OBTENÇÃO DO PROPILENOGLICOL A PARTIR DO GLICEROL UTILIZANDO HIDROGÊNIO GERADO IN SITU

ISABELLE CÂNDIDO DE FREITAS

EQ/UFRJ

M.SC.

MARIANA DE MATTOS VIEIRA MELLO SOUZA, D.SC.

RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2013

Isabelle Cândido de Freitas

OBTENÇÃO DO PROPILENOGLICOL A PARTIR DO GLICEROL UTILIZANDO HIDROGÊNIO GERADO IN SITU

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc.

Rio de Janeiro

2013

S237 Freitas, Isabelle Cândido de

Obtenção do propilenoglicol a partir do glicerol utilizando hidrogênio gerado in situ./ 2013

Dissertação (Mestrado acadêmico em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientador: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

1. Glicerol, hidrogenólise, 1,2- propanodiol, níquel, cobre - Dissertação
I. Souza, Mariana de Mattos Vieira Mello (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III.

CDD: 658,4

Isabelle Cândido de Freitas

OBTENÇÃO DO PROPILENOGLICOL A PARTIR DO GLICEROL UTILIZANDO HIDROGÊNIO GERADO IN SITU

Dissertação submetida ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos quesitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 09 de outubro de 2013, por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc, EQ/UFRJ

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc, EQ/UFRJ

Alexandre Carlos Camacho Rodrigues, D.Sc, ANP

Wagner Luís da Silva Faria, D.Sc, UFV.

Dedico esta dissertação aos meus Pais,
João e Graça, ao meu irmão Igor, à Laika e à
*minha avó Gracinda***.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus a cima de tudo e aos meus Pais, João e Graça, e ao meu irmão Igor que me apoiam e sempre estão do meu lado. A minha avó Gracinda que mesmo com suas dificuldades, está me apoiando e sempre se preocupando comigo. A minha cachorrinha Laika que não está mais presente nesse momento comigo, mas sempre vai fazer parte da minha família.

Agradeço aos Prof. Dr. Mariana e Nielson pela orientação no meu trabalho. As suas recomendações e contribuições foram importantes para a conclusão deste estudo e contribuíram para o meu desenvolvimento intelectual e pessoal.

Aos meus amigos do GreenTec, onde passei muitos anos da minha graduação e grande parte do mestrado, Lu, Leo, Mica e Isa pelas risadas, amizade, por me escutarem, darem conselhos e sempre me chamarem para os eventos sociais do laboratório, fazendo com que eu sinta como se nunca tivesse saído.

As minhas bests Re e Nath que me acompanham desde a graduação (que não foi fácil) pelo companheirismo, a amizade e os bons momentos. E a minha BFF (vulgo Fernanda) pelo carinho e amizade desde Massinha I!

Aos meus amigos de graduação Diego, Mariana Mello, Thaís, Rodrigo e Mariana Freitas pela amizade (sempre regando a plantinha da amizade) e os melhores almoços no grêmio da COPPE.

Aos meus amigos de infância Bruno, Ivana, Jorge, Marcio, Meiri, Jéssica, Aline, Diego, Rhaissa e Eduardo pela amizade de durante todos esses anos, pelo apoio e pelas muitas risadas que damos sempre que estamos juntos.

Aos novos amigos que tive a sorte de conhecer e que me ajudaram muito durante todo esse tempo Raquel, Yasmin, Filipe, Suellen, Gabi, Laíza, Lucas, Gabriel, Mirna, Pablo, Robinson, Príscila, Leonel e Rodrigo (How u doing?) com as risadas, bons momentos, suporte emocional, amizade, conselhos, presentes (Furby) e os melhores shows (PRE-PARA). À CAPES pelo apoio financeiro, a Juliane e a Cristiane ambas do Laboratório de Tecnologias Verdes GreenTec/EQ/UFRJ pelas análises de BET.

"Mudança. Não gostamos, temos medo dela. Mas não podemos impedi-las. Ou nos adaptamos à mudança, ou ficamos para trás. É doloroso o processo de crescer. Quem diz que não é, está mentindo. Mas a verdade é que algumas vezes quanto mais as coisas mudam, mais elas continuam iguais. E algumas vezes, a mudança é boa. Algumas vezes, a mudança é tudo."

Grey's anatomy

RESUMO

FREITAS, Isabelle Cândido de. **Obtenção do propilenoglicol a partir do glicerol utilizando hidrogênio gerado in situ.** Dissertação (Mestrado Acadêmico em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Uma das rotas possíveis para a conversão do glicerol é a hidrogenólise, formando o 1,2-propanodiol ou propilenoglicol, que é muito utilizado em produtos alimentares, anticongelante, detergentes líquidos, produtos farmacêuticos, entre outros. Neste trabalho foram testados catalisadores de Ni, Cu e Ni-Cu suportados em alumina na hidrogenólise do glicerol sem a adição de hidrogênio externo ao meio. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida do suporte e analisados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise textural (BET), redução a temperatura programada (TPR) e dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3). A reação de hidrogenólise foi realizada em um reator de leito fixo e conduzida a 250 °C, 40 bar de pressão, velocidade espacial de 2 h^{-1} durante 6 horas, com 10% (v/v) de glicerol na alimentação. O catalisador com 20% de cobre e 20% de níquel mostrou uma maior conversão a líquidos (27%) e um maior rendimento a propilenoglicol (15%) do que os demais. O catalisador com apenas Ni em sua composição, apesar de apresentar a maior conversão global (98%), teve o menor rendimento ao produto desejado. E o catalisador monometálico de cobre obteve conversão baixa e também baixo rendimento a propilenoglicol. Com o catalisador que apresentou melhor rendimento a propilenoglicol foram feitos testes com 20% e 30% (v/v) de glicerol com a mesma temperatura de 250°C. Com o aumento da concentração de glicerol, há uma diminuição da conversão global de glicerol, com valores de 75%, 65% e 35% para as concentrações de 10, 20 e 30% (v/v). E para o mesmo catalisador, foi feito um teste de estabilidade de 27 horas, com conversão global de 75%, conversão a líquidos de 35% e rendimento de propilenoglicol de 15% na 27° hora. Os catalisadores após a reação foram caracterizados por DRX, para avaliar mudanças da estrutura cristalina, e análise termogravimétrica para análise do coque formado.

ABSTRACT

FREITAS, Isabelle Cândido de. **Obtaining propylene glycol from glycerol using hydrogen generated in situ.** Dissertação (Mestrado Academico em Tecnologia de Processos Quimicos e Bioquimicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

One of possible routes for the glycerol conversion is the hydrogenolysis reaction, forming 1,2- propanediol or propylene glycol, which is used in food products, antifreeze, liquid detergents, pharmaceutical and others. In this work Ni and Ni-Cu catalysts supported on alumina were tested in the hydrogenolysis of glycerol without the addition of external hydrogen. The catalysts were prepared by wet impregnation of the support and analyzed by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), textural analysis (BET), temperature-programmed reduction (TPR) and temperature-programmed desorption of NH_3 (NH_3-TPD). The hydrogenolysis reaction was carried out in a fixed bed reactor and conducted at 250 ° C, 40 bar, space velocity of 2 h-1 for 6 hours with 10% (v/v) glycerol in the feed. The catalyst with 20% of copper and 20% of nickel showed a higher conversion to liquids (27%) and a higher yield of propylene glycol (15%) than the others catalysts. The catalyst with only Ni in its composition, despite having the highest global conversion (98%), had the lowest yield to the desired product. And monometallic copper catalyst obtained low conversion and low propylene glycol yield. With the catalyst that showed the best yield of propylene glycol tests with 20% and 30% (v/v) of glycerol were made with the same temperature of 250 ° C. Increasing the concentration of glycerol, there is a decrease of global conversion of glycerol, with values of 75%, 65% and 35% for concentrations of 10%, 20% and 30% (v/v). And for the same catalyst, a stability test was made during 27 hours with global conversion of 75%, liquid conversion of 35% and yield of propylene glycol of 22% in the 27 ° hour. The catalysts were characterized by XRD, for evaluating changes in crystalline structure, and thermogravimetric analysis, for coke analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura do glicerol (BEATRIZ et al.,.2011).....19

Figura 2.2: Produção de glicerol a partir da epicloridrina (BEATRIZ et al.,.2011).....20

Figura 2.3: Produção de biodiesel (SILVA e BURLAMAQUI, 2009). 21

Figura 2.4: Separação de fases do biodiesel. 21

Figura 2.5: Mercado do glicerol (volumes e usos industriais) (BEATRIZ et al.,.2011).....23

Figura 2.6: Produção de biodiesel e glicerol cru entre 2004 e 2006 (Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2011).....25

Figura 2.7: Estimativa da produção de glicerol em diferentes países (Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2011).....26

Figura 2.8: Produção de biodiesel no período de janeiro de 2005 a maio de 2013 (ANP, 2013).....27

Figura 2.9: Projeção da produção de biodiesel em 2014 e 2020 (PESQUISA FAPESP, 2012).....27

Figura 2.10: Produtos da conversão do glicerol (Adaptado de NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2010).....29

Figura 2.11: Obtenção de ácido propiônico a partir da fermentação do glicerol (Adaptado de WANG e YANG, 2013).....29

Figura 2.12: Obtenção da acroleína a partir da fermentação do glicerol (adaptado de BEHR et al., 2008)..30

Figura 2.13: Produtos de oxidação do glicerol (Adaptado de BEHR et al., 2008).....31

Figura 2.14: Formação de epóxido (Adaptado de ARESTA et al.,2006).....35

Figura 2.15: Reação da transesterificação do carbonato de alceno (Adaptado de ARESTA et al.,2006).....35

Figura 2.16: Reação da carboxilação direta do glicerol (Adaptado de ARESTA et al.,2006).....35

Figura 2.17: Reação de esterificação do glicerol (PS=poliestireno reticulado) (Adaptado de BEHR et al., 2008).....36

Figura 2.18: Caminhos da hidrogenólise do glicerol (Adaptado de NAKAGAWA et al., 2011).....37

Figura 2.19: Rotas para a obtenção do 1,3-propanodiol na indústria (Adaptado de BEHR et al., 2008).....38

Figura 2.20: Rota para a obtenção do 1,3-propanodiol a partir do glicerol utilizando catalisadores heterogêneos ácidos (Adaptado de NAKAGAWA et al., 2011).....39

Figura 2.21: Comparação da produção de 1,2-propanodiol a partir do glicerol e a partir do óxido de propileno (BEHR et al., 2008).....40

Figura 2.22: Rota para a obtenção do 1,2-propanodiol a partir do glicerol (Adaptado de AKIYAMA et al., 2009).....41

Figura 2.23: Mecanismo para a formação do propilenoglicol e do etilenoglicol utilizando catalisadores de Ru (Adaptado de MONTASSIER et al., 1991).....41

Figura 2.24: Mecanismo para a formação do propilenoglicol e o 1,3-propanodiol utilizando catalisadores bifuncionais (Adaptado de NAKAGAWA et al., 2011).....42

Figura 2.25: Mecanismo para a formação do propilenoglicol tendo o glicidol como produto intermediário (Adaptado de WANG e LIU, 2007).....42

Figura 2.26: Mecanismo para a formação do propilenoglicol tendo o 2-hidroxipropionaldeído como produto intermediário (Adaptado de LAHR e SHANKS, 2005).....43

Figura 2.27: Mecanismo para a formação do propilenoglicol proposto por Kurosaka et al. (Adaptado de KUROSAKA et al., 2008).....44

Figura 2.28: Mecanismo para a formação do propilenoglicol utilizando doadores de hidrogênio, onde M é o metal (Adaptado de GANDARIAS et al., 2012 (B)).....44

Figura 2.29: Mecanismo para a formação do propilenoglicol utilizando hidrogênio gerado in situ (Adaptado de CHHEDA et al., 2008).....45

Figura 3.1: Representação esquemática da unidade catalítica.....58

Figura 3.2: Exemplo de cromatograma dos produtos da reação.....59

Figura 4.1: Difratogramas dos catalisadores calcinados. +: CuO, *: NiAl2O4, o: NiO.....62

Figura 4.2: Perfis de DRX de catalisadores de níquel suportados em alumina encontrados por MATTOS et al. (2004).....62

Figura 4.3: Perfis de DRX de catalisadores CuNi/Al2O3 encontrados por GANDARIAS et al. (2012) (B).....63

Figura 4.4: Perfis de DRX dos catalisadores reduzidos. ♣: Cu(0), ♠ : Ni(0), ♦ : liga Ni/Cu.....65

Figura 4.5: Perfis de DRX de catalisadores CuNi/Al2O3 encontrados por LEE et al. (2004) onde: (a) Ni/Al2O3, (b) 1CuNi/Al2O3, (c) 3CuNi/Al2O3, (d) 5CuNi/Al2O3, (e) 7,5CuNi/Al2O3 e (f) 10CuNi/Al2O3.....65

Figura 4.6: Perfis de redução dos catalisadores (A) 10Cu20Ni/Al2O3, 20Cu20Ni/Al2O3, 20Cu/Al2O3, 20Cu10Ni/Al2O3 e (B) 20Cu30Ni/Al2O3, 20Ni/Al2O3, 30Cu20Ni/Al2O3.....67

Figura 4.7: Perfis de redução de catalisadores Cu/ZnO/Al2O3, Ni/Al2O3 e NiCu/Al2O3 encontrados por KHZOUZ et al. (2013).....68

Figura 4.8. Perfis de redução de catalisadores 10Ni/Al2O3, 9Ni/Al2O3, 8,4Ni/Al2O3, 7,3Ni/Al2O3, 4,4Ni/Al2O3 encontrados por MATTOS et al. (2004).....69

Figura 4.9: Perfis de redução de catalisadores 24.5Cu/Al2O3, 13,8Ni6,83Cu/Al2O3, 59,2Ni18,2Cu/Al2O3, 16Ni2Cu/Al2O3, 13,3Ni11,8Cu/Al2O3, 20,8Ni/Al2O3 encontrados por ARDIYANTI et al. (2012).....70

Figura 4.10. Perfis de redução de catalisadores Cu/Al2O3, CuNi/Al2O3 e Ni/Al2O3 encontrados por GANDARIAS et al. (2012) (A).....71

Figura 4.11. Perfis de TPD dos catalisadores (A) 10Cu20Ni/Al2O3, 20Cu20Ni/Al2O3, 20Cu/Al2O3, 20Cu10Ni/Al2O3 e (B) 20Cu30Ni/Al2O3, 20Ni/Al2O3, 30Cu20Ni/Al2O3.....73

Figura 4.12. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas a 500°C.....76

Figura 4.13. Rendimento de propilenoglicol depois de 6 h de reação em função temperatura, com o catalisador 20Cu20Ni/Al2O3, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....77

Figura 4.14. Conversão de glicerol em função da massa do catalisador 20Cu20Ni/Al2O3. Condições reacionais: temperatura de 150°C, pressão de 40 bar, 10% (v/v) de glicerol e velocidade espacial WHSV de 2 h-1.....78

Figura 4.15. Conversão global de glicerol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....79

Figura 4.16. Conversão a líquidos por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....80

Figura 4.17 Esquema reacional proposto da hidrogenólise do glicerol.....81

Figura 4.18. Rendimento de acetol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....81

Figura 4.19. Rendimento de propilenoglicol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....82

Figura 4.20. Rendimento de etanol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....82

Figura 4.21. Conversão global por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....85

Figura 4.22. Conversão a líquidos por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....85

Figura 4.23. Rendimento de acetol, propilenoglicol e etanol por tempo de reação a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 mL.min-1.....87

Figura 4.24 Conversão global por tempo de reação a 250 °C com soluções de glicerol 10, 20 e 30 % (v/v) com o catalisador 20Cu20Ni/Al2O3, velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador.....89

Figura 4.25. Conversão a líquidos por tempo de reação a 250 °C com soluções de glicerol 10, 20 e 30 % (v/v) com o catalisador 20Cu20Ni/Al2O3, velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador.....89

Figura 4.26: Rendimento de acetol por tempo de reação a 250 °C com soluções de glicerol 10, 20 e 30 % (v/v) com o catalisador 20Cu20Ni/Al2O3, velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador.....91

Figura 4.27: Rendimento de propilenoglicol por tempo de reação a 250 °C com soluções de glicerol 10, 20 e 30 % (v/v) com o catalisador 20Cu20Ni/Al2O3, velocidade espacial WHSV de 2 h-1, 1,25 g de catalisador.....91

Figura 4.28. Difratogramas dos catalisadores utilizados na hidrogenólise do glicerol a 250 °C e 40 bar; ♣ : Cu(0), ♠: Ni(0), ♦: liga Ni/Cu, *: NiAl2O4, • AlO(OH).....93

Figura 4.29 Análise de DRX do catalisador Ni/γ-Al2O3 hidrotermicamente tratado por 8 horas em diferentes temperaturas (a) não tratado, (b) 90°C, (c) 110°C, (d) 130°C e (e) 150°C.....93

Figura 4.30. Difratogramas do catalisador 20Cu20Ni/Al2O3 usado nas reações de hidrogenólise com 20% (v/v), 30% (v/v) e após a reação de 27 h. ♣: Cu(0), ♠ : Ni(0), : liga Ni/Cu, *: NiAl2O4, • AlO(OH).....94

Figura 4.31: Análise termogravimétrica (ATG) dos catalisadores (A) 10Cu20Ni/Al2O3, 20Cu20Ni/Al2O3, 20Cu/Al2O3, 20Cu10Ni/Al2O3, (B) 20Cu30Ni/Al2O3, 20Ni/Al2O3, 30Cu20Ni/Al2O3 após a reação de hidrogenólise do glicerol a 250 °C, utilizando solução de glicerol a 10 vol.% e velocidade espacial de 2 h-1.....96

Figura 4.32: Análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores (A) 10Cu20Ni/Al2O3, 20Cu20Ni/Al2O3, 20Cu/Al2O3, 20Cu10Ni/Al2O3, (B) 20Cu30Ni/Al2O3, 20Ni/Al2O3, 30Cu20Ni/Al2O3 após a reação de hidrogenólise do glicerol a 250 °C, utilizando solução de glicerol a 10 vol.% e velocidade espacial de 2 h-1.....98

Figura 4.33: Análises termogravimétricas (ATG) do catalisador 20Cu20Ni/Al2O3, após a reação de hidrogenólise do glicerol a 250 °C, para 20% (v/v) de glicerol, 30% (v/v) de glicerol e por um tempo de 27 horas utilizando solução de glicerol a 10 vol.% e velocidade espacial de 2 h-1.....99

Figura 4.34: Análise térmica diferencial (DTA) do catalisador 20Cu20Ni/Al2O3, após a reação de hidrogenólise do glicerol a 250 °C, para 20% (v/v) de glicerol, 30% (v/v) de glicerol e por um tempo de 27 horas utilizando solução de glicerol a 10 vol.% e velocidade espacial de 2 h-1.....100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C (BEATRIZ et al.,.2011)....20

Tabela 2.2: Diferença entre as diversas categorias de glicerol (Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2011)....22

Tabela 2.3: Mercado mundial de glicerol (BEATRIZ *et al.,*.2011)....24

Tabela 3.1: Catalisadores preparados por impregnação úmida....54

Tabela 3.2: Condições operacionais utilizadas no HPLC para as análises dos compostos provenientes da hidrogenólise....58

Tabela 3.3: Tempo de retenção dos compostos obtidos na reação de hidrogenólise....59

Tabela 4.1: Composição química real e teórica dos catalisadores de Ni-Cu/Al_2O_3 após a calcinação a 500°C....61

Tabela 4.2: Tamanho do cristal, dispersão e parâmetro de rede dos catalisadores reduzidos....66

Tabela 4.3: Grau de redução do CuO e do NiO calculados pela integração dos picos obtidos pela análise do TPR....72

Tabela 4.4: Quantidade de NH3 dessorvida e proporção de sítios fracos e fortes....75

Tabela 4.5: Características texturais das amostras calcinadas....73

Tabela 4.6. Massas de catalisador e as vazões correspondentes, utilizadas no teste difusional....77

Tabela 4.7: Condições reacionais para diferentes concentrações de glicerol....87

Tabela 4.8: Tamanho das partículas de Ni e da liga NiCu obtido nos catalisadores usados na reação de hidrogenólise do glicerol....95

Tabela 4.9: Perda de massa dos catalisadores depois da reação hidrogenólise do glicerol a 250 °C e velocidade espacial de 2 h^{-1}....97

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 16

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

2.1. Glicerol: propriedades e produção 19

2.2. Mercado de glicerol 23

2.2.1. Mercado mundial 23

2.2.2. Mercado brasileiro 26

2.3. Conversão do glicerol 28

2.4. Hidrogenólise do glicerol 37

2.4.1. Produção do 1,3-propanodiol 38

2.4.2. Produção do 1,2-propanodiol 40

2.5. Catalisadores para a hidrogenólise do glicerol 46

2.5.1. Catalisadores de metais nobres 46

2.5.2. Catalisadores de metais de transição 47

2.5.2. Reação de hidrogenólise sem a utilização de hidrogênio externo 51

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA 54

3.1. Preparação de catalisadores 54

3.2. Caracterização dos catalisadores 55

3.2.1. Composição química 55

3.2.2. Análise textural 55

3.2.3. Difração de raios X (DRX) 55

3.2.4. Redução à temperatura programada (TPR) 56

3.2.5. Dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3) 56

3.3. Avaliação catalítica 57

3.4. Desempenho catalítico 59

3.5. Caracterização após as reações 60

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES 61

4.1. Caracterização dos catalisadores 61

4.1.1 Composição química (FRX) 61

4.1.2 Difração de Raios X (DRX) 61

4.1.3. Redução a temperatura programada (TPR) 67

4.1.4. Dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3) 72

4.1.4. Análise Textural 74

4.2. Hidrogenólise do glicerol 76

4.2.1. Testes preliminares 76

4.2.2. Testes de estabilidade 78

4.2.3. Testes catalíticos com diferentes concentrações de glicerol 87

4.3. Caracterizações após a reação 92

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES 101

5.1 - Conclusões 101

5.2 - Sugestões 103

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 105

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são a maior fonte de energia no cenário atual mundial, mas com a legislação ambiental mais rígida com relação às emissões de dióxido de carbono na atmosfera, a preocupação com as mudanças climáticas globais ocasionadas por essas emissões e a diminuição das reservas de petróleo em todo o mundo, buscam-se alternativas para essas questões. E nesse contexto a biomassa tem aparecido como uma fonte renovável de combustíveis e derivados químicos.

Alguns processos de conversão da biomassa estão sendo desenvolvidos como a obtenção de bio-óleo com a pirólise ou com a liquefação em alta pressão, a obtenção de polióis a partir do sorbitol, a produção de biodiesel através de óleos e gorduras vegetais, e também a hidrogenólise do glicerol aos propanodióis, que são muito utilizados na indústria ou são compostos iniciais para a produção de polímeros (GANDARIAS et al., 2012 (A)).

Durante as últimas três décadas, a produção de óleos e gorduras aumentou drasticamente. Em 1970 a produção total de óleos e gorduras foi de 40 milhões de toneladas e este valor subiu para 144 milhões em 2005. Um aumento para 200 milhões de toneladas é previsto para 2015. Esse crescimento considerável pode ser atribuído à produção de biodiesel que tem aumentado em todo mundo (BEHR et al., 2008).

No Brasil, de acordo com a ANP, em 2005 a produção acumulada de biodiesel era em torno de 705 metros cúbicos, em 2006 cresceu para 69 mil e até maio de 2013, há uma produção acumulada perto de 1,16 milhão de metros cúbicos de biodiesel. A razão desse crescimento é porque em 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho desse mesmo ano, a quantidade de biodiesel no diesel era de 2%; entre julho de 2008 e junho de 2009, uma quantidade de 3%, e entre julho e dezembro de 2009, de uma quantidade de 4%, conforme a Resolução ANP nº 20, de 9/7/2008. A partir de 1/1/2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume, conforme a Resolução CNPE nº 6 de 16/9/2009.

A produção de biodiesel ocorre majoritariamente a partir da transesterificação de óleos e gorduras, gerando o glicerol como subproduto. Com o crescimento da produção mundial de biodiesel passou a haver um excesso de glicerol no mercado, que antes vinha da indústria de sabão, também como um subproduto. De acordo com a revista

BiodieselBR, estima-se que por ano 1,5 milhão de toneladas de glicerol são provenientes apenas das indústrias de biodiesel no mundo todo.

O glicerol (1,2,3-propanotriol) pode ser produzido a partir de óleos e gorduras com as reações de saponificação, hidrólise ou obtido como um subproduto através da reação de transesterificação. Ele é utilizado nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, cosméticas e também para a produção da nitroglicerina. Atualmente, grande parte da glicerina produzida no Brasil é queimada em fornos e caldeiras para a geração de energia em unidades industriais, como na produção do biodiesel, siderúrgicas entre outras.

Com uma grande quantidade de glicerol no mercado o preço deste, consequentemente, vem decrescendo. No mercado europeu, por exemplo, o preço do glicerol bruto entre 2000 e 2003 cresceu de 1000 para 1300 Euros a tonelada e entre 2004 e 2006 decresceu de 700 para 500 Euros a tonelada (BEHR et.al., 2008). Por esse motivo, o interesse em encontrar novas aplicações para este glicerol excedente tem aumentado substancialmente.

Muitos estudos vêm sendo apresentados para a conversão da glicerina em produtos de maior valor agregado. Muitos produtos podem ser obtidos a partir da glicerina como 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, diferentes éteres butílicos, β-caroteno, ácido propiônico, etanol, metano, gás de síntese e hidrogênio (BAUER et. al,. 2013). Nesse trabalho foi estudada a produção do 1,2-propanodiol através da hidrogenólise do glicerol.

O 1,2-propanodiol (propilenoglicol) é um produto não tóxico e de alta demanda química, utilizado para a produção de resinas de poliésteres, produtos alimentares, anticongelante, detergentes líquidos, produtos farmacêuticos, entre outros. Atualmente, a produção comercial de 1,2-propanodiol é essencialmente através da hidratação de óxido de propileno (HUANG et al., 2008). Sua obtenção através do glicerol é pela reação de hidrogenólise que envolve a quebra de ligação química C-O e a adição simultânea de hidrogênio. Como o glicerol é um composto saturado e tem uma elevada razão oxigênio/ carbono, a hidrogenólise é a rota mais atrativa para a conversão do glicerol (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2010).

Os catalisadores mais utilizados para essa reação, como também para a hidrogenação, são os metais nobres, como o rutênio, que apresentam altas atividades

catalíticas. Outros metais, como Cu, Ni e Co também são conhecidos na reação de hidrogenação. Apesar da atividade ser geralmente menor do que a obtida com metais nobres, estes apresentam vantagens como baixos preços e uma maior resistência ao envenenamento por impurezas.

O cobre é o metal mais utilizado como o componente ativo no catalisador de hidrogenólise do glicerol por causa da alta seletividade ao 1,2 propanodiol. Com os catalisadores de níquel o produto principal é também o 1,2- propanodiol, entretanto há a formação de outros subprodutos, como o etilenoglicol e o etanol, e a seletividade ao 1,2- propanodiol é relativamente baixa quando comparada com o catalisador a base de cobre (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2010). Mas sabe-se que catalisadores de níquel têm uma alta atividade para a reforma de glicerol, para gerar hidrogênio in situ, sem a necessidade de um fornecimento externo de hidrogênio. Com isso evita-se a utilização de hidrogênio externo, que é geralmente produzido a partir de combustíveis fósseis.

Com base nisso, o objetivo dessa dissertação é a produção de propilenoglicol utilizando hidrogênio in situ. Para isso, serão preparados catalisadores bimetálicos de Ni e Cu suportados em alumina para a reação de hidrogenólise do glicerol. O níquel será usado com o objetivo de gerar hidrogênio in situ pela reforma do glicerol, e o cobre para que se obtenha uma alta seletividade para 1,2-propanodiol. Os catalisadores serão testados em reator contínuo e pretende-se encontrar o catalisador que tenha a melhor atividade, estabilidade e seletividade a propilenoglicol na reação de hidrogenólise.

No capítulo 2 é apresentado o estado da arte da reação de hidrogenólise do glicerol, os catalisadores mais utilizados na reação, o desempenho dos mesmos na conversão de glicerol e seletividade a propilenoglicol e a os mecanismos apresentados pela literatura.

O capítulo 3 mostra a metodologia experimental utilizada neste trabalho para o preparo, caracterização dos catalisadores e os testes reacionais realizados.

Os resultados experimentais e as discussões são apresentados no capítulo 4, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros no capítulo 5 e a bibliografia no capítulo 6.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Glicerol: propriedades e produção

O glicerol (1,2,3 propanotriol) é um composto químico conhecido há mais de dois séculos. Foi descoberto em 1783 pelo químico suíço Carl Wilhelm Scheele, que notou a formação de um líquido com um sabor doce, quando tratava óleos naturais com metais alcalinos. O nome glicerol foi dado em 1811 pelo químico Michel Eugene Chevreul que deduziu seu nome da palavra grega "glycos" (=doce) (BEATRIZ *et al.*,2011).. A Figura 2.1 mostra a estrutura química do glicerol e a Tabela 2.1 mostra algumas propriedades físico-químicas do glicerol puro.

O grupamento de três hidroxilas determina a sua solubilidade. Ele é completamente solúvel em água, álcoois, ligeiramente solúvel em éter e dioxana, mas insolúvel em hidrocarbonetos (TAN *et al.*, 2013). É também um bom solvente para muitas substâncias como o iodo, bromo e fenol, devido a presença do grupo hidroxila. O glicerol é um composto químico estável em condições normais de armazenamento e manuseio. Mas pode tornar-se explosivo quando em contato com agentes oxidantes fortes, como o clorato de potássio ($KClO_3$).

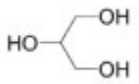


Figura 2.1: Estrutura do glicerol (BEATRIZ et al., 2011).

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C (adaptado de BEATRIZ *et al.,*2011).

