

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUAN GUILHERME DIAS RODRIGUES

CONVERSÃO DO GLICEROL A PROPILENOGLICOL UTILIZANDO  
CATALISADORES A BASE DE COBRE

SÃO CARLOS - SP

2023

LUAN GUILHERME DIAS RODRIGUES

CONVERSÃO DO GLICEROL A PROPILENOGLICOL UTILIZANDO  
CATALISADORES A BASE DE COBRE

Trabalho de graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos.  
Orientador: Prof. João Batista de Oliveira dos  
Santos

SÃO CARLOS - SP

2023

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de inicialmente agradecer o apoio fundamental e irrestrito que sempre recebi de minha família, que foi minha base e motivação ao longo dos anos de estudo. Também quero agradecer aos professores que me auxiliaram a construir a base de conhecimento que permitiu a realização desse trabalho, e um agradecimento especial para aqueles que ajudaram além da sala de aula, instruindo-me a ser um profissional e cidadão cada vez melhor. Por fim, gostaria de agradecer a todos os colegas que fiz pela minha jornada, que estavam presentes tanto comemorando nos momentos de alegria, quanto consolando nos momentos de tristeza e auxiliando nos momentos de dificuldade.

## RESUMO

A hidrogenólise do glicerol é uma das principais rotas de produção do propilenoglicol, e será o objeto de estudo neste trabalho. Para realizar um estudo cinético, visando aumentar a conversão do glicerol e a seletividade à propilenoglicol da reação, foram utilizados catalisadores à base de cobre, suportados em zircônia, em diferentes proporções entre o metal e o suporte, e eles foram sintetizados a partir do método de coprecipitação. Os métodos utilizados para a caracterização dos catalisadores foram a análise termogravimétrica, a redução à temperatura programada e a fisissorção de nitrogênio. Os ensaios reacionais foram realizados em um reator batelada, e tiveram seus parâmetros iniciais definidos a partir da literatura, sendo eles a temperatura de 200 °C, pressão de 20 bar de hidrogênio, tempo de reação de 4 horas, volume reacional de 20 mL, sendo 20% em massa composto do glicerol e o restante de água e massa de catalisador utilizada de 350 mg. Para o estudo cinético, a partir do catalisador de melhor desempenho, foram feitas reações alterando valores de um parâmetro por vez, sendo os valores alternativos as pressões de 5 e 10 bar, as temperaturas de 180 e 220 °C e as concentrações mássicas de glicerol de 40, 60 e 80%. Realizados todos os ensaios catalíticos, o catalisador que apresentou melhor desempenho foi o 60%ZrO<sub>2</sub>/Cu, com os valores de conversão do glicerol de 12,36%, de seletividade à propilenoglicol de 82,34% e de rendimento do propilenoglicol de 10,18%.

**Palavras-chave:** Hidrogenólise. Glicerol. Propilenoglicol. Cobre. Zircônia.

## ABSTRACT

The hydrogenolysis of glycerol is one of the main routes for the production of propylene glycol and will be the object of study of this work. In order to carry out a kinetic study aimed at increasing the glycerol conversion and the propylene glycol selectivity of the reaction, copper-based catalysts supported on zirconia, with different metal/support ratios, were used and they were synthesized by the coprecipitation method. The methods used for the characterization of the catalyst were thermogravimetric analysis, temperature programmed reduction and nitrogen physisorption. The reaction tests were carried out in a batch reactor and had their initial parameters defined from the literature, and they were the temperature of 200 °C, pressure of 20 bar of hydrogen, reaction time of 4 hours, reaction volume of 20 mL, of which 20% of the mass was glycerol and the rest was water, and the catalyst mass of 350 mg. For the kinetic study, from the best performing catalyst, reactions were made by changing the values of one parameter at a time, and the alternative values of pressure were 5 and 10 bar, of temperature were 180 and 220 °C, and the mass concentration of glycerol were 40, 60 and 80%. All the tests were performed, the catalyst with the best performance was the 60% ZrO<sub>2</sub>/Cu, with the values of 12.36% of conversion, 82.34% of selectivity to propylene glycol and a 10.18% yield of propylene glycol.

**Keywords:** Hydrogenolysis. Glycerol. Propylene glycol. Copper. Zirconia.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Principais produtos da hidrogenólise do glicerol.....	3
Figura 2.2 - Fluxograma da reação de hidrogenólise do glicerol.....	4
Figura 2.3 - Rota de produção do propilenoglicol a partir do glicerol.....	5
Figura 3.1 - Sistema de agitação da solução.....	13
Figura 3.2 - Sistema de filtração.....	14
Figura 3.3 - Curva de calibração do Acetol.....	18
Figura 3.4 - Curva de calibração do Etilenoglicol.....	19
Figura 3.5 - Curva de calibração do Propilenoglicol.....	19
Figura 3.6 - Curva de calibração do Glicerol.....	20
Figura 3.7 - Representação do reator aberto.....	22
Figura 3.8 - Representação do reator fechado com a tampa.....	22
Figura 3.9 - Sistema reacional completo.....	23
Figura 4.1 - Análise termogravimétrica para o catalisador 10%ZrO <sub>2</sub> /Cu.....	26
Figura 4.2 - Rendimento do propilenoglicol para os testes variando a concentração de glicerol.....	33
Figura 4.3 - Rendimento do propilenoglicol para os testes variando a temperatura.....	34
Figura 4.4 - Rendimento do propilenoglicol para os testes variando a pressão.....	36
Figura 4.5 - Perfil de redução dos catalisadores obtidos.....	39

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Análise de catalisadores utilizados na hidrogenólise do glicerol.....	7
Quadro 2.2 - Conversão do glicerol e seletividade à propilenoglicol para diferentes pressões na reação.....	9
Quadro 2.3 - Comparação entre os resultados obtidos por Pudi <i>et al</i> (2013). e Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2015) para a variação da concentração do glicerol....	11
Quadro 3.1 - Catalisadores utilizados neste trabalho.....	15
Quadro 3.2 - Parâmetros da coluna e do método utilizado no cromatógrafo.....	16
Quadro 3.3 - Percentual e valor absoluto real de cada componente.....	17
Quadro 3.4 - Área média obtida para cada componente.....	18
Quadro 3.5 - Fatores de resposta para cada componente.....	20
Quadro 3.6 - Massa teórica dos componentes.....	22
Quadro 4.1 - Áreas obtidas a partir do cromatógrafo para cada ensaio catalítico.....	28
Quadro 4.2 - Percentual mássico calculado a partir da área fornecida e dos fatores de resposta obtidos.....	29
Quadro 4.3 - Conversão do glicerol calculada para cada ensaio e conversão média.....	30
Quadro 4.4 - Seletividade dos componentes para cada ensaio e seletividade média.....	31
Quadro 4.5 - Conversão do glicerol para diferentes concentrações iniciais.....	32
Quadro 4.6 - Seletividade do propilenoglicol para diferentes concentrações iniciais de glicerol.....	32
Quadro 4.7 - Conversão do glicerol para diferentes temperaturas da reação.....	33
Quadro 4.8 - Seletividade do propilenoglicol para diferentes temperaturas da reação.....	34
Quadro 4.9 - Conversão do glicerol para diferentes pressões da reação.....	35
Quadro 4.10 - Seletividade do propilenoglicol para diferentes pressões da reação.....	35
Quadro 4.11 - Cálculo do rendimento do propilenoglicol para cada ensaio.....	36
Quadro 4.12 - Área específica dos catalisadores calcinados.....	38
Quadro A.1 - Informações dos sais utilizados.....	44
Quadro A.2 - Massas de sais utilizadas para síntese dos catalisadores.....	45

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE QUADROS.....</b>	<b>v</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Sítios ácidos e básicos.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Reação de hidrogenólise do glicerol para formação de propilenoglicol....</b>	<b>3</b>
<b>2.3 Catalisadores.....</b>	<b>6</b>
<b>2.4 Parâmetros que influenciam a reação.....</b>	<b>8</b>
2.4.1 Pressão.....	8
2.4.2 Temperatura.....	10
2.4.3 Concentração de glicerol.....	10
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Síntese dos catalisadores.....</b>	<b>12</b>
3.1.1 Solubilização.....	12
3.1.2 Coprecipitação.....	13
3.1.3 Filtração.....	14
3.1.4 Secagem.....	15
3.1.5 Calcinação e redução.....	15
<b>3.2 Calibração do cromatógrafo.....</b>	<b>16</b>
<b>3.3 Ensaio reacionais.....</b>	<b>21</b>
3.3.1 Pesagem dos materiais.....	21
3.3.2 Preparo do reator.....	22
3.3.3 Reação.....	23



3.3.4	Pós-reação.....	24
<b>3.4</b>	<b>Caracterização.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5</b>	<b>Cálculos realizados.....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>26</b>
<b>4.2</b>	<b>Ensaio catalítico.....</b>	<b>27</b>
4.2.1	Testes variando a concentração de glicerol.....	32
4.2.2	Testes variando a temperatura da reação.....	33
4.2.3	Testes variando a pressão da reação.....	34
<b>4.3</b>	<b>Redução à temperatura programada (TPR).....</b>	<b>37</b>
<b>4.4</b>	<b>Fisissorção de nitrogênio.....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>39</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>
	<b>APÊNDICE A - Cálculo das massas de sais.....</b>	<b>44</b>
	<b>APÊNDICE B - Permissão para reprodução de imagens.....</b>	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Sendo um dos principais coprodutos da produção do biodiesel, com um contingente de 10% dos produtos, o glicerol tem aproximadamente 70% de sua produção anual associada a esse processo (MINH, SAMUDRALA, BHATTACHARYA, 2012). Com o constante aumento na produção do biodiesel pelo mundo, que segundo dados do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (2022) foi de 2,6 milhões de barris por dia, o glicerol tem consequentemente um aumento em sua produção, dobrando o volume produzido entre os anos de 2009 a 2019, passando de 1,2 para 2,4 milhões de metros cúbicos (INSTITUTO GRANADO DE TECNOLOGIA DA POLIACRILONITRILA, 2020).

Entretanto, o mercado do glicerol é relativamente saturado, e um aumento da produção não reflete diretamente no aumento do consumo, mas acaba afetando o preço dele no mercado internacional. Segundo o site Echemi (2023), especialista no mercado de produtos químicos, o valor de mercado do glicerol refinado varia entre 675 e 740 dólares por tonelada, enquanto que o bruto apenas entre 345 e 390 dólares por tonelada.

A partir desse cenário econômico, e devido ao elevado número de produtos que podem ser feitos através do glicerol, diversas pesquisas são realizadas visando aumentar a lucratividade do processo de produção do biodiesel, através da conversão do glicerol em produtos com maior valor agregado. Dentre esses produtos, um de grande destaque é o propilenoglicol, que apresenta um preço flutuando entre 1430 e 1780 dólares por tonelada (BUSINESS ANALITY IQ, 2023).

Portanto, diversos estudos surgiram para averiguar a conversão do glicerol em propilenoglicol, e os parâmetros que englobam essa reação. A rota de produção avaliada como mais eficiente é a de hidrogenólise catalítica do glicerol, e ela será abordada neste trabalho. Os ensaios reacionais foram realizados em escala laboratorial, e os catalisadores escolhidos para o trabalho foram os de cobre suportados em zircônia, devido à alta seletividade a propilenoglicol advinda das propriedades deste metal, e foram sintetizados através do método de coprecipitação.

