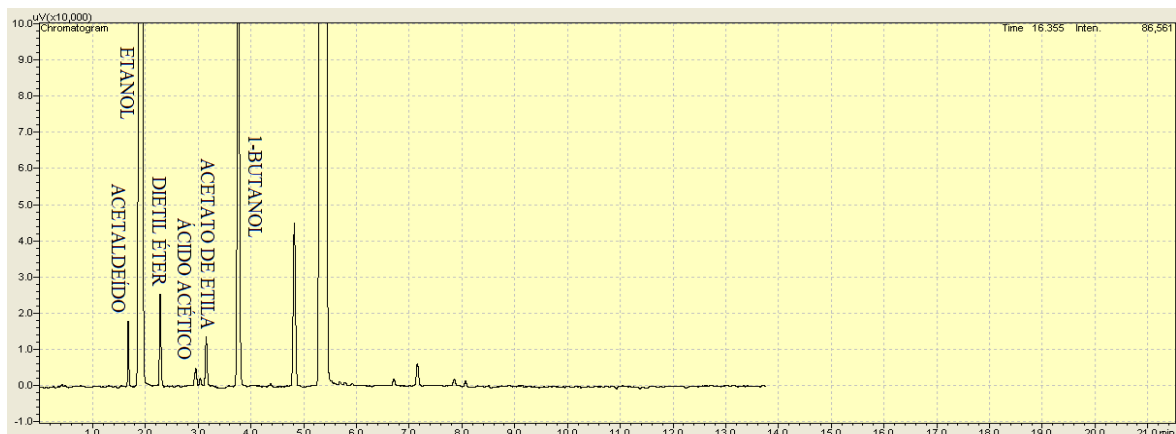


**Fonte:** Acervo pessoal.

## APÊNDICE B – Exemplos de cromatogramas para análise da fase líquida

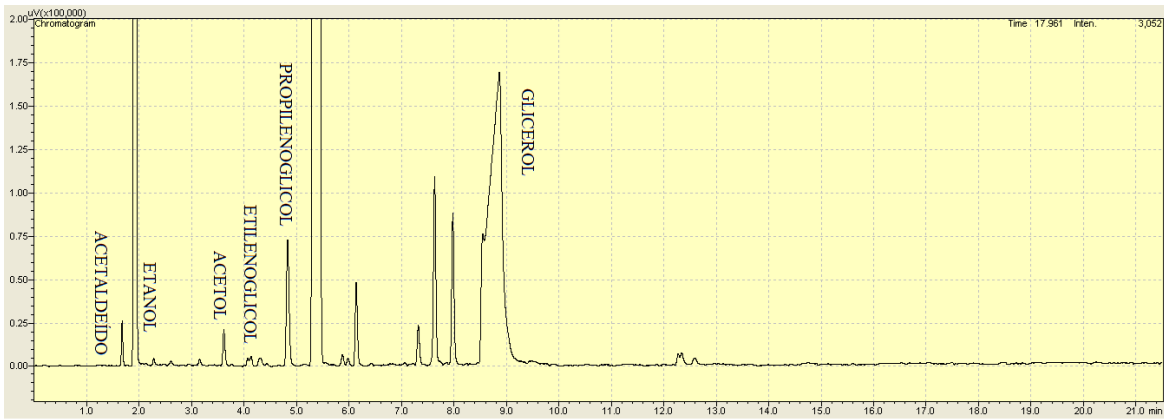
Nesta seção estão representados alguns dos cromatogramas obtidos para a análise da fase líquida para as reações com adição de hidrogênio externo em 4 e 24 h, para as reações sem adição de hidrogênio com tempo de 24 h e para a reação do etanol por 24 h com as mesmas condições dos testes anteriores para verificação dos produtos formados.