Fórmula química	$C_3H_8O_3$
Massa Molecular	92,09382 $g.mol^{-1}$
Densidade	1,261 $g.cm^{-3}$
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290°C
Calorias	4,32 $kcal.g^{-1}$
Ponto de fulgor	160°C
Tensão superficial	64,00 $mN.m^{-1}$
Coeficiente de temperatura	-0,0598 mN $(mK)^{-1}$

O primeiro uso técnico do glicerol foi em 1866 na produção de trinitrato de glicerol, também conhecido como nitroglicerol (dinamite). A dinamite é formada quando o nitroglicerol é absorvido em terra diatomácea, que pode ser utilizada como um explosivo, por exemplo, para a construção de túneis, canais e ferrovias. Desde a década de 40 a produção de glicerol tem sido a partir da epicloridrina, que é proveniente do propeno, um derivado de petróleo (Figura 2.2). A glicerina também pode ser obtida pelo processo de fermentação do álcool alélico e da hidrogenação de carboidratos (BEATRIZ *et al.,*2011).

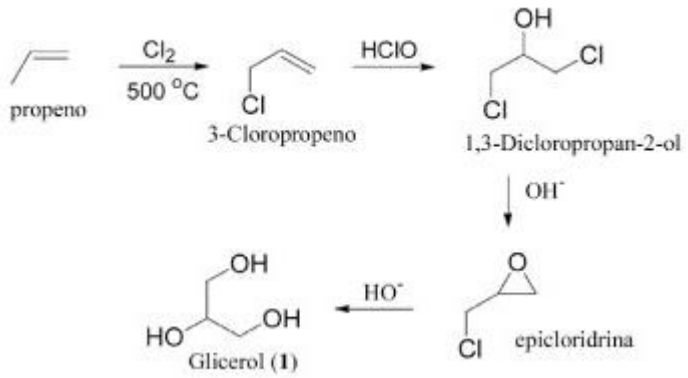


Figura 2.2: Produção de glicerol a partir da epicloridrina (BEATRIZ *et al.,.*2011).

Além desses dois processos diretos de produção de glicerina, ela também é obtida como um subproduto da produção de biodiesel. A reação é uma transesterificação de triglicerídeos com excesso de álcool (metanol ou etanol) e catalisada com uma base (normalmente KOH ou NaOH) (Figura 2.3). Ao final da reação, há uma separação de duas fases no produto final, como mostra a Figura 2.4, a fase superior que é rica no produto principal, o biodiesel, e a fase inferior rica em glicerol; essa separação ocorre porque as densidades do glicerol e do biodiesel são diferentes assim como as suas polaridades.

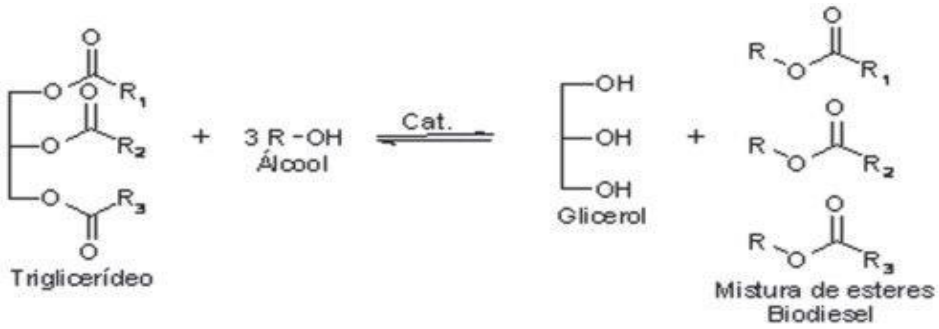


Figura 2.3: Produção de biodiesel (SILVA e BURLAMAQUI, 2009).

Figura 2.4: Separação de fases do biodiesel.

Na reação de transesterificação a glicerina é o principal subproduto (em torno de 10% da massa total do produto) e ela tem em torno de 20% de impurezas. As principais impurezas são: catalisador, álcool, ácidos graxos, sais e água. Hoje, a produção de glicerol a partir da transesterificação de gorduras e óleos vegetais se tornou a maior fonte de glicerol. O crescimento da indústria de biodiesel criou um excedente de glicerina no mercado, o que resultou na diminuição dos preços de glicerol e as preocupações ambientais associadas ao glicerol contaminado. A Tabela 2.2 mostra as diferenças entre as diversas categorias de glicerol. Pode-se observar que as diferenças entre o glicerol comercial e o purificado são menores enquanto que diferenças maiores podem ser encontradas entre o glicerol cru e o purificado. O glicerol purificado ou refinado é frequentemente obtido com características parecidas com o glicerol comercial, devido à sua utilização em materiais como produtos medicinais, alimentos e cosméticos.

Tabela 2.2: Diferença entre as diversas categorias de glicerol (Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2011).

Parâmetro	**Glicerol cru**	**Glicerol purificado**	**Refinado/glicerol comercial**
Teor de glicerol (%)	60–80	99,1–99,8	99,2–99,98
Teor de umidade (%)	1,5–6,5	0,11–0,8	0,14–0,29
Cinzas (%)	1,5–2,5	0,054	<0,002
Sabão (%)	3,0–5,0	0,56	N/A
Acidez (pH)	0,7–1,3	0,10–0,16	0,04–0,07
Cloreto (ppm)	ND	1,0	0,6–9,5
Cor (*American Public Health Association*)	Escuro	Amarelo	Incolor

2.2. Mercado de glicerol

2.2.1. Mercado mundial

A produção de biodiesel está crescendo mundialmente ao longo dos anos, isso por causa de seus benefícios ambientais e o fato deste ser obtido através de fontes renováveis. Este aumento da produção de biodiesel é a principal razão de haver uma grande quantidade de glicerol no mercado. O glicerol pode também ser obtido através do sabão e ácidos graxos.

O glicerol tem um grande mercado e os principais são a indústria farmacêutica, o mercado de uso pessoal (cosmético) e alimentício, onde a glicerina tem uma maior pureza (Figura 2.5 e Tabela 2.3). Destaca-se também fabricação de poliéteres e polióis. Porém esses mercados não absorvem toda a glicerina produzida, havendo assim um excesso da mesma.

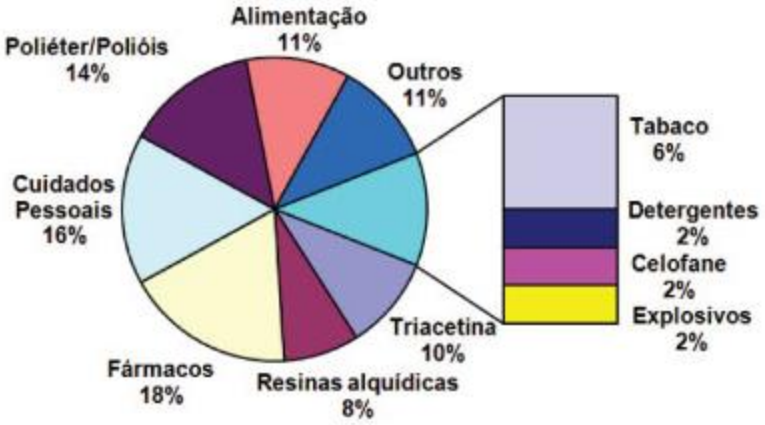


Figura 2.5: Mercado do glicerol (volumes e usos industriais) (BEATRIZ *et al.,* 2011).

Tabela 2.3: Mercado mundial de glicerol em 2011 (adaptado de BEATRIZ *et al.,* 2011).

	Mercado (%)			
Uso como	EUA (160.000 t/ano)	Europa (190.000 t/ano)	Japão (50.000 t/ano)	China (80.000 t/ano)
Fármacos	39,5	23,1	34,0	5,2
Tabaco	15,8	2,5	5,3	7,3
Triacetato de glicerina	-	14,4	-	-
Alimentação	14,5	5,6	-	-
Poliéter álcool	10,5	13,1	11,6	5,2
Tintas	9,2	13,1	19,5	49,0
Celofane	2,0	4,4	3,8	1,5
Dinamite	0,6	3,1	1,9	3,1
Pasta de dentes	-	-	-	16,0
Cosméticos	-	-	-	6,3
Miscelâneas	7,9	20,6	23,9	7,2

A produção mundial do glicerol esteve estável e baixa de 1990 até 2003, a partir desse período a produção de biodiesel aumentou significativamente, correspondendo ao grande aumento da quantidade de glicerol cru em 2004 (Figura 2.6). Depois disso, a produção de biodiesel cresceu drasticamente, correspondendo a grande produção de glicerol.

De acordo com AYOUB e ABDULLAH (2011), a *National Biodiesel Board* relatou que houve uma produção anual de biodiesel igual a 450 milhões de galões de biodiesel em 2007, o que foi um grande aumento em comparação a 2005, em que a produção foi de 100 milhões de galões. A produção de glicerol foi baixa até 2005, depois disso, outros países como Estados Unidos, Malásia, Indonésia, Índia e China se envolveram na produção de biodiesel entre 2006 e 2007, contribuindo para o aumento da produção de glicerol. Depois de 2007, a produção de glicerol rapidamente cresceu devido a grande produção de biodiesel por esses países.

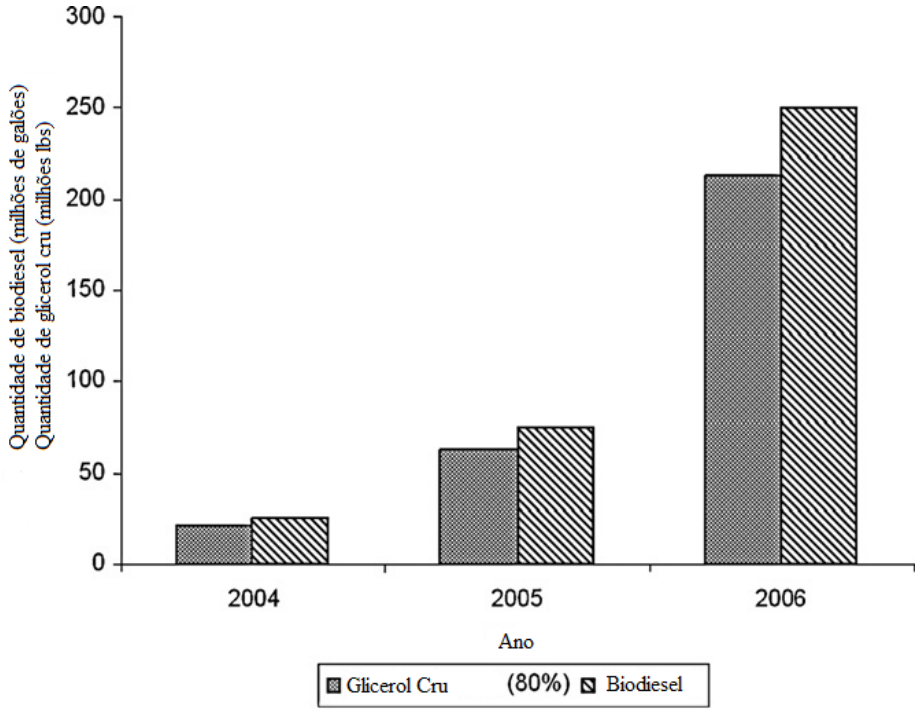


Figura 2.6: Produção de biodiesel e glicerol cru entre 2004 e 2006 (Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2011).

Atualmente, o mercado de glicerina é pequeno globalmente. A produção mundial é em torno de 2 milhões de libras e o seu valor é em torno de 1 bilhão de dólares anualmente (MCCOY, 2005). As principais regiões onde o glicerol é produzido em grande quantidade são União Européia, Estados Unidos e sudeste asiático.

Na Figura 2.7 AYOUB e ABDULLAH (2011) fizeram uma estimativa da produção de glicerol a partir do biodiesel em diferentes países. A Figura mostra que a produção de glicerol irá alcançar 5,8 bilhões de libras em 2020, o que é devido a demanda de biodiesel, que será de 8 bilhões de galões em 2020 de acordo com as projeções. A Figura também mostra que até 2006 a glicerina foi principalmente produzida pela União Europeia, e depois desse período a produção de glicerol cresceu rapidamente e outros países como os Estados Unidos, Indonésia, Malásia, China e India começaram a produção de glicerol. Essa produção depois de 2006 foi tão rápida e contínua que chegou a atingir 2 bilhões de libras em 2009. A projeção sugere que a produção de glicerol chegará a 4 bilhões de libras em 2015 e 6 bilhões de libras em 2020, isso se a produção de biodiesel continuar crescendo no mesmo ritmo.

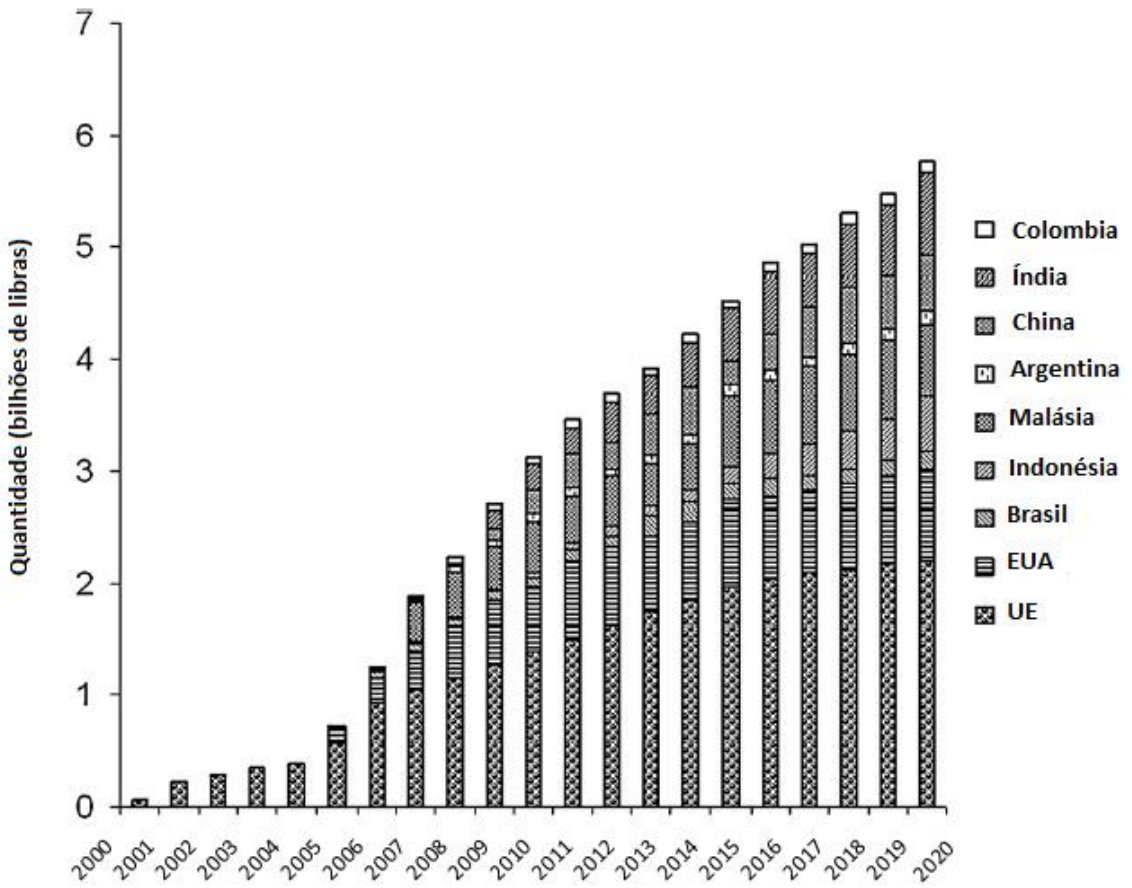


Figura 2.7: Estimativa da produção de glicerol em diferentes países (Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2011).

2.2.2. Mercado brasileiro

A implantação da Lei Federal n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005, relacionada à aplicação dos recursos energéticos, obrigou, a partir de janeiro de 2008, o acréscimo de 2% de biodiesel no diesel comum, o chamado B2. Esse teor aumentou para 3% (B3) entre julho de 2008 a junho de 2009, 4%, (B4) entre julho e dezembro de 2009 e a partir de 01/01/2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume (B5), conforme Resolução CNPE nº 6 de 16/09/2009 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP). O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), criado em 2004, teve como objetivo a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. A Figura 2.8 mostra a produção de biodiesel no período de janeiro de 2005 a maio de 2013.

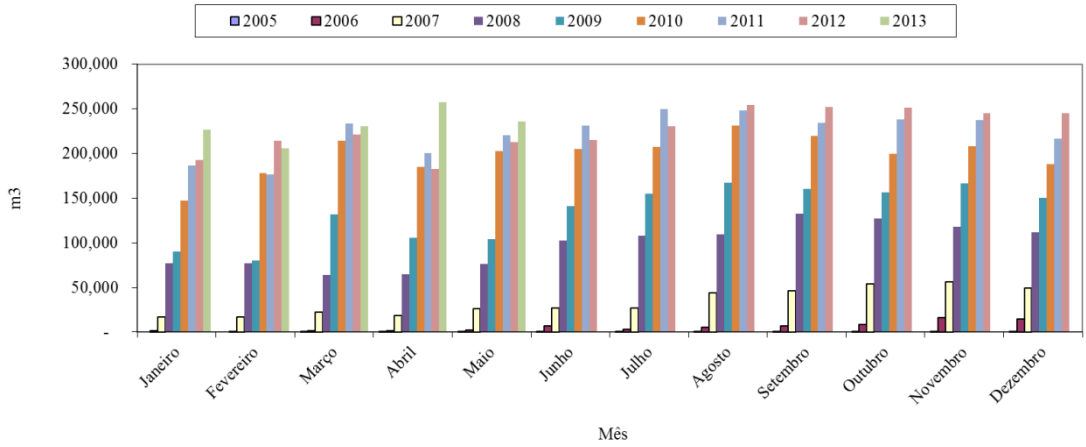


Figura 2.8: Produção de biodiesel no período de janeiro de 2005 a maio de 2013 (ANP, 2013).

Pode-se observar pela Figura 2.8, que a produção de biodiesel no Brasil cresceu ao longo dos anos mostrados e em abril de 2013 houve um maior aumento quando comparado ao mesmo período do ano anterior. De acordo com a revista Valor o crescimento da produção de biodiesel no Brasil acompanha a tendência de elevação no consumo de diesel do tipo B, resultado da mistura de 95% de diesel comum com 5% de biodiesel. De janeiro a maio de 2013, a demanda interna por diesel cresceu 6,7% em relação ao mesmo intervalo do ano passado.

Projeções mostram que a produção de biodiesel no Brasil vai triplicar até 2020. Neste mesmo ano, a estimativa é que serão produzidos 1,4 bilhões de litros de glicerol. A Figura 2.9 mostra essa projeção.

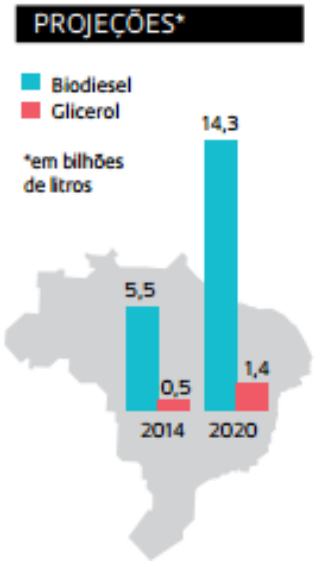


Figura 2.9: Projeção da produção de biodiesel em 2014 e 2020 (PESQUISA FAPESP, 2012).

Com o crescimento desse biocombustível no mercado brasileiro, consequentemente há também o aumento do glicerol oriundo da reação de transesterificação. Boa parte da glicerina gerada nas plantas de biodiesel no Brasil é queimada em fornos e caldeiras para geração de energia calorífica em unidades industriais, como na produção do mesmo biocombustível, além de olarias, siderúrgicas entre outras (PESQUISA FAPESP, 2012).

De acordo com ZAKARIA *et al.* (2013) o valor de mercado do glicerol obtido pela transesterificação e purificado através da destilação está em torno de 1 US$ por quilo. E o preço da glicerina com resíduos (metanol, catalisador e água) vem decrescendo desde 2001, com os preços variando de 0,35 US$ a 0,45 US$ por quilo em 2010.

Assim, algumas empresas de biodiesel não apenas no Brasil, mas também no cenário mundial, têm tido alguns problemas com a quantidade excessiva de glicerol que não tem espaço no mercado, ficando assim estocados nas empresas sem destino. Pensando em uma solução para o problema, há pesquisas que estão agregando valor na cadeia do glicerol, tornando esse subproduto que hoje não tem muito valor no mercado, em uma matéria-prima para a produção de derivados que possuem um alto valor agregado.

2.3. Conversão do glicerol

Algumas rotas encontradas na literatura para a conversão do glicerol são: fermentação, oxidação, desidratação, redução, gaseificação, carboxilação, esterificação e hidrogenólise, como mostra a Figura 2.10.

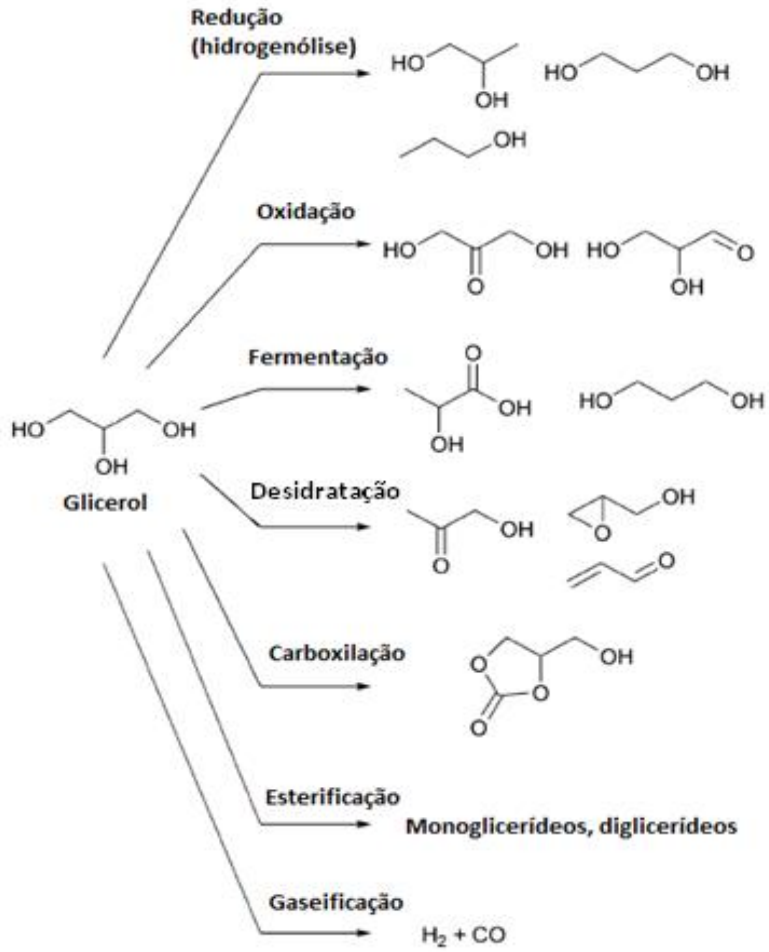


Figura 2.10: Produtos da conversão do glicerol (Adaptado de NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2010).

Fermentação

Vários estudos têm mostrado que o glicerol pode ser uma boa fonte de carbono para a obtenção do ácido propiônico através da fermentação com um rendimento mais elevado e com uma formação de ácido acético muito menor em comparação com a glicose (WANG e YANG, 2013). A Figura 2.11 mostra a reação da obtenção de ácido propiônico a partir do glicerol utilizando a bactéria *P. freudenreichii*.

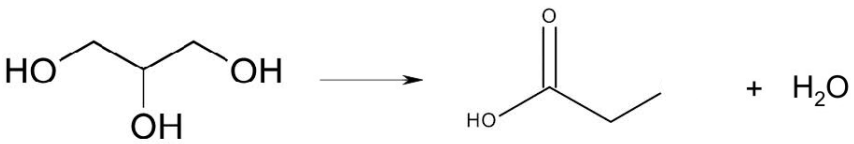


Figura 2.11: Obtenção de ácido propiônico a partir da fermentação do glicerol (Adaptado de WANG e YANG, 2013).

Além do ácido propiônico, com a fermentação do glicerol pode-se obter outros produtos como o 1,3-propanodiol utilizando bactérias como *Bacillus, Klebsiella, Citrobacter*, *Enterobacter, Clostridium* e *Lactobacillus*. Nessa reação, o glicerol pode ser convertido em 3-hidroxipropanal por reação enzimática em uma solução aquosa à temperatura e pressão ambiente obtendo rendimentos maiores que 85% (BEHR *et al.*, 2008).

Utilizando a cultura *Lactobacillus reuteri* o glicerol é fermentado a 3-hidroxipropanal e posteriormente submetido a desidratação térmica, formando a acroleína (BEHR *et al.*, 2008). A Figura 2.12 mostra um esquema dessa reação.

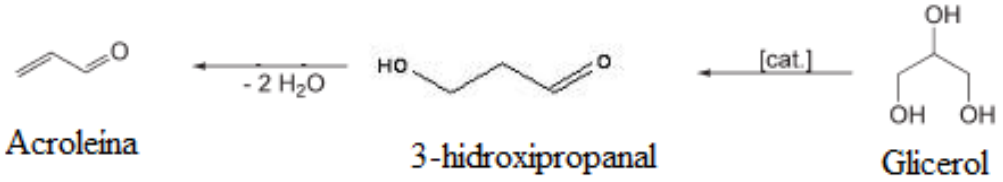


Figura 2.12: Obtenção da acroleína a partir da fermentação do glicerol (adaptado de BEHR *et al.*, 2008).

Oxidação

A oxidação do glicerol é uma via complexa de reações que podem conduzir a um grande número de produtos, como mostra a Figura 2.13.

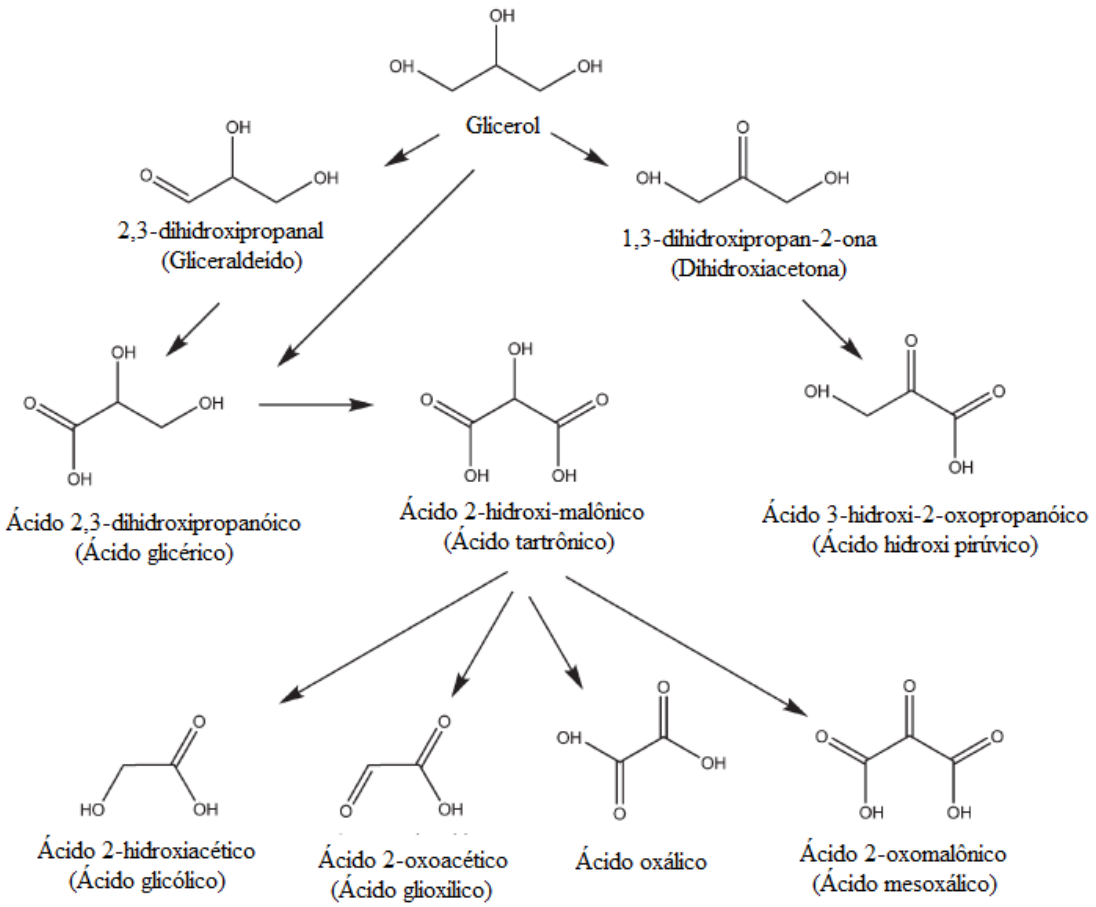


Figura 2.13: Produtos de oxidação do glicerol (Adaptado de BEHR *et al.*, 2008).

Dependendo das condições de reação (pH, temperatura, relação substrato/metal) e o metal utilizado, a reação pode ser direcionada ou para a oxidação do grupo hidroxi primário ou o secundário. Oxidações catalíticas aeróbicas de glicerol foram investigadas com catalisadores de platina, paládio e ouro. Além disso, as oxidações eletrocatalíticas não aeróbicas de glicerol, utilizando tetrametil-piperidina-1-oxilo como agente de oxidação e Ag / AgCl como catalisador, foram também introduzidas (CIRIMINNA *et al.*, 2006).

Os catalisadores de platina são os mais utilizados para a oxidação de álcoois primários e secundários obtendo seletividades altas. Por exemplo, utilizando platina suportada em carvão ativo na oxidação do glicerol o produto principal é o ácido glicérico com seletividade igual a 55% e conversões iguais a 90% (BEHR *et al.*, 2008).

Gaseificação

A conversão do glicerol a hidrogênio pode ser realizada por várias técnicas, tais como a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma em fase líquida e reforma com água supercrítica. As principais são a reforma a vapor e a reforma em fase líquida, que serão descritas mais detalhadamente a seguir.