Por fim, foram escolhidos os parâmetros de operação baseados na literatura, porém alguns deles foram selecionados para testar a eficiência dos valores selecionados, como a pressão, a temperatura e a concentração inicial, visando o aumento da performance da reação quanto à conversão do glicerol, seletividade à propilenoglicol e rendimento do propilenoglicol.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sítios ácidos e básicos

O conceito de sítio ácido é de suma importância quando o assunto é ácidos sólidos, e ele pode ser aplicado tanto para a interpretação de ácidos e bases de Brønsted-Lowry, a protônica, quanto para a de Lewis, a eletrônica. Segundo a primeira interpretação, os sítios ácidos são determinados como os grupos doadores de prótons, comumente representado por um  $H^+$  ligado a um O, quando encontrado em superfície de óxidos. De maneira geral, pode-se representar por:



Já a partir do conceito de Lewis, os sítios ácidos são representados pelos elementos de deficiência eletrônica, comumente representados pelos componentes metálicos de um óxido. Geralmente são representados por:



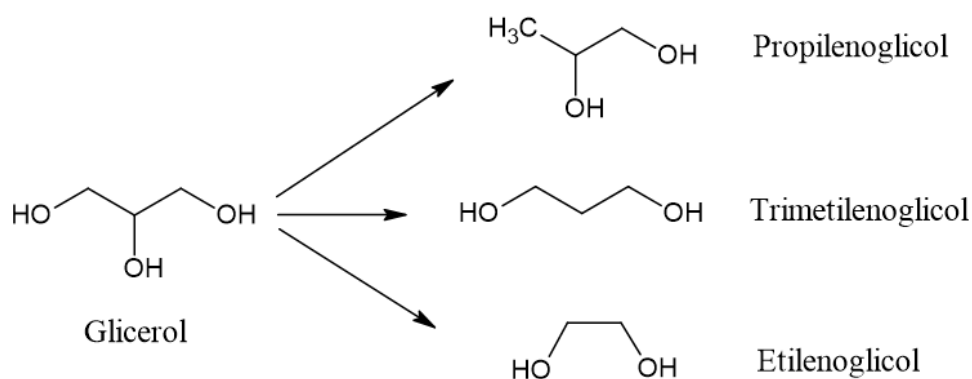
Os sítios básicos se caracterizam como os compostos contrários à definição dos sítios ácidos em cada teoria. Para Brønsted-Lowry, os sítios básicos são determinados como os grupos receptores de prótons, que no exemplo mostrado anteriormente, seria o  $O^-$  ao lado direito da reação. Já para a interpretação de Lewis, os sítios básicos são caracterizados como os elementos com capacidade em doar elétrons, que no exemplo mostrado seria o  $O^{x-}$ .

Estabelecidos os conceitos de sítios ácidos e básicos, foi necessário buscar na literatura quais sítios catalíticos favorecem a formação do propilenoglicol na reação. Segundo Braga (2012), a predominância dos sítios ácidos de Lewis são fundamentais para uma maior seletividade da reação, já que a reação ocorre neles, e portanto quanto maior a oferta deles, maior tende a ser o desempenho da reação, porém também se fazem necessários os sítios metálicos, presentes na superfície metálica do catalisador.

## 2.2 Reação de Hidrogenólise do glicerol para formação de propilenoglicol

Segundo Ahmad (2016), a reação de hidrogenólise do glicerol consiste na quebra de uma ligação carbono-carbono ou carbono-heteroátomo pelo hidrogênio gasoso, sob ação catalítica. Essa reação apresenta um amplo espectro de possíveis produtos, em que os principais são apresentados a seguir, juntamente com as respectivas fórmulas estruturais.

**Figura 2.1 - Principais produtos da hidrogenólise do glicerol**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Além dos principais produtos formados na hidrogenólise do glicerol, alguns compostos podem também ser produzidos em pequenas quantidades, como o etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, metano, etano e propano. As condições estabelecidas para a realização da reação interferem diretamente na seletividade dos produtos, e dentre elas encontram-se a pressão, temperatura, o meio catalítico, concentração do glicerol, entre outras. Isso se deve à existência de diferentes rotas reacionais nessa reação, e o ajuste desses parâmetros estabelece a predominância de uma rota em função das outras.

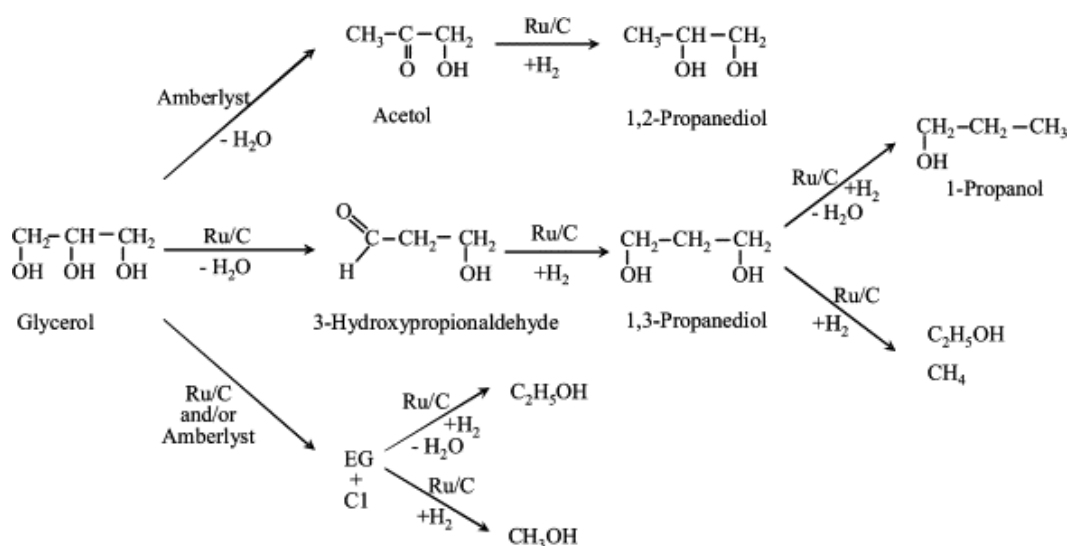
O estudo dessas diferentes rotas foi fundamental para o entendimento de todos os meandros envolvendo essa reação, e destaca-se o realizado por Dasari, Kiatsimkul, Sutterlin e Suppes (2005) pois a partir dele, foi possível uma maior compreensão da rota de produção do propilenoglicol, chamada de rota ácida, composta por um mecanismo de

duas etapas, em que a primeira consiste na desidratação do glicerol à acetol, e a segunda consiste na hidrogenação do acetol a propilenoglicol.

Nesse estudo, além de ser possível o entendimento do mecanismo de reação para a formação do propilenoglicol, também foi constatada a funcionalidade do acetol como o intermediário da reação, além de se tornar possível a compreensão dos fatores que levam a uma maior seletividade para a rota ácida, como o aumento da pressão para uma maior oferta de  $H_2$  na superfície catalítica, e consequentemente uma maior conversão do acetol para propilenoglicol. Miyazawa *et al.* (2006) apresentaram uma complementação desse estudo, mostrando como é o funcionamento de todo o mecanismo da reação de hidrogenólise do glicerol, incluindo todos os produtos capazes de serem formados, além das condições de diferentes parâmetros que favorecem a formação de um desses produtos.

As rotas reacionais propostas por Miyazawa *et al.* (2006) são apresentadas na Figura 2.2.

**Figura 2.2 - Fluxograma da reação de hidrogenólise do glicerol**

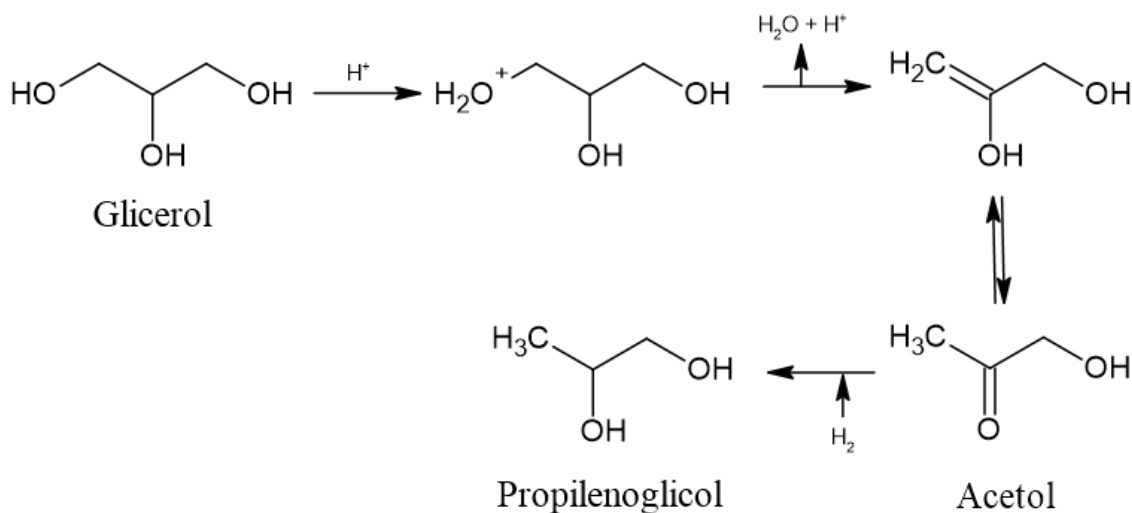


**Fonte:** Reprodução autorizada de Miyazawa *et al.*, 2006.

Entretanto, como a via de produção do propilenoglicol e as condições necessárias para se obter sua maior seletividade são de maior interesse para este trabalho, o enfoque será nela. Portanto, para uma melhor compreensão, a Figura 2.3 apresenta como enfoque

apenas o caminho para a produção do propilenoglicol, para uma maior facilidade no entendimento de todas as etapas desse mecanismo.

**Figura 2.3 - Rota de produção do propilenoglicol a partir do glicerol**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Portanto, sendo o acetol o intermediário que pertence às duas etapas do mecanismo de reação, ele será importante para a análise da seletividade à propilenoglicol, pois apresenta condições para a análise da seletividade da rota ácida em relação às outras rotas, e também permite o dimensionamento quanto a eficiência da segunda etapa do mecanismo, a partir do acetol sobressalente ao final da reação. Além do acetol, outro componente que demonstra a eficiência das condições para a seletividade do propilenoglicol é o etilenoglicol, pois a rota que o produz é totalmente independente da rota ácida, enquanto a rota de produção do trimetilenoglicol se mostra relacionada a rota ácida, pelo efeito de tautomerização que ocorre no glicerol hidrogenado, presente como segundo componente nas duas reações, porém em diferentes isômeros, permanecendo em equilíbrio dinâmico durante a reação (ANDRADE, 2019).

### 2.3 Catalisadores

Diversos estudos, como os de Nakagawa e Tomishige (2011), Wang, Zhou e Guo (2015) e Sun *et al* (2016) investigaram o uso de variados tipos de catalisadores na reação de hidrogenólise do glicerol, com o intuito de desvendar o que as propriedades aferidas por eles impactam na reação. Um consenso entre todos esses estudos foi a maior efetividade de catalisadores heterogêneos, que são aqueles que se encontram em uma fase diferente do meio reacional. No caso dessa reação, são estudados os catalisadores sólidos, enquanto o meio se encontra em estado líquido ou gasoso.