**Figura B.1 – Cromatograma da reação utilizando etanol puro, 24h e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



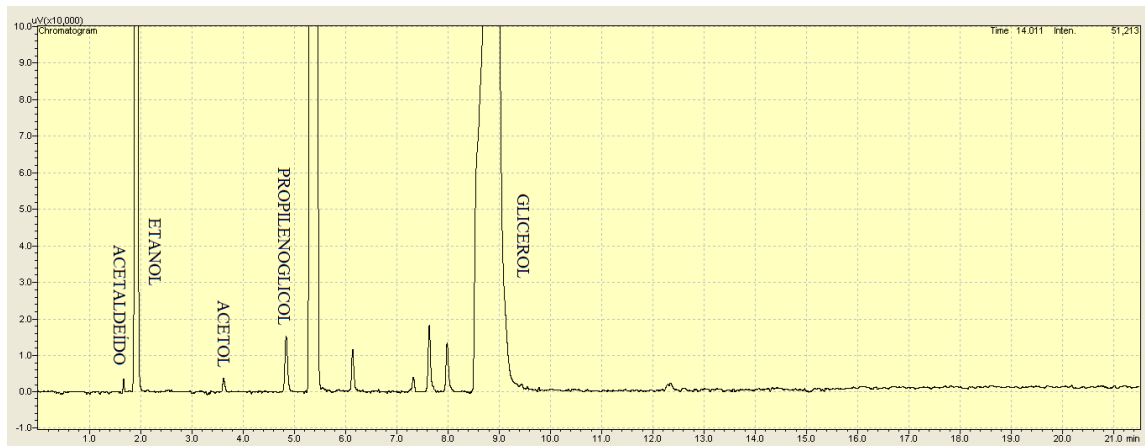
**Fonte:** Acervo pessoal.

**Figura B.2 – Cromatograma da reação utilizando doador de H<sub>2</sub>, 24h e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



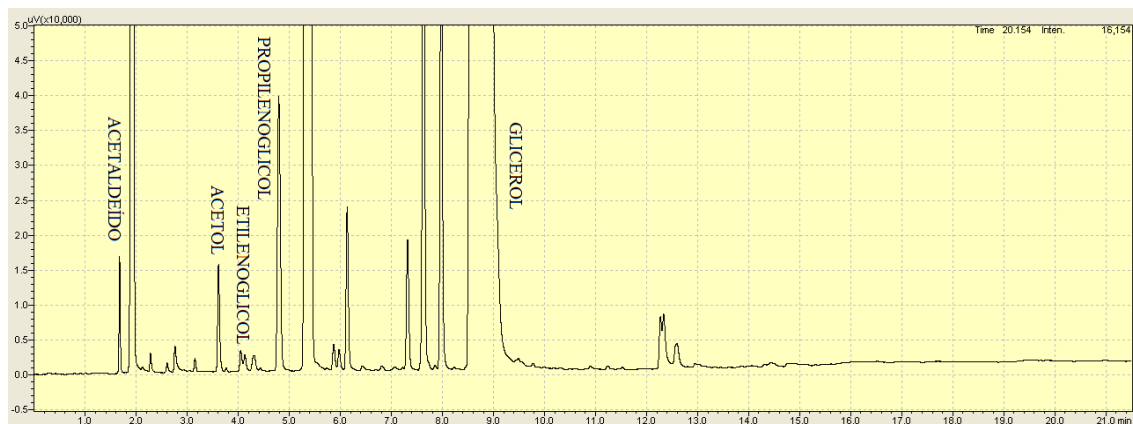
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.3 – Cromatograma da reação utilizando doador de H<sub>2</sub>, 24h e Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



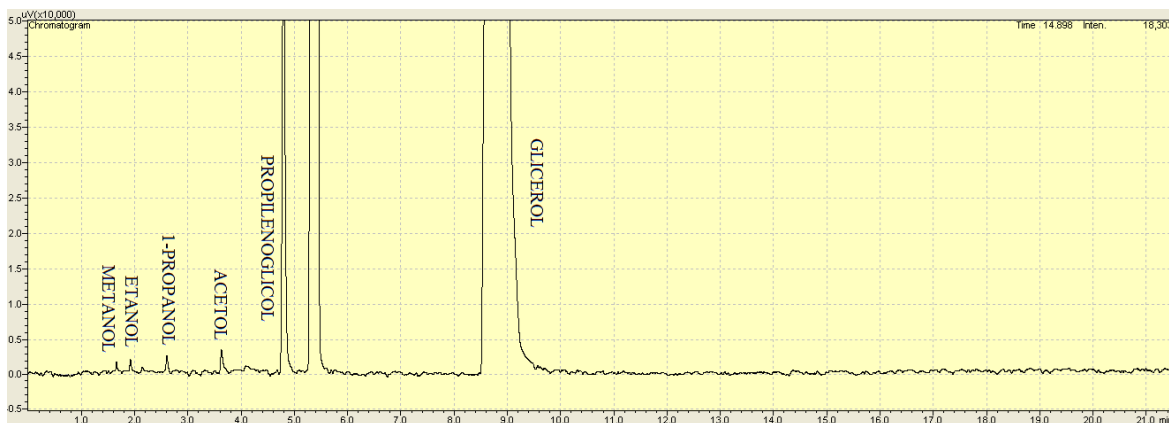
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.4 – Cromatograma da reação utilizando doador de H<sub>2</sub>, 24h e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