Reforma a vapor

A reforma a vapor é o método mais comum para a produção de hidrogênio. No processo de reforma a vapor do glicerol há a formação de CO_2 e H_2 em um processo altamente endotérmico (Eq. 1), absorvendo mais calor do que o envolvido na reação de shift (Eq. 2). Então, a reação global de reforma a vapor é endotérmica. A reforma a vapor é um processo a altas temperaturas (em torno de 400°C) e pressões baixas (normalmente atmosférica), geralmente utilizando reatores de leito fixo (BEHR *et al.*, 2008).

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2 \qquad \text{Eq. (1)}$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \text{Eq. (2)}$$

A reforma do glicerol resulta em uma razão molar H_2/CO_2 igual a 2,33 (7/3) (Eq. 1). Após a obtenção de CO e H_2 por decomposição do glicerol o CO reage com vapor d'água formando CO_2 e H_2, essa reação também é conhecida como reação de shift (Eq. 2), que é inibida por altas temperaturas e não é afetada pela pressão (ADHIKARI *et al.,* 2009).

Além do CO_2, CO e H_2 há também a formação de CH_4 através das reações de metanação (Eq. 3 e 4), que são favorecidas em altas temperaturas; sua produção decresce se a temperatura e a razão água/glicerol diminuir.

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad \text{Eq.(3)}$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \qquad \text{Eq.(4)}$$

Uma preocupação nessa reação é a formação de coque na superfície do catalisador (Eq. 5-8), o que desativa o mesmo. A formação de H_2 é maximizada em

temperaturas maiores que 627°C, a pressões iguais a 0,1 MPa e razão molar água/glicerol igual a 9. Nessas condições, a formação de metano é minimizada e a formação de carbono é termodinamicamente inibida (PRAKASH *et al.*, 2009).

$$2CO+3H_2 \rightleftarrows CO_2 + C \qquad \text{Eq.(5)}$$

$$CH_4 \rightleftarrows 2H_2+C \qquad \text{Eq.(6)}$$

$$CO+H_2 \rightleftarrows H_2O + C \qquad \text{Eq.(7)}$$

$$CO_2+2H_2 \rightleftarrows 2H_2O + C \qquad \text{Eq.(8)}$$

Reforma em fase líquida

O processo de reforma em fase líquida foi desenvolvido por Dumesic e colegas de trabalho na Universidade de Wisconsin. Essa reação segue as mesmas equações descritas na Eq. (1-2), entretanto, nesse processo o glicerol está em fase líquida. Nesse processo, são utilizadas pressões maiores do que na reforma a vapor (25-35 bar) e a temperatura de reação é menor (200-250°C). Com essas condições a reação de shift é termodinamicamente mais favorável (ADHIKARI *et al.,* 2009).

Como a maioria da biomassa utilizada no processo de reforma é difícil de vaporizar, o processo em fase líquida apresenta a vantagem de não necessitar de vaporização e também produz uma menor quantidade de CO, o que pode ser considerado como outra vantagem (ADHIKARI *et al.,* 2009).

No processo há a quebra de ligações C-C, C-H e O-H da molécula de glicerol, deixando preservadas as ligações C-O. Nas condições reacionais, a hidrogenação do CO ou CO_2 em hidrocarbonetos pode ocorrer. Um catalisador eficiente deve evitar a quebra das ligações C-O e a hidrogenação do CO ou CO_2 em alcanos, o que é bastante favorável nas condições reacionais (VAIDYA e RODRIGUES, 2009).

Pequenas quantidades de metano são geralmente encontradas na fase gasosa. O produto em fase líquida é uma mistura de derivados de glicerol como álcoois e ácidos de um a três carbonos e outros subprodutos (ADHIKARI *et al.,* 2009).

O maior desafio na reforma em fase líquida do glicerol é obter uma alta seletividade ao hidrogênio, evitando as reações paralelas ou reações que consomem hidrogênio, como metanação ou a reação de Fischer-Tropsch.

A produção de hidrogênio usando a reforma em fase líquida tem algumas vantagens quando comparado com a reforma a vapor. Algumas estão listadas abaixo (DAVDA *et al.,* 2005):

- A reforma em fase líquida elimina a necessidade de vaporizar a água e o glicerol, o que reduz a energia necessária para a produção de hidrogênio.
- Os compostos oxigenados de interesse são não inflamáveis e não tóxicos, permitindo que esses sejam armazenados e manuseados com segurança.
- A reforma em fase líquida ocorre em temperaturas e pressões onde a reação de shift é favorável, fazendo com que haja uma menor quantidade de CO no reator.
- A reação é conduzida em pressões onde o hidrogênio pode ser purificado e o CO_2 pode ser separado eficientemente, como por exemplo, por sequestro de CO_2.
- As baixas temperaturas minimizam as reações de decomposição indesejáveis que geralmente ocorrem.
- A produção de H_2 e CO_2 pode ser feita em apenas uma etapa, em baixas temperaturas, em comparação com multi-reatores na reforma a vapor.

Carboxilação

O método da síntese de carbonato de glicerol é descrito na literatura como a transesterificação do carbonato de etileno ou propeno. Mas essa tecnologia não é apropriada porque ambos são preparados por carboxilação do óxido de eteno ou óxido de propeno, formados por epoxidação da olefina correspondente (Figura 2.14) (ARESTA *et al.,*2006).

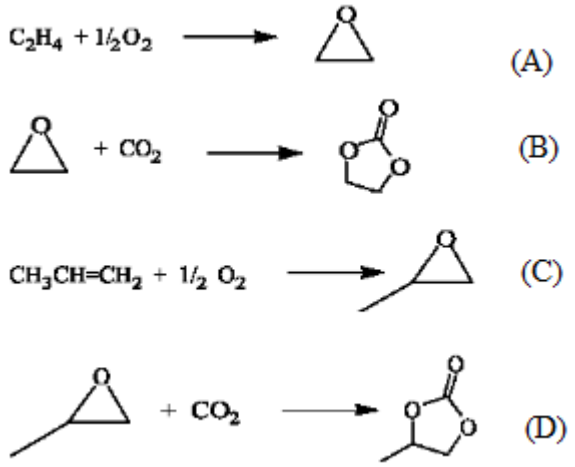


Figura 2.14: Formação de epóxido (Adaptado de ARESTA *et al.,*2006).

A formação de epóxido (reações A-C) é a etapa limitante no processo do ponto de vista de rendimento e seletividade, enquanto tanto a carboxilação do alceno (reações B-D) e a transesterificação do carbonato de alceno (Figura 2.15) ocorrem com bons rendimento e seletividade (ARESTA *et al.,*2006).

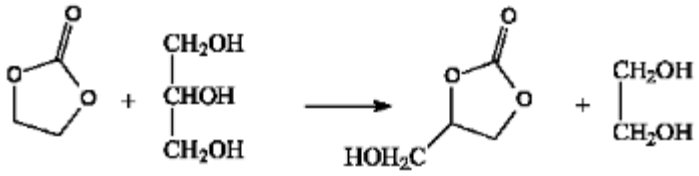


Figura 2.15: Reação da transesterificação do carbonato de alceno (Adaptado de ARESTA *et al.,*2006).

ARESTA *et al.* (2006) estudaram a carboxilação direta do glicerol utilizando n-$Bu_2Sn(OMe)_2$ como catalisador em um reator em batelada a uma temperatura de 180°C e pressão de CO_2 igual a 5 MPa. É um processo muito interessante que converteria dois resíduos (glicerol e CO_2) em um produto de valor agregado (Figura 2.16).

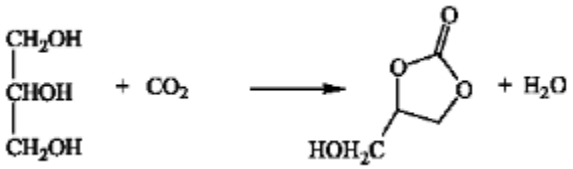


Figura 2.16: Reação da carboxilação direta do glicerol (Adaptado de ARESTA *et al.,*2006).

Esterificação

Monoésteres de glicerol podem ser preparados pela esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos e também pela transesterificação com seus ésteres metílicos (Figura 2.17). Os monoésteres podem ser usados como emulsificantes na indústria de alimentos, cosméticos e em produtos farmacêuticos.

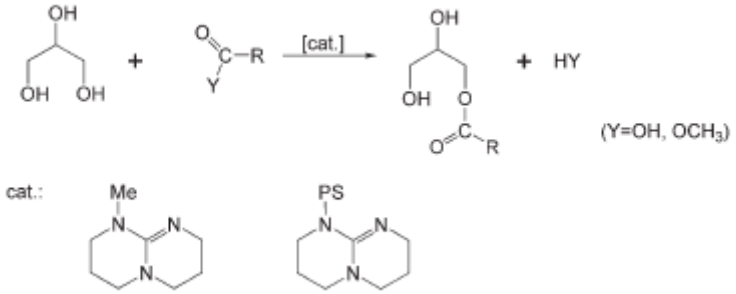


Figura 2.17: Reação de esterificação do glicerol (PS=poliestireno reticulado) (Adaptado de BEHR *et al.*, 2008).

A reação descrita na Figura 2.17 foi estudada por BARRAULT *et al.* (2005) que converteu o glicerol em monoglicerídeos com diferentes ésteres metílicos, usando guanidina como catalisador homogêneo. A reação de transesterificação foi conduzida com proporções estequiométricas de glicerol e ésteres metílicos e realizados a uma temperatura de 110°C, atingido assim rendimento entre 96% e 100% com um tempo de reação de 8 horas.

Utilizando catalisadores heterogêneos houve um decréscimo de 62%, para os ésteres metílicos mais curtos, a 47% para os ésteres metílicos mais longos. Para di e triésteres a situação se inverteu, com o aumento do comprimento da cadeia carbônica a seletividade também aumenta.

A reação também é influenciada pelo solvente, ficando mais lenta com solventes em que os ésteres metílicos são fracamente miscíveis. Em solventes com boa miscibilidade a velocidade da reação é tão elevada como na ausência de solvente (BEHR *et al.*, 2008).

2.4. Hidrogenólise do glicerol

A hidrogenólise é uma classe de redução que envolve quebra de ligação química resultando em um substrato orgânico e adição simultânea de hidrogênio às moléculas restantes (NAKAGAWA *et al.*, 2011). No caso do glicerol, a hidrogenólise pode gerar os seguintes produtos: 1,2-propanodiol (propilenoglicol), 1,3- propanodiol, 1-propanol, 2-propanol, etanol e etilenoglicol (Figura 2.18).

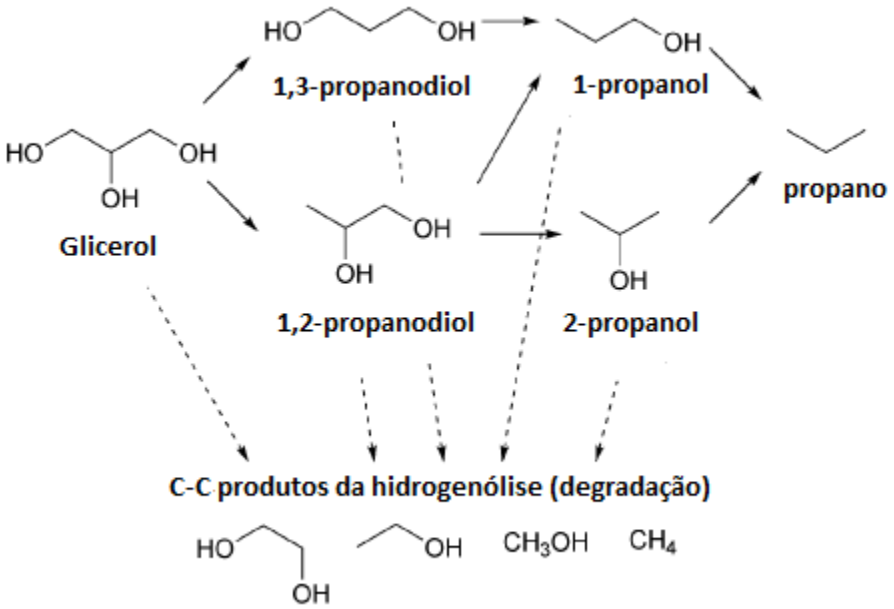


Figura 2.18: Caminhos da hidrogenólise do glicerol (Adaptado de NAKAGAWA *et al.*, 2011).

O glicerol pode ser convertido por hidrogenólise em 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, que são produtos de alto valor agregado para indústria de cosméticos e de polímeros, respectivamente. O consumo mundial por ano do 1,2-propanodiol, por exemplo, é de 1,4 milhões de toneladas e os maiores produtores dos propanodióis são a Dow e Lyondell, com 35% e 25% de produção mundial, respectivamente (NAKAGAWA *et al.*, 2011).

2.4.1. Produção do 1,3-propanodiol

O 1,3-propanodiol tem várias aplicações na indústria, mas a sua maior utilidade é na produção de polímeros. A produção desse composto é limitada e tem altos custos. Hoje, a produção do 1,3-propanodiol é baseada em rota petroquímica: hidroformilação do óxido de etileno a 3-hidroxipropanal seguido pela hidrogenação a 1,3-propanodiol (tecnologia desenvolvida pela Shell). Outro processo foi desenvolvido pela Degussa–DuPont, que é a hidratação da acroleína a 3-hidroxipropanal seguida pela hidrogenação. A Figura 2.19 mostra os processos.

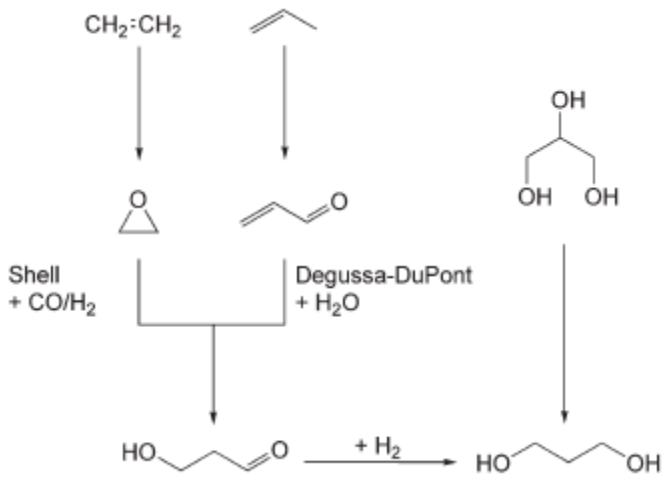


Figura 2.19: Rotas para a obtenção do 1,3-propanodiol na indústria (Adaptado de BEHR *et al.*, 2008).

O 1,3-propanodiol pode ser produzido a partir do glicerol pelas reações de fermentação, desidroxilação e hidrogenólise, sendo a hidrogenólise a mais estudada recentemente (TAN *et al.*, 2013).

Catalisadores de Ir, Pt, Ru, Rh, Pd e Cu são os mais usados para a hidrogenólise do glicerol a 1,3-propanodiol. Entre estes, os catalisadores de platina são os mais seletivos para essa reação do que os demais e para a obtenção de 1,3-propanodiol com bons rendimentos são necessárias adição de componentes ácidos no catalisador para obter um mecanismo bifuncional (ZHU *et al.*, 2013). A literatura mostra que a hidrogenólise do glicerol ao 1,3-propanodiol ocorre via desidratação do glicerol a 3-hidroxipropanal seguida pela sua hidrogenação, como mostra a Figura 2.20.

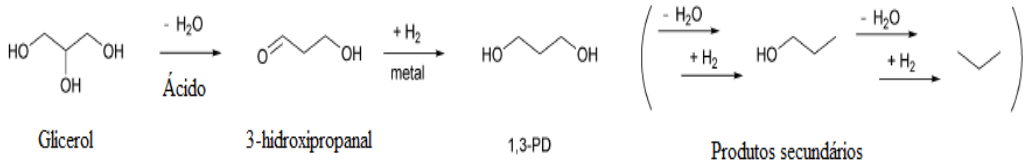


Figura 2.20: Rota para a obtenção do 1,3-propanodiol a partir do glicerol utilizando catalisadores heterogêneos ácidos (Adaptado de NAKAGAWA *et al.*, 2011).

CHAMINAND *et al.* (2004) estudaram alguns catalisadores de Cu, Pd, Rh suportados em ZnO, C, Al_2O_3 em diferentes solventes (H_2O, sulfolano, dioxano) e aditivo (H_2WO_4) na hidrogenólise do glicerol 20% (v/v), em um reator em batelada por 168 h, utilizando 80 bar de hidrogênio e uma temperatura de 180°C. O maior rendimento a 1,3-propanodiol (12%) foi obtido utilizando o catalisador Rh/Al_2O_3 mas, para o 1,2-propanodiol obteve-se uma seletividade de 45%, com uma conversão de glicerol igual a 27% utilizando água como solvente e o aditivo H_2WO_4.

A partir do estudo descrito, uma das conclusões obtidas foi que catalisadores heterogêneos não são seletivos para a formação do 3-hidroxipropanal, formando então uma mistura dos produtos 1,2 e 1,3-propanodiol.

NAKAGAWA *et al.* (2011) estudaram a hidrogenólise do glicerol a 1,3-propanodiol utilizando catalisadores de óxido de rênio modificado suportado em nanopartículas de irídio em sílica em um reator em batelada por 50 h, utilizando 80 bar de hidrogênio, uma temperatura de 200°C e uma solução de glicerol de 80% (m/m). O resultado foi uma seletividade a 1,3-propanodiol de 67%, rendimento de 38% conversão de glicerol igual a 81%.

Catalisadores homogêneos tem uma maior vantagem sobre os heterogêneos porque apresentam maior seletividade, que pode ser explicado pelo mecanismo via espécies organometálicas. Catalisadores como ródio carbonila ($Rh(CO)_2(acac)$) tem sucesso em converter o glicerol ao 1,3-propanodiol, obtendo 21% de seletividade e a reação é feita a temperatura e pressão ambiente, o que é uma grande vantagem quando comparada com reações usadas por empresas petroquímicas (BEHR *et al.*, 2008).

2.4.2. Produção do 1,2-propanodiol

O 1,2-propanodiol (propilenoglicol) tem muitas aplicações na indústria de cosméticos, alimentícia e farmacêutica. Algumas das aplicações mais comuns do propilenoglicol incluem:

- Agente de acoplamento em formulações de filtros solares, xampus, cremes de barbear e outros produtos similares;
- Como hidratante em medicamentos, cosméticos, alimentos, pastas de dentes, enxaguatórios bucais, e produtos de tabaco;
- Fixador para perfumes;
- Fluido anticongelante;
- Solvente para aromas na indústria de aromas, essências e fragrâncias;
- Umectante para resinas naturais;
- Solvente para tintas de impressão;
- Um meio de transferência de calor para baixas temperaturas em sistemas de resfriamento em cervejarias e indústrias de laticínios, assim como outros.

Hoje em dia o 1,2-propanodiol é produzido por hidratação do óxido de propileno (Figura 2.21) e vendido a um preço de 1,0-2,2 $/kg. A conversão do glicerol em 1,2-propanodiol é um processo promissor. A companhia Archer Daniels Midland abriu recentemente a primeira planta comercial de produção de 1,2-propanodiol a partir da glicerina oriunda do biodiesel com capacidade de 100 mil toneladas/ano (NAKAGAWA *et al.*, 2011).

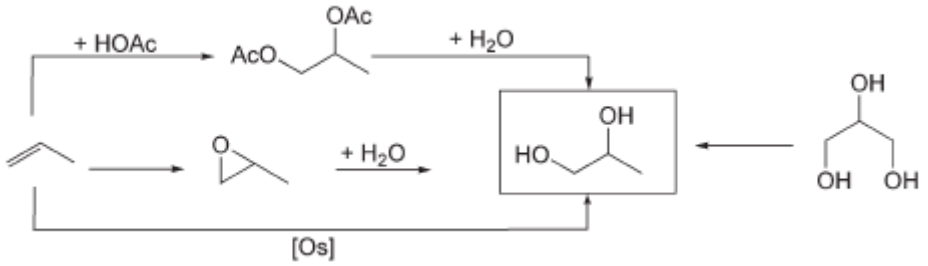


Figura 2.21: Comparação da produção de 1,2-propanodiol a partir do glicerol e a partir do óxido de propileno (BEHR et al., 2008).

A principal forma de se obter o propilenoglicol a partir do glicerol é a desidratação do glicerol seguida de hidrogenação, utilizando catalisadores heterogêneos (Figura 2.22).

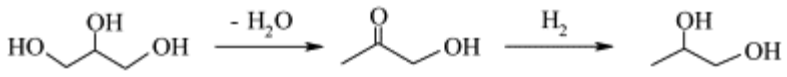


Figura 2.22: Rota para a obtenção do 1,2-propanodiol a partir do glicerol (Adaptado de AKIYAMA *et al.*, 2009).

Na literatura, há diferentes rotas reacionais e mecanismos para a hidrogenólise do glicerol.

MONTASSIER *et al.* (1991) propuseram um mecanismo para a formação do propilenoglicol e do etilenoglicol utilizando catalisadores de Ru (Figura 2.23). Primeiramente, o glicerol é desidrogenado reversivelmente a gliceraldeido. Posteriormente este é desidratado a 2- hidroxiacroleína e subsequentemente a sua hidrogenação gera o propilenoglicol. A reação retro-aldol do gliceraldeído a glicoaldeído e a sua hidrogenação gera o etilenoglicol.

MARIS e DAVIS (2007) estudaram a hidrogenólise do glicerol utilizando catalisadores de Pt/C e Ru/C e eles descreveram a reação para a formação do propilenoglicol como uma reação de catalise básica de desidratação do gliceraldeído a piruvaldeído e posteriormente a sua hidrogenação, como demonstraram MONTASSIER *et al.* (1991).

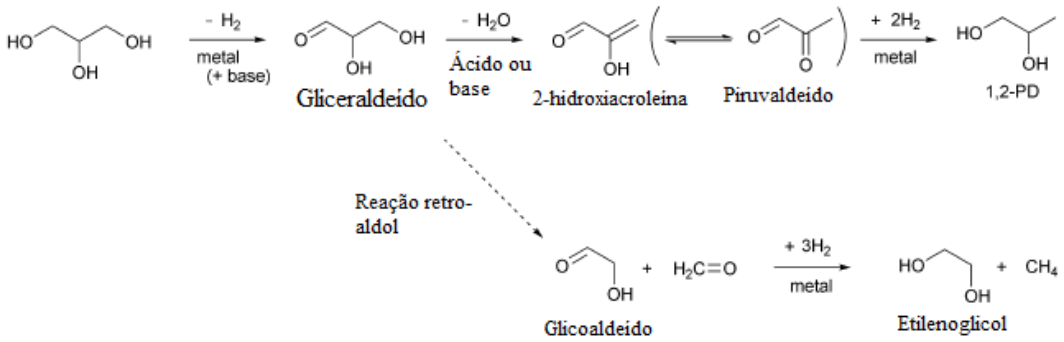


Figura 2.23: Mecanismo para a formação do propilenoglicol e do etilenoglicol utilizando catalisadores de Ru (Adaptado de MONTASSIER *et al.*, 1991).

A formação do propilenoglicol utilizando catalisadores bifuncionais ácidos e metálicos é explicada pelo mecanismo mostrado na Figura 2.24. Neste mecanismo, a função ácida do catalisador desempenha o papel de desidratação e o metal catalisa a reação de hidrogenação. A desidratação do glicerol produz o acetol e a sua sucessiva hidrogenação produz o propilenoglicol. Em uma forma similar, o 1,3-propanodiol pode ser produzido pela desidratação do glicerol a 3-hidroxipropanal e a sua subsequente hidrogenação.

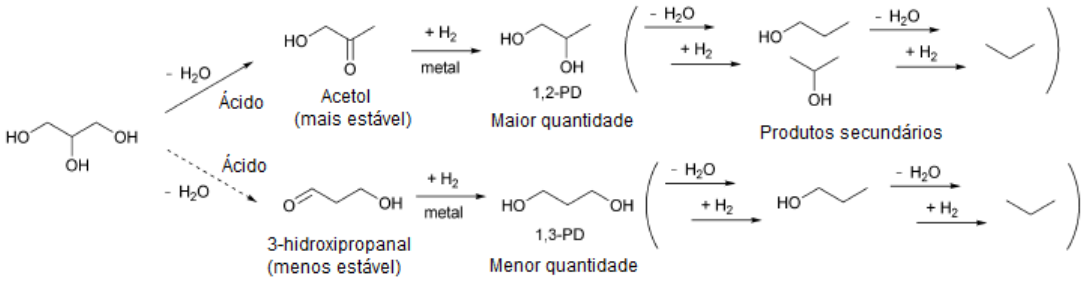


Figura 2.24: Mecanismo para a formação do propilenoglicol e o 1,3-propanodiol utilizando catalisadores bifuncionais (Adaptado de NAKAGAWA *et al.*, 2011).

WANG e LIU (2007) reportaram que acetol e glicidol foram detectados na reação de hidrogenólise do glicerol utilizando catalisadores de Cu/ZnO e sugeriram que o glicerol era convertido através das reações mostradas pelas Figuras 2.24 e 2.25.

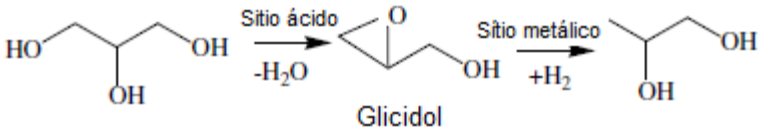


Figura 2.25: Mecanismo para a formação do propilenoglicol tendo o glicidol como produto intermediário (Adaptado de WANG e LIU, 2007).

LAHR e SHANKS (2005) estudaram a hidrogenólise do glicerol utilizando catalisadores de Ru/C e sugeriram uma rota similar a Montassier *et al.* (1991), propondo no entanto a formação do 2-hidroxipropionaldeído no lugar do piruvaldeído, como mostra a Figura 2.26.

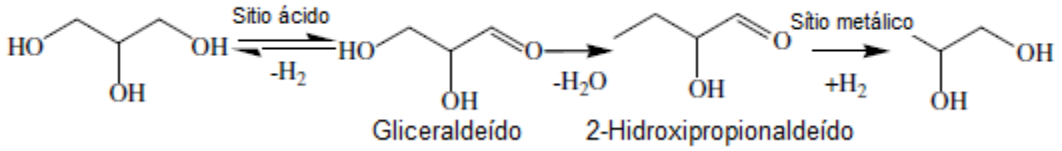


Figura 2.26: Mecanismo para a formação do propilenoglicol tendo o 2-hidroxipropionaldeído como produto intermediário (Adaptado de LAHR e SHANKS, 2005).

KUROSAKA *et al.* (2008) estudaram a hidrogenólise do glicerol em um reator em batelada por 18 h a uma temperatura de 160°C, 80 bar de hidrogênio e 3 mmolar de glicerol em 0,2 mL de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), utilizando catalisadores de $Pt/WO_3/ZrO_2$. O rendimento de 1,3-propanodiol foi de 24%, seletividade de 28% e conversão de glicerol de 86%, mas geralmente o produto principal dessa reação é o 1-propanol (27,5% de rendimento). Uma explicação para a alta seletividade ao 1,3-propanodiol é a cinética da reação de desidratação tanto do acetol quanto do 3-hidroxipropanal no estágio inicial do mecanismo de desidratação e hidrogenação mostrado na Figura 2.24. A protonação do OH secundário do glicerol e a sua subsequente desidratação produz um intermediário mais estável do que a protonação de um OH terminal. A desprotonação desse intermediário produz mais 3-hidroxipropanal do que o acetol, apesar deste ser mais estável do que o anterior. Da hidrogenação do 3-hidroxipropanal obtem-se o 1,3-propanodiol, enquanto a desidratação do 3-hidroxipropanal produz acroleína e por fim o 1-propanol. Para obter alta seletividade ao 1,3-propanodiol é preciso controlar a força ácida do catalisador e a basicidade do solvente para converter o 3-hidroxipropanal em 1,3-propanodiol antes que este desidrate a acroleína. Esse mecanismo está descrito na Figura 2.27.

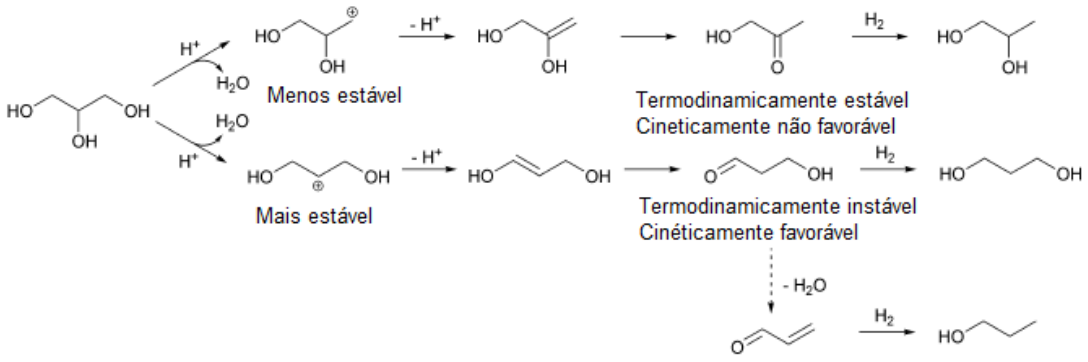


Figura 2.27: Mecanismo para a formação do propilenoglicol proposto por Kurosaka *et al.* (Adaptado de KUROSAKA *et al.*, 2008).

Outro mecanismo estudado pela literatura é a obtenção do propilenoglicol utilizando doadores de hidrogênio como o 2-propanol e o etanol. Como já foi visto, utilizando H_2 e catalisadores ácidos, o glicerol é desidratado a acetol e subsequentemente, a sua hidrogenação forma o propilenoglicol. Mas por outro lado, quando o hidrogênio é produzido a partir da desidratação do 2-propanol, o glicerol é convertido diretamente ao propilenoglicol através de um intermediário alcóxido (Figura 2.28) (GANDARIAS *et al.*, 2012 (B)).