Dentre os catalisadores heterogêneos, há a diferenciação entre o tipo de metal utilizado, podendo-se utilizar de metais nobres, não nobres ou mais de um metal no catalisador. Segundo Nakagawa e Tomishige (2011), os metais nobres possuem propriedades relevantes para essa reação, com a de maior destaque a capacidade de adsorver o hidrogênio, sendo os mais utilizados a Platina, o Ouro e o Rutênio. Um dos fatores limitante para esse tipo de catalisador é o preço desses metais, que são elevados em comparação aos metais não nobres. As propriedades concedidas pelos metais nobres ao catalisador garantem ótimas faixas de conversão do glicerol, de 50 a 92%, e seletividade à propilenoglicol, de 60 a 96% (WANG; ZHOU; GUO, 2015).

Por vias contrárias, os catalisadores constituídos de metais não nobres têm seu uso ampliado devido ao baixo custo desses metais, sendo expandidos para se buscar faixas de condições que amplificam a eficiência desses catalisadores. Os principais metais utilizados são o Cobre, o Níquel e o Cobalto, e segundo Azri (2021), o Cobre se mostra interessante devido a proporcionar uma alta seletividade à propilenoglicol, pois ele concede uma maior acidez ao catalisador, gerando um maior índice de sítios ácidos (FREITAS, 2013). Os estudos mais comuns com esses catalisadores apresentam uma faixa de conversão de 30 a 75%, enquanto a faixa para a seletividade fica entre 70 e 96% (SUN *et. al* 2016).

Por fim, os catalisadores bimetálicos na sua maioria são constituídos por metais não nobres, tendendo a formar uma mescla das propriedades dos mesmos, a fim de aperfeiçoar a eficiência catalítica. Os mais comuns são constituídos de diferentes proporções de Cobre-Níquel ou Cobre-Zinco, porém existem estudos que avaliam as propriedades conjuntas do Cobre com metais nobres, como o Ouro e o Rutênio. Pela mescla de propriedades, a conversão e a seletividade desses catalisadores apresentam uma ampla variação, com valores variando de 30% de conversão com uma alta seletividade de

96%, até valores beirando a conversão de 100% com seletividade de 70% (WANG; ZHOU; GUO, 2015).

O quadro 2.1 apresenta um compilado dos diferentes catalisadores encontrados na literatura, com a classificação quanto ao metal, a conversão do glicerol e a seletividade à propilenoglicol.

**Quadro 2.1 - Análise de catalisadores utilizados na hidrogenólise do glicerol.**

<b>Catalisador</b>	<b>Tipo de metal</b>	<b>Conversão</b>	<b>Seletividade</b>	<b>Autor</b>
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nobre	46 %	96 %	Zhou <i>et al.</i> (2012)
Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Nobre	78 %	95 %	Rodrigues <i>et al.</i> (2012)
Ru/CeO <sub>2</sub>	Nobre	85,2 %	62,7 %	Feng <i>et al.</i> (2014)
Co/ZnAlO	Não nobre	70,6 %	57,8 %	Guo <i>et al.</i> (2011)
Ni/SiO <sub>2</sub>	Não nobre	25,6 %	70,2 %	Van Ryneveld <i>et al.</i> (2011)
CuO/MgO	Não nobre	72 %	97 %	Yuan <i>et al.</i> (2010)
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Não nobre	75,7 %	95,8 %	Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2013)
Cu/DOL	Não nobre	78,5 %	79 %	Azri <i>et al.</i> (2021)
Cu/SiO <sub>2</sub>	Não nobre	83 %	96 %	Nanda <i>et al.</i> (2016)
Cu-Ru/MgO	Bimetálico	98,2 %	75 %	Pandey e Biswas (2020)
Ni-Cu/SiO <sub>2</sub>	Bimetálico	75 %	93 %	Lee <i>et al.</i> (2016)
Cu-Zn/MgO	Bimetálico	~100 %	80 %	Pandey e Biswas (2020)

**Fonte:** Acervo pessoal



Além do critério quanto ao metal utilizado, os catalisadores podem ser diferenciados por outros motivos, como por exemplo quanto ao suporte utilizado, ou ao método usado para sua síntese. Kapiamba *et al.* (2022) define como catalisador óxido/metalo inverso aqueles em que as proporções do metal e do suporte são contrárias ao usual, ou seja, para um catalisador composto de 10% de cobre e 90% alumina, o seu catalisador inverso terá uma composição de 90% cobre e 10% alumina.

Apesar de Kapiamba *et al.* (2022) utilizarem os catalisadores inversos para outra reação, a hidrogenação do CO<sub>2</sub>, o desempenho obtido por ele despertou o interesse na realização de testes com esse catalisador na reação de hidrogenólise do glicerol, já que tanto o cobre, quanto a zircônia, são usados recorrentemente em catalisadores para essa reação. Por fim, ele relata que os catalisadores suportados em ZrO<sub>2</sub> foram obtidos a partir do método de coprecipitação, e os resultados foram satisfatórios se comparados aos catalisadores de proporções metal/suporte usuais.

## **2.4 Parâmetros que influenciam a reação**

Sendo a reação de hidrogenólise do glicerol realizada em um reator batelada, diversos fatores podem influenciar as condições do meio reacional, levando à variações dos valores de conversão e seletividade desejadas. Entre todos esses fatores, Pandey e Biswas (2020) citam como a pressão, a temperatura e a concentração do glicerol os de impacto mais relevante em seu estudo.

### **2.4.1 Pressão**

O estudo de Pandey e Biswas (2020) utilizando o catalisador Cu-Ru/MgO apontou que para pressões acima de 0,72 MPa, a seletividade à propilenoglicol diminuía, já que havia um favorecimento para a formação do etilenoglicol. Entretanto, Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2013) apresentaram resultados utilizando o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em que havia um aumento da conversão e da seletividade para pressões de até 8,7 MPa. O

quadro 2.2 apresenta os valores de obtidos por eles para diferentes pressões em que a reação foi realizada.

**Quadro 2.2 - Conversão do glicerol e seletividade à propilenoglicol para diferentes pressões na reação.**

<b>Pressão (MPa)</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Seletividade (%)</b>
3,5	59,0	77,4
4,1	66,5	93,8
5,5	68,3	94,0
8,0	71,8	94,6
8,7	72,1	94,6

**Fonte:** Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2013).

Apesar de haver um acréscimo nos valores de conversão e seletividade, Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2013) definiram que o ponto ótimo da pressão foi com 4,1 MPa, já que os ganhos a partir desse ponto são pequenos para grandes aumentos de pressão. Por fim, Pudi *et al.* (2015) realizaram um estudo semelhante ao de Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2013), porém com os valores de pressão variando de 1,5 a 6 MPa. Os resultados obtidos foram a conversão aumentando de 34 para 62 % com o aumento de pressão, enquanto a seletividade variou de 69,2 para 93 %.

As justificativas para esse comportamento dos valores da conversão e da seletividade, segundo os autores, são que o aumento da pressão gera uma maior oferta de hidrogênio na superfície catalítica, favorecendo assim a etapa de hidrogenação do acetol à propilenoglicol.

### 2.4.2 Temperatura

No mesmo estudo citado anteriormente, Pudi *et al.* (2015) também realizou ensaios cinéticos a fim de determinar a influência da temperatura no comportamento da reação. Mantendo uma pressão fixa de 4,5 MPa, os testes foram realizados a 463 K, 483 K e 503 K. Para a menor temperatura, obteve-se valores de conversão do glicerol de 17,5 % e seletividade à propilenoglicol de 96,1 %. Já para o maior valor, a conversão aumentou para 73,2 %, porém a seletividade diminuiu para 40,0 %. Devido a esse comportamento inversamente proporcional entre a conversão e a seletividade, nesse estudo o maior rendimento do propilenoglicol foi apresentado na temperatura de 483 K, sendo de 51 %. A explicação do autor para a queda na seletividade do propilenoglicol para temperaturas acima da de maior rendimento é que passa a ocorrer a reação de hidrogenólise do propilenoglicol, formando produtos secundários como o etanol e o 1-propanol.

Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2013) também estudaram os efeitos da variação de temperatura na reação, apresentando resultados semelhantes. O estudo foi conduzido em temperaturas na faixa entre 423 K e 503 K, variando 10 K entre cada patamar. Para a menor temperatura, os valores obtidos foram de 14,4 % para a conversão e 14,8 % para a seletividade, enquanto que para a maior temperatura foram de 92,4 % para a conversão e 71,4 % para a seletividade. Assim como no caso anterior, a conversão do glicerol apresentou uma crescente com o aumento da temperatura, porém devido a uma análise a partir de temperaturas menores, a seletividade apresentou o comportamento de aumento até uma certa temperatura, seguida de queda, sendo o ponto de máximo na temperatura de 473 K, com uma seletividade de 90,8 %. O autor justifica que a maior faixa de seletividade apresentada se deve à uma maior facilidade na ativação do grupo hidroxila pertencente ao glicerol, porém decaindo após essa faixa pelo aumento da reação de consumo do propilenoglicol.

### 2.4.3 Concentração de glicerol

Para o parâmetro da concentração do glicerol na solução aquosa, os valores apresentados para a conversão e a seletividade variam mais ainda de acordo com cada

estudo apresentado, tendo uma maior sensibilidade devido aos outros parâmetros fixados e também ao catalisador utilizado.

Enquanto no estudo de Pudi *et al.* (2015) utilizando o catalisador Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> os resultados obtidos diminuem com o aumento da concentração mássica do glicerol na solução, no apresentado por Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2013) utilizando o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a conversão e a seletividade aumentam com o aumento da concentração mássica do glicerol. O quadro 2.3 mostra um comparativo entre os resultados obtidos pelos dois autores. Os resultados podem ser explicados pela quantidade de catalisador utilizado na reação, além da diferença entre as temperaturas e tempos de reação utilizados.

**Quadro 2.3 - Comparação entre os resultados obtidos por Pudi *et al.* (2013) e Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2015) para a variação da concentração de glicerol.**

% mássica do glicerol	Pudi - Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Wolosiak-Hnat - Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Conversão (%)	Seletividade (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)
10 %	70,2	95	52,7	53,9
80 %	58,2	70	73,4	90,8

**Fonte:** Pudi *et al.* (2015), Wolosiak-Hnat, Milchert e Grzmil (2013).

Apresentando variações sensíveis influenciadas pelos outros parâmetros, para uma simplificação e maior facilidade para definir os valores utilizados, Dasari *et al.* (2005) definiu uma faixa de valores mínimos e máximos a serem utilizados baseados em fatores terciários. Para não haver excesso de água no meio e poder haver a desativação catalítica, devido ao contato do cobre com o oxigênio, levando à oxidação do catalisador, foi sugerido que haja um máximo de 80 % do solvente. Enquanto que para não ocorrer uma diminuição na seletividade por degradação do produto, é recomendado que não haja mais do que 80 % em massa do glicerol.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese dos catalisadores

O método utilizado para a síntese de catalisadores foi a coprecipitação. A princípio, ele seria utilizado apenas para produzir o chamado “catalisador inverso” (ZHOU *et al.*, 2022), que consiste na proporção de 90% suporte e apenas 10% metal. Contudo, foi proposta a utilização de outras razões entre os componentes do catalisador, a fim de se obter o catalisador com maior desempenho na reação.