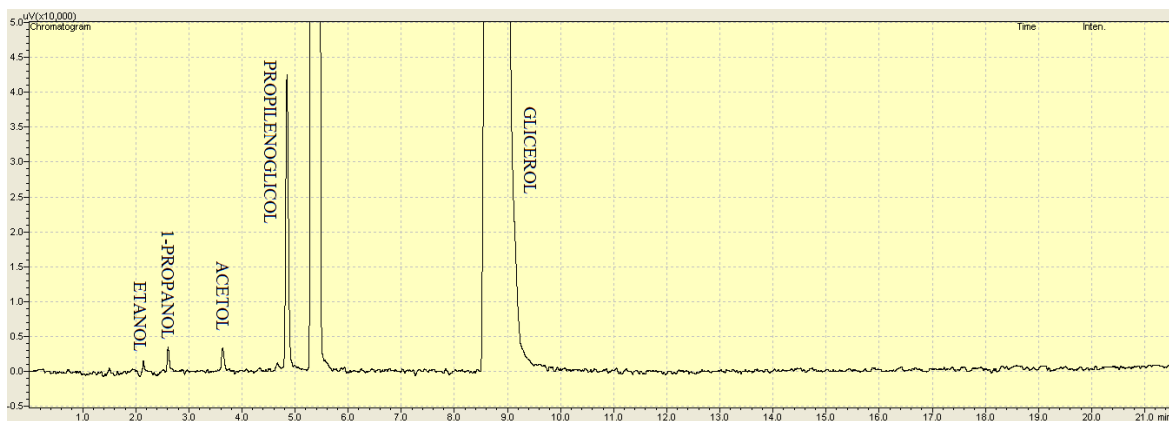
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.5 – Cromatograma da reação utilizando H<sub>2</sub>, 24h e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



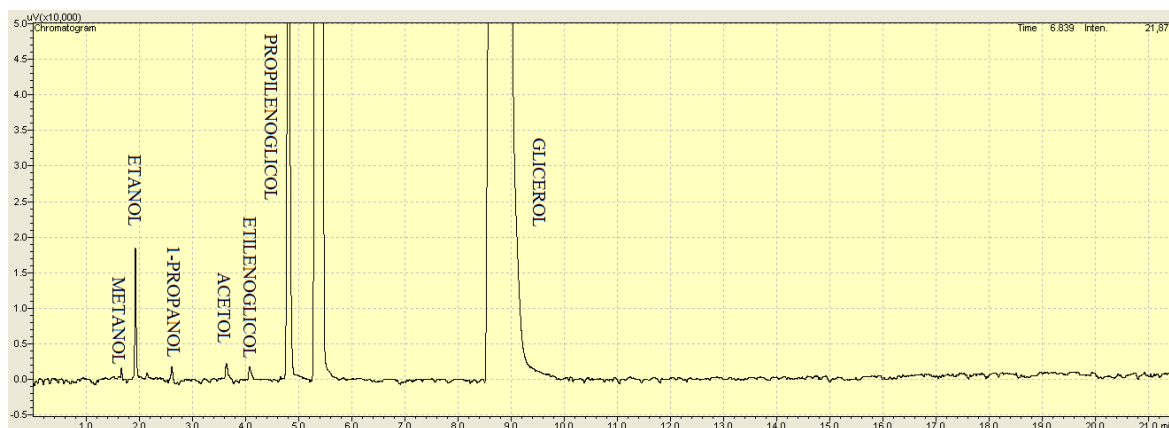
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.6 – Cromatograma da reação utilizando H<sub>2</sub>, 24h e Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