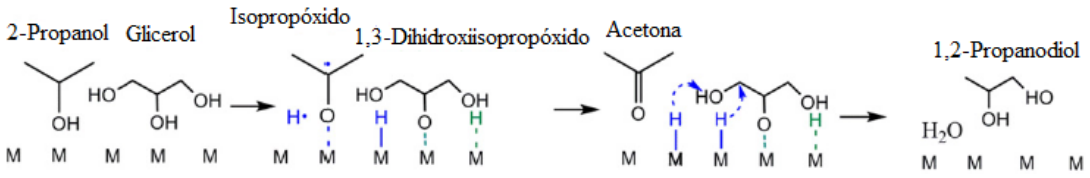


Figura 2.28: Mecanismo para a formação do propilenoglicol utilizando doadores de hidrogênio, onde M é o metal (Adaptado de GANDARIAS *et al.*, 2012 (B)).

O mecanismo da reação utilizando catalisadores de cobre não é muito claro. As rotas de desidrogenação-desidratação-hidrogenação e a de desidratação e hidrogenação, ambas mostradas nas Figuras 2.23 e 2.24, respectivamente, são propostas na literatura (NAKAGAWA *et al.*, 2011).

DASARI *et al.* (2005) propuseram a desidratação seguida pela hidrogenação para catalisadores Cu-cromito com base na observação de que o acetol relativamente puro foi

isolado a partir de glicerol, na ausência de hidrogênio e na presença de catalisador a 200 ^{o}C.

Por outro lado, WANG *et al.* (2009) propuseram o mecanismo desidrogenação-desidratação-hidrogenação para o catalisador Cu-ZnO alegando que além do acetol e do propilenoglicol, muitos outros produtos foram produzidos com o catalisador estudado em uma atmosfera de N_2.

HUANG *et al.* (2008) sugeriram que ambas as rotas podem ocorrer utilizando catalisadores de CuO/SiO_2 contendo sódio. A rota de desidratação-hidrogenação é a predominante quando o catalisador não tem sódio, enquanto a formação do etilenoglicol é mais provável de acontecer através da reação de desidrogenação-desidratação-hidrogenação.

A obtenção de propilenoglicol utilizando hidrogênio gerado *in situ* é mostrada na Figura 2.29. No sistema, o glicerol é reformado, gerando CO_2 e H_2, e ao mesmo tempo é desidratado. O hidrogênio gerado in situ é utilizado para a hidrogenação do acetol, permitindo assim a transformação in situ do glicerol em 1,2-propanodiol (CHHEDA *et al.*, 2008).

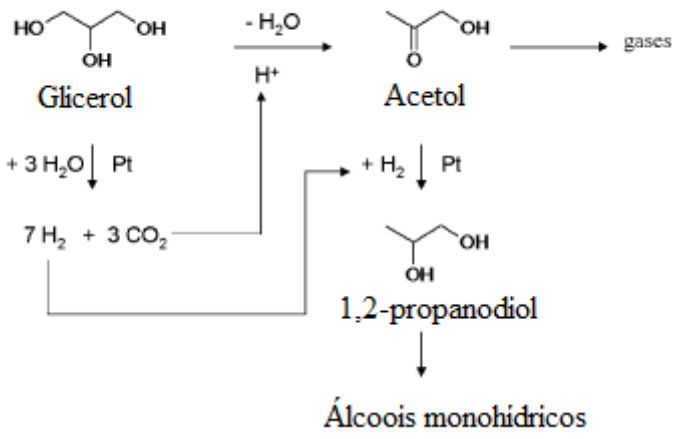


Figura 2.29: Mecanismo para a formação do propilenoglicol utilizando hidrogênio gerado in situ (Adaptado de CHHEDA *et al.*, 2008).

2.5. Catalisadores para a hidrogenólise do glicerol

2.5.1. Catalisadores de metais nobres

A hidrogenólise do glicerol a propilenoglicol foi reportada na literatura utilizando alguns metais de transição como o Ru, Pt, Cu, Ni, incluindo alguns catalisadores bimetálicos consistindo em Pt–Ru, Au–Ru e Ru–Re. O efeito da acidez e da basicidade do catalisador em relação a atividade e a seletividade também têm sido relatados na literatura. A atividade de diferentes catalisadores metálicos suportados segue a seguinte ordem Ru ≈ Cu ≈ Ni > Pt > Pd (CHHEDA *et al.*, 2007).

Os catalisadores de Ru são os mais reportados na literatura, promovendo uma boa conversão e seletividade a propilenoglicol em condições normais (Conversão = 40 - 90%, Seletividade = 50% - 20%), ácidas (Conversão = 40 - 50%, Seletividade = 40% - 70%) e básicas (Conversão = 65 - 90%, Seletividade = 50% - 90%) (ROY *et al.*, 2011).

Entretanto, catalisadores de Ru têm algumas desvantagens, tais como a hidrogenólise excessiva, que resulta em rendimentos relativamente elevados a álcoois indesejáveis e consequentemente uma seletividade ao produto de interesse baixa, além dos preços elevados por ser um metal nobre (LIAO *et al.*, 2012).

FURIKADO *et al.* (2007) compararam a atividade de vários catalisadores de metais nobres suportados (Rh, Ru, Pt e Pd em C, SiO_2 e Al_2O_3) na hidrogenólise de 20% (m/m) de glicerol a uma temperatura de 120 °C, utilizando 80 bar de H_2 em um reator em batelada durante 10 h. Todos os catalisadores de Pd e Pt apresentaram uma baixa atividade (<1% de conversão). No caso dos catalisadores de Ru, com o carvão ativado obteve-se uma conversão maior (3,5% de conversão e 26,4% de seletividade a propilenoglicol) do que com o suporte SiO_2 (0,2% de conversão) e Al_2O_3 (<1% de conversão). De todos esses catalisadores o que teve maior conversão do glicerol foi o Rh/SiO_2 com uma conversão de 7,2% e seletividade a propilenoglicol igual a 38,1% .

Estudos têm mostrado que a adição de ácido juntamente com catalisadores Ru/C é muito efetiva no aumento da conversão e da seletividade a propilenoglicol. Resinas como a *Amberlyst* 15 demonstraram ser mais efetivas como co-catalisador do que alguns ácidos de Brønsted como o sulfonato de zircônia, zeólitas e o H_2SO_4. A adição de HCl

diminui a atividade por causa do envenenamento da superfície do Ru com os íons de Cl (NAKAGAWA *et al.*, 2011).

KUSUNOKI *et al.* (2005) estudaram a combinação da resina *Amberlyst* 15 e dos seguintes ácidos: zeólitas (MFI, USY e BEA), SO_4^{2-}/ZrO_2, H_2SO_4, e H_2WO_4, com catalisador Ru/C. A reação foi realizada em um reator em batelada com 20% (m/m) de glicerol, uma pressão de 80 bar de H_2 e uma temperatura de 180°C durante 10 h. O melhor resultado foi com a resina, que apresentou 15% de conversão e 53,4% de seletividade a propilenoglicol.

Bases também podem ser usadas como co-catalisadores na hidrogenólise do glicerol. FENG *et al.* (2007) estudaram a adição de bases com catalisadores de Ru/TiO_2 a uma temperatura de 170°C e pressão de hidrogênio de 30 MPa em um reator em batelada. A adição de hidróxido de lítio ou sódio aumentou a conversão do glicerol e a seletividade ao propilenoglicol e diminuiu a seletividade do etilenoglicol. A maior conversão encontrada foi de 89,6% e a maior seletividade a propilenoglicol foi de 86,8% utilizando o LiOH.

2.5.2. Catalisadores de metais de transição

O objetivo dessa dissertação é a utilização de catalisadores bimetálicos Ni-Cu/Al_2O_3, com diferentes teores, para a hidrogenólise do glicerol. O papel do níquel na reação é a reforma do glicerol, produzindo hidrogênio e CO_2, o cobre faz a clivagem da ligação C-O e o hidrogênio obtido da reforma *in situ* é utilizado para a hidrogenação do acetol e assim obtendo o propilenoglicol.

Por sua vez, catalisadores como Ni, Cu e Co, que são conhecidos como catalisadores de hidrogenação, não são muito eficazes para a hidrogenólise do glicerol. O cobre é potencialmente um bom catalisador para esse papel. (BOLADO *et al.*, 2010).

Apesar dos catalisadores de Ni, Cu e Co terem baixa atividade em relação aos catalisadores de metais nobres, os preços baixos e a alta resistência ao envenenamento por impurezas fazem com que catalisadores com esses metais tenham uma grande importância (NAKAGAWA *et al.*, 2011).

Catalisadores de cobre têm sido muito estudados e apresentam uma alta seletividade ao propilenoglicol. BIENHOLZ *et al.* (2010) estudaram diferentes catalisadores de Cu na hidrogenólise de 177g de glicerol em um reator em batelada a 200°C e pressão de hidrogênio igual a 50 bar durante 7 h. O catalisador que demonstrou o melhor desempenho para a produção do propilenoglicol foi o CuO/ZnO, com aproximadamente 98% de seletividade ao produto de interesse e conversão de 52%.

A hidrogenólise do glicerol para a obtenção do propilenoglicol requer a quebra das ligação C-O pelo H_2 sem atacar as ligações C-C da molécula do glicerol. Para este efeito, alguns catalisadores têm sido explorados, entre os quais os catalisadores de Cu têm apresentado desempenhos melhores (WANG *et al.*, 2007).

DASARI *et al.* (2005) estudaram alguns catalisadores para a reação de hidrogenólise: cobre e cobre-cromita (provenientes da Sud-Chemie), cobre Raney (Grace Davision) e os catalisadores de níquel: níquel Raney (Grace Davision), Ni/C (Johnson Matthey) e Ni/sílica-alumina (Alfa-Aesar). Dentre os catalisadores de cobre o que apresentou melhores resultados foi o cobre-cromita com uma conversão de 54,8%, rendimento igual a 46,6% e seletividade de 85,0%. Já para os catalisadores de níquel o que apresentou melhores resultados foi o Ni/sílica-alumina com uma conversão de 45,1%, rendimento de 29,1% e seletividade de 64,5%. Todos os catalisadores foram testados a 200 °C, 13,79 bar de H_2 e 80% (m/m) de glicerol durante 24 h.

Um estudo utilizando sílica como suporte e com 5% de cobre obteve uma conversão de 10%, e seletividade de 83,6% de propilenoglicol com as seguintes condições reacionais: 240°C e 80 bar de H_2 (VASILIADOU *et al.*, 2011).

AKIYAMA *et al.* (2009) utilizaram os catalisadores Cu/Al_2O_3 (N-242), Cu/Al_2O_3 (T-317), Cu/ZnO (N-211), Cu/Cr_2O_3 (N-201), Ni/SiO_2 (N-111), Al_2O_3 (DC2282) utilizando um sistema contínuo com um WHSV = 0,066 h^{-1}, 30%(m/m) de glicerol, pressão de H_2 igual a 10 bar e temperatura variando de 120-200°C. Os melhores resultados foram com os catalisadores Cu/Al_2O_3 (N-242) e Cu/Al_2O_3 (T-317) obtendo ambos 100% de conversão e 78,2% e 75,0% de seletividade para propilenoglicol respectivamente para uma temperatura de 200°C.

LIANG *et al.* (2009) estudaram catalisadores de Cu/Cr com grande área superficial para a hidrogenólise do glicerol. Utilizaram um sistema em batelada, com 60% (m/m) de glicerol, uma pressão de hidrogênio igual a 41,5 bar e temperatura de 210°C durante 10 horas. Encontraram uma conversão de 51% e uma seletividade a propilenoglicol igual a 96%.

WANG *et al.* (2007) fizeram a reação de hidrogenólise do glicerol com catalisadores de Cu–ZnO, CuO e ZnO, em um reator em batelada, 20% (m/m) de glicerol, 42 bar de H_2 a 200°C por 12 horas. Para o catalisador de CuO a conversão obtida foi de 4% e seletividade ao produto de interesse igual a 76,8%. E o melhor resultado encontrado foi para o catalisador de Cu-ZnO com conversão de 22,5% e seletividade igual a 20,4%.

ZHOU *et al.* (2010) utilizou os seguintes catalisadores $CuAg/Al_2O_3$, $CuZn/Al_2O_3$, $CuCr/Al_2O_3$, Cu/Al_2O_3, Ag/Al_2O_3 em um reator em batelada com 50% (m/m) de glicerol, com pressão de hidrogênio igual a 36 bar e temperatura igual a 200°C por 10 horas. Para o catalisador de Cu/Al_2O_3 a conversão foi de 20% e seletividade a propilenoglicol igual a 94%.

Assim como os catalisadores de cobre, os catalisadores suportados a base de níquel, incluindo o RANEY, também estão sendo testados para a reação de hidrogenólise do glicerol. O produto principal é o propilenoglicol, mas diferente dos catalisadores de cobre, eles têm uma menor seletividade ao 1,2-propanodiol (NAKAGAWA *et al.*, 2011).

Os catalisadores de Ni são conhecidos pela boa atividade para a clivagem das ligações C-C, O-H e C-H, enquanto eles também podem catalisar o vapor d'água da reação de shift para remover o CO absorvido na superfície metálica. Em relação aos suportes de Ni o mais habitual são os suportados em alumina, carbono ou alumina modificada com cério, lantânio, magnésio ou zircônio (DIEUZEIDE *et al.*, 2013).

HUANG *et al.* (2008) testaram alguns catalisadores na reação de hidrogenólise a uma temperatura de 200°C, pressão de 50 bar de H_2 e concentração de glicerol igual a 60% em massa. Os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores Ni/Al_2O_3 (teor de 41,3% de Ni) e $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (teor de 32,3% de Cu): o primeiro obteve uma conversão de 32,3% com uma seletividade ao propilenoglicol igual a 55,1% e o segundo

apesar de ter uma conversão menor que o anterior (20,4%), foi o que obteve a maior seletividade ao propilenoglicol (80,1%). Cheng *et al.* (2011) estudou a reforma do glicerol utilizando catalisador de Ni/Al_2O_3 em um reator contínuo (GHSV = 5.0×10^4 ml $gcat^{-1}$ h^{-1}) , com 30% (m/m) de glicerol a 550°C e encontrou uma conversão de glicerol estável durante as 4 horas de reação em torno de 80% e um rendimento de hidrogênio também constante e em torno de 27%.

WEN *et al.* (2008) estudaram os efeitos dos catalisadores Pt, Ni, Co e Cu e seus suportes na reforma a vapor usando 10%(m/m) de glicerol, 230°C, uma pressão de 32bar e um LHSV de 8.4 h^{-1}. Eles encontraram que a conversão de carbono para o gás igual a 15,8% e uma composição de H_2 igual a 59% para o catalisador de Ni/Al_2O_3.

HUANG *et al.* (2008) desenvolveram um processo para a conversão do glicerol em propilenoglicol com um alto rendimento e baixa pressão de H_2. Utilizaram diversos catalisadores (Co/SiO_2, Cu/SiO_2, Pd/C, Ni/SiO_2, Pd/SiO_2, Ru/SiO_2, $Cu/ZnO/Al_2O_3$, Cu/Cr_2O_3, Ni/Al_2O_3) em um reator em batelada, utilizando uma temperatura de 200 °C, pressão de hidrogênio de 50 bar e concentração de glicerol igual a 60% (m/m) durante 10 horas. Para o catalisador de Ni/Al_2O_3 a conversão obtida foi de 32,3% e seletividade a propilenoglicol igual a 55,1%. Com esse mesmo catalisador eles também estudaram a hidrogenólise utilizando um reator contínuo com um WHSV igual a 0,18 h^{-1} e utilizando uma pressão de hidrogênio ambiente. Para temperaturas variando de 170°C a 200°C, a maior conversão obtida foi a 200°C (100%), mas a seletividade a propilenoglicol foi menor (31%). Já para a temperatura de 180°C, a conversão foi menor (81,5%), mas em compensação a seletividade a propilenoglicol foi a maior encontrada sendo igual a 46,6%.

Utilizando RANEY níquel para a hidrogenólise de 8g de glicerol, a uma temperatura de 190°C e pressão de hidrogênio igual a 10bar em um reator em batelada por 44 horas, Perosa e Tundo (2005) encontraram uma conversão de glicerol igual a 97% e uma seletividade a propilenoglicol igual a 71% e 19% de etanol.

YU *et al.* (2010) estudaram a performance catalítica da hidrogenólise do glicerol utilizando catalisadores de Ni/AC com diferentes metais (Ni–Ce/AC, Ni–Cu/AC, Ni–Co/AC, Ni–Sn/AC, Ni–Zn/AC, Ni–Al/AC, Ni–Fe/AC) em um reator em batelada, com 25% (m/m) de glicerol, a 200°C e 50bar de H_2 por 6 horas. O melhor resultado encontrado foi

com o catalisador Ni–Ce/AC com 90,4% de conversão e 65,7% de seletividade ao propilenoglicol. Para o catalisador Ni–Cu/AC a conversão foi de 57,5% e a seletividade ao produto de interesse igual a 77,9%.

GANDARIAS *et al.* (2011) estudaram a hidrogenólise do glicerol utilizando os catalisadores: Ni–Cu/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3 e Cu/Al_2O_3 utilizando como fonte de hidrogênio o 2-propanol em um reator em batelada com 45 bar de nitrogênio, 4% (m/m) de glicerol e foram testadas duas temperaturas 320°C e 450°C por 24 horas. Para a temperatura de 320°C o catalisador Ni–Cu/Al_2O_3 obteve 41,2% de conversão e 48,3% de seletividade ao propilenoglicol. O catalisador Ni/Al_2O_3 teve 2% de conversão e 7,5% de seletividade ao propilenoglicol. Por fim, o catalisador Cu/Al_2O_3 teve 14,6% de conversão e 40,5% de seletividade. Já para a temperatura de 450°C para o primeiro catalisador, Ni–Cu/Al_2O_3, a conversão obtida foi de 57,7% e a seletividade ao propilenoglicol igual a 62,1%. Para o Ni/Al_2O_3 a conversão foi de 31,8% e seletividade igual a 50,4%. E para o Cu/Al_2O_3 a conversão obtida foi de 39,1% e seletividade igual a 59,4%.

GANDARIAS *et al.* (2012) (B) fizeram um estudo parecido com o anterior só que utilizando como fonte de hidrogênio o ácido fórmico. Eles variaram as composições de Ni/Al_2O_3 e Cu/Al_2O_3 entre zero e 35, essas composições foram variadas para que a soma dos teores de Ni e Cu dessem 35. As condições utilizadas no reator em batelada foram: pressão de 45 bar de N_2, temperatura igual a 220°C e uma solução de 4% (m/m) de glicerol durante 16 horas. O melhor catalisador encontrado foi o 20Ni15Cu/Al_2O_3 com uma seletividade de 75,4% e conversão de 49,3%. Para os extremos a conversão para o catalisador 35Cu/Al_2O_3 foi 29,2% e seletividade ao propilenoglicol igual a 75,5% e para o 35Ni/Al_2O_3 a conversão encontrada foi de 53% e seletividade de 42%.

2.5.2. Reação de hidrogenólise sem a utilização de hidrogênio externo

Na literatura pouco se tem estudado a reação de hidrogenólise do glicerol utilizando hidrogênio gerado *in situ*, o que seria uma vantagem, porque evita-se a utilização de hidrogênio externo, que é geralmente produzido a partir de combustíveis fósseis.

ROY *et al.* (2010) estudaram os catalisadores Ru/Al_2O_3 e Pt/Al_2O_3 com uma concentração de 5% de metal em cada catalisador na hidrogenólise de 10% (m/m) de

glicerol a uma temperatura de 220 °C, pressão de N_2 igual a 14 bar e com proporção dos catalisadores de 1:1 durante 6 horas. As reações foram feitas sem a adição de hidrogênio externo e com a adição de hidrogênio. A maior conversão do glicerol encontrada sem a adição de hidrogênio externo foi de 50,2 % e seletividade ao propilenoglicol de 47,2%, com as mesmas condições citadas a cima. Já com adição externa de hidrogênio, a conversão aumenta para 62,8% e com uma seletividade de 31,9%, com a diferença de que as reações foram feitas com uma pressão de H_2 igual a 41 bar.

Catalisadores de Pt com diferentes suportes (NaY, Al_2O_3, C e HBeta) foram estudados por D'HONDT *et al.* (2008) em um reator em batelada utilizando 20% (m/m) de glicerol, a 230°C e sem a adição de hidrogênio externo. Para o catalisador com NaY, depois de 15 h de reação a conversão foi de 85,4% e a seletividade a propilenoglicol igual a 64%. Depois de 24 h de reação, utilizando Al_2O_3, a conversão do glicerol foi de 99,9% e a seletividade a propilenoglicol igual a 19,1%. Utilizando C como suporte, depois de 24 h a conversão foi de 94,6% e a seletividade a propilenoglicol igual a 2,4%. Por fim, com HBeta como suporte obteve-se o pior desempenho, depois de 17 h de reação, a conversão foi de apenas 12,8%, sem formação de propilenoglicol.

GANDARIAS *et al.* (2010) também estudaram a produção de propilenoglicol sem a necessidade de hidrogênio externo, utilizando os catalisadores ASA e Pt/ASA em um reator em batelada, nas temperaturas de 220°C e 240°C, 45 bar de nitrogênio ou hidrogênio com 20% (m/m) de glicerol durante 24 h. Para o catalisador de ASA, a 220°C e utilizando 45 bar de nitrogênio, a conversão foi de 1,9% e a seletividade a propilenoglicol igual a 1,7%. Com o aumento da temperatura para 240°C a conversão cresce para 6,2% e a seletividade cresce para 6,0%. Já utilizando uma atmosfera de hidrogênio (45 bar), a conversão é 2,6% e seletividade igual a 2,0% para a temperatura de 220°C e para a temperatura de 240°C esse valores são 9,5% e 0,4% para conversão e seletividade, respectivamente. Em comparação com o catalisador com Pt (Pt/ASA), esses valores crescem. Na temperatura de 220°C e atmosfera N_2 a conversão fica em 22,7% e a seletividade em 35,3% e na temperatura de 240°C a conversão atingida é 45,6% e seletividade é 6,8%. Com a adição de hidrogênio na temperatura de 220°C a conversão decresce em comparação quando se utiliza atmosfera de N_2, com valores de 19,8% de conversão e 31,9% de seletividade. E na temperatura de 240°C com

hidrogênio foi obtido o melhor resultado com 87,6% de conversão e seletividade igual a 11,2%.

MANE e RODE (2012) estudaram catalisadores de Cu/Al_2O_4, Pt/C, Al_2O_3, 20% Cu/Al_2O_3 em um reator em batelada, com 20% (m/m) de glicerol e temperatura igual a 230°C durante 3 horas sem a adição de hidrogênio externo. O catalisador de 20% Cu/Al_2O_3 teve uma conversão igual a 10% e 100% de seletividade a acetol. O catalisador de Cu/Al_2O_4 além de ser testado no reator em batelada foi utilizado também em um reator contínuo, com GHSV igual a 513 h^{-1}, temperatura de 230°C e 20% (m/m) de glicerol em uma atmosfera de 20 bar de N_2. A conversão obtida foi de 91% e seletividade ao propilenoglicol igual a 42%.

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA

As análises texturais dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ. As demais caracterizações e os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio – LabTecH/EQ/UFRJ.

3.1. Preparação de catalisadores

O método utilizado para a preparação dos catalisadores foi a impregnação úmida. Esse método consiste na solubilização dos sais precursores $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ e $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (VETEC) em água e sua agitação em contato com o suporte catalítico, que no estudo é a γ-alumina (Basf) em forma de *pellet* (previamente calcinada a 500°C) por um período de 2 h. Na segunda etapa do procedimento, há a evaporação da água em excesso no sistema em um rotaevaporador a 85°C e posteriormente secagem a uma temperatura de 110 °C por um período de 12 h para a desumidificação do material. Depois de seco, há uma terceira etapa que consiste na calcinação do material a 500 °C, durante 3 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob um fluxo de ar de 60 mL/min. Na Tabela 3.1 estão listados os catalisadores preparados.

Tabela 3.1: Catalisadores preparados por impregnação úmida.

Catalisador	Teor de Cobre (%)	Teor de Níquel (%)
$20Ni/Al_2O_3$	-	20
$10Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	10	20
$20Cu\text{-}30Ni/Al_2O_3$	20	30
$20Cu\text{-}10Ni/Al_2O_3$	20	10
$30Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	30	20
$20Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	20	20
$20Cu/Al_2O_3$	20	-

3.2. Caracterização dos catalisadores

3.2.1. Composição química

Para determinação da composição química dos catalisadores foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX). Foi utilizado um espectrômetro da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio. Na realização das análises, as amostras estavam calcinadas e em forma de pastilha.

3.2.2. Análise textural

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N_2. As análises foram realizadas num equipamento TriStar 3000. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller), o volume específico de poros e o diâmetro médio de poros pelo método BJH a partir da isoterma de dessorção. As amostras após a pesagem eram submetidas a um tratamento térmico de secagem a 300 °C sob vácuo de $5x10^{-3}$ torr, por um período de 24 h. Em seguida, as amostras eram novamente pesadas e iniciava-se a análise numa temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N_2, em diferentes pressões parciais de N_2.

3.2.3. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite determinar as fases cristalinas dos compostos sintetizados. As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de CuKα (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de $5 \leq 2\theta \leq 90°$ com passo de 0,05°, utilizando um tempo de contagem de 2 segundo por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

Utilizando os difratogramas dos catalisadores reduzidos *ex-situ*, foi possível determinar o diâmetro médio do cristal de cobre e níquel utilizando a equação de Scherrer (Equação 3.1) (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2000).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta . cos\,(\theta)} \qquad \text{(Eq. 3.1)}$$

Onde:

D_{hkl} → Diâmetro médio dos cristais;

k → Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94);

λ → Comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu Kα, λ=1,5488 Å);

β → Largura do pico a meia altura, em radianos;

θ → Ângulo de difração.

A dispersão da fase ativa dos catalisadores foi estimada de acordo com Anderson (1975), equação 3.2:

$$D = \frac{6V_m}{D_{hkl} \cdot A_m} \qquad \text{(Eq. 3.2)}$$

Onde:

D_{hkl} → Diâmetro médio dos cristais (nm);

V_m → Volume atômico do Ni (0,0109 nm);

A_m → Área superficial de um átomo de Ni (0,0649 nm).

3.2.4. Redução à temperatura programada (TPR)

O perfil de redução dos catalisadores foi obtido através da análise de redução à temperatura programada (TPR). A análise foi realizada em equipamento convencional equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Para essa análise cada catalisador foi pesado para que se tivesse 10 mg da fase ativa. Todas as amostras foram pré-tratadas, aquecendo as mesmas até a temperatura de 150 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um fluxo de argônio de 30 mL/min. Depois de resfriadas foram então aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma vazão de 30 mL/min de 1,8% vol H_2/Ar.

3.2.5. Dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3)

A análise de dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3) foi utilizada para investigar a acidez dos catalisadores. As amostras foram primeiramente reduzidas

in-situ empregando-se uma mistura redutora de 1,8% H_2/Ar com fluxo de 30 mL/min, aquecendo-se até 1000°C a uma taxa de 10°C/min e permanecendo por 30 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente usando He puro. A adsorção de amônia foi conduzida em temperatura de 70°C utilizando uma mistura de 4% NH_3/He com uma vazão de 30 mL/min por 30 minutos, após este período, realizou-se uma purga com He puro durante 60 minutos. A dessorção da amônia quimissorvida foi realizada através do aquecimento das amostras até 800°C a uma taxa de 20°C/min. Foi utilizado um espectrômetro de massas QMS-200 (Balzers) para a análise dos gases efluentes do reator, sendo a razão m/z = 15 usada para quantificação da amônia. A quantificação da amônia dessorvida dos catalisadores foi realizada através da integração da área sob a curva intensidade versus tempo.

3.3. Avaliação catalítica

A hidrogenólise do glicerol foi realizada em um reator contínuo de leio fixo, de Inconel 625, com solução de 10, 20 e 30% de glicerol. Os catalisadores, em forma de *pellet*, foram reduzidos in situ até a temperatura determinada de acordo com o TPR. A solução de glicerol era adicionada através de uma bomba Eldex modelo 1SM e a vazão era ajustada de acordo com a concentração de glicerol para que a velocidade espacial, WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*), permanecesse igual a 2 h^{-1}. A velocidade espacial representa a massa de reagente alimentado por hora dividida pela massa de catalisador, que foi igual a 1,25 g. A reação foi realizada em temperaturas de 210-270°C, com uma pressão necessária para que o sistema permanecesse em fase líquida.

Os vapores gasosos produzidos nas reações passam por um condensador, no qual circula água a 10 °C, e com isso ocorre a separação das fases gasosa e líquida da reação. A Figura 3.1 representa um esquema para a reação de hidrogenólise.

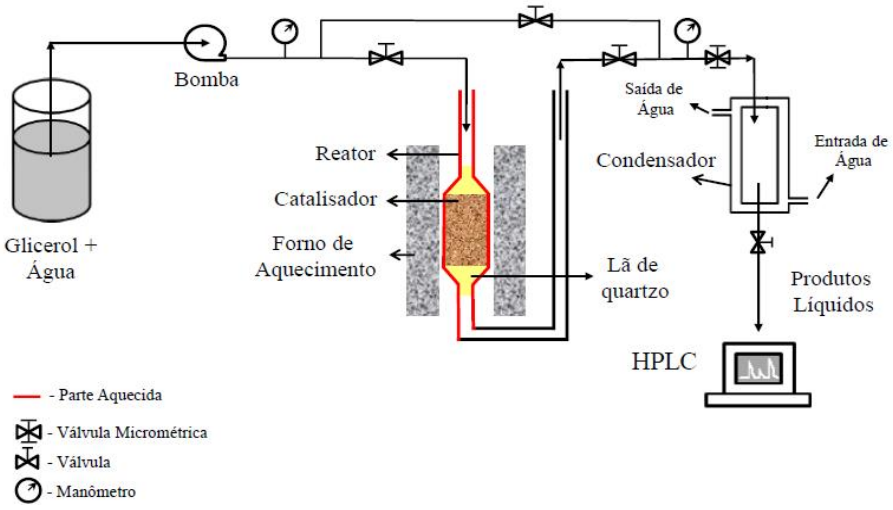


Figura 3.1: Representação esquemática da unidade catalítica.