O método de coprecipitação consiste no uso de uma solução de dois sais, que em seguida é precipitada, e após filtração obtém-se o material de interesse. Para a obtenção do catalisador através desse método, foram seguidos os passos abaixo.

##### 3.1.1 Solubilização

Para se obter o catalisador de  $\text{CuZrO}_2$  foram utilizados os sais de nitrato dos componentes ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Os cálculos das massas utilizadas para cada uma das razões entre os componentes se encontram no apêndice A, e todas foram realizadas visando se obter 2 g de catalisador ao final do processo (base de óxido). Ao todo, são utilizados 100 mL de água miliQ para solubilizar, adicionados lentamente. Após a pesagem dos sais, eles foram adicionados em um béquer, e inicialmente solubilizados com um pouco de água. Com o auxílio de um bastão de vidro, a solução foi agitada, com o intuito de dissolver possíveis aglutinações dos sais.

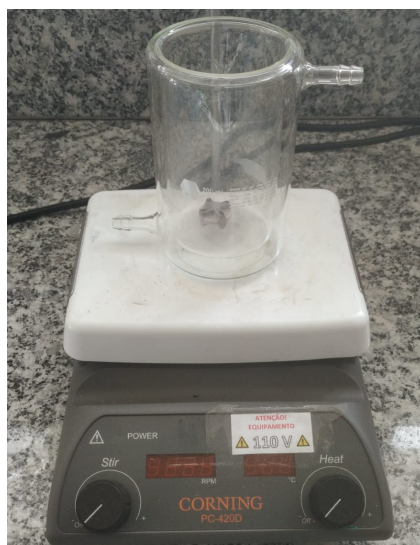
Em seguida, lavou-se o bastão sobre o béquer, a fim de remover dele possíveis quantidades de sal, para evitar uma possível perda de massa. Por fim, o restante dos 100 mL de água foi adicionado ao béquer, que é encaminhado ao sistema de agitação. Foi utilizado um agitador magnético na solução, e ela permaneceu no sistema por 30 minutos, com uma agitação de 900 rpm.

### 3.1.2 Coprecipitação

Durante os 30 minutos que a solução dos sais permaneceu sob agitação, foi realizada em um balão volumétrico a solução do agente precipitante, a trietilamina ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  ou  $\text{Et}_3\text{N}$ ) em água tipo 1, com concentração de 1 molar e volume de 50 mL. Terminado o tempo necessário para solubilização, foi iniciado o processo de gotejamento da solução de  $\text{Et}_3\text{N}$ , visando a precipitação do composto dos sais adicionados que dará origem ao catalisador. Com o auxílio de uma pipeta descartável, as gotas são adicionadas em um ritmo constante e lento, para que haja tempo da incorporação do conteúdo adicionado ao já presente no sistema de agitação. Inicialmente, a cada aproximadamente 3 volumes da pipeta adicionado, é retirada uma alíquota para verificar o pH da solução. Inicialmente o valor apresentado é próximo de 1, e o critério de parada para a adição da solução de  $\text{Et}_3\text{N}$  é quando o pH apresentar um valor superior a 8 (CORRÊA,2021).

Durante o intervalo de adição entre cada volume gotejado ao sistema, o balão contendo a solução de trietilamina é manualmente agitado, para evitar a separação das fases orgânica e aquosa, além da alta volatilidade dela, visando evitar perdas por evaporação. Atingido o valor igual ou superior a 8 para o pH, é cessado o gotejamento e interrompida a agitação. O sistema de agitação é mostrado na figura 3.1.

**Figura 3.1 - Sistema de agitação da solução.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

### 3.1.3 Filtração

O sistema de filtração (Figura 3.2) é montado utilizando uma bomba de vácuo ligada a dois kitassatos, um com a função de ser um “trap” e evitar que o conteúdo filtrado vá para a bomba, e o outro como reservatório do líquido filtrado. O funil de Buchner foi colocado sobre o segundo kitassato, juntamente com o papel de filtro. Após ligar a bomba, foi utilizado uma pisseta para colocar um pouco de água no filtro, e assim gerar o vácuo nele para poder adicionar o conteúdo que foi precipitado.

Lentamente, a solução foi colocada sobre o papel de filtro, e foi utilizado um bastão de vidro para auxiliar a remover quaisquer impregnações na parede do béquer. Novamente com a pisseta, os materiais utilizados foram lavados e a água residuária adicionada ao filtro. A água foi continuamente adicionada ao filtro, para não deixar que a torta que estava se formando ficasse seca. O critério de parada dessa etapa foi a neutralização do resíduo líquido, a fim de facilitar o seu descarte, além de evitar resíduos de  $\text{Et}_3\text{N}$  no catalisador, e após um período de aproximadamente quinze minutos, foi verificado o pH, estando próximo de 7. A figura 3.2 representa o sistema de filtração.

**Figura 3.2 - Sistema de filtração.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

### 3.1.4 Secagem

Terminada a filtração, a torta restante sobre o papel de filtro foi cuidadosamente retirada, e com o auxílio de uma espátula, as incrustações foram removidas do filtro e adicionadas à torta. Em seguida, o conteúdo foi levado a uma estufa na temperatura de 100 °C, e deixado para secagem durante o período da noite.

### 3.1.5 Calcinação e Redução

Após o período de secagem, a amostra foi retirada no dia seguinte pela manhã. Para seguir para a calcinação, foi necessário moer a amostra anteriormente, além de passar por uma peneira para garantir a homogeneização. Em seguida, ela foi adicionada a um cadinho, e inserida na mufla. Os parâmetros da mufla foram uma temperatura de 500 °C, por um tempo de 4 h, e com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min.

Já para a redução do catalisador, foi pesado a massa necessária para se ter a massa reduzida final desejada, com um acréscimo de 10 % do valor. Em seguida, o conteúdo foi transferido para um reator de tubo em U de quartzo, com uma camada de lã de quartzo inserida antes do catalisador, e uma após, e foi encaminhado para a linha de redução. Os parâmetros do forno foram de uma rampa de 10 °C/min até 500 °C, patamar permanecido por 2 horas, além de uma vazão de H<sub>2</sub> de 100 ml/min passando pelo reator durante todo o processo. Os catalisadores sintetizados se encontram no quadro 3.1.

**Quadro 3.1 - Catalisadores utilizados neste trabalho.**

<b>% de Cobre</b>	<b>% de Zircônia</b>	<b>Nomenclatura</b>
90	10	10%ZrO <sub>2</sub> /Cu
60	40	40%ZrO <sub>2</sub> /Cu
40	60	60%ZrO <sub>2</sub> /Cu
20	80	80%ZrO <sub>2</sub> /Cu

**Fonte:** Acervo Pessoal.



### 3.2 Calibração do cromatógrafo

Para se analisar o produto obtido após os ensaios reacionais, utilizou-se um cromatógrafo à gás Agilent 7890A. As especificações do cromatógrafo, assim como do método utilizado nele, estão presentes no quadro 3.2.

**Quadro 3.2 - Parâmetros da coluna e do método utilizado no cromatógrafo.**

Método		Coluna	
Razão de split	75:1	Modelo	HP - 1
Temp. injetor	250 °C	Comprimento	50 m
Temp. FID	300 °C	Diâmetro interno	0,2 mm
Vazão da coluna	2,2274 ml/min	Espessura de filme	0,5 mm
Programação do método			
Temperatura inicial		60 °C por 5 min	
Rampa 1		5 °C/min até 90 °C	
Patamar 1		90 °C por 4 min	
Rampa 2		30 °C/min até 200 °C	
Patamar 2		200 °C por 1,33 min	

**Fonte:** Acervo pessoal.

Contudo, previamente foi necessário estabelecer curvas padrão para cada um dos componentes que foram quantificados, para a partir delas estabelecer uma relação entre o valor de área obtido pela análise do cromatógrafo e a concentração do componente no produto final após a reação. Para se obter essas curvas, foram feitas 4 amostras contendo diferentes porcentagens mássicas dos produtos de interesse, que são o acetol, o etilenoglicol (EG) e o propilenoglicol (PG), além do glicerol .

Vale ressaltar que a massa necessária para completar o valor de 100%, que nesse caso foi a base de cálculo de 5 g, foi utilizada de água ultrapura. Para preparar a diluição para se injetar no cromatógrafo, foi separada uma alíquota de 100  $\mu$ L de cada amostra, e foram diluídas em 3 partes de butanol, o solvente, totalizando 400  $\mu$ L da solução.

O quadro 3.3 apresenta os valores mássicos obtidos após a pesagem de cada componente na amostra, e os valores percentuais foram calculados com base nessas massas.

**Quadro 3.3 - Percentual e valor absoluto real de cada componente**

	<b>Mistura 1</b>	<b>Mistura 2</b>	<b>Mistura 3</b>	<b>Mistura 4</b>
<b>M acetol (g)</b>	0	0,5251	0,1038	0,1791
<b>M EG(g)</b>	0,0073	0	0,0162	0,0133
<b>M PG (g)</b>	0,0197	0,0462	0	0,0833
<b>M glicerol (g)</b>	0,5741	0,7713	0,9647	1,0147
<b>% acetol</b>	0 %	1,05 %	2,07 %	3,58 %
<b>% EG</b>	0,15 %	0 %	0,32 %	0,26 %
<b>% PG</b>	0,39 %	0,92 %	0 %	1,67 %
<b>% glicerol</b>	11,46 %	15,40 %	19,22 %	20,29 %

**Fonte:** Acervo pessoal.

Com o auxílio de uma seringa de 10  $\mu$ L, e após ambientar a solução diluída nela, separou-se a alíquota de 1  $\mu$ L para injeção. Foram realizadas quatro corridas para cada mistura, e descartada a primeira corrida de cada uma delas, devido a erros de leitura do cromatógrafo encontrados nestas corridas. A partir da média dos valores obtidos para a área dos componentes em cada amostra, e dos percentuais reais calculados, foi possível obter as curvas de calibração para cada um dos componentes. Seguindo com as curvas obtidas, foi possível estabelecer as equações de reta correspondentes a cada uma, e assim, ter um fator de resposta direto para cada componente a partir da área fornecida pela análise do cromatógrafo.

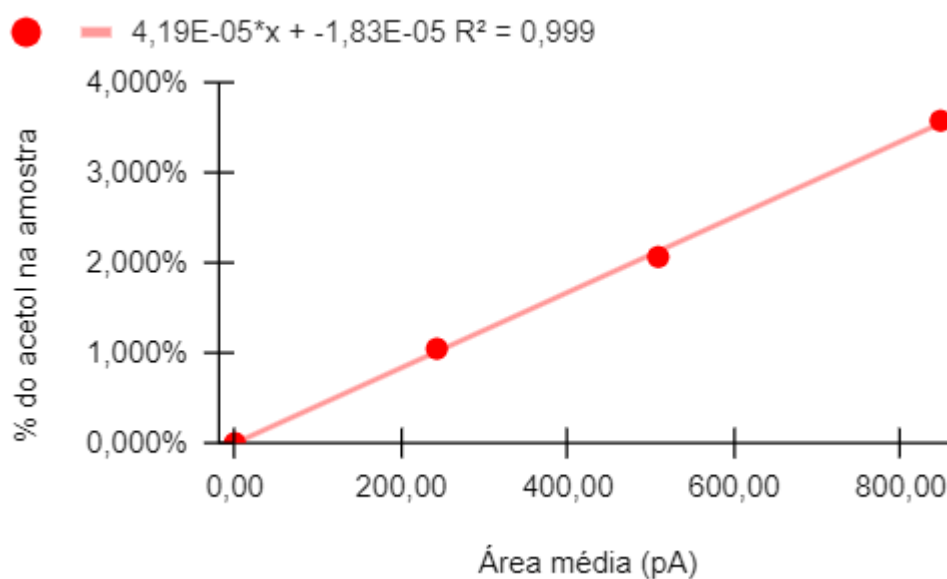
O quadro 3.4 apresenta os valores da área média obtida para cada componente. Em sequência, encontram-se as curvas de calibração (Figuras 3.3 a 3.6) obtidas para cada um dos componentes analisados. Por fim, após as curvas encontra-se o quadro 3.5 relacionando cada um dos fatores de resposta obtidos com o seu respectivo componente.