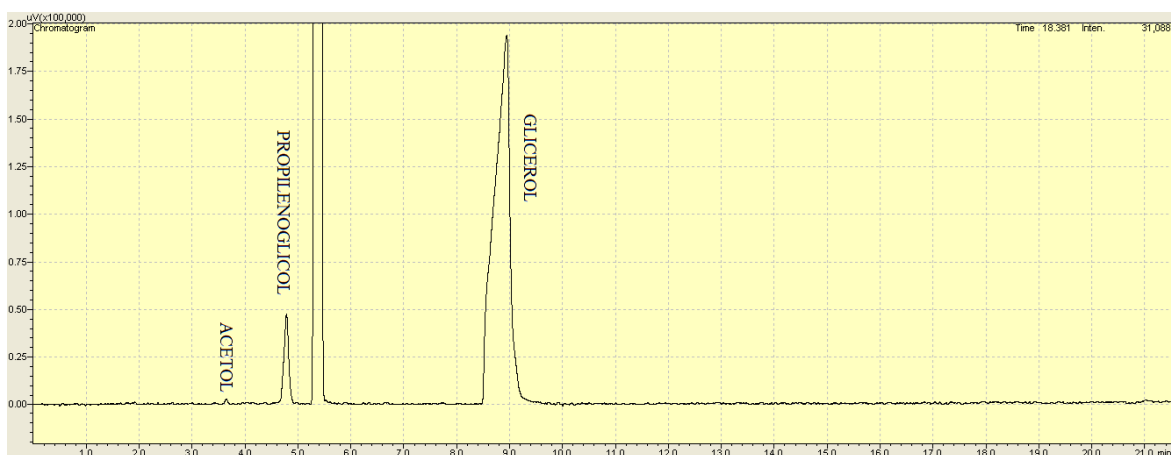
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.7 – Cromatograma da reação utilizando H<sub>2</sub>, 24h e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



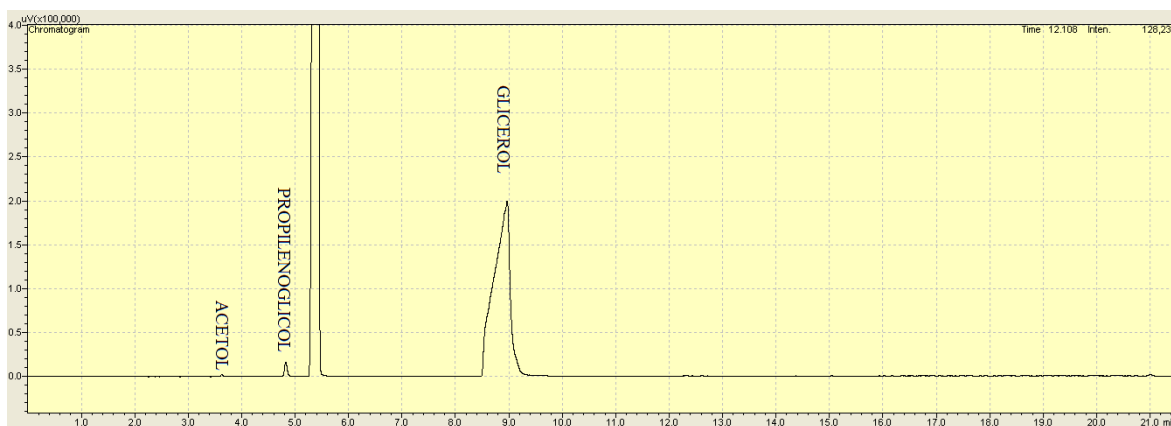
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.8 – Cromatograma da reação utilizando H<sub>2</sub>, 4h e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



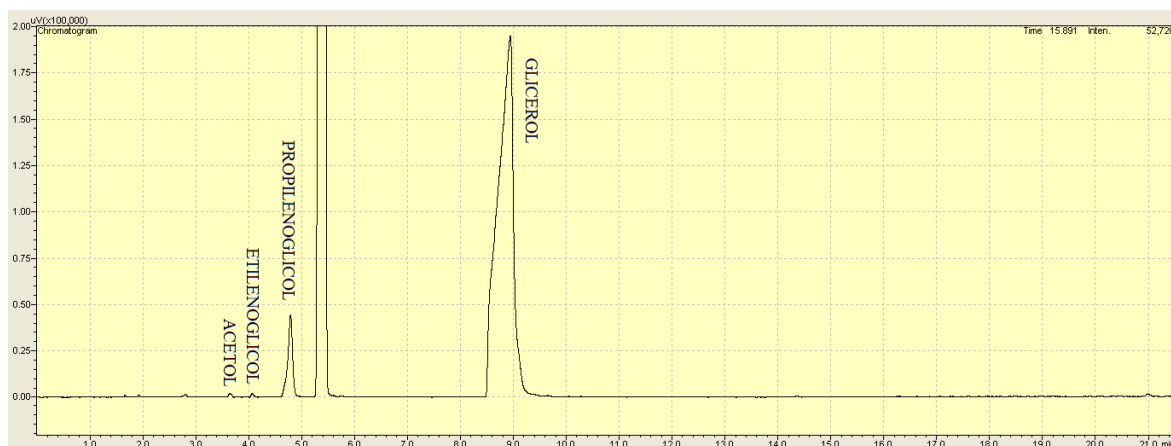
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.9 – Cromatograma da reação utilizando H<sub>2</sub>, 4h e Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura B.10 – Cromatograma da reação utilizando H<sub>2</sub>, 4h e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