A fase líquida foi analisada em HPLC Shimadzu Prominence, com coluna Aminex HPX-87H, acoplado a detectores de índice de refração (RID) e ultravioleta (UV). As condições operacionais utilizadas para as análises são especificadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições operacionais utilizadas no HPLC para as análises dos compostos provenientes da hidrogenólise.

Variável	**Valor**
Fase móvel	0,01M H_2SO_4
Vazão da faze móvel	0,6 $mL.min^{-1}$
Temperatura da coluna	30°C
Tempo de análise	30 minutos

A identificação dos compostos foi realizada através de injeções de padrões no HPLC, como o glicerol, propilenoglicol, acetol, etanol, ácido láctico, etilenoglicol e 1,3-propanodiol, e consequentemente a construção de uma curva padrão. Cada composto tem seu próprio tempo de retenção. A Tabela 3.3 mostra o tempo de retenção dos compostos obtidos na reação de hidrogenólise e a Figura 3.2 um exemplo de cromatograma.

Tabela 3.3: Tempo de retenção dos compostos obtidos na reação de hidrogenólise

Composto	Tempo de retenção (min: segundo)
Glicerol	13:09
Propilenoglicol	16:80
Acetol	17:71
Etanol	20:54

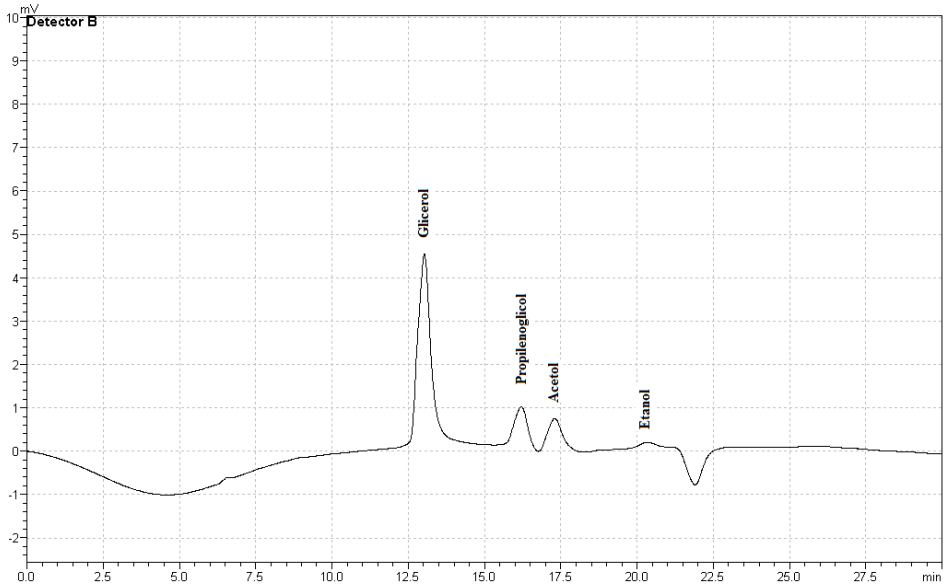


Figura 3.2: Exemplo de cromatograma dos produtos da reação.

3.4. Desempenho catalítico

O desempenho dos catalisadores foi avaliado em termos da conversão global de glicerol, conversão a líquidos, seletividade aos produtos e rendimento, a partir dos produtos líquidos, conforme apresentado nas equações a seguir.

A conversão global de glicerol é descrita pela Equação 3.3:

$$\text{Conv.glob}(\%) = \frac{(\text{moles de glicerol alimentado}) - (\text{moles de glicerol num tempo t})}{\text{moles de glicerol alimentado}} x100 \quad \text{(Eq. 3.3)}$$

A conversão a líquidos é descrita pela Equação 3.4:

$$\text{Conv. líq}\,(\%) = \frac{\text{somatório de moles de carbonos dos produtos formados na fase liquida}}{\text{moles de carbonos do glicerol alimentado}} x100 \quad \text{(Eq. 3.4)}$$

A seletividade aos produtos (acetol, propilenoglicol e etanol) é descrita pela Equação 3.5:

$$\text{Selet.}\,(\%) = \frac{\text{moles de carbonos do produto formado na fase líquida}}{\text{somatório de moles de carbonos dos produtos formados na fase líquida}} x100 \quad \text{(Eq. 3.5)}$$

O rendimento aos produtos (acetol, propilenoglicol e etanol) é descrito pela Equação 3.6:

$$\text{Rendimento}\,(\%) = \frac{\text{Conversão a líquido (\%) x seletividade (\%)}}{100} \quad \text{(Eq. 3.6)}$$

3.5. Caracterização após as reações

Após as reações, os catalisadores foram analisados por difração de raios X, para avaliar mudanças na estrutura cristalina, e por análise termogravimétrica (ATG), para avaliar a formação de coque. As análises de termogravimetria foram realizadas em um equipamento da marca TA modelo SDT Q600. Este equipamento é capaz de medir a perda de massa da amostra e o fluxo de calor como uma função da temperatura. As amostras (~10 mg) foram aquecidas até 1000°C com taxa de 10 °C.min^{-1}, em fluxo de ar sintético de 50 mL.min^{-1}.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Composição química (FRX)

A composição química dos catalisadores de Ni-Cu/Al_2O_3 após a calcinação a 500 °C é apresentada na Tabela 4.1. Como pode-se observar, as composições reais estão bem próximas aos valores teóricos. Algumas composições estão maiores que a teórica, o que pode ser explicado pela incerteza de medição da fluorescência de raios X.

Tabela 4.1: Composição química real e teórica dos catalisadores de Ni-Cu/Al_2O_3 após a calcinação a 500°C.

Catalisador	Teor de Cobre (%)		Teor de Níquel (%)	
	Teórico	Real	Teórico	Real
20Ni/Al_2O_3	-	-	20	18
10Cu-20Ni/Al_2O_3	10	12	20	23
20Cu-30Ni/Al_2O_3	20	23	30	23
20Cu-10Ni/Al_2O_3	20	22	10	13
30Cu-20Ni/Al_2O_3	30	32	20	22
20Cu-20Ni/Al_2O_3	20	22	20	22
20Cu/Al_2O_3	20	22	-	-

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas dos catalisadores calcinados. Para o catalisador 20Ni/Al_2O_3 há picos característicos de NiO em 43,2°e 62,9° (JCPDS – 44-1049) e do aluminato de níquel em 36,9°, 45,3° e 66,3° (JCPDS – 10-0339), além da estrutura característica do suporte (γ-Al_2O_3). Perfil semelhante pode ser encontrado na literatura no trabalho de MATTOS *et al* (2004), que prepararam catalisadores de níquel

por impregnação úmida contendo 4 %, 7,3 %, 9,0 % e 17% (m/m) de Ni, calcinados por 4 h a 300°C e depois a 500 °C por 1 h (Figura 4.2).

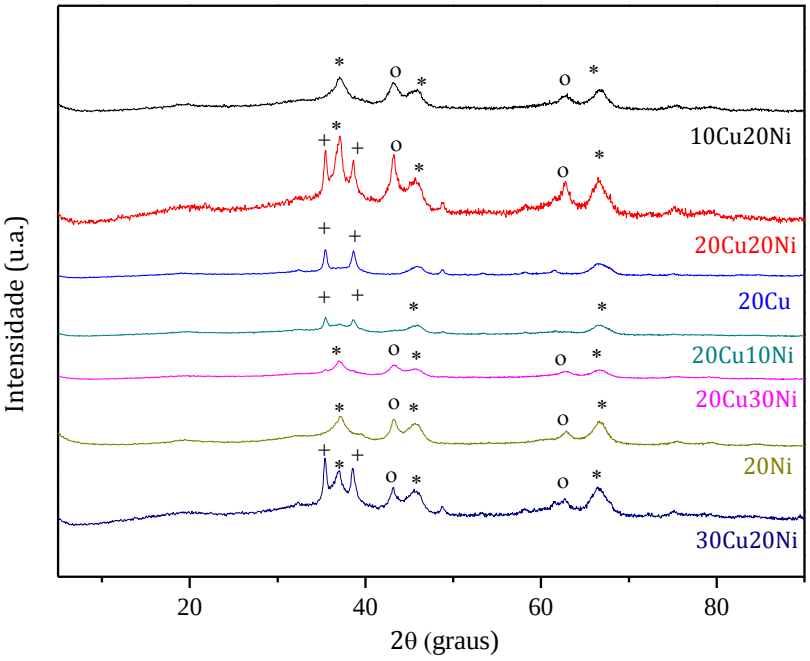


Figura 4.1: Difratogramas dos catalisadores calcinados. +: CuO, *: $NiAl_2O_4$, o: NiO.

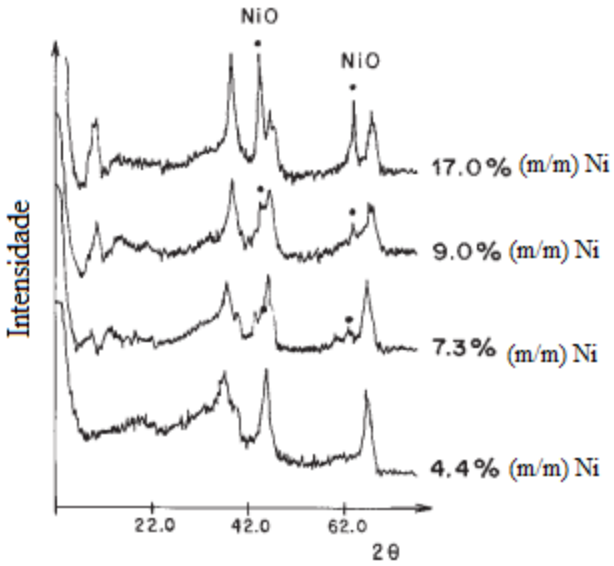


Figura 4.2: Perfis de DRX de catalisadores de níquel suportados em alumina encontrados por MATTOS *et al.* (2004).

Para o catalisador $20Cu/Al_2O_3$ observam-se o picos característicos de CuO em 35,2° e 38,4°(JCPDS – 47-0706) e a estrutura característica do suporte. O mesmo perfil pode ser encontrado no trabalho de GANDARIAS *et al.* (2012) (B), para catalisadores $CuNi/Al_2O_3$ com diferentes teores de Cu e Ni preparados pelo método sol-gel (Figura 4.3).

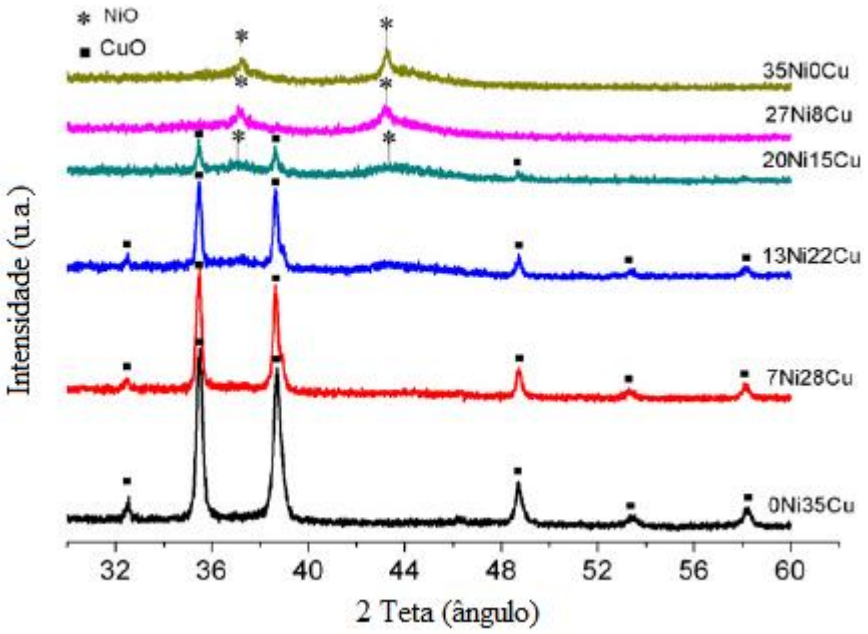


Figura 4.3: Perfis de DRX de catalisadores $CuNi/Al_2O_3$ encontrados por GANDARIAS *et al.* (2012) (B).

No difratograma dos catalisadores $20Cu20Ni/Al_2O_3$ e $30Cu20Ni/Al_2O_3$ observam-se picos característicos de CuO, NiO e a estrutura característica da alumina. GANDARIAS *et al.* (2012) (B) obtiveram um perfil de DRX semelhante ao encontrado nesse trabalho, variando a quantidade de níquel e cobre no catalisador de 0% (m/m) até 35% (m/m), respectivamente.

Já os catalisadores $10Cu20Ni/Al_2O_3$ e $20Cu30Ni/Al_2O_3$ apresentaram apenas picos característicos de NiO, além da estrutura característica do suporte. Não foi possível observar picos característicos de CuO, o que pode significar que o cobre está bem disperso na superfície do catalisador. O oposto ocorre no catalisador $20Cu10Ni/Al_2O_3$ que não apresenta picos característicos de NiO, o que pode significar que o níquel está disperso na superfície do catalisador.

Com objetivo de caracterizar os catalisadores após a redução, a uma temperatura escolhida segundo o TPR, análises de DRX foram realizadas com os catalisadores reduzidos (Figura 4.4). A redução dos catalisadores monometálicos resultou na formação de níquel metálico (Ni^0) em 2θ = 44,5°; 51,8° e 76,3° (JCPDS 04-0850) ou cobre metálico (Cu^0) em 2θ = 43,2°; 50,4° e 74,1° (JCPDS 04-0836). Para os catalisadores bimetálicos, observam-se picos em posições intermediárias entre o Ni metálico e o Cu metálico, então, é provável que o cobre esteja formando uma liga com o níquel (MANFRO, 2013).

DE ROGATIS *et al.* (2008) chegaram a mesma conclusão ao estudar os catalisadores $10Cu/Al_2O_3$, $5Cu5Ni/Al_2O_3$, $7Cu3Ni/Al_2O_3$, $3Cu7Ni/Al_2O_3$ e $10Ni/Al_2O_3$. Todos os catalisadores bimetálicos apresentaram picos de difração em posições intermediárias aquelas que são atribuídas ao Ni metálico e ao Cu metálico, indicando a formação da liga Cu-Ni.

LEE *et al.* (2004) mostraram a formação do pico intermediário entre 43,4 e 44,5º, marcando a presença da liga Ni-Cu (Figura 4.5) em catalisadores $CuNi/Al_2O_3$ com 10% (m/m) de níquel e concentrações de cobre variando de 1% (m/m) a 10% (m/m), também preparados pelo método de impregnação úmida.

A Tabela 4.2 representa os tamanhos de cristalito, dispersão e parâmetros de rede para as fases de Ni, Cu e Ni/Cu dos catalisadores reduzidos.

Outra forma de se observar a formação da liga Ni-Cu é pelo parâmetro de rede. O níquel metálico tem parâmetro de rede de 3,524 Å e o cobre metálico de 3,615 Å. Pode-se observar que quanto maior é a concentração de cobre, os parâmetros de rede são maiores. Por exemplo, para o catalisador com apenas níquel o parâmetro de rede é 1,7637 Å, mas com a adição de 10% em massa de cobre, esse valor cresce para 1,7784 Å, confirmando assim a formação de uma liga Ni-Cu.

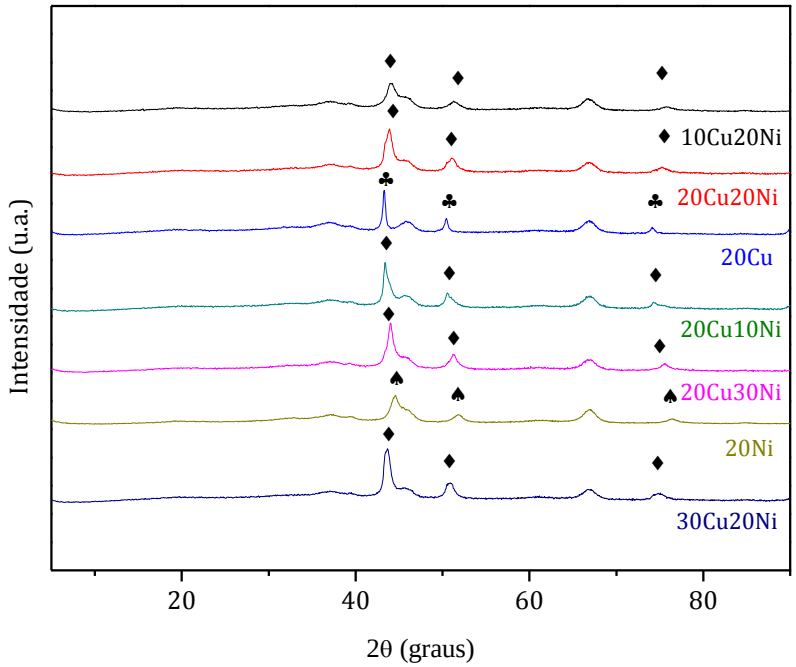


Figura 4.4: Perfis de DRX dos catalisadores reduzidos. ♣: Cu(0), ♠: Ni(0), ♦: liga Ni/Cu.

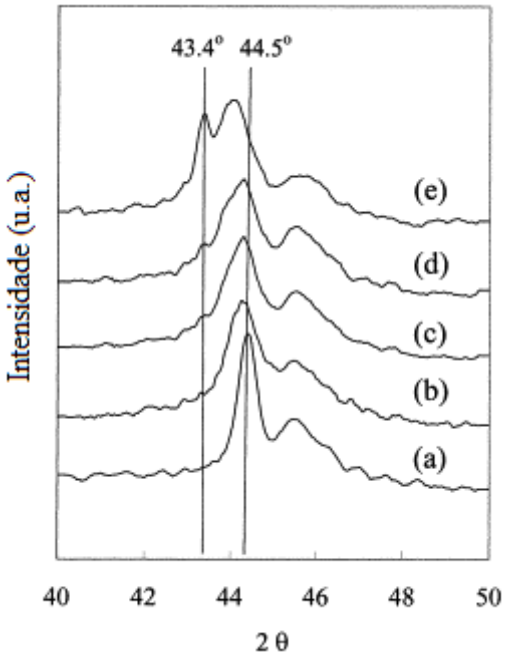


Figura 4.5: Perfis de DRX de catalisadores $CuNi/Al_2O_3$ encontrados por LEE *et al.* (2004) onde: (a) Ni/Al_2O_3, (b) $1CuNi/Al_2O_3$, (c) $3CuNi/Al_2O_3$, (d) $5CuNi/Al_2O_3$, (e) $7{,}5CuNi/Al_2O_3$ e (f) $10CuNi/Al_2O_3$.

Tabela 4.2: Tamanho do cristal, dispersão e parâmetro de rede dos catalisadores reduzidos.

Catalisador	Tamanho do cristal (nm) [1]	D (%) [2]	Parâmetros de rede (Å)
$20Ni/Al_2O_3$	7,2 ± 0,9	14,0	1,7657 ± 0,0098
$10Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	6,7 ± 0,8	15,0	1,7784 ± 0,0023
$20Cu\text{-}30Ni/Al_2O_3$	8,1 ± 0,7	12,4	1,7816 ± 0,0015
$20Cu\text{-}10Ni/Al_2O_3$	6,8 ± 0,8	14,8	1,8053 ± 0,0023
$30Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	8,4 ± 0,8	12,0	1,7970 ± 0,0015
$20Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	7,1 ± 0,6	14,2	1,7872 ± 0,0022
$20Cu/Al_2O_3$	20,9 ± 2,6	0,5	1,8081 ± 0,0011

[1] Calculado pela equação de Scherrer usando o plano (200) do Ni.

[2] Dispersão das partículas de Ni, Cu e da liga NiCu.

O diâmetro do cristal foi calculado a partir da equação de Scherrer, utilizando o pico em 2θ igual a 50,6°, pois foi o que apresentava menos interferência das outras fases. O diâmetro do cristal diminuiu com o aumento do teor de cobre no catalisador, visto que adicionando 10% de cobre no catalisador, o tamanho do cristal cai de 7,2 para 6,7 nm. Mas a medida que se adiciona maior quantidade de metal, esse valor aumenta. MANFRO (2013) também observou que quando se adicionava cobre no catalisador de níquel derivado de compostos tipo-hidrotalcita, esse diminuía o tamanho do cristal e com o aumento da quantidade de cobre no catalisador aumentava o tamanho do cristal.

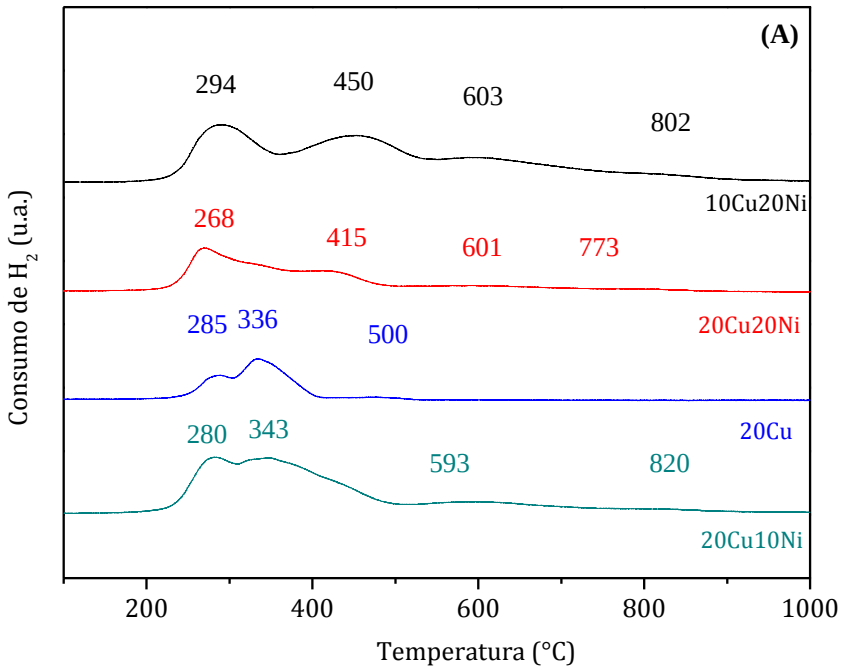
A dispersão do catalisador de Cu/Al_2O_3 foi a menor encontrada nesse estudo, com um valor igual a 0,5%, o que mostra a maior tendência à aglomeração do cobre. DE ROGATIS *et al.* (2008) também encontraram uma baixa dispersão para o catalisador $10Cu/Al_2O_3$ (2,4%) quando comparado ao catalisador $20Ni/Al_2O_3$ (15%).

Quando se adiciona 10% (m/m) de cobre ao catalisador $20Ni/Al_2O_3$, a dispersão cresce de 14 para 15,0%. Porém quanto maior a quantidade de metal no catalisador, menor a dispersão para todos os demais catalisadores preparados nesse estudo. DE ROGATIS *et al.* (2008) encontraram que a dispersão aumentava para o catalisador $5Cu5Ni/Al_2O_3$ (4,4%) quando comparada com o catalisador com apenas níquel ($10Ni/Al_2O_3$) com um valor de 4,1%.

4.1.3. Redução a temperatura programada (TPR)

A Figura 4.6 mostra os perfis de redução dos catalisadores calcinados a 500°C. Para o catalisador monometálico 20Ni/Al_2O_3, pode-se observar 2 picos de redução, em 640 °C e 837 °C, indicando diferentes graus de interação do níquel com a alumina.

KHZOUZ *et al.* (2013) também observaram em um catalisador de níquel comercial apenas 2 picos de redução em 670 °C e 776 °C, que foram interpretados como interações fracas e fortes, respectivamente, entre o NiO e o suporte. O primeiro pico foi associado com o NiO interagindo com a alumina e o segundo, em temperaturas mais altas, com o aluminato de níquel. Isso se dá porque espécies de NiO são reduzidas em temperaturas de 550°C-700 °C e a redução de aluminato de níquel ocorre em altas temperaturas, acima de 800 °C, por causa da forte interação entre as espécies de Ni e alumina (Figura 4.7).



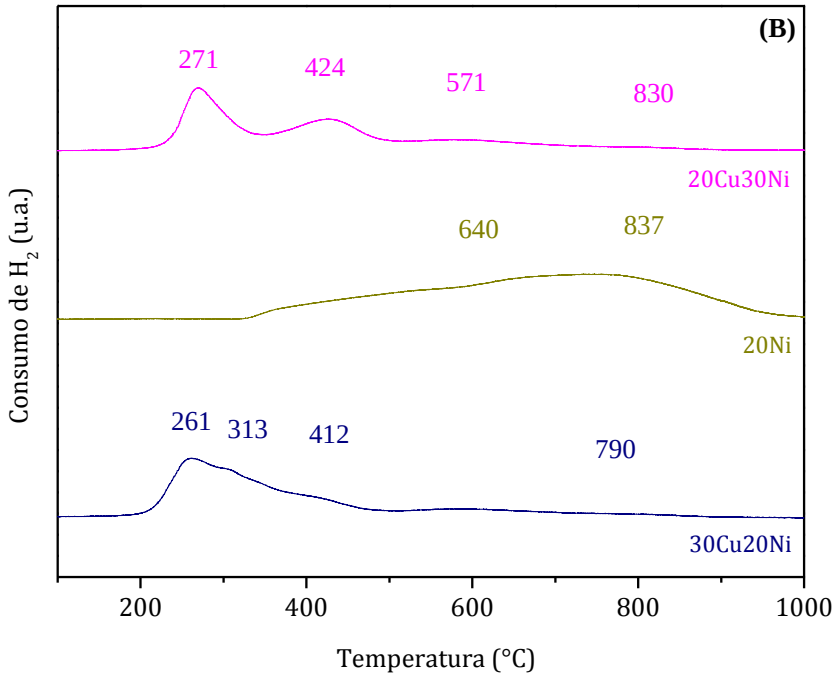


Figura 4.6: Perfis de redução dos catalisadores (A) 10Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu/Al_2O_3, 20Cu10Ni/Al_2O_3 e (B) 20Cu30Ni/Al_2O_3, 20Ni/Al_2O_3, 30Cu20Ni/Al_2O_3.

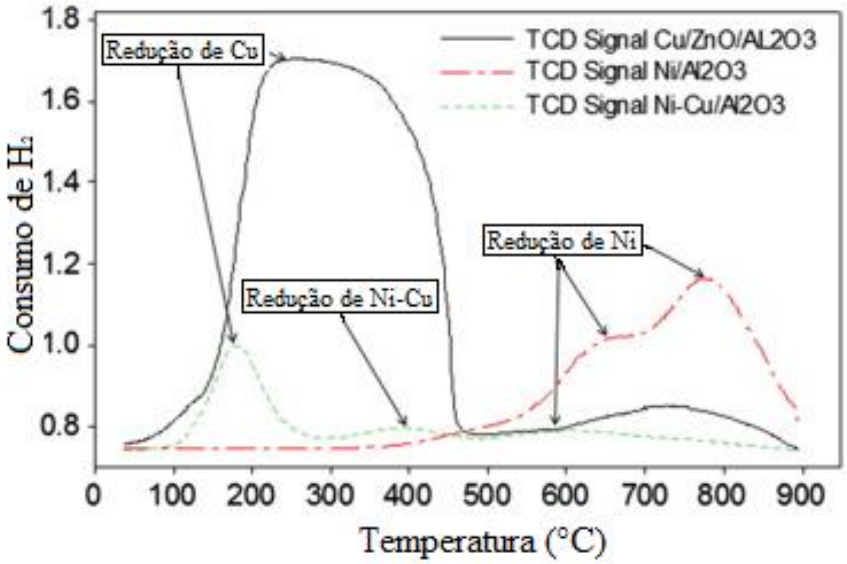


Figura 4.7: Perfis de redução de catalisadores Cu/ZnO/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3 e NiCu/Al_2O_3 encontrados por KHZOUZ *et al.* (2013).

MATTOS *et al.* (2004) reportaram 3 picos de redução para catalisadores de diferentes concentrações de níquel, variando de 4,4% a 17% em massa. Um primeiro

pico a 450 °C foi atribuído ao NiO, o segundo pico em 630°C relativo a presença de Ni^{2+} na superfície do catalisador, interagindo fortemente com o suporte, e um terceiro pico em 700 °C correspondente ao aluminato de níquel (Figura 4.8).

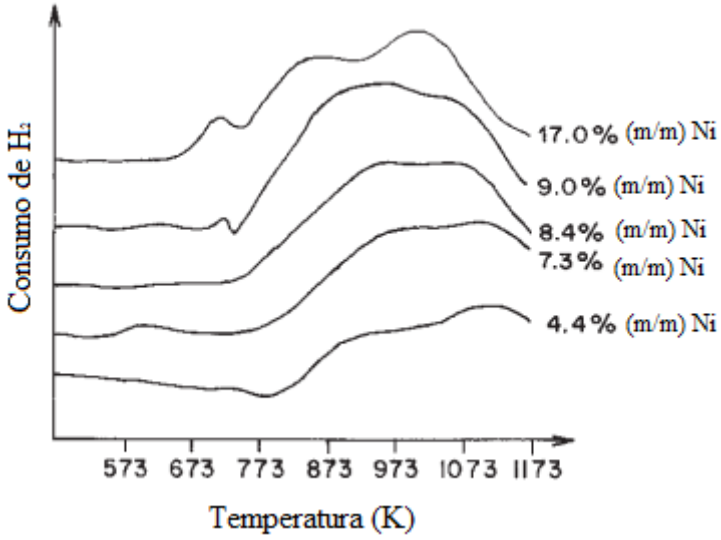


Figura 4.8: Perfis de redução de catalisadores $10Ni/Al_2O_3$, $9Ni/Al_2O_3$, $8,4Ni/Al_2O_3$, $7,3Ni/Al_2O_3$, $4,4Ni/Al_2O_3$ encontrados por MATTOS *et al.* (2004).