**Quadro 3.4 - Área média obtida para cada componente.**

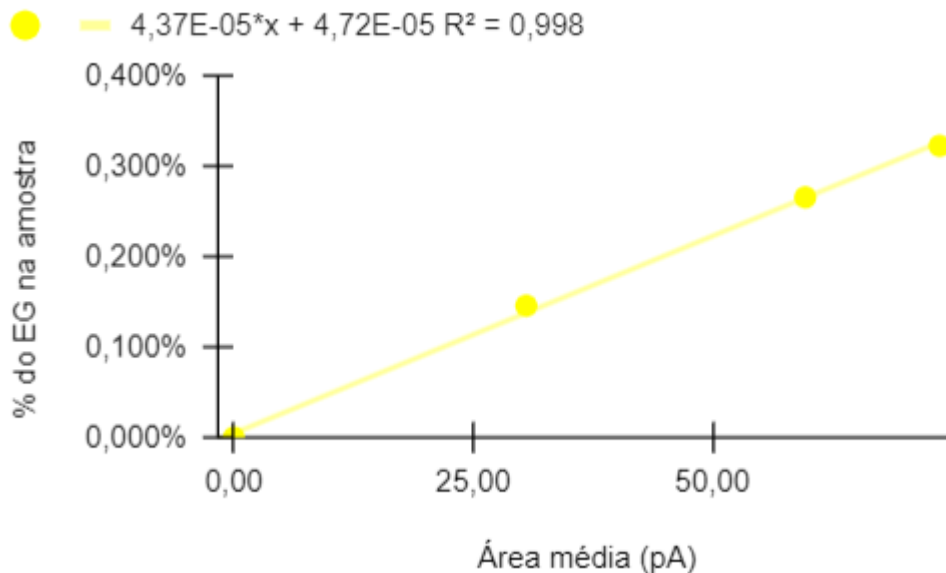
Mistura	Área média acetol	Área média EG	Área média PG	Área média glicerol
1	0	30,55	107,90	2603,63
2	242,67	0	298,37	3488,22
3	508,67	73,73	0	4508,10
4	847,90	59,70	525,367	4706,10

Fonte: Acervo pessoal.

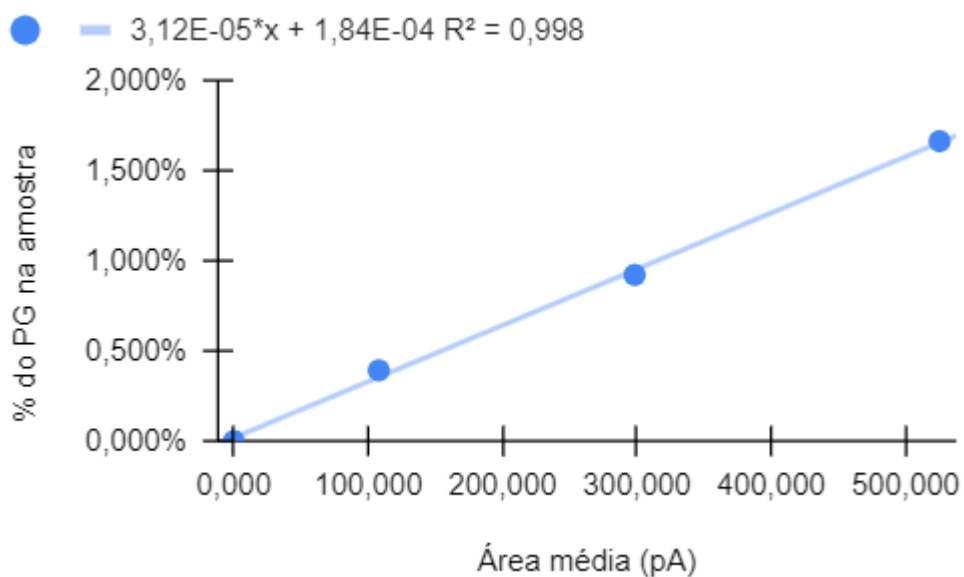
**Figura 3.3 - Curva de calibração do Acetol.**



Fonte: Acervo pessoal.

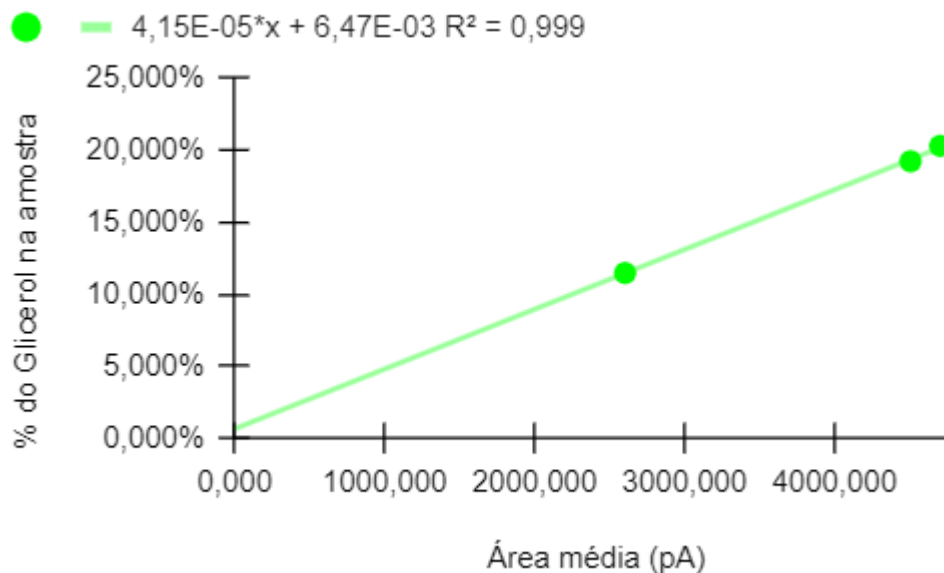
**Figura 3.4 - Curva de calibração do Etilenoglicol.**

Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 3.5 - Curva de calibração do Propilenoglicol.**

Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 3.6 - Curva de calibração do Glicerol**



**Fonte:** Acervo pessoal.

**Quadro 3.5 - Fatores de resposta para cada componente.**

Componente	Fator de resposta
Acetol	$0,0000419222 * \text{Área} - 0,0000183411$
Etilenoglicol	$0,0000436713 * \text{Área} + 0,0000471603$
Propilenoglicol	$0,0000312183 * \text{Área} + 0,0001839952$
Glicerol	$0,0000414881 * \text{Área} + 0,0064669781$

**Fonte:** Acervo pessoal.

### 3.3 Ensaios reacionais

Para a realização dos ensaios reacionais, quatro etapas se fizeram necessárias: A pesagem dos materiais, a preparação do reator, a reação em si e o pós-reação. Vale lembrar que para a realização dos ensaios, o catalisador estava previamente calcinado e reduzido.

#### 3.3.1 Pesagem dos materiais

As massas definidas para a reação foram baseadas no trabalho realizado por Pereira (2022), e que seguem todas as indicações de relação percentual indicadas anteriormente na seção 2.4.3. O glicerol utilizado possuía pureza superior a 99,5 %, e era da marca Sigma-Aldrich. A água usada era ultrapura, e os catalisadores variaram a cada ensaio. Os valores de massa utilizados foram de 4,181 g para o glicerol, 16,726 g para a água e 350 mg para os catalisadores.

Para início da pesagem, foram utilizados três béqueres, um contendo água, um com o glicerol e o último foi utilizado para pesar a solução. Em uma balança analítica, um béquer foi tarado e com o auxílio de uma pipeta descartável, o glicerol foi pesado até um valor mais próximo do teórico, e a balança foi tarada novamente.

Em seguida, com outra pipeta descartável, a água foi adicionada até o valor estabelecido. Por fim, ao retirar o béquer da balança, uma barra magnética para agitação (peixinho) foi adicionado, e o béquer foi vedado com um filme plástico, para evitar perdas por evaporação, e o conteúdo foi encaminhado à um agitador magnético, ajustado para 900 rpm e deixado por 10 minutos.

Enquanto isso, o eppendorf contendo o catalisador já reduzido foi aberto, e com o auxílio de um pedaço de papel manteiga já tarado na balança, foi pesada a massa do catalisador, e em seguida, encaminhada ao reator. Por fim, após os 10 minutos de agitação, a mistura de água e glicerol, assim como a barra magnética para agitação, também foram adicionados ao reator.

### 3.3.2 Preparo do reator

Com todos os componentes já dentro do reator, um anel de vedação de PTFE foi colocado na tampa dele, e em seguida o reator foi fechado, e com o auxílio de uma chave allen, teve suas travas de parafusos apertadas. As figuras a seguir mostram o reator aberto e em seguida fechado.

**Figura 3.7 - Representação do reator aberto.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

**Figura 3.8 - Representação do reator fechado com a tampa.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Em seguida, o reator foi colocado em um agitador magnético que possui um sistema de camisa de aquecimento acoplado. O sistema de alimentação dos gases foi conectado ao reator, assim como mangueiras na exaustão do reator e na corrente de purga, com a saída delas para fora do laboratório. A Figura 3.9 apresenta todo o sistema reacional montado.

**Figura 3.9 - Sistema reacional completo.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Por fim, antes de dar início à reação, houve o manejo dos gases. Primeiro o reator foi submetido à uma pressão de 30 bar de  $N_2$ , para testar a vedação do sistema. Em seguida, foi realizada uma purga com  $N_2$  por 10 minutos, para eliminar qualquer resíduo de  $O_2$  no reator. Na sequência, uma purga com  $H_2$  foi realizada por 10 minutos, para ambientar o reator à atmosfera de hidrogênio. Por último, o reator foi submetido à pressão de 20 bar de  $H_2$ , pressão em que a reação foi realizada, e que segue os parâmetros indicados na seção 2.4.1.

### 3.3.3 Reação

Para dar início à reação, um controlador de temperatura foi utilizado para que o sistema atingisse a temperatura de 200 °C, e também mantivesse esse valor durante todo o



tempo de reação, com uma tolerância de 5 °C para mais ou para menos. As medições da temperatura em tempo real foram feitas a partir de um termopar acoplado ao controlador. A rampa de aquecimento não era um parâmetro controlável, ficando sujeito a alterações dependendo da temperatura ambiente a cada dia, porém o tempo de aquecimento foi de aproximadamente 45 minutos. Vale ressaltar que o valor da temperatura também foi baseado no trabalho de Pereira (2022), mas segue os parâmetros estabelecidos como otimizados na seção 2.4.2.