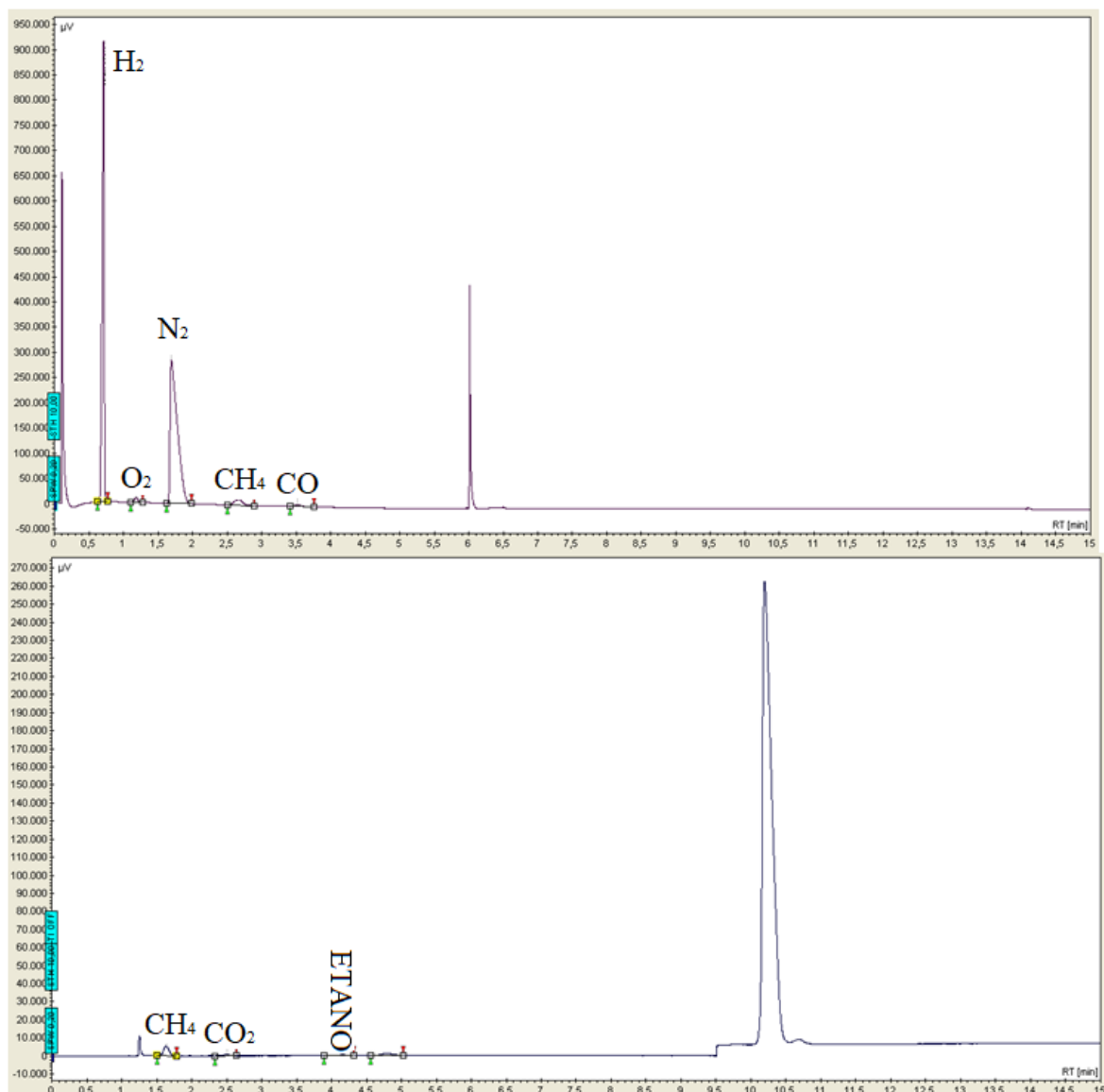
Fonte: Acervo pessoal.