O catalisador monometálico $20Cu/Al_2O_3$ apresentou 2 picos de redução em 285 °C e 336 °C, correspondentes a redução do Cu^{2+} a Cu^0, já que o CuO puro possui uma temperatura de redução na faixa de 200-400 °C. Não houve formação de $CuAl_2O_4$, como foi visto no DRX, pois caso contrário a temperatura de redução seria muito maior (em torno de 800°C). Em geral, este composto só é formado quando a calcinação é realizada em temperatura acima de 700°C (DE ROGATIS *et al.*, 2008).

ARDIYANTI *et al.* (2012) encontraram um perfil semelhante ao $20Cu/Al_2O_3$ mas utilizando um catalisador com 24,5% de cobre em alumina. Também foram encontrados dois picos, um em 237 °C e outro em 288 °C, atribuídos ao CuO (Figura 4.9).

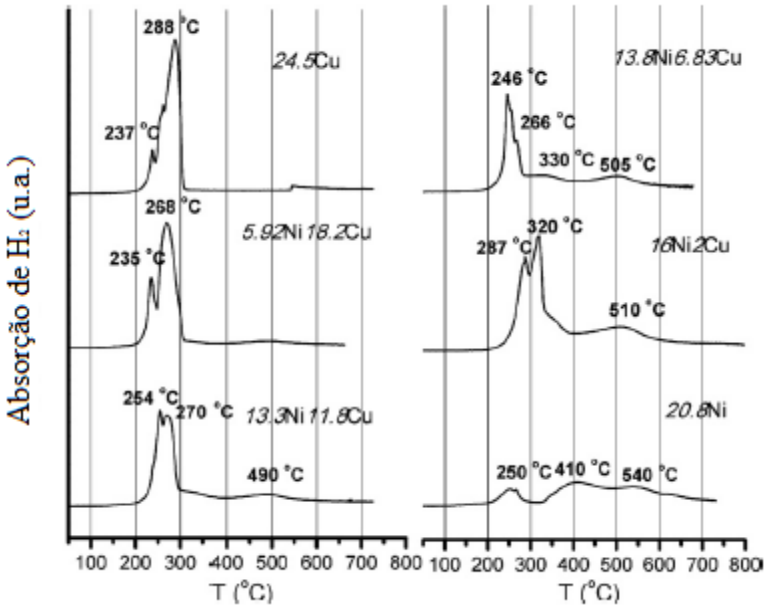


Figura 4.9: Perfis de redução de catalisadores 24.5Cu/Al_2O_3, 13,8Ni6,83Cu/Al_2O_3, 59,2Ni18,2Cu/Al_2O_3, 16Ni2Cu/Al_2O_3, 13,3Ni11,8Cu/Al_2O_3, 20,8Ni/Al_2O_3 encontrados por ARDIYANTI *et al.* (2012).

GANDARIAS *et al.* (2012) (A) também encontraram dois picos redução para o catalisador Cu/Al_2O_3 com 31,7% de cobre (preparado pelo método sol-gel), um na temperatura de 307 °C e outro, bem menor, em 417 °C. O primeiro pico foi atribuído às espécies de cobre bem dispersas na superfície do suporte e o segundo pico, em uma temperatura maior, ao CuO *bulk* (Figura 4.10).

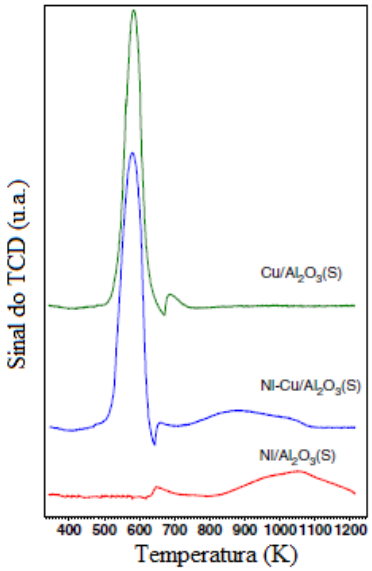


Figura 4.10: Perfis de redução de catalisadores Cu/Al_2O_3, CuNi/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 encontrados por GANDARIAS *et al.* (2012).

Para os catalisadores bimetálicos, os picos em baixa temperatura, em torno de 260-290 °C, devem estar associados a redução do CuO. Os picos em temperaturas intermediárias correspondem a redução do NiO com diferentes graus de interação com o suporte. De acordo com a literatura, quando se adiciona Cu ao catalisador, o mesmo promove a redução do Ni, fazendo com que as temperaturas de redução dos catalisadores com cobre sejam menores do que o catalisador com apenas Ni, o que pode ser associado ao efeito spillover do hidrogênio produzido pelo Cu, acelerando a redução do níquel (DE ROGATIS *et al.*, 2008; GANDARIAS *et al.*, 2012 (A)).

Perfis de redução semelhantes podem ser observados nos estudos de ARDIYANTI *et al.* (2012) e DE ROGATIS *et al.* (2008), que utilizaram um catalisador 5Ni5Cu/Al_2O_3. Vale ressaltar que os picos em temperatura de 802°C, 773°C, 740°C, 830°C, 790°C e 810°C para os catalisadores 10Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu10Ni/Al_2O_3, 20Cu30Ni/Al_2O_3 e 30Cu20Ni/Al_2O_3, respectivamente, representam a redução do aluminato de níquel, como foi mostrado na análise de DRX.

A Tabela 4.3 apresenta o grau de redução do CuO e do NiO, calculados pela integração dos picos obtidos pela análise do TPR, considerando que o primeiro pico é relativo a redução do CuO e os demais relativos a redução de NiO. Como pode-se observar, com a adição do cobre a redutibilidade do níquel aumenta: para o catalisador de níquel puro, o grau de redução é igual a 90% mas com a adição de 10% de cobre esse valor cresce para 93%.

Tabela 4.3: Grau de redução do CuO e do NiO calculados pela integração dos picos obtidos pela análise do TPR.

Catalisador	Grau de redução do CuO (%)	Grau de redução do NiO (%)
$20Ni/Al_2O_3$	-	90
$10Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	71	93
$20Cu\text{-}30Ni/Al_2O_3$	64	99
$20Cu\text{-}10Ni/Al_2O_3$	83	100
$30Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	70	100
$20Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	78	94
$20Cu/Al_2O_3$	85	-

4.1.4. Dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3)

A Figura 4.11 apresenta os perfis de dessorção de amônia a temperatura programada dos catalisadores sintetizados. Todos os catalisadores apresentaram um pico de dessorção ao redor de 250°C e um pico menor em torno de 450°C.

Esses perfis são semelhantes aos encontrados por XIA *et al.* (2012) para catalisadores de $Cu_{0.4}/Zn_{5.6-x}Mg_xAl_2O_{8.6}$ que apresentam picos em 140–240 °C que são atribuídos aos sítios ácidos fracos e picos em 240–340°C que são atribuídos aos sítios ácidos fortes. ZHAN *et al.* (2009) encontraram um perfil semelhante para o catalisador $30Ni5Cu/Al_2O_3$, com picos em temperaturas em torno de 300°C e 400°C, atribuídos aos sítios fracos e sítios fortes, respectivamente.

A Tabela 4.4 mostra a quantidade de amônia dessorvida dos catalisadores. Os valores encontrados foram parecidos com os reportado por MANFRO (2013) para catalisadores Ni-Cu derivados de compostos de hidrotalcita.

Pode-se observar que os catalisadores que possuem em sua composição uma maior quantidade de cobre mostraram uma maior acidez quando comparada com os catalisadores que possuem uma maior quantidade de níquel, isso pode indicar que o cobre está promovendo acidez ao catalisador.

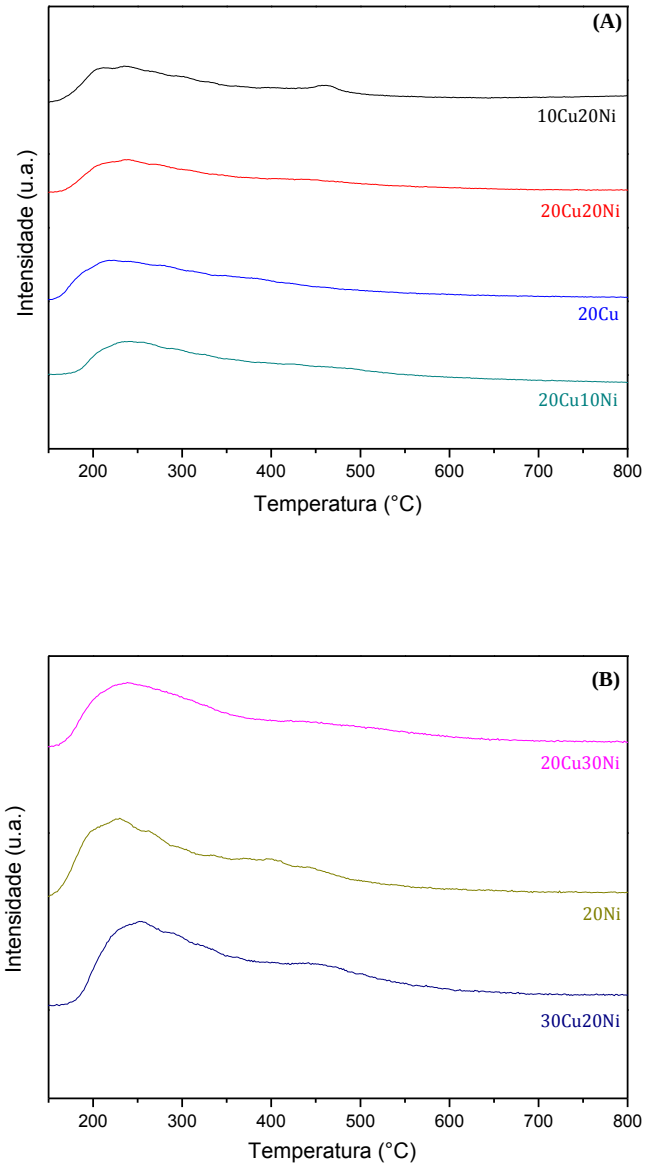


Figura 4.11: Perfis de TPD de NH_3 dos catalisadores (A) 10Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu/Al_2O_3, 20Cu10Ni/Al_2O_3 e (B) 20Cu30Ni/Al_2O_3, 20Ni/Al_2O_3, 30Cu20Ni/Al_2O_3.

Tabela 4.4: Quantidade de NH_3 dessorvida e proporção de sítios fracos e fortes.

Catalisador	μmolNH_3/gcat	Razão de sítios ácidos forte/fraco
20Ni/Al_2O_3	190	1,57
10Cu-20Ni/Al_2O_3	187	1,16
20Cu-30Ni/Al_2O_3	150	1,18
20Cu-10Ni/Al_2O_3	242	3,05
30Cu-20Ni/Al_2O_3	282	2,03
20Cu-20Ni/Al_2O_3	203	1,30
20Cu/Al_2O_3	293	1,65

4.1.4. Análise Textural

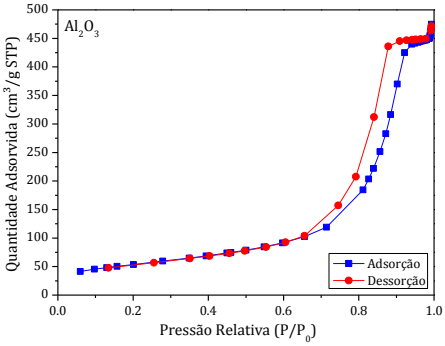
A Tabela 4.4 mostra a análise textural dos catalisadores, que foi realizada através da fisissorção de N_2, para quantificação da área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro.

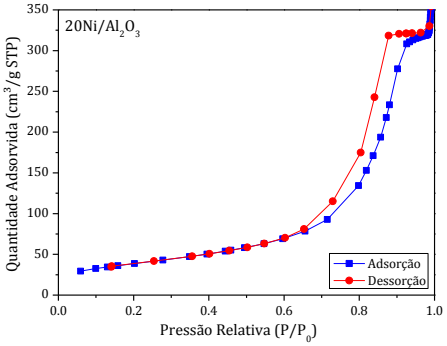
As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, mostradas na Figura 4.12, indicam que todos os catalisadores estudados exibiram o padrão tipo IV com histerese do tipo H1, que é característico de materiais mesoporosos (AMGARTEN, 2006).

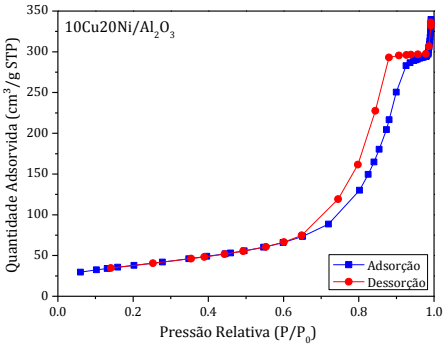
Da Tabela 4.5 pode-se observar que o volume de poros para a maioria dos catalisadores está em uma média de 0,45 cm^3/g_{cat}, as áreas em uma média de 130 m^2/g_{cat} e o diâmetro médio de poros mostra que esses catalisadores têm uma distribuição de poros variando de 0,36 a 0,55 Å. Quando comparado aos demais, as menores área e volume de poros dos catalisadores 20Cu30Ni/Al_2O_3 e 30Cu20Ni/Al_2O_3 são consistentes com a alta carga de metal presente nesses catalisadores pois partículas de Ni-Cu podem bloquear os poros da Al_2O_3 durante a deposição do metal (LIANG e LI, 2012).

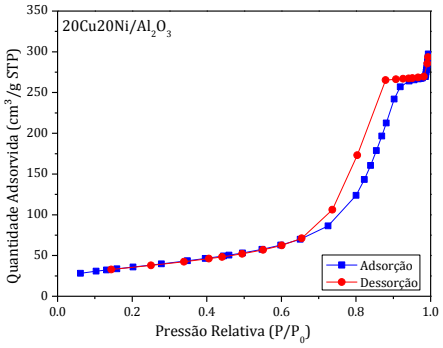
Tabela 4.5: Características texturais das amostras calcinadas.

Catalisador	Área BET (m^2/g_{cat})	Volume de poros (cm^3/g_{cat})	Diâmetro médio de poros (Å)
Al_2O_3	193	0,70	105
$20Ni/Al_2O_3$	139	0,50	100
$10Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	135	0,46	99
$20Cu\text{-}30Ni/Al_2O_3$	116	0,36	89
$20Cu\text{-}10Ni/Al_2O_3$	139	0,49	98
$30Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	109	0,38	96
$20Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	128	0,42	94
$20Cu/Al_2O_3$	152	0,55	105









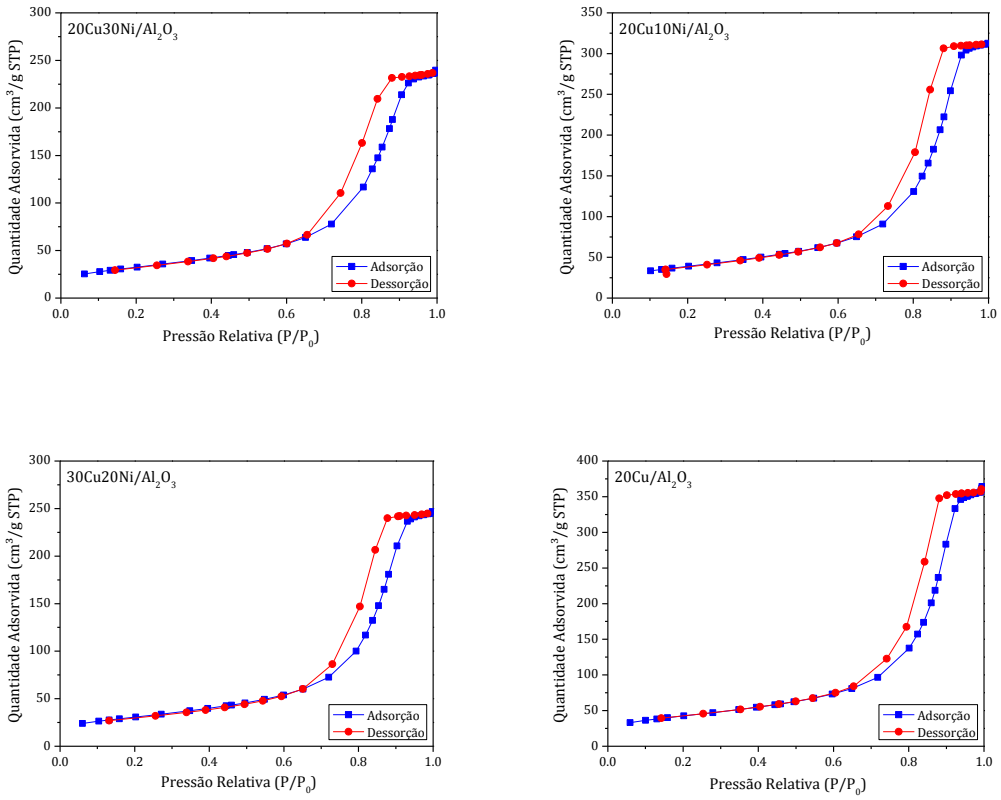


Figura 4.12: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas a 500°C.

4.2. Hidrogenólise do glicerol

4.2.1. Testes preliminares

Um teste preliminar foi feito para determinar a temperatura que seria utilizada nos testes de estabilidade. Então para isso foram testadas as temperaturas de 210, 230, 250 e 270 °C com pressões iguais a 20, 28, 40 e 54 bar, com 10% (v/v) de glicerol, velocidade espacial igual a 2 h^{-1} e 1,25 g do catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3. Os resultados em termos de rendimento de propilenoglicol são apresentados na Figura 4.12. A temperatura escolhida foi de 250°C porque foi a que deu maior rendimento de propilenoglicol depois de 6 horas de reação. Nesse ponto a conversão global de glicerol foi de 78 % e a conversão a líquidos de 30 %.

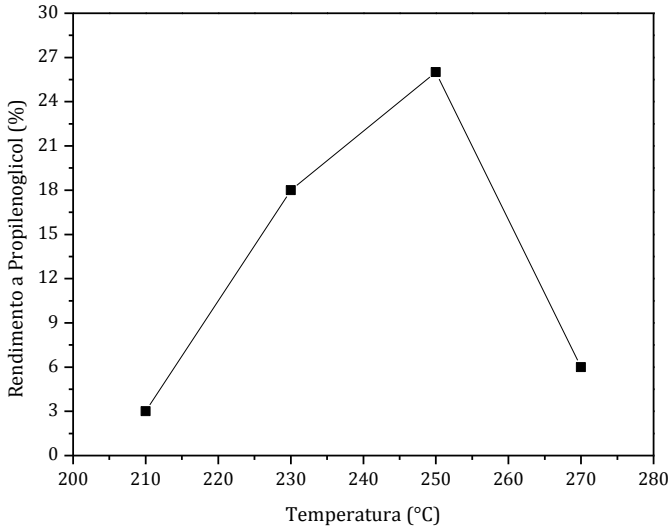


Figura 4.13: Rendimento de propilenoglicol depois de 6 h de reação em função temperatura, com o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

Para saber se os testes catalíticos estavam em regime cinético ou difusional, foram feitas reações com o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3, temperatura de 250 °C, pressão de 40 bar, para deixar o sistema em fase líquida, velocidade espacial WHSV igual a 2 h^{-1} e solução de glicerol igual a 10% (v/v). Foram testadas diferentes massas de catalisador e consequentemente diferentes vazões para que a velocidade espacial escolhida fosse constante (Tabela 4.5). Ao final de 1 h de reação foi coletada uma alíquota e determinada a conversão global do glicerol, conforme a Figura 4.14.

Tabela 4.6. Massas de catalisador e as vazões correspondentes, utilizadas no teste difusional.

Quantidade de catalisador (g)	**Vazão (mL/min)**
0,50	0,016
0,75	0,024
1,00	0,032
1,25	0,041

Pode-se observar pela Figura 4.13 que utilizando as massas de 0,5 g e 0,75 g de catalisador a reação apresenta-se em regime difusional, aumentando a conversão com o aumento da quantidade de catalisador, mas quando essa massa aumenta para 1,00 g e 1,25 g a conversão global fica constante em torno de 84%. Como em alguns testes

anteriores foi utilizada a massa de catalisador igual a 1,25 g optou-se por continuar utilizando essa mesma massa e não uma massa igual a 1,0 g.

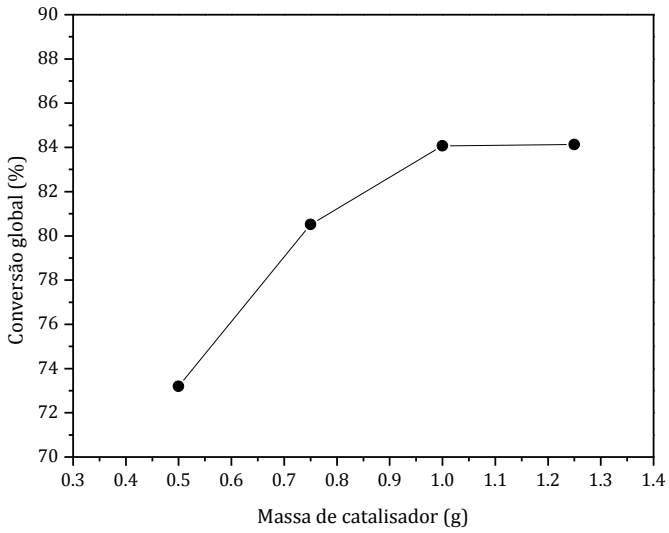


Figura 4.14: Conversão de glicerol em função da massa do catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3. Condições reacionais: temperatura de 150°C, pressão de 40 bar, 10% (v/v) de glicerol e velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}.

4.2.2. Testes de estabilidade

Depois dos testes preliminares, os catalisadores preparados foram testados por um período de 6 h, com as seguintes condições: 250°C, pressão igual a 40 bar, massa de catalisador de 1,25 g, vazão da solução de 10% de glicerol (v/v) igual a 0,041 $mL.min^{-1}$, e WSHV igual a $2h^{-1}$. A cada 1 h, era analisada uma alíquota da fase líquida da reação em um HPLC.

A Figura 4.15 apresenta a conversão global dos catalisadores estudados e a Figura 4.16 a conversão a líquidos. O catalisador que apresentou uma maior conversão global foi o 20Ni/Al_2O_3, com uma conversão em torno de 95%, porém este apresenta uma menor conversão a líquidos, mostrando que este catalisador é mais ativo para a reação de reforma e não para a hidrogenólise. Huang *et al.* (2008) mostraram que para temperaturas acima de 180°C, utilizando o catalisador Ni/Al_2O_3 a pressão ambiente de H_2, há a formação, em sua maioria, de produtos gasosos de reforma com uma conversão de glicerol em 100% e uma baixa seletividade a propilenoglicol.

O catalisador 20Cu/Al_2O_3 apresentou uma conversão global em torno de 40% e uma pequena conversão a líquidos (~ 10%). Sabe-se que catalisadores de cobre tem baixa atividade em reações de reforma, o que explica a baixa conversão global, e com isso a conversão a líquidos também é reduzida, pela pequena formação de H_2 no meio reacional. MANE e RODE (2012) encontraram uma conversão de glicerol de 10% e 100% de rendimento a propilenoglicol com o catalisador 20Cu/Al_2O_3, depois de 3 h de reação em um reator em batelada sem a utilização de hidrogênio externo a uma temperatura de 230°C.

Para o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3 há uma maior conversão global em 6 h de reação (75%) quando comparada aos demais catalisadores bimetálicos. Para o catalisador 10Cu20Ni/Al_2O_3 a conversão global é de apenas 45 %. Portanto, um aumento na quantidade de cobre no catalisador favorece a produção de uma quantidade maior de produtos líquidos. Porém com o catalisador 30Cu20Ni/Al_2O_3 a conversão global fica em torno de 60% e conversão a líquidos em torno de 15%, mostrando que aumentando a concentração de cobre no catalisador acima de 20% não há aumento na formação de produtos líquidos.

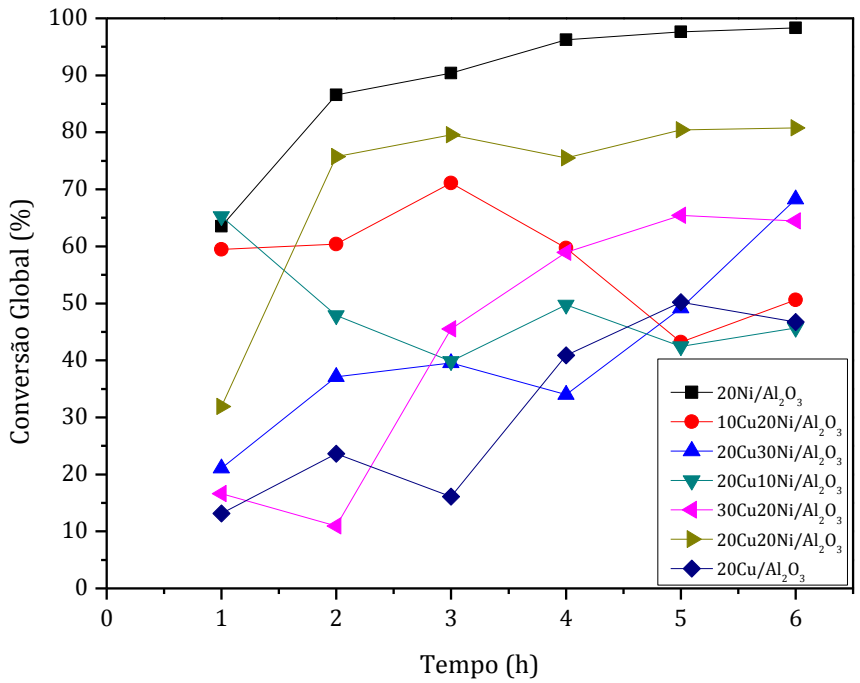


Figura 4.15: Conversão global de glicerol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

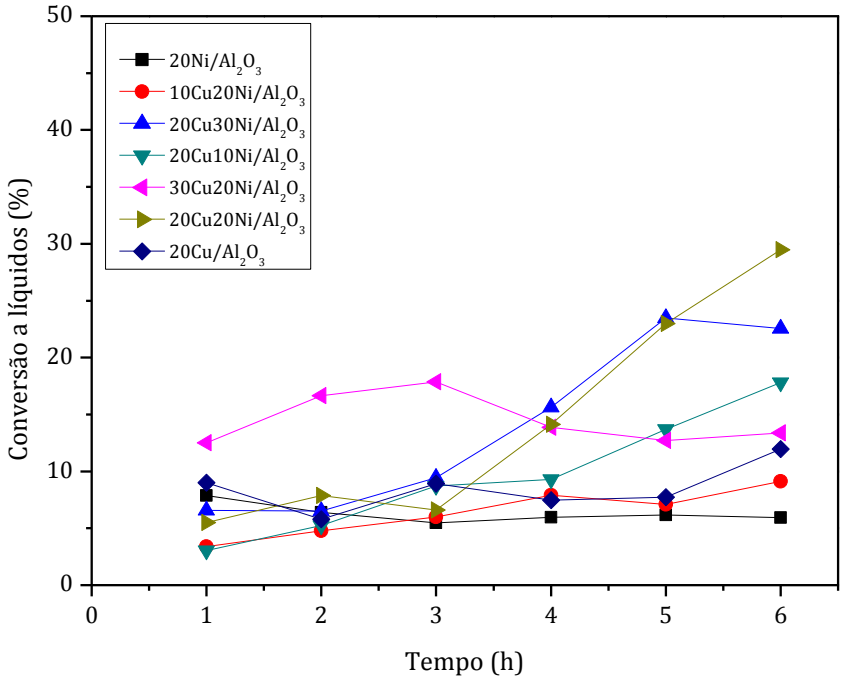


Figura 4.16: Conversão a líquidos por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

GANDARIAS et al. (2012) (B) utilizaram catalisadores com vários teores de Cu e Ni em um reator em batelada a 200 °C, utilizando ácido fórmico como doador de hidrogênio. Para o catalisador 7Ni28Cu/Al_2O_3 foi obtida uma conversão de 40,9% e uma seletividade de 82,2% para o propilenoglicol. Utilizando o catalisador 13Ni22Cu/Al_2O_3 obteve-se uma conversão de glicerol igual a 47,5% e seletividade de 78,1% de propilenoglicol. O catalisador 20Ni15Cu/Al_2O_3 teve uma conversão de glicerol igual a 49,3% e seletividade a propilenoglicol igual a 75,4%. E para o catalisador 28Ni7Cu/Al_2O_3 a conversão foi de 47,7% e seletividade a propilenoglicol igual a 74,3%. Isso mostra que quanto menor a concentração de Cu no catalisador, menor é a seletividade a propilenoglicol.

O esquema reacional proposto para a hidrogenólise do glicerol é mostrado na Figura 4.17, onde o glicerol é desidratado a acetol e ao mesmo tempo reformado, sendo que o hidrogênio gerado in situ é utilizado para a hidrogenação do acetol para assim formar o propilenoglicol. O etanol, por sua vez, é produzido a partir da clivagem da ligação C-C formando etilenoglicol, seguido de sua hidrogenólise (PEROSA, 2005). Nesse estudo apenas foram encontrados acetol, propilenoglicol e etanol como produtos da reação de hidrogenólise.

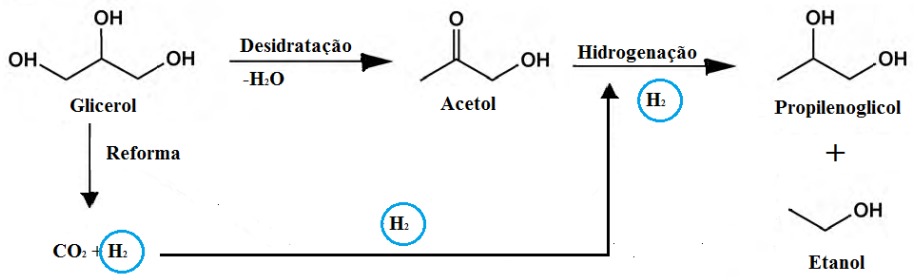


Figura 4.17: Esquema reacional proposto da hidrogenólise do glicerol.