Após atingir a temperatura desejada, foi considerado o início do tempo de reação e o mesmo foi mantido nessa temperatura por 4 h.

#### 3.3.4 Pós-reação

Terminadas as 4 horas de reação, com o auxílio de luvas térmicas, o termopar, a alimentação dos gases e as mangueiras de saída foram desconectadas do reator, e ele foi encaminhado para um banho de gelo. Após esfriar por um tempo, o termopar e as mangueiras foram conectadas novamente. Quando a temperatura atingiu menos de 40 °C, o reator foi despressurizado, e removido do banho de gelo em sequência.

Após a remoção do excesso de água da parte externa do reator, suas travas foram removidas, exceto por uma, por questões de segurança, e ele foi encaminhado à uma chapa de agitação magnética, para homogeneizar o meio reacional, e assim evitar possíveis efeitos de separação de componentes por decantação durante o tempo no banho de gelo. Por fim, o reator foi aberto, e com auxílio de uma seringa e um filtro de seringa, com membrana de PTFE hidrofílico, com diâmetro do filtro de 13 mm e porosidade de 0,22 µm, foi retirada uma amostra de aproximadamente 1 mL, adicionada à um eppendorf, vedada e encaminhada para uma geladeira para armazenamento.

### 3.4 Caracterização

Os métodos utilizados para a caracterização dos catalisadores foram a análise termogravimétrica (TGA), redução à temperatura programada (TPR) e a fisissorção de nitrogênio.

A análise termogravimétrica teve como propósito determinar o ponto ótimo de temperatura de calcinação da amostra. O método consiste em aplicar uma variação de temperatura na amostra, em uma atmosfera controlada, e observar o decaimento da massa ao se eliminar as impurezas contidas, restando apenas o catalisador. O equipamento utilizado foi uma termobalança Shimadzu DTG-60H..

A redução à temperatura programada, ou TPR, consiste em submeter a amostra a um fluxo contínuo de uma mistura contendo gás hidrogênio e um inerte (He ou N<sub>2</sub>), enquanto a temperatura é aumentada. Esse método permite encontrar a temperatura em que ocorre a redução do óxido metálico contido na amostra, além de determinar o grau de redução apresentado pelo material e a interação com o suporte. O equipamento utilizado para as análises foi um Micromeritics AutoChem II 2920.

Por fim, a fisissorção de nitrogênio, também chamada de adsorção de nitrogênio, é um método utilizado para determinar as áreas específicas dos catalisadores após o processo de calcinação. Para a determinação da área, foi utilizado o método B.E.T. (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O equipamento utilizado foi um ASAP 2020.

### 3.5 Cálculos realizados

Para realizar a análise do desempenho de cada catalisador, foram calculados os seguintes parâmetros: A conversão do glicerol (X) e a seletividade (S) de cada outro componente. As equações a seguir apresentam como esses parâmetros foram calculados.

$$X (\%) = \frac{C_{g,e} - C_{g,s}}{C_{g,e}} \quad (3.1)$$

$$S(\%) = \frac{C_i}{C_{g,e} - C_{g,s}} \quad (3.2)$$

Em que C<sub>g,e</sub>, C<sub>g,s</sub> e C<sub>i</sub> representam a porcentagem mássica do glicerol na entrada, na saída, e a porcentagem do componente i respectivamente. Para comparar os diferentes ensaios reacionais, foi calculado o rendimento do propilenoglicol (Y<sub>PG</sub>), utilizando a equação a seguir.

$$Y_{PG} (\%) = \frac{X (\%) \cdot S_{PG} (\%)}{100} \quad (3.3)$$

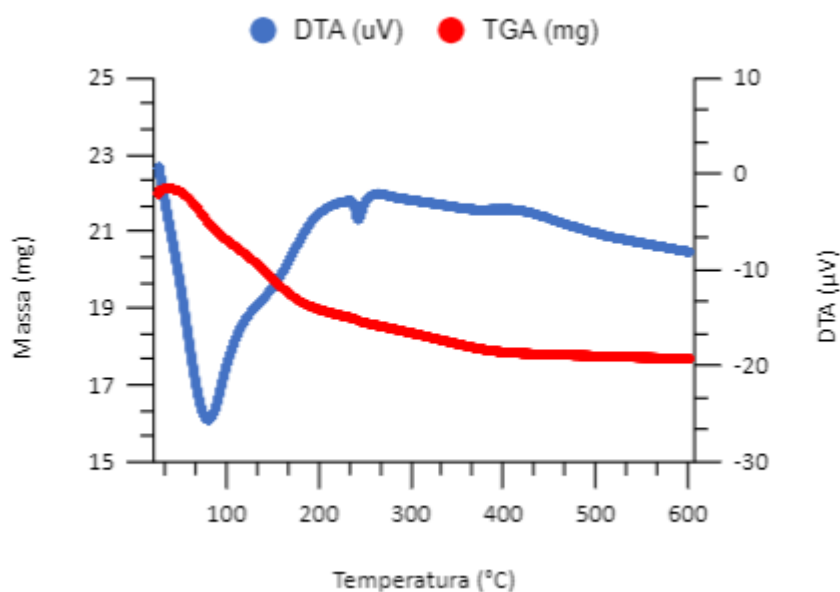
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados divididos em três grupos: Os resultados obtidos nas análises dos catalisadores realizadas antes da reação. Em seguida, os ensaios reacionais, tanto no aspecto qualitativo, mostrando as particularidades de cada catalisador, quanto quantitativo, mostrando os resultados obtidos na análise do cromatógrafo. Por fim, os resultados obtidos nas análises dos catalisadores realizadas após a reação.

### 4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica do sólido após a etapa de secagem foi realizada com o objetivo de determinar o ponto ótimo de calcinação do catalisador. A análise foi realizada com o catalisador 10%ZrO<sub>2</sub>/90%Cu, e o resultado está apresentado na Figura 4.1.

**Figura 4.1 - Análise termogravimétrica para o catalisador 10%ZrO<sub>2</sub>/90%Cu.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Em vermelho é possível observar o comportamento da massa da amostra em relação ao aumento de temperatura, que apresenta redução significativa no intervalo de 50 a 200 °C, e após essa temperatura vai se acentuando. A perda de massa é significativa até a temperatura de 500 °C, em que se considera a eliminação de todas as impurezas. Para temperaturas superiores a 500 °C praticamente não ocorre perda de massa. Portanto, a partir da análise termogravimétrica realizada e dos resultados obtidos, juntamente com a comparação desse resultado com valores presentes na literatura, foi determinado que a temperatura de calcinação dos catalisadores seria de 500 °C.

## 4.2 Ensaio catalítico

Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando quatro catalisadores distintos, variando entre eles a composição entre o Cobre e a Zircônia. O primeiro catalisador utilizado foi o já mencionado catalisador inverso, em que a composição é 90%Cu/10%ZrO<sub>2</sub>. Para os outros catalisadores, foram selecionadas proporções entre metal e suporte a fim de analisar os efeitos que elas causam na formação dos produtos.

Após realizados os ensaios catalíticos com todos os catalisadores, as amostras obtidas do produto final foram levadas ao cromatógrafo a gás, para se obter a quantificação dos componentes do produto.

As áreas obtidas a partir dessas análises, para os diferentes ensaios de cada catalisador, assim como as porcentagens mássicas de cada componente calculadas a partir dos fatores de resposta obtidos anteriormente, são apresentadas nos quadros 4.1 e 4.2.

**Quadro 4.1 - Áreas obtidas a partir do cromatógrafo para cada ensaio catalítico.**

<b>Catalisador</b>	<b>Componente</b>	<b>Área 1 (pA)</b>	<b>Área 2 (pA)</b>	<b>Área 3 (pA)</b>
80%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Glicerol	4109,3	4122,1	4114,8
	Acetol	16	15,9	14,4
	Etilenoglicol	14,9	15	14,9
	Propilenoglicol	433,7	423,0	437,9
60%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Glicerol	4079,1	4079,9	4047,3
	Acetol	14,0	13,8	14,3
	Etilenoglicol	19,2	20,3	19,3
	Propilenoglicol	650,2	623,1	660,5
40%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Glicerol	4039,8	4041,8	4066,9
	Acetol	15	14,9	14,9
	Etilenoglicol	17,6	17,7	17,7
	Propilenoglicol	484,1	493,8	519,3
10%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Glicerol	4126,8	4135,4	4153,1
	Acetol	8,1	8,6	8,3
	Etilenoglicol	30,6	31,6	30,5
	Propilenoglicol	423,9	435,4	431,4

**Fonte:** Acervo pessoal.

Vale ressaltar que para esses ensaios, foram utilizadas as condições indicadas como padrão, sendo temperatura de 200 °C, o tempo de reação de 4 h e a pressão de 20 bar.

**Quadro 4.2 - Percentual mássico calculado a partir da área fornecida e dos fatores de resposta obtidos.**

<b>Catalisador</b>	<b>Componente</b>	<b>% mássica 1</b>	<b>% mássica 2</b>	<b>% mássica 3</b>
80%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Glicerol	17,70 %	17,75 %	17,72 %
	Acetol	0,07 %	0,06 %	0,06 %
	Etilenoglicol	0,07 %	0,07 %	0,07 %
	Propilenoglicol	1,38 %	1,34 %	1,39 %
60%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Glicerol	17,57 %	17,57 %	17,44 %
	Acetol	0,06 %	0,06 %	0,06 %
	Etilenoglicol	0,09 %	0,09 %	0,09 %
	Propilenoglicol	2,05 %	1,97 %	2,08 %
40%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Glicerol	17,41 %	17,42 %	17,52 %
	Acetol	0,06 %	0,06 %	0,06 %
	Etilenoglicol	0,08 %	0,08 %	0,08 %
	Propilenoglicol	1,53 %	1,56 %	1,64 %
10%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Glicerol	17,77 %	17,80 %	17,88 %
	Acetol	0,03 %	0,03 %	0,03 %
	Etilenoglicol	0,14 %	0,14 %	0,14 %
	Propilenoglicol	1,34 %	1,38 %	1,37 %

**Fonte:** Acervo pessoal.

Os quadros 4.3 e 4.4 contêm os valores para a conversão do glicerol e a seletividade dos componentes analisados, calculados a partir das equações 3.1 e 3.2, para cada catalisador, além dos valores médios, obtidos a partir de uma média aritmética.