## APÊNDICE C – Exemplos de cromatogramas para análise da fase gasosa

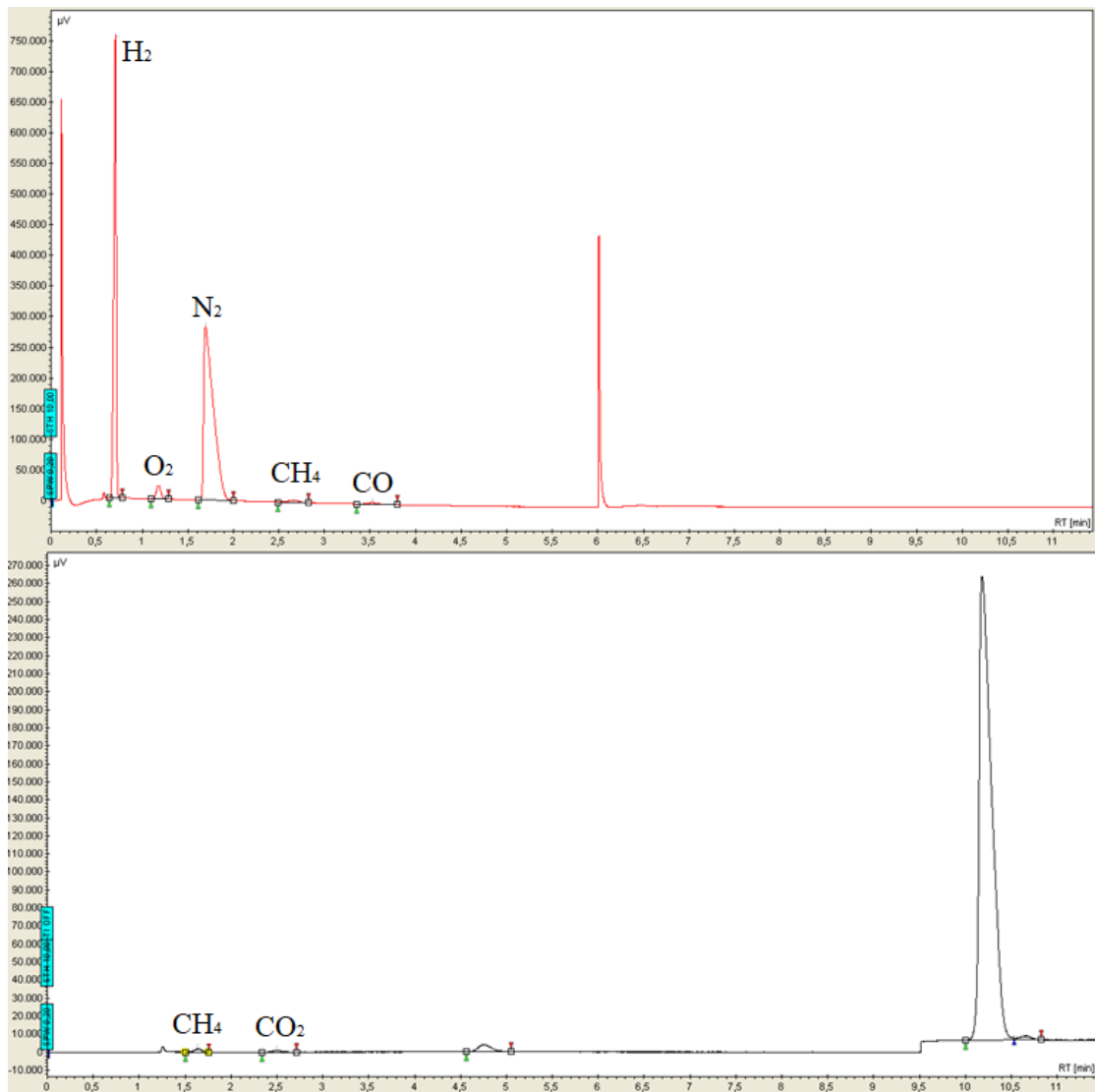
Nesta seção estão representados alguns dos cromatogramas obtidos para a análise da fase gasosa para a reação com adição de hidrogênio externo em 24 h, para a reação sem adição de hidrogênio com tempo de 24 h e para a reação do etanol por 24 h com as mesmas condições dos testes anteriores para verificação dos produtos formados.