As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 mostram os rendimentos aos produtos acetol, propilenoglicol e etanol, respectivamente. Observa-se que com a adição de Cu nos catalisadores contendo níquel, há um aumento do rendimento de propilenoglicol: um crescimento de 1% para 3% e 8% para os catalisadores 20Ni/Al_2O_3, 10Cu20Ni/Al_2O_3 e 30Cu20Ni/Al_2O_3. Isso mostra o papel do Cu na hidrogenólise do glicerol, para a quebra da ligação C-O.

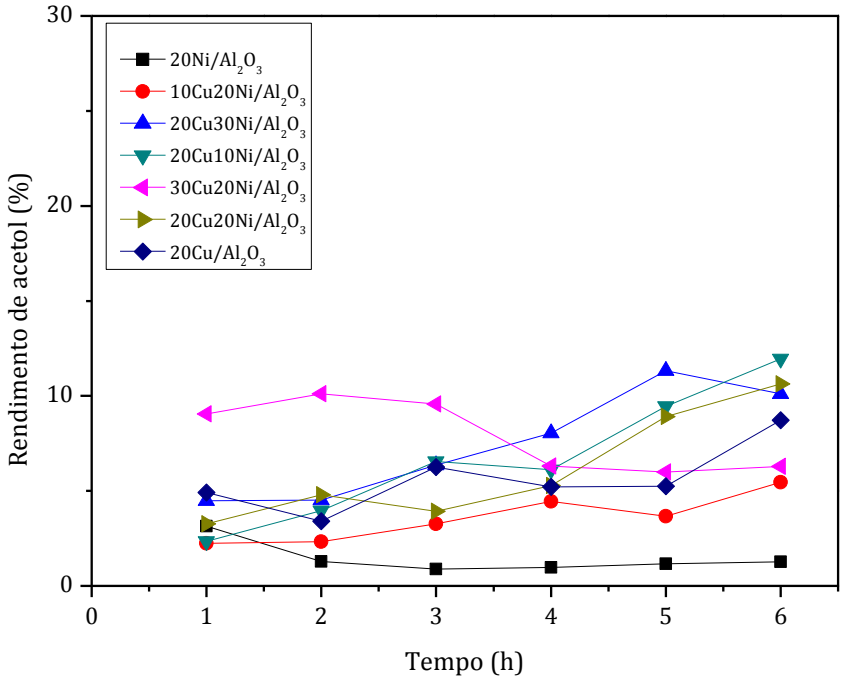


Figura 4.18: Rendimento de acetol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

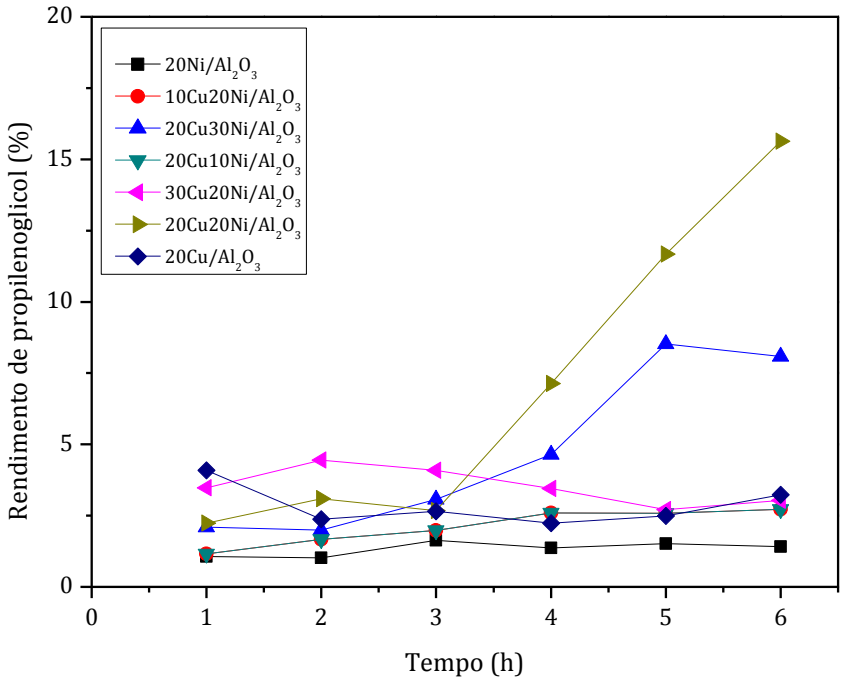


Figura 4.19: Rendimento de propilenoglicol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

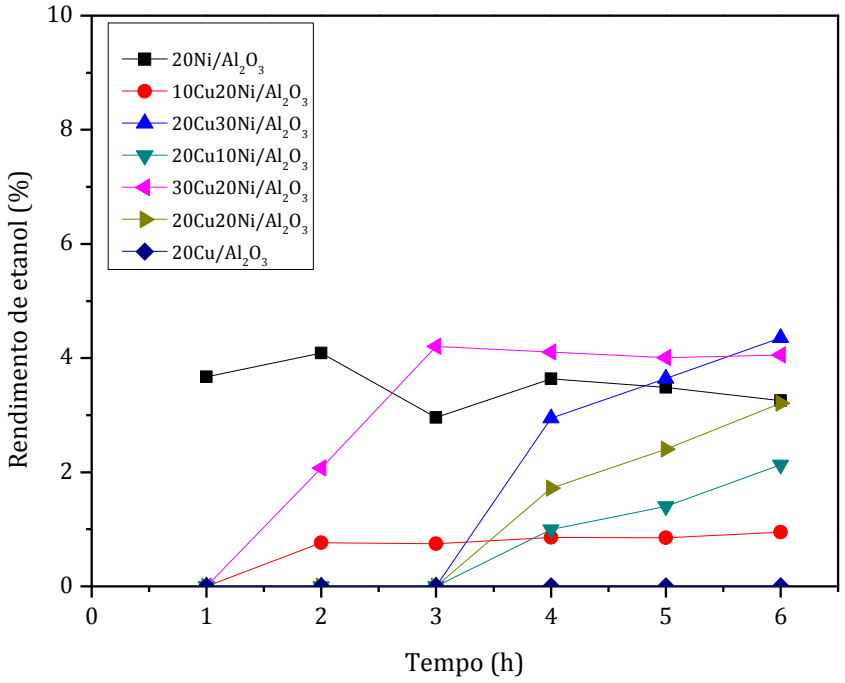


Figura 4.20: Rendimento de etanol por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

O catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3 apresentou o melhor rendimento para o produto principal, propilenoglicol, em torno de 15% ao final das 6 h de reação, enquanto que para os demais catalisadores há um rendimento menor do que 10%. Para esse catalisador o rendimento de acetol é em torno de 10% e de etanol 3%.

GANDARIAS *et al.* (2012) (A), utilizando o catalisador 15Cu20Ni/Al_2O_3, encontraram como melhor condição uma conversão de glicerol igual a 90% e uma seletividade de 82% de propilenoglicol a 200 °C, bem acima do encontrado nesse estudo. Essa diferença pode ser devida a utilização de um doador de hidrogênio no meio (ácido fórmico), aumentando assim a hidrogenação e com isso aumentando a formação de propilenoglicol.

Para o catalisador 20Cu30Ni/Al_2O_3 há um aumento do rendimento de acetol até 10% e também o crescimento do rendimento do propilenoglicol ficando em torno de 5%. O catalisador 30Cu20Ni/Al_2O_3 tem um rendimento de acetol em torno de 10% nas primeiras 3 h e depois decresce para 5% nas horas seguintes. Portanto, mesmo adicionando uma maior quantidade de cobre ou níquel, não ocorre o aumento da formação do propilenoglicol. Isso pode ser devido a uma aglomeração das partículas metálicas nos catalisadores com maiores teores de metal, conforme apontado por GANDARIAS et al. (2012), embora os valores de dispersão em nosso caso sejam muito parecidos.

O catalisador 20Cu10Ni/Al_2O_3 tem um rendimento de acetol crescente até a 6° hora ficando em torno de 10% mas o rendimento de propilenoglicol não cresce ficando em torno de 4%. Isso pode ser devido a pouca quantidade de hidrogênio no meio, dado o pequeno teor de níquel, fazendo com que o acetol não fosse hidrogenado para a formação do propilenoglicol.

O catalisador 10Cu20Ni/Al_2O_3 tem um rendimento em torno de 5% para o acetol e um rendimento de 4% para o propilenoglicol durante as 6 h de reação e demonstrou ser um catalisador estável durante o decorrer da reação.

Para o catalisador de 20Cu/Al_2O_3 a formação de propilenoglicol é muito baixa, o que condiz com o fato de que a atividade para a reforma é muito baixa, consequentemente, sem hidrogênio no meio há apenas a desidratação do glicerol,

obtendo o acetol como produto principal para esse catalisador, como foi mostrado por MANE e RODE (2012).

Para o rendimento de etanol, os catalisadores que apresentaram os maiores valores foram aqueles com as maiores porcentagens de níquel ($20Ni/Al_2O_3$, $30Cu20Ni/Al_2O_3$, $20Cu30Ni/Al_2O_3$). O catalisador $20Ni/Al_2O_3$ apresentou rendimento em torno de 3% em todas as 6 h de reação.

PEROSA *et al.* (2005) estudaram a reação de hidrogenólise com Níquel Raney com uma pressão de 10 bar de hidrogênio externo, em um reator em batelada, sendo que os únicos produtos obtidos foram propilenoglicol, etanol e CO_2. Na temperatura de 210 °C e um tempo de reação igual a 20 h foi obtido 91% de conversão de glicerol, 48% de seletividade de propilenoglicol, 40 % de etanol e 12% de CO_2.

Os catalisadores $30Cu20Ni/Al_2O_3$ e $20Cu30Ni/Al_2O_3$ obtiveram um rendimento de etanol baixo nas primeiras 3 horas e para as horas seguintes o rendimento ficou em torno de 4% para ambos.

O catalisador $20Cu/Al_2O_3$ não produz etanol pois, segundo PEROSA *et al.* (2005), o etanol é produzido a partir da clivagem da ligação C-C formando etilenoglicol, seguido de sua hidrogenólise. Portanto, como não há hidrogênio no meio, não há formação de etanol.

Com o catalisador que apresentou melhor rendimento ao produto de interesse ($20Cu20Ni/Al_2O_3$) foi feito um teste de estabilidade mais longo, de 27 h, a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram a conversão global e conversão a líquidos para a reação estudada. Observa-se que a conversão global na primeira hora é igual a 15%, na segunda 45% e na terceira 75%, permanecendo estável até 27 h de reação.

No teste de estabilidade de 6 h observou-se que a conversão a líquidos para este catalisador crescia até a 6° hora, atingindo 30%. No teste de longa duração comprovou-se que esse valor fica estável durante as horas seguintes, como pode ser observado na Figura 4.21.

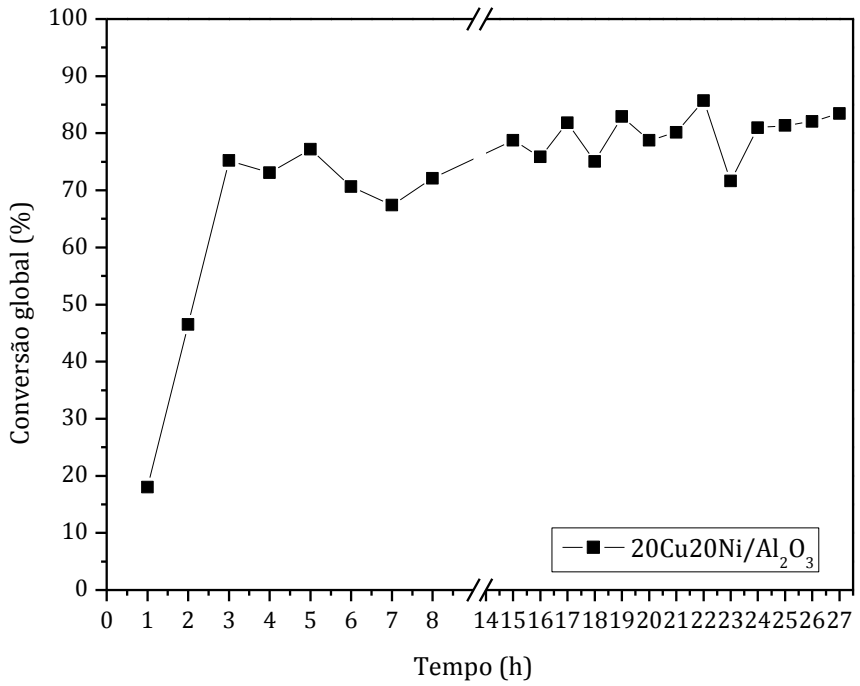


Figura 4.21: Conversão global por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

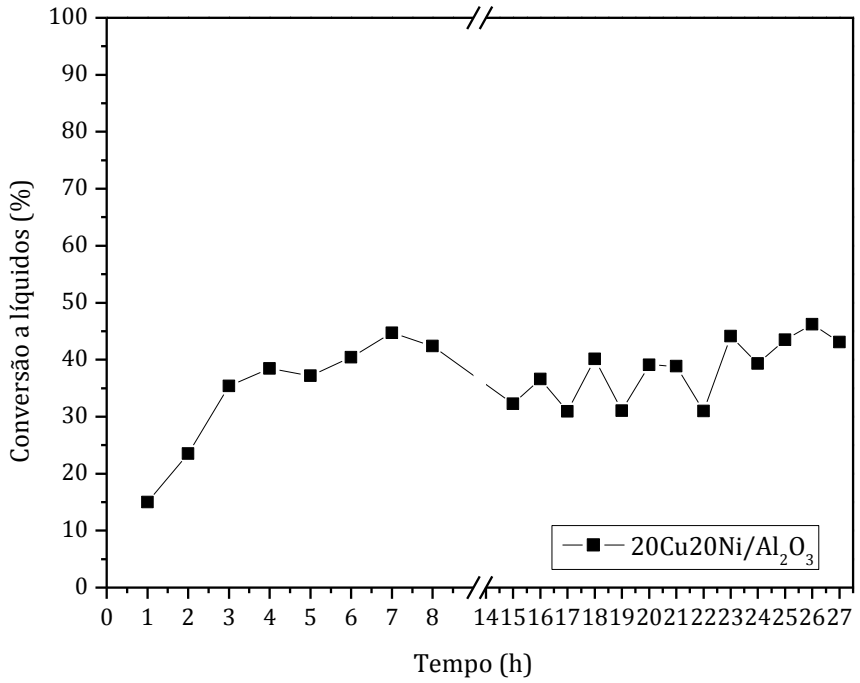


Figura 4.22: Conversão a líquidos por tempo a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

A Figura 4.23 mostra os rendimentos de acetol, propilenoglicol e etanol no teste de longa duração. Como a Figura 4.18 mostrou, o rendimento de acetol crescia até a 6ª hora com um valor em torno de 10%. No teste com um tempo maior, esse valor cresceu ao longo das horas, chegando a alcançar um valor de 27% na 23ª hora e em torno de 22% na última hora. Com isso, observa-se que uma maior quantidade de glicerol foi desidratado ao longo do tempo, formando acetol.

Para o rendimento a propilenoglicol, esse valor cresce durante as 3 primeiras horas, ficando em torno de 15% e durante a 15° hora até a 22° hora esse valor decresce até chegar a um valor em média igual a 10%. Mas na 23° hora esse valor cresce novamente retornando ao seu patamar do começo da reação.

D'HONDT *et al.* (2008), que observaram que depois de 24 h de reação a 230 °C em um reator em batelada e utilizando o catalisador Pt/Al_2O_3, a conversão do glicerol foi de 99,9% e a seletividade a propilenoglicol igual a 19,1% sem a adição de hidrogênio externo no meio.

Já GANDARIAS et al. (2010), utilizando os catalisadores ASA e Pt/ASA em um reator em batelada, nas temperaturas de 220°C e 240°C, 45 bar de nitrogênio com 20% (m/m) de glicerol durante 24 h, sem a necessidade de hidrogênio externo, encontraram para o melhor catalisador (Pt/ASA) uma conversão de 45,6% e seletividade a propilenoglicol igual a 6,8%.

O etanol não é formado nas três primeiras horas e então começa a ser formado a partir da 3° hora chegando a 5% na 7° hora e decrescendo na 15° hora e ficando constante em torno de 2% até o final da reação.

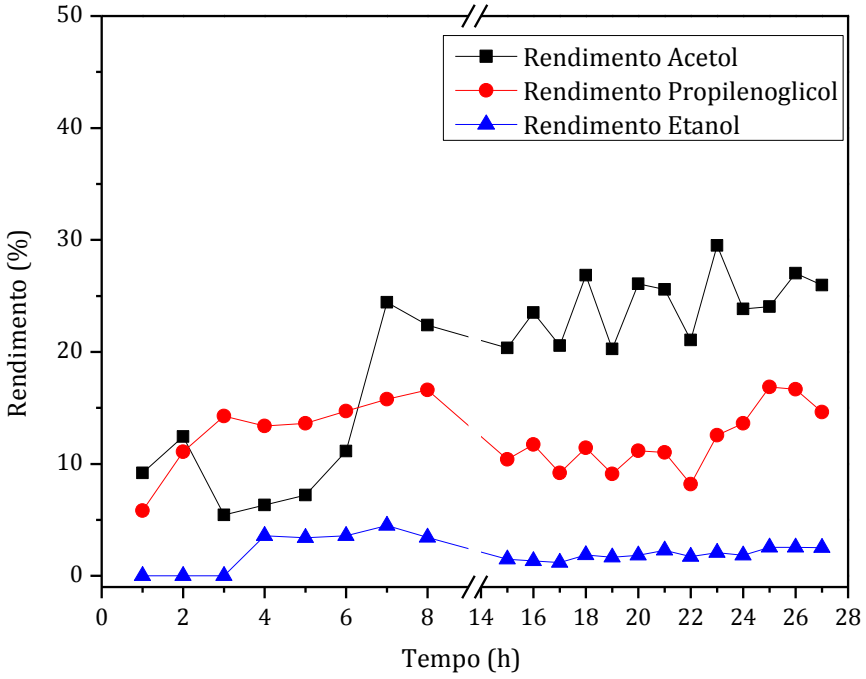


Figura 4.23: Rendimento de acetol, propilenoglicol e etanol por tempo de reação a 250 °C com 40 atm de pressão, solução de glicerol a 10 % (v/v), velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador e vazão de 0,041 $mL.min^{-1}$.

4.2.3. Testes catalíticos com diferentes concentrações de glicerol

Foram feitos testes utilizando diferentes concentrações de glicerol na alimentação, com o melhor catalisador encontrado, 20Cu20Ni/Al_2O_3. Para isso foram utilizadas a mesma velocidade espacial (2 h^{-1}), massa de catalisador (1,25g) e temperatura (250 °C), mas com as condições mostradas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Condições reacionais para diferentes concentrações de glicerol.

Concentração de glicerol % (v/v)	Pressão (bar)	Vazão (mL/min)
10	40	0,041
20	38	0,040
30	36	0,039

As Figuras 4.24 e 4.25 mostram a conversão global e conversão a líquidos para as reações com 10, 20 e 30% (v/v) de glicerol.

Quando se compara as reações utilizando as concentrações de glicerol de 20% e 30% com a de 10%, observa-se que o aumento da concentração de glicerol levou a um decréscimo na conversão global e conversão a líquidos. Isso pode estar relacionado a maior razão substrato/catalisador nesses casos, pois a velocidade espacial foi mantida constante, levando a uma saturação dos sítios ativos disponíveis.

A conversão global utilizando 20% de glicerol cresce ao longo das 4 primeiras horas ficando em um patamar de em torno de 65%. Com 30% de glicerol, a conversão global é ainda menor do que quando utiliza-se 20% (m/m) de glicerol, chegando a um valor de 45%. A conversão a líquidos em ambas as concentrações de glicerol fica praticamente constante em torno de 5%.

YU *et al.* (2010) utilizaram concentrações de glicerol de 25%(m/m) até 75% (m/m) para uma reação em batelada durante 6 h, utilizando o catalisador Ni–Ce/AC a 200 °C e pressão de hidrogênio igual a 50 bar. Com o aumento da concentração de glicerol, a conversão do mesmo decrescia: para a concentração de 25% a conversão foi de 85% e utilizando a concentração de 75% a conversão cai para 70%, e a seletividade para propilenoglicol permaneceu praticamente constante em torno de 60%

HAMZAH *et al.* (2009), variando as concentrações de glicerol de 20 %(m/m) a 50% (m/m) para reações em batelada durante 7 h, 20-30 bar de H_2 e temperatura de 150°C, utilizando o catalisador Ru/bentonita-TiO_2, também demonstraram que com o aumento da concentração de glicerol há a diminuição da conversão de glicerol e do rendimento do propilenoglicol. Para a concentração de 20% (m/m) a conversão foi de 60% e para a concentração de 50% (m/m) a conversão foi de 40%. O rendimento de propilenoglicol decresce de 50%, para a menor concentração, para 25% com o de maior concentração. Segundo os autores, esse decréscimo de conversão era previsto pelo fato do número de sítios ativos permanecerem constantes levando uma saturação dos mesmos.

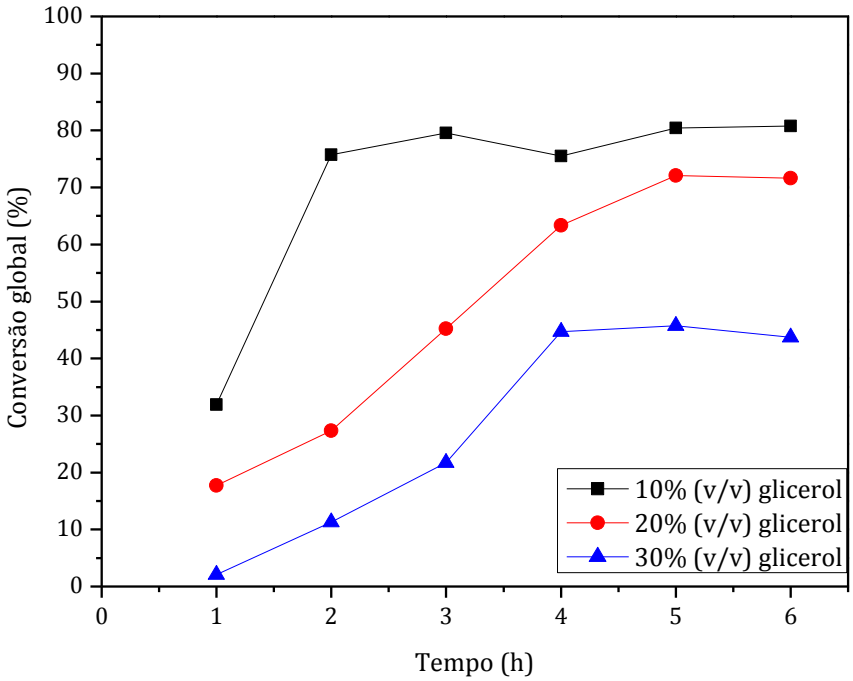


Figura 4.24: Conversão global por tempo de reação a 250 °C com soluções de glicerol 10, 20 e 30 % (v/v) com o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3, velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador.

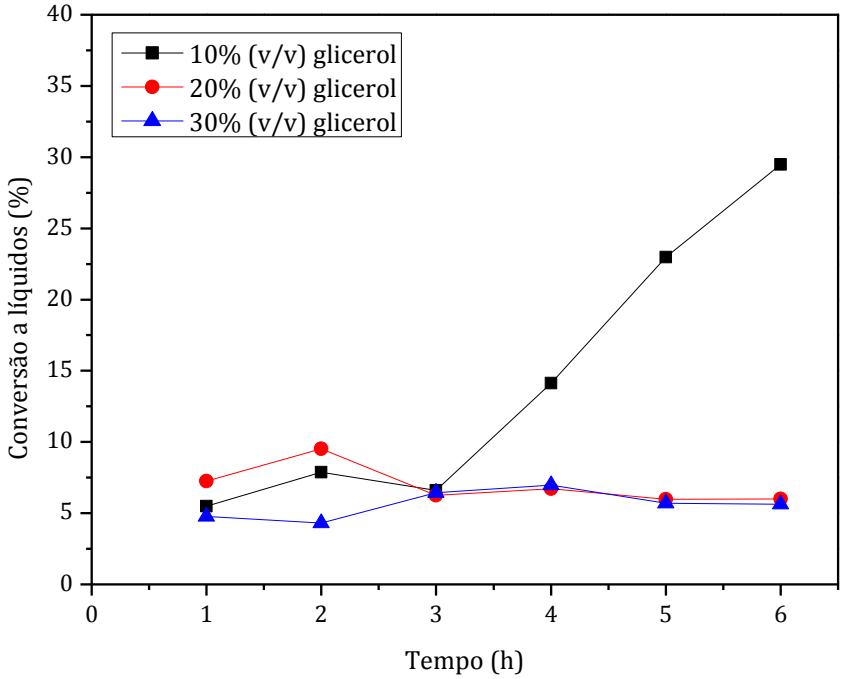


Figura 4.25: Conversão a líquidos por tempo de reação a 250 °C com soluções de glicerol 10, 20 e 30 % (v/v) com o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3, velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador.

As Figuras 4.26 e 4.27 mostram o rendimento para acetol e propilenoglicol, respectivamente, para as reações com 10, 20 e 30% (v/v) de glicerol. Para as reações com 20 e 30% de glicerol não houve a formação do etanol.

Pode-se observar que, como a conversão a líquidos, o rendimento a acetol fica praticamente constante nas 6 h de reação, em torno de 5%, para a alimentação com 20 e 30% de glicerol. O rendimento a propilenoglicol também apresenta o mesmo comportamento, com valores em torno de 2%.

Comparando-se os resultados com diferentes concentrações de glicerol, observa-se que com o aumento da concentração de glicerol há um decréscimo do rendimento de propilenoglicol e a melhor condição utilizada foi a com 10% (v/v) de glicerol, obtendo maiores rendimentos de propilenoglicol e acetol.

A comparação com resultados da literatura é dificultada pelo fato de haver poucos trabalhos que não utilizem hidrogênio externo. D'HONDT *et al.* (2008), utilizando 20%(m/m) de glicerol a uma temperatura de 230 °C, sem hidrogênio externo no meio, obtiveram uma conversão global de 99% após 24 h de reação utilizando o catalisador Pt/Al_2O_3, atingindo uma seletividade de 19,2% a propilenoglicol. GANDARIAS *et al.* (2010) utilizaram a mesma proporção de glicerol que nesse estudo (20% m/m) com o catalisador Pt/ASA, sem a adição de hidrogênio externo, e encontraram uma conversão de 45,6% para a temperatura de 240 °C, com uma seletividade a propilenoglicol igual a 6,8%. Em comparação a esse último trabalho, o catalisador $20Cu20Ni/Al_2O_3$ apresenta uma maior conversão global e rendimento a propilenoglicol.

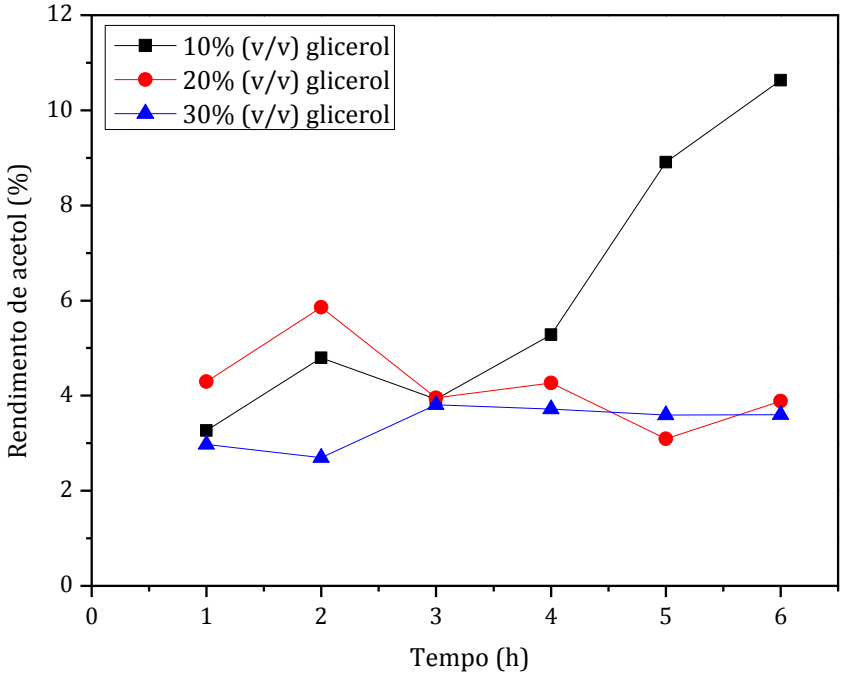


Figura 4.26: Rendimento de acetol por tempo de reação a 250 °C com soluções de glicerol 10, 20 e 30 % (v/v) com o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3, velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador.

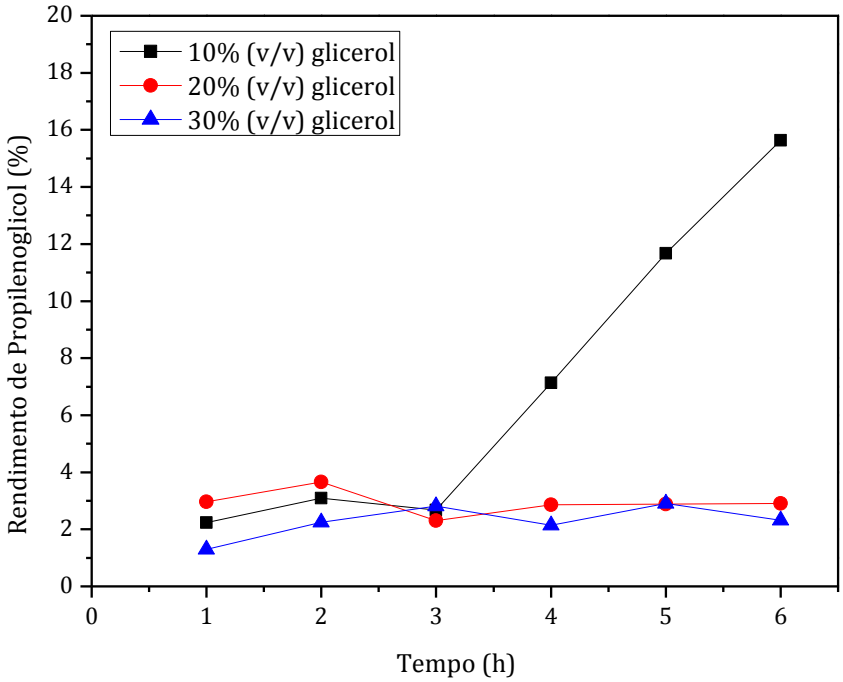


Figura 4.27: Rendimento de propilenoglicol por tempo de reação a 250 °C com soluções de glicerol 10, 20 e 30 % (v/v) com o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3, velocidade espacial WHSV de 2 h^{-1}, 1,25 g de catalisador.