**Quadro 4.3 - Conversão do glicerol calculada para cada ensaio e conversão média.**

<b>Catalisador</b>	<b>X (%) 1</b>	<b>X (%) 2</b>	<b>X (%) 3</b>	<b>X (%) média</b>
80%ZrO <sub>2</sub> /Cu	11,52 %	11,26 %	11,41 %	11,40 %
60%ZrO <sub>2</sub> /Cu	12,14 %	12,13 %	12,80 %	12,36 %
40%ZrO <sub>2</sub> /Cu	12,98 %	12,94 %	12,42 %	12,78 %
10%ZrO <sub>2</sub> /Cu	11,16 %	10,98 %	10,61 %	10,92 %

**Fonte:** Acervo pessoal.

**Quadro 4.4 - Seletividade dos componentes para cada ensaio e seletividade média.**

Catalisador	i	Si (%) 1	Si (%) 2	Si (%) 3	S (%) média
80%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Acetol	2,83 %	2,88 %	2,57 %	2,76%
	EG	3,03 %	3,12 %	3,06 %	3,07 %
	PG	59,68 %	59,59 %	60,85 %	60,04 %
60%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Acetol	2,34 %	2,31 %	2,27 %	2,31 %
	EG	3,65 %	3,85 %	3,48 %	3,66 %
	PG	84,50 %	81,12 %	81,41 %	82,34 %
40%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Acetol	2,35 %	2,34 %	2,44 %	2,38 %
	EG	3,14 %	3,17 %	3,30 %	3,20 %
	PG	59,04 %	60,40 %	66,14 %	61,86 %
10%ZrO <sub>2</sub> /Cu	Acetol	1,44 %	1,56 %	1,55 %	1,52 %
	EG	6,20 %	6,50 %	6,50 %	6,40 %
	PG	60,27 %	62,88 %	64,47 %	61,87 %

**Fonte:** Acervo pessoal.

O catalisador que apresentou melhor desempenho foi o 60%ZrO<sub>2</sub>/Cu, com uma conversão do glicerol de 12,36 % e seletividade à propilenoglicol de 82,34 %. Uma justificativa para esse melhor desempenho é a possível presença de mais sítios catalíticos em relação aos outros, o que poderá ser confirmado com a determinação da área superficial do catalisador. A partir dele, foram realizados outros ensaios reacionais, variando os parâmetros pré-estabelecidos, a fim de testar se os valores definidos apresentavam o máximo rendimento para a reação.



#### 4.2.1 Testes variando a concentração de glicerol

Nestes testes, a pressão e a temperatura foram mantidas, e a concentração inicial do glicerol variada, utilizando valores de 40 %, 60 % e 80%. Os valores obtidos para a conversão do glicerol e a seletividade dos produtos são apresentados nos quadros 4.5 e 4.6.

**Quadro 4.5 - Conversão do glicerol para diferentes concentrações iniciais.**

Concentração	X (%) 1	X (%) 2	X (%) 3	X (%) média
20 %	12,14 %	12,13 %	12,80 %	12,36 %
40 %	12,57 %	12,31 %	12,55 %	12,48 %
60 %	16,50 %	15,93 %	16,22 %	16,22 %
80 %	23,07 %	20,29 %	21,86 %	21,74 %

Fonte: Acervo pessoal.

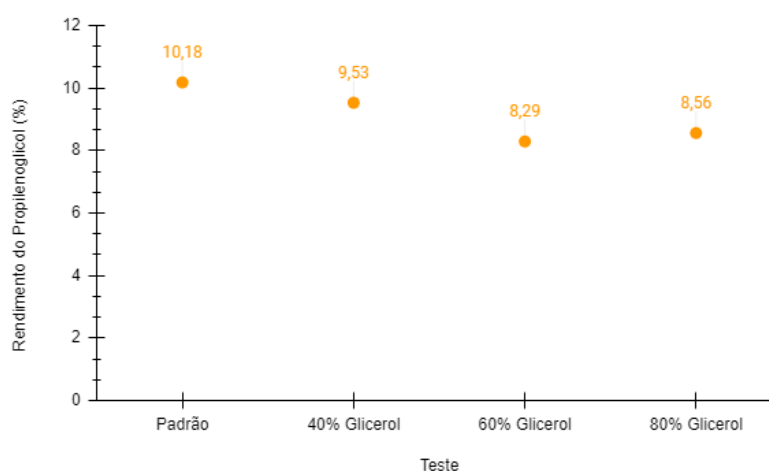
**Quadro 4.6 - Seletividade do propilenoglicol para diferentes concentrações de glicerol.**

Concentração	Si (%) 1	Si (%) 2	Si (%) 3	S (%) média
20 %	84,50 %	81,12 %	81,41 %	82,34 %
40 %	76,08 %	77,99 %	75,09 %	76,39 %
60 %	50,11 %	52,27 %	51,03 %	51,14 %
80 %	36,96 %	43,25 %	39,11 %	39,77 %

Fonte: Acervo pessoal.

A partir dos dados obtidos, verificou-se que o aumento da concentração de glicerol gera uma relação inversamente proporcional entre a conversão do glicerol e a seletividade à propilenoglicol. Os resultados obtidos para o cálculo do rendimento do propilenoglicol estão apresentados na Figura 4.2.

**Figura 4.2 - Rendimento do propilenoglicol para os testes variando a concentração de glicerol.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

#### 4.2.2 Testes variando a temperatura da reação

Nestes testes, a pressão e a concentração do glicerol foram mantidas, e a temperatura variada, utilizando valores de 180 e 220 °C. Os valores obtidos para a conversão do glicerol e a seletividade dos produtos são apresentados nos quadros 4.7 e 4.8.

**Quadro 4.7 - Conversão do glicerol para diferentes temperaturas da reação.**

Temperatura	X (%) 1	X (%) 2	X (%) 3	X (%) média
180 °C	7,18 %	8,86 %	7,61 %	7,88 %
200 °C	12,14 %	12,13 %	12,80 %	12,36 %
220 °C	13,33 %	13,75 %	14,06 %	13,71 %

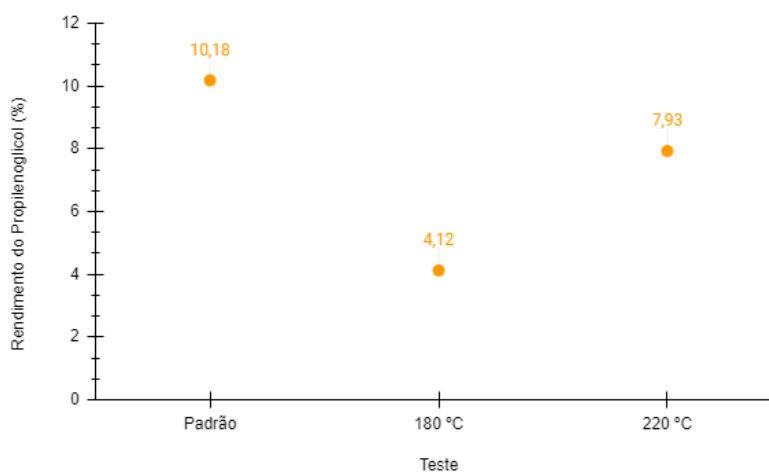
**Fonte:** Acervo pessoal.

**Quadro 4.8 - Seletividade do propilenoglicol para diferentes temperaturas.**

Temperatura	Si (%) 1	Si (%) 2	Si (%) 3	S (%) média
180 °C	55,79 %	48,22 %	52,93 %	52,31 %
200 °C	84,50 %	81,12 %	81,41 %	82,34 %
220 °C	59,75 %	56,12 %	57,68 %	57,85 %

**Fonte:** Acervo pessoal.

A partir dos dados obtidos, verificou-se uma tendência de aumento na conversão do glicerol paralelo ao aumento da temperatura, porém a seletividade ao propilenoglicol apresentou o maior valor na temperatura de referência. O rendimento do propilenoglicol para esses ensaios também foi calculado, e se encontra na Figura 4.3.

**Figura 4.3 - Rendimento do propilenoglicol para os testes variando a temperatura.**

**Fonte:** Acervo pessoal.

#### 4.2.3 Testes variando a pressão da reação

Nestes testes, a temperatura e a concentração do glicerol foram mantidas, e a pressão variada, utilizando o valor de 10 bar. Os valores obtidos para a conversão do glicerol e a seletividade dos produtos são apresentados nos quadros 4.9 e 4.10 .

**Quadro 4.9 - Conversão do glicerol para diferentes pressões da reação.**

<b>Pressão (Bar)</b>	<b>X (%) 1</b>	<b>X (%) 2</b>	<b>X (%) 3</b>	<b>X (%) média</b>
10	10,00 %	10,60 %	10,36 %	10,32 %
20	12,14 %	12,13 %	12,80 %	12,36 %

**Fonte:** Acervo pessoal.

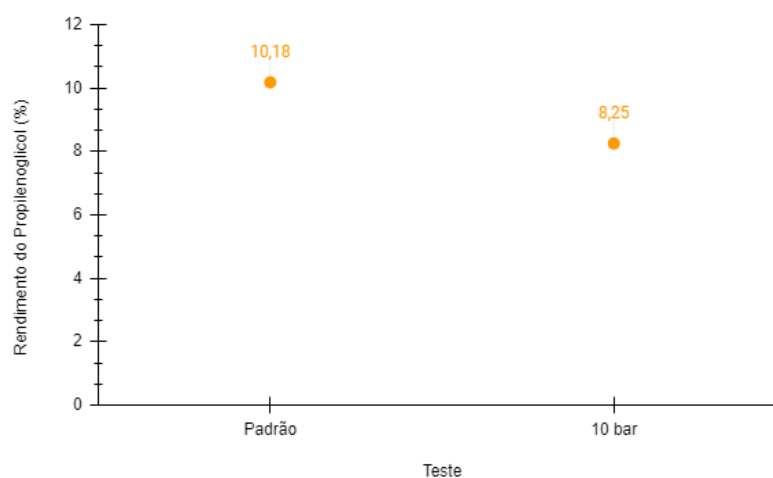
**Quadro 4.10 - Seletividade do propilenoglicol para diferentes pressões da reação.**

<b>Pressão (Bar)</b>	<b>Si (%) 1</b>	<b>Si (%) 2</b>	<b>Si (%) 3</b>	<b>S (%) média</b>
10	80,70 %	78,93 %	80,28 %	79,97 %
20	84,50 %	81,12 %	81,41 %	82,34 %

**Fonte:** Acervo pessoal.

O aumento da pressão de 10 para 20 bar teve pouca influência sobre a conversão. Para maior certificação dos resultados, seria indicado a repetição desses testes, a fim de obter-se uma maior precisão e um melhor entendimento do efeito da pressão sobre a conversão do glicerol. O rendimento do propilenoglicol para esses ensaios também foi calculado, e se encontra na Figura 4.4.

**Figura 4.4 - Rendimento do propilenoglicol para os testes variando a pressão.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

O quadro 4.11 apresenta a conversão do glicerol, a seletividade a propilenoglicol e o rendimento do propilenoglicol para todos os testes realizados.