**Figura C.1 – Cromatograma da reação utilizando etanol puro, 24h e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



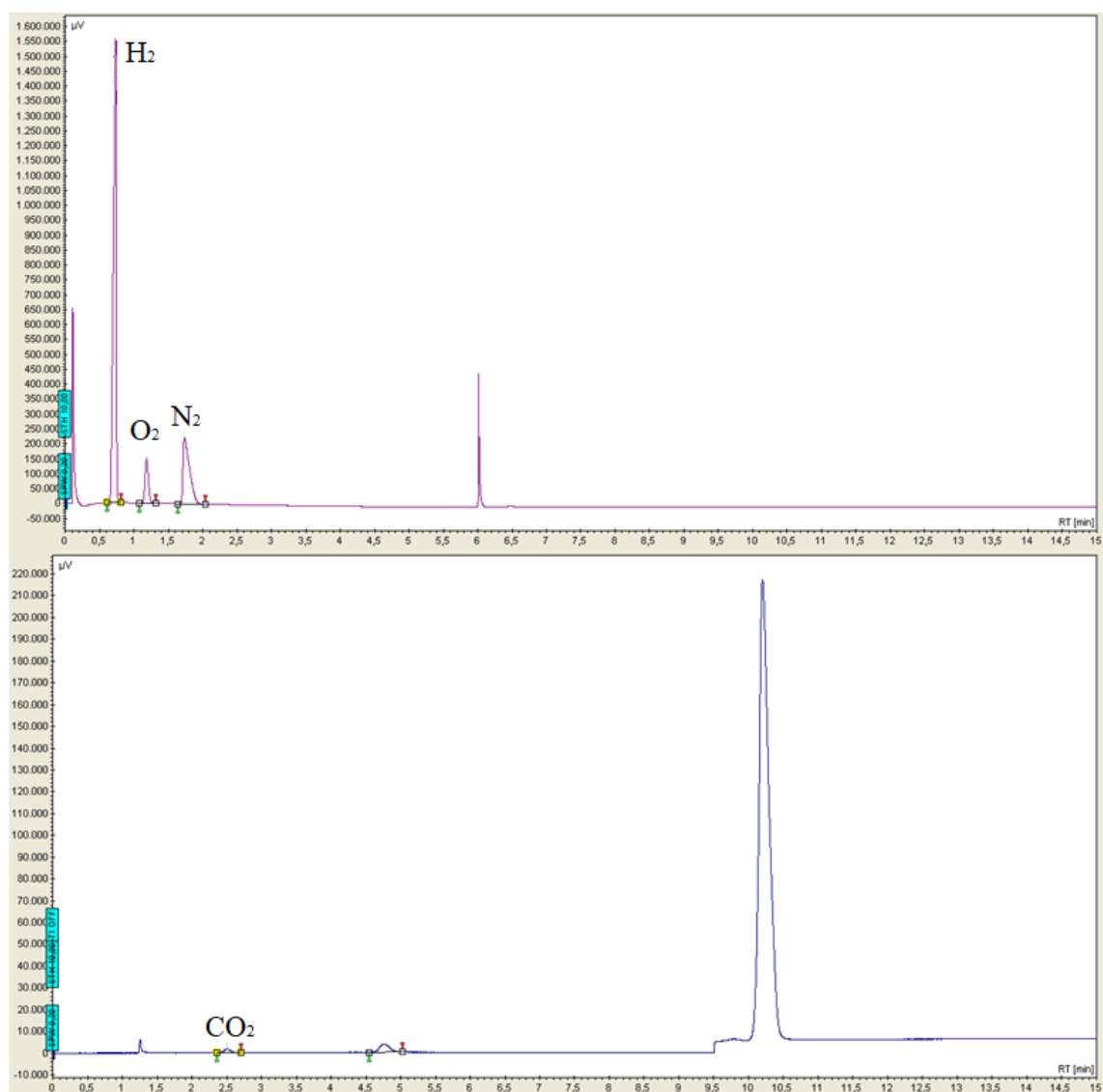
**Fonte:** Acervo pessoal.

**Figura C.2 – Cromatograma da reação utilizando doador de H<sub>2</sub>, 24h e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

**Figura C.3 – Cromatograma da reação utilizando H<sub>2</sub>, 24h e 6Ni<sub>4</sub>Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

## **APÊNDICE D – Estimativa de incerteza nas medições de conversão e seletividade**

Para a verificação da reprodutibilidade dos resultados obtidos nas reações estudadas foram feitos testes em duplicata utilizando o catalisador 4,5Ni<sub>5</sub>,5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação com uso de hidrogênio externo por 4 h e o catalisador 6Ni<sub>4</sub>Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação com uso de etanol como doador de hidrogênio por 24 h. Para estimar a incerteza do tipo A, isto é, aquela que está relacionada com a medida de confiabilidade das observações através do uso de métodos estatísticos, foram utilizados os dados das reações realizadas em duplicata

e que foram analisadas em triplicata no cromatógrafo a gás, conforme é mostrado no Quadro D.1.