**Quadro 4.11 - Cálculo do rendimento do propilenoglicol para cada ensaio.**

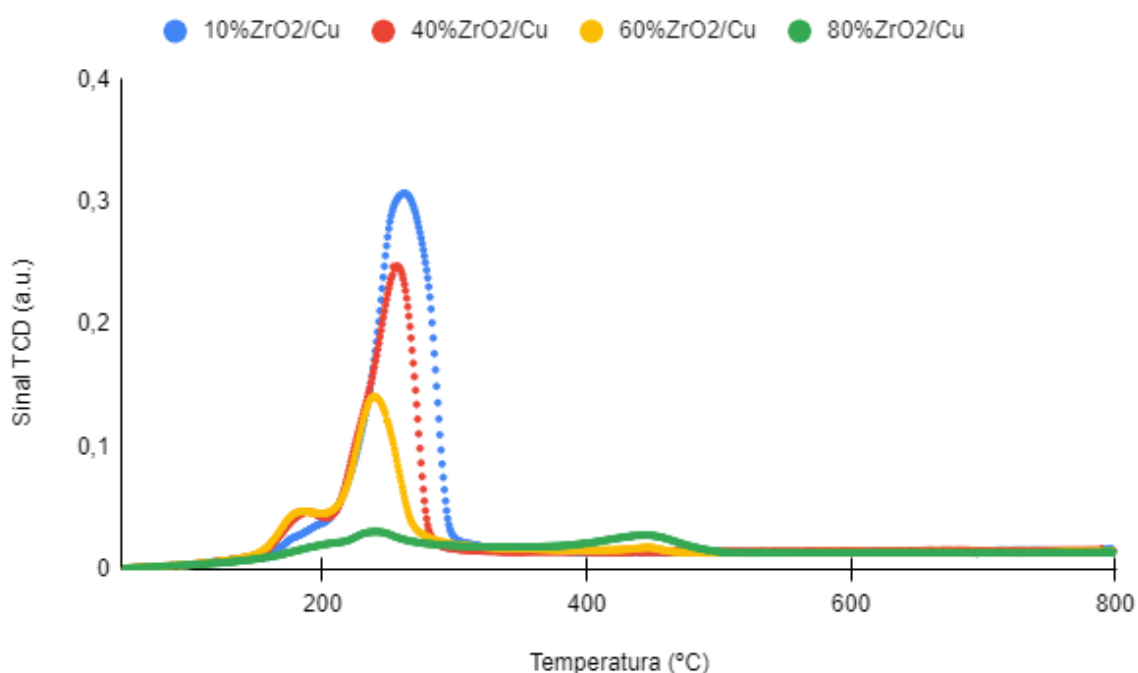
Ensaio	X média (%)	S <sub>PG</sub> média (%)	Y <sub>PG</sub> (%)
Referência	12,36 %	82,34 %	10,18 %
40 % glicerol	12,48 %	76,39 %	9,53 %
60 % glicerol	16,22 %	51,14 %	8,29 %
80 % glicerol	21,74 %	39,77 %	8,56 %
180 °C	7,88 %	52,31 %	4,12 %
220 °C	13,71 %	57,85 %	7,93 %
10 bar	10,32 %	79,97 %	8,25 %

**Fonte:** Acervo pessoal.

### 4.3 Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi realizada para os 4 catalisadores utilizados nas reações, posteriormente à etapa de calcinação. Os resultados obtidos para as análises se encontram na Figura 4.2.

**Figura 4.2 - Perfil de redução dos catalisadores obtidos.**



**Fonte:** Acervo pessoal.

Analisando os dados obtidos, evidenciou-se que com a diminuição da proporção de cobre no catalisador, o pico de maior intensidade foi reduzido, porém mantendo uma proximidade quanto à temperatura que o pico foi atingido. As temperaturas dos picos foram 262,1 °C, 256,7 °C, 239,9 °C e 239,2°C para os catalisadores 10%ZrO<sub>2</sub>/Cu, 40%ZrO<sub>2</sub>/Cu, 60%ZrO<sub>2</sub>/Cu e 80%ZrO<sub>2</sub>/Cu, respectivamente.

Sendo assim, quanto maior o teor de cobre apresentado no catalisador, maior a facilidade que ele apresenta para ser reduzido a cobre metálico (YUN; PARK; YI, 2014), o que segue a linha de tendência mostrada pelos dados obtidos. Além disso, os picos de maior expressão em cada gráfico representam o cobre com estado de oxidação 0, enquanto os picos anteriores, por volta de 200 °C, apresentam o cobre com estado de oxidação 1.

#### 4.4 Fisissorção de nitrogênio

A partir do método de fisissorção de nitrogênio, foram obtidas as áreas específicas ( $A_{\text{BET}}$ ) dos catalisadores após a etapa de calcinação. Os valores fornecidos pela análise estão presentes no Quadro 4.12.

**Quadro 4.12 - Área específica dos catalisadores calcinados**

<b>Catalisador</b>	<b><math>A_{\text{BET}}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>
10%ZrO <sub>2</sub> /Cu	4,65
40%ZrO <sub>2</sub> /Cu	27,96
60%ZrO <sub>2</sub> /Cu	37,20
80%ZrO <sub>2</sub> /Cu	13,60

**Fonte:** Acervo pessoal.

Apesar de não apresentar um padrão de crescimento da área relacionado à fração de cobre e zircônia no catalisador, ela se relaciona quanto ao desempenho mostrado anteriormente, em que os catalisadores de maior desempenho apresentaram maior área. Vale ressaltar que os valores obtidos para a área superficial foram significativamente menores que valores observados na literatura, podendo indicar possível ineficiência do método utilizado para síntese, erro experimental propagado ou uma baixa área superficial do suporte utilizado.

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos dos ensaios reacionais, verificou-se que o catalisador de melhor desempenho foi o 60%ZrO<sub>2</sub>/Cu, devido à apresentar o maior rendimento do propilenoglicol em relação aos outros catalisadores, e que a partir dele, mudando os parâmetros da reação, as condições estabelecidas inicialmente da temperatura de 200 °C, pressão de 20 bar de hidrogênio e concentração mássica do glicerol de 20%, foram as que favoreceram o melhor rendimento do propilenoglicol, com o valor de 10,18%, com a conversão do glicerol sendo de 12,36% e a seletividade do propilenoglicol de 82,34%.

Além disso, a partir da análise termogravimétrica, foi possível confirmar os resultados adquiridos na literatura, ao se utilizar a temperatura de 500 °C no processo de calcinação, sendo suficiente para eliminar todas as impurezas e elementos indesejados do catalisador.

Por fim, com a fisissorção de nitrogênio foi possível confirmar que o aumento da área superficial do catalisador gera uma maior eficiência catalítica dele na reação, visto que os resultados obtidos para o rendimento de cada um dos catalisadores, são equivalentes aos resultados fornecidos pela análise.



## 6 REFERÊNCIAS

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.

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. Tese (Mestrado em engenharia de processos químicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

AZRI, N.; IRMAWATI, R.; NDA-UMAR, U. I.; SAIMAN, M. I. Effect of different supports for copper as catalysts on glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. **Journal of King Saud University - Science**, v. 33, n. 4, p. 102-110, 2021.

BRAGA, T. P. **Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 60, n. 2, p. 309-319, fev. 1938.

**BUSINESS ANALYTIQ**. PROPYLENE GLYCOL PRICE INDEX, 2023. Disponível em: <<https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/propylene-glycol-price-index/>>. Acesso em: 08 de ago. de 2023.

CORRÊA, J. V. S. **Influência do agente precipitante na síntese de catalisadores Cu-ZrO<sub>2</sub> aplicados na conversão de glicerol a acetol e propilenoglicol**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São carlos, 2021.

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.

**ECHEMI**. GLYCEROL MARKET PRICE & ANALYSIS, 2023. Disponível em: <[https://www.echemi.com/productsInformation/pid\\_Seven41077-glycerol.html](https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven41077-glycerol.html)>. Acesso em: 08 de ago. de 2023.

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.

FREITAS, I. C. **Obtenção do propilenoglicol a partir do glicerol utilizando hidrogênio gerado in situ**. 2013. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

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.

**INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO MUNDO**, 2022. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/evolucao-da-producao-de-biocombustiveis-no-mundo/>>. Acesso em: 08 de ago. de 2023.

**INSTITUTO GRANADO DE TECNOLOGIA DA POLIACRILONITRILA. GLICERINA NA SUSTENTABILIDADE DA PROMOÇÃO DA POLIACRILONITRILA**, 2019. Disponível em: <[https://www.igtpan.com/glicerina\\_poliacrilonitrila.asp](https://www.igtpan.com/glicerina_poliacrilonitrila.asp)>. Acesso em: 08 de ago. de 2023.

KAPIAMBA, K. F.; OTOR, H. O.; VIAMAJALA, S; ALBA-RUBIO, A. C. Inverse Oxide/Metal Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. **Energy Fuels**, v. 36, n. 1, p. 11691-11711, 2022.

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.

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.

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.

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.

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.

PEREIRA, J. H. N. **Hidrogenólise do glicerol a propilenoglicol sob catalisadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando hidrogênio produzido in situ**. 2022. Tese (Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

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.

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.

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

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.

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

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.

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.

YUN, Y. S.; PARK, D. S.; YI, J. Effect of nickel on catalytic behavior 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.

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.

## APÊNDICE A - Cálculo das massas de sais

Os cálculos foram realizados para a produção de 2 gramas de catalisador, com margem de 10% extra destinados para as análises, e foram efetuados pela base do óxido. As informações utilizadas para os cálculos se encontram no quadro A.1.

**Quadro A.1 - Informações dos sais utilizados.**

<b>Massa molar do Cobre</b>	63,546 g/mol
<b>Massa molar do sal de Cobre</b>	232,59 g/mol
<b>Pureza do sal de Cobre</b>	98 %
<b>Massa molar da Zircônia</b>	123,218 g/mol
<b>Massa molar do sal de Zircônia</b>	276,23 g/mol
<b>Pureza do sal de Zircônia</b>	99 %

Fonte: Sigma-Aldrich.

As relações utilizadas para os cálculos foram as seguintes:

Cobre

1 mol de Óxido -> 79,54 g  
 $X$  mol de Óxido ->  $Y \times 2$  g

1 mol de sal -> 232,59 g  
 $X$  mol de sal ->  $Z$  g

Zircônia

1 mol de Óxido -> 123,218 g  
 $X$  mol de Óxido ->  $Y \times 2$  g

1 mol de sal -> 276,23 g  
 $X$  mol de sal ->  $Z$  g

$$W = Z / P$$

Sendo  $Y$  a porcentagem do componente que haverá no catalisador,  $X$  a quantidade molar correspondente a massa de ( $Y \times 2$ ) g,  $Z$  a quantidade teórica de massa do sal calculada,  $P$  a pureza do sal utilizado e  $W$  a massa real a ser utilizada. Vale ressaltar que pela estequiometria da reação da conversão do sal em óxido, tanto para o óxido de cobre, quanto para a zircônia, a proporção é 1:1, portanto o número de mol do sal e óxido, ambos representados por  $X$ , são equivalentes. A partir dessas formulações, foi possível calcular as massas a serem utilizadas de sal para cada um dos catalisadores sintetizados. Os valores das massas usadas para cada sal, em cada uma das proporções de cobre e zircônia dos catalisadores, estão presentes no quadro A.2.

**Quadro A.2 - Massas de sais utilizadas para síntese dos catalisadores.**

<b>Catalisador</b>	<b>Massa sal de Cobre (g)</b>	<b>Massa sal de Zircônia (g)</b>
10%ZrO <sub>2</sub> /Cu	5,3709	0,4528
40%ZrO <sub>2</sub> /Cu	3,5806	1,8166
60%ZrO <sub>2</sub> /Cu	2,3871	2,7173
80%ZrO <sub>2</sub> /Cu	1,1935	3,6231

**Fonte:** Acervo pessoal.

## APÊNDICE B - Permissão para reprodução de imagens



### Thank you for your order!

Dear Mr. Luan Rodrigues,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

#### Order Summary

Licensee: Mr. Luan Rodrigues  
Order Date: Aug 28, 2023  
Order Number: 5617910639788  
Publication: Journal of Catalysis  
Title: Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism  
Type of Use: reuse in a thesis/dissertation  
Order Ref: 2907  
Order Total: 0.00 USD

View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

customer@copyright.com  
<https://myaccount.copyright.com>



RightsLink