**Quadro D.1 – Valores de conversão (X) do glicerol e seletividades (S) aos produtos obtidos nos testes catalíticos em duplicata e realizados a 200 °C para o catalisador de 4,5Ni5,5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 6Ni4Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4 ou 24 h de reação, 20 bar H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> (Etanol doador de H<sub>2</sub>), 350 mg de catalisador, 20 mL de solução, 2,257 mol/L de concentração de glicerol e 450 rpm.**

Catalisador	X (%)	S (%)			
		PG	EG	Acetol	Outros
1 – 4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1	7,49	68,83	0,00	2,45	28,72
1 – 4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2	7,47	70,79	0,00	2,36	26,85
1 – 4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3	7,15	72,91	0,00	2,86	24,23
2 – 4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1	8,04	70,42	0,00	4,63	24,95
2 – 4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2	7,45	76,80	0,00	4,95	18,25
2 – 4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3	7,11	81,76	0,00	5,18	13,05
1 – 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1	32,35	11,05	1,60	2,59	84,76
1 – 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2	32,47	10,51	2,18	2,80	84,51
1 – 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3	30,69	11,03	1,77	3,24	83,96
2 – 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1	33,25	15,16	2,90	4,05	77,89
2 – 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2	33,54	14,27	2,97	3,40	79,37
2 – 6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3	35,89	14,14	2,13	3,53	80,20

PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

**Fonte:** Acervo pessoal.

Inicialmente, foi calculada a média para a conversão e para a seletividade a cada um dos produtos, isto é, propilenoglicol, etilenoglicol, acetol e outros, conforme mostra a Equação D.1.

$$\bar{x} (\%) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{D.1})$$

onde  $\bar{X}$  representa a média que está sendo calculada,  $x_i$  indica os valores obtidos em cada ensaio e em cada análise no cromatógrafo e  $n$  é o número de valores utilizados.

Em seguida, foi utilizado o desvio padrão, que é uma medida da dispersão em torno de uma média populacional de uma variável aleatória, para determinar a incerteza das medidas e a Equação D.2 mostra como é realizado o cálculo.

$$\sigma (\%) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{D.2})$$

onde  $\sigma$  representa o desvio padrão que está sendo calculado,  $\bar{x}$  representa a média,  $x_i$  indica os valores obtidos em cada ensaio e em cada análise no cromatógrafo e  $n$  é o número de valores utilizados.

Os resultados obtidos para a média e o desvio padrão para cada uma das variáveis estudadas estão mostradas no Quadro D.2.

**Quadro D.2 – Média e desvio padrão para a conversão e seletividade a propilenoglicol, etilenoglicol, acetol e outros.**

Catalisador	$\bar{X} (\%)/\sigma_x (\%)$	$\bar{S} (\%)/\sigma_s$			
		PG	EG	Acetol	Outros
4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,45/0,30	73,59/4,44	0,00/0,00	3,74/1,20	22,68/5,38
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,03/1,57	12,69/1,87	2,26/0,52	3,27/0,48	81,78/2,73

PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

**Fonte:** Acervo pessoal.

Por fim foi estimado o coeficiente de variação (CV), que é interpretado como a variabilidade dos dados em relação à média e que foi utilizado para verificar a homogeneidade dos dados e seu cálculo é feito como segue na Equação D.3. É considerado um conjunto homogêneo quando esse valor é menor que 15 ou 20 %.

$$CV (\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} 100 \quad (\text{D.3})$$

onde  $\sigma$  representa o desvio padrão e  $\bar{x}$  representa a média e o valores encontrados para esse coeficiente são mostrados no Quadro D.3.

**Quadro D.3 – Coeficiente de variação para a conversão e seletividade a propilenoglicol, etilenoglicol, acetol e outros.**

Catalisador	CV <sub>x</sub> (%)	CV <sub>s</sub> (%)			
		PG	EG	Acetol	Outros
4,5Ni5,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,06	6,03	0,00	32,18	23,78
6Ni4Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,74	14,72	22,86	14,65	3,33

PG: Propilenoglicol; EG: Etilenoglicol

**Fonte:** Acervo pessoal.