4.3. Caracterizações após a reação

Os catalisadores foram submetidos à análise de difração de raios X após serem utilizados nas reações de hidrogenólise do glicerol, para observar uma possível mudança das fases cristalinas bem como uma aglomeração das partículas de Ni e/ou da liga formada de Ni-Cu.

A Figura 4.28 apresenta os difratogramas dos catalisadores utilizados nas reações de hidrogenólise do glicerol a 250 °C (40 bar).

Apenas no catalisador de $20Ni/Al_2O_3$ houve a formação de boemita (AlO(OH)) (JCPDS 21- 1307), o que é devido às altas pressões usadas, em presença de alta pressão de vapor d´água. LI *et al.* (2010) estudaram a evolução da mudança das fases cristalinas dos catalisadores $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ tratados hidrotermicamente durante 8 h de reação e pressão de 130 bar (Figura 4.29) . Encontraram que a partir da temperatura de 130°C há a formação da boemita.

Observa-se que com a adição de cobre no catalisador não há a formação da boemita, portanto o cobre deixa a estrutura do catalisador mais estável ao longo do tempo. Para os demais catalisadores não houve a formação de novas fases cristalinas e em todos os catalisadores a fase ativa do catalisador permaneceu em seu estado reduzido após 6 h de reação.

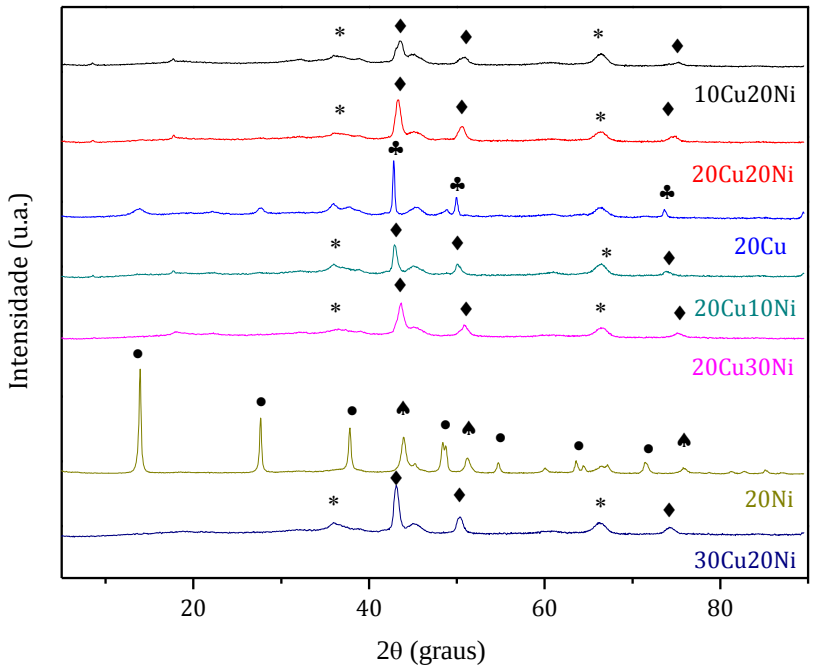


Figura 4.28: Difratogramas dos catalisadores utilizados na hidrogenólise do glicerol a 250 °C e 40 bar; ♣: Cu(0), ♠: Ni(0), ♦: liga Ni/Cu, *: $NiAl_2O_4$, ● AlO(OH).

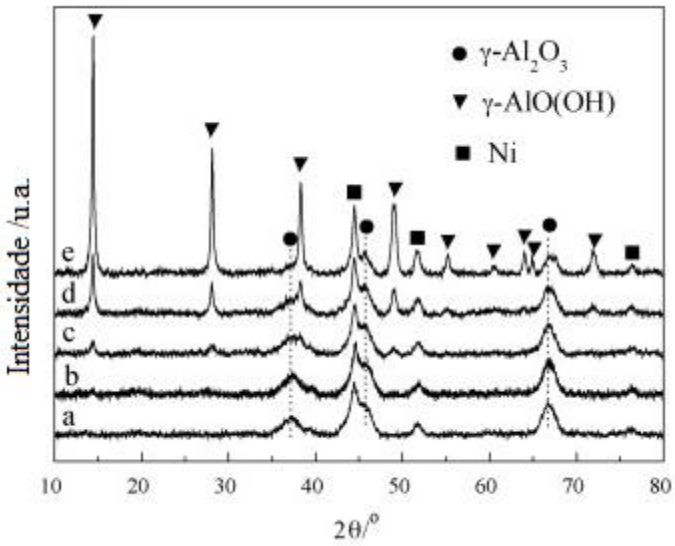


Figura 4.29: Análise de DRX do catalisador Ni/γ-Al_2O_3 hidrotermicamente tratado por 8 horas em diferentes temperaturas (a) não tratado, (b) 90°C, (c) 110°C, (d) 130°C e (e) 150°C.

A Figura 4.30 apresenta os difratogramas do catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3 após as reações de hidrogenólise com 20% (v/v) e 30% (v/v) de glicerol na alimentação e após a reação de 27 h. Após as reações com 20 e 30% de glicerol os difratogramas se mantem semelhantes aqueles da reação com 10% de glicerol (Figura 4.28), enquanto que na reação de 27 h, há o começo da formação da boemita.

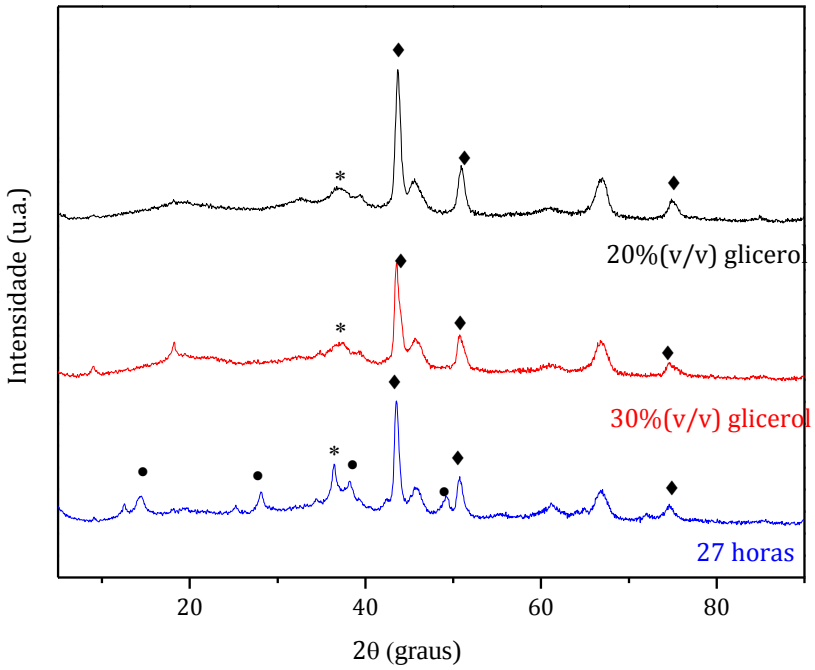


Figura 4.30: Difratogramas do catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3 usado nas reações de hidrogenólise com 20% (v/v), 30% (v/v) e após a reação de 27 h. ♦: liga Ni/Cu, *: $NiAl_2O_4$, • AlO(OH).

O tamanho das partículas de Ni/Cu foi calculado pela equação de Scherrer para todos os catalisadores depois da reação e também para o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3 para as reações com 20 e 30% (v/v) de glicerol e a reação com 27 h de duração.

Como pode-se observar pela Tabela 4.8 para todos os catalisadores o diâmetro da partícula aumenta, indicando assim uma sinterização da fase ativa e para o catalisador de Cu/Al_2O_3 há um aumento significativo em comparação com o catalisador de Ni/Al_2O_3. Apesar dessa sinterização, não houve a desativação dos catalisadores durante a reação.

Tabela 4.8: Tamanho das partículas de Ni, Cu e da liga NiCu obtido nos catalisadores usados na reação de hidrogenólise do glicerol.

Catalisador	Tamanho do cristal (nm)[1]
$20Ni/Al_2O_3$	13,3 ± 0,7
$10Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	7,3 ± 0,3
$20Cu\text{-}30Ni/Al_2O_3$	8,5 ± 0,5
$20Cu\text{-}10Ni/Al_2O_3$	13,5 ± 0,9
$30Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	11,3 ± 0,4
$20Cu\text{-}20Ni/Al_2O_3$	10,2 ± 0,4
$20Cu/Al_2O_3$	40,0 ± 3,1
20Cu20Ni/ Al_2O_3 (20% glicerol)	10,6 ± 0,4
20Cu20Ni/ Al_2O_3 (30% glicerol)	11,0 ± 0,9
20Cu20Ni/ Al_2O_3 (27 horas)	11,5± 1,0

[1]Calculado pela equação de Scherrer usando o plano (200) do Ni.

Após 6 h de reação com solução de glicerol a 10 vol.% os catalisadores utilizados nos testes catalíticos foram submetidos à análise termogravimétrica (ATG), sem nenhum pré-tratamento, para investigar a formação de coque. A Figura 4.31 apresenta os perfis de perda de massa com a temperatura que os catalisadores apresentaram durante a análise, os valores percentuais são mostrados na Tabela 4.9 e a Figura 4.32 os perfis de diferença de temperatura em μV pela temperatura.

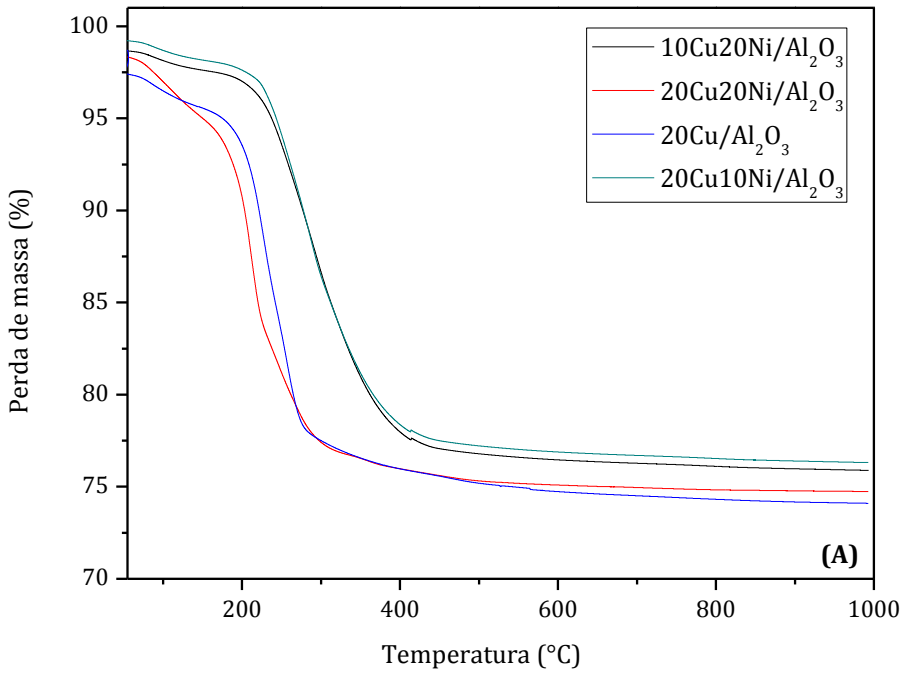
SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.* (2007) utilizaram catalisadores de $Ni/La\text{-}Al_2O_3$ na reação de reforma a vapor de etanol e observaram três regiões de perda de massa nos perfis de ATG após a reação. A primeira região, em temperaturas abaixo de 300°C, representa a perda de água referente a água e espécies voláteis, como reagentes da reação, na segunda região, em temperaturas entre 300°C e 530°C, a perda de massa é atribuída a oxidação do coque filamentoso associado a partículas de Ni e na terceira região, em temperaturas superiores a 530°C a perda de massa é atribuída a oxidação do coque depositado.

Observa-se uma diminuição de massa em todos os catalisadores, menos para o catalisador $20Ni/Al_2O_3$, antes dos 200 °C, que pode ser atribuída à perda de água e espécies voláteis. A perda de massa entre 200 e 400 ˚C representa a queima do coque, de

fácil remoção. E para o catalisador monometálico de níquel há um ganho de massa em cerca de 300 °C, que pode ser uma oxidação das espécies de níquel, e uma perda de massa em torno de 515°C pode ser devido ao coque filamentoso (CABANAS-POLO *et al.*, 2012).

Todos os catalisadores perderam massa em torno de 23%, mas os catalisadores com maiores teores de metal (30Cu20Ni/Al_2O_3 e 20Cu30Ni/Al_2O_3) apresentaram uma perda de massa em média de 15%. E o catalisador monometálico de níquel foi o que perdeu menor quantidade de massa com um valor de 10%.

E para análise de DTA observou-se que para todos os catalisadores houve uma reação exotérmica em uma faixa de 200-300°C referente à queima de coque.



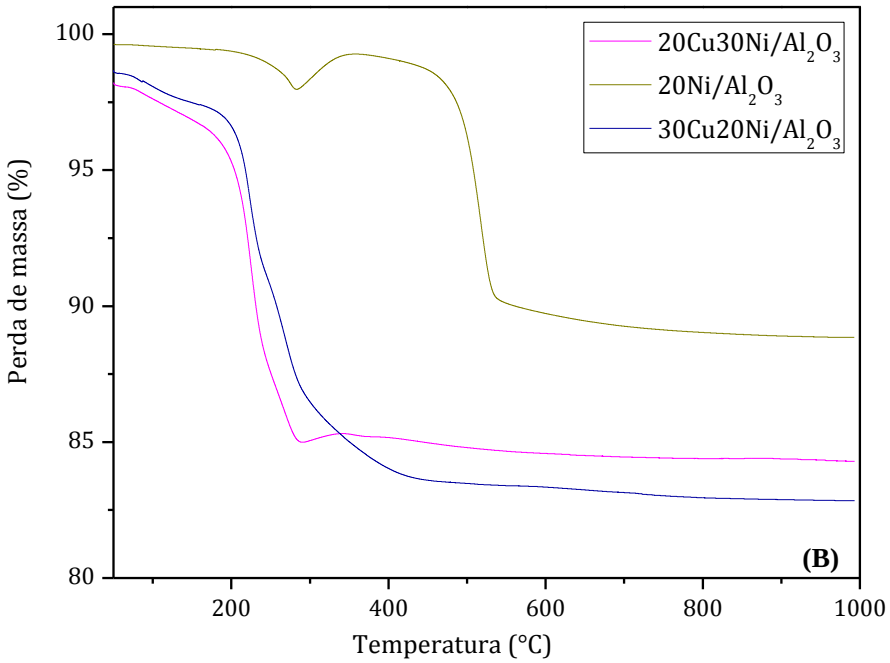


Figura 4.31: Análise termogravimétrica (ATG) dos catalisadores (A) 10Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu/Al_2O_3, 20Cu10Ni/Al_2O_3, (B) 20Cu30Ni/Al_2O_3, 20Ni/Al_2O_3, 30Cu20Ni/Al_2O_3 após a reação de hidrogenólise do glicerol a 250 °C, utilizando solução de glicerol a 10 vol.% e velocidade espacial de 2 h^{-1}.

Tabela 4.9: Perda de massa dos catalisadores depois da reação hidrogenólise do glicerol a 250 °C e velocidade espacial de 2 h^{-1}.

Catalisador	Perda de massa (%)
20Ni/Al_2O_3	10
10Cu-20Ni/ Al_2O_3	22
20Cu-30Ni/ Al_2O_3	14
20Cu-10Ni/ Al_2O_3	23
30Cu-20Ni/ Al_2O_3	16
20Cu-20Ni/ Al_2O_3	23
20Cu/ Al_2O_3	23
20Cu20Ni/ Al_2O_3 (20% glicerol)	24
20Cu20Ni/ Al_2O_3 (30% glicerol)	25
20Cu20Ni/ Al_2O_3 (27 horas)	11

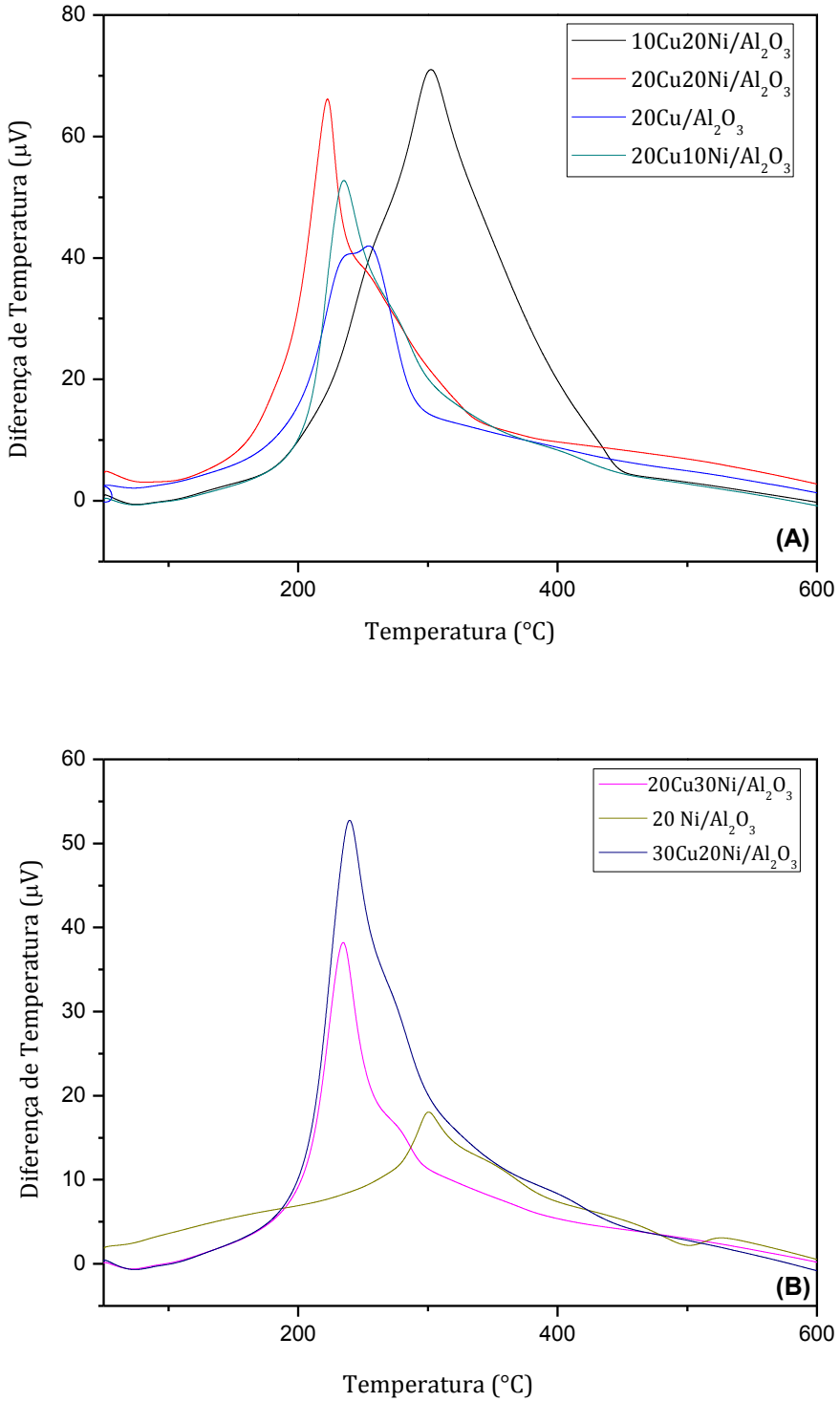


Figura 4.32: Análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores (A) 10Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu20Ni/Al_2O_3, 20Cu/Al_2O_3, 20Cu10Ni/Al_2O_3, (B) 20Cu30Ni/Al_2O_3, 20Ni/Al_2O_3, 30Cu20Ni/Al_2O_3 após a reação de hidrogenólise do glicerol a 250 °C, utilizando solução de glicerol a 10 vol.% e velocidade espacial de 2 h^{-1}.

A análise termogravimétrica para o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3 usado nas reações com 20 e 30%(v/v) de glicerol (Figura 4.33) mostrou o mesmo perfil mostrado para o catalisador utilizando 10% de glicerol: há apenas perda referente a água e espécies voláteis a uma temperatura abaixo de 200°C e entre 200 e 400°C representando o coque com fácil remoção. A perda de massa total foi igual a 24% e 25% para as concentrações de 20% e 30%, respectivamente. Já para a reação de 27 h há perda a 200°C e também há uma perda em 400°C referente ao coque filamentoso como foi demonstrado por SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.* (2007), com uma perda de massa total de 11%.

E a análise térmica diferencial também mostrou o mesmo perfil mostrado anteriormente com uma reação exotérmica em uma faixa de 200-300°C referente à queima de coque.

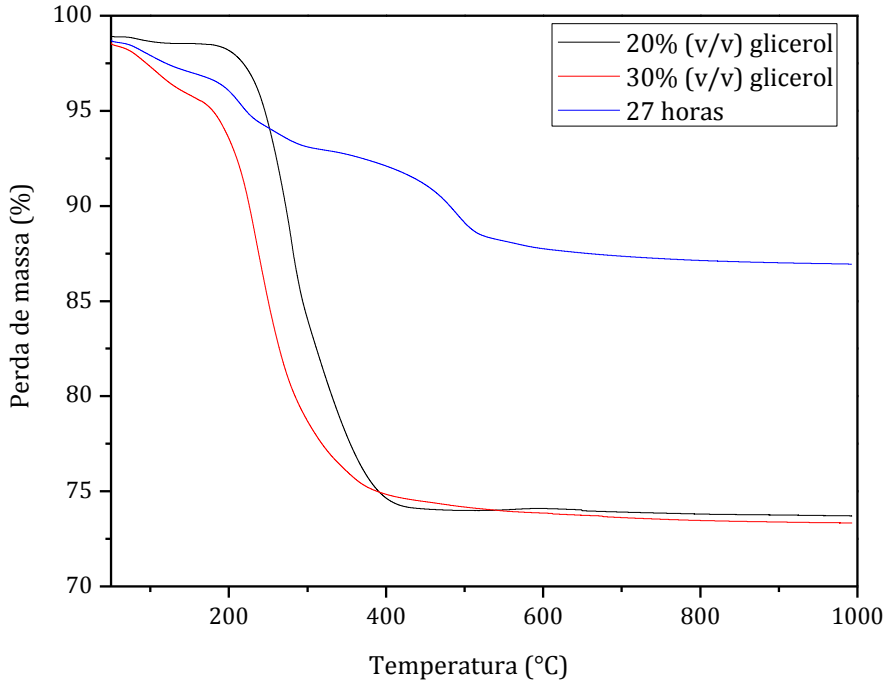


Figura 4.33: Análises termogravimétricas (ATG) do catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3, após a reação de hidrogenólise do glicerol a 250 °C, para 20% (v/v) de glicerol, 30% (v/v) de glicerol e por um tempo de 27 horas utilizando solução de glicerol a 10 vol.% e velocidade espacial de 2 h^{-1}.

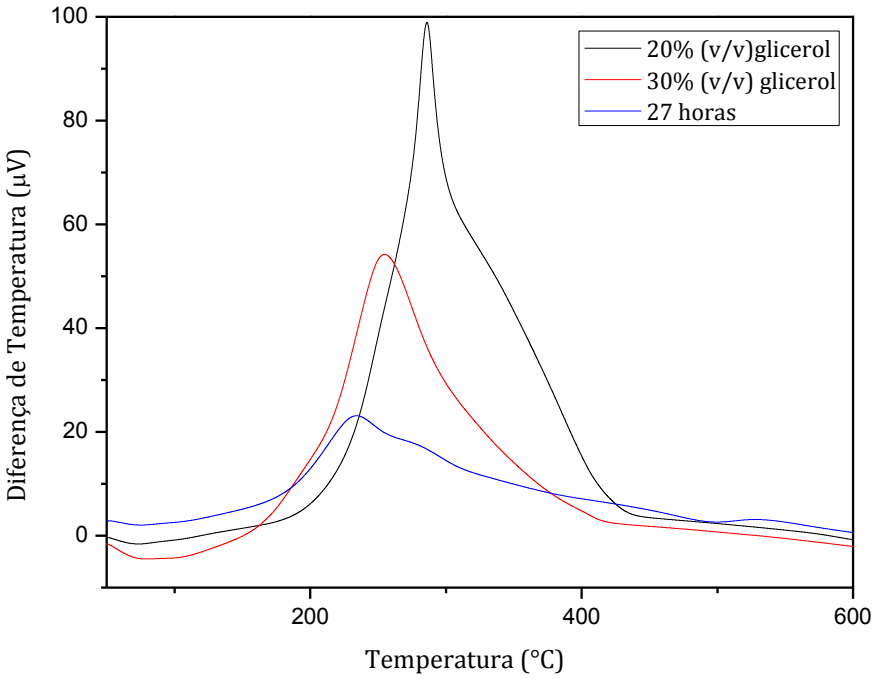


Figura 4.34: Análise térmica diferencial (DTA)do catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3, após a reação de hidrogenólise do glicerol a 250 °C, para 20% (v/v) de glicerol, 30% (v/v) de glicerol e por um tempo de 27 horas utilizando solução de glicerol a 10 vol.% e velocidade espacial de 2 h^{-1}.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões

A análise de FRX mostrou que o método de impregnação úmida foi eficiente para síntese dos catalisadores, obtendo uma composição real bem próxima da teórica. A análise de DRX para os catalisadores calcinados mostrou a presença de CuO, NiO e o aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$). Os catalisadores reduzidos confirmaram a presença de níquel metálico e cobre metálico para as amostras monometálicas e para os catalisadores bimetálicos foi observada a formação da liga Ni-Cu principalmente pelo fato de não haver picos relativos ao níquel metálico e cobre metálico. Com a adição de 10% de cobre no catalisador com 20% de níquel a dispersão deste aumenta de 14% para 15% mas com o aumento da concentração de metal no catalisador, a dispersão diminui visto que para os catalisadores com os maiores teores de metal a dispersão chegou a 12%.

As análises de TPR mostraram que o catalisador com apenas níquel apresenta temperatura de redução alta em torno de 830°C, que pode ser associada à presença de aluminato de níquel, cuja presença foi confirmada através do DRX. Quando se adiciona Cu ao catalisador, o mesmo promove a redução do Ni, fazendo com que as temperaturas de redução dos catalisadores com cobre sejam menores do que com o catalisador com apenas Ni. Com isso os catalisadores com Ni-Cu apresentaram uma temperatura de redução em torno de 750°C.

As análises de TPD de NH_3 mostraram que todos os catalisadores apresentaram dois picos de dessorção, um em torno de 250 °C e outro em torno de 450 °C, que podem ser atribuídos a sítios ácidos fracos e fortes, respectivamente. E observou-se também que os catalisadores 20Cu-10Ni/Al_2O_3 e 30Cu-20Ni/Al_2O_3 apresentavam uma maior razão de sítios fortes/sítios fracos, mostrando que com a adição de cobre há um aumento da acidez do catalisador, em comparação com os catalisadores que tem níquel em maior quantidade.

A análise textural dos catalisadores mostrou que todas as amostras são mesoporosas (isotermas tipo IV). E quanto maior a quantidade de metal, menor ficou a área BET e volume de poros, pois partículas de Ni-Cu podem bloquear os poros da Al_2O_3 durante a deposição do metal.

Antes de começar os testes de hidrogenólise do glicerol, foram feitos testes preliminares para saber qual seria a temperatura de operação e também se os testes catalíticos estavam em regime cinético ou difusional. Para o primeiro teste foi encontrado que a temperatura ótima seria a temperatura de 250°C. E utilizando uma massa de catalisador igual a 1,25 g e vazão igual a 0,041mL.min^{-1}, para uma velocidade espacial igual a 2h^{-1}, as reações estavam em regime cinético.

Após estes testes preliminares, foram feitos os testes catalíticos com solução 10% (v/v) de glicerol e duração de 6 horas para todos os catalisadores preparados. E durante estes testes o melhor catalisador foi o 20Cu20Ni/Al_2O_3 que apresentou maior conversão global, conversão a líquidos e rendimento a propilenoglicol, com os valores de 75%, 25% e 15%, respectivamente. Apesar do catalisador de 20Ni/Al_2O_3 apresentar uma maior conversão global, este não demonstra uma boa conversão a líquidos e nem a propilenoglicol, mostrando que o papel do níquel é predominantemente na reforma do glicerol.

Quando se adiciona cobre no catalisador, há um aumento no rendimento de propilenoglicol, mostrando que com o aumento de cobre no catalisador, há um favorecimento da hidrogenólise. Mas um aumento adicional na quantidade de metal no catalisador, não leva a um aumento no rendimento do produto de interesse. Com os catalisadores 20Cu30Ni/Al_2O_3 e 30Cu20Ni/Al_2O_3, as conversões na sexta hora são 60% e 40% e o rendimento a propilenoglicol é 8% e 3%, enquanto o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3 teve valores relativamente maiores.

Com o melhor catalisador encontrado, foram feitas reações com 20% (v/v) de glicerol e 30% (v/v) de glicerol. Foi mostrado que com o aumento da concentração de glicerol, há a diminuição da conversão global do glicerol, como já havia sido relatado na literatura. Para a concentração de 10% (v/v) de glicerol há a conversão de global 75%, para a concentração de 20% (v/v) 65% e para a concentração de 30%(v/v) uma conversão de 35%. Também com o catalisador 20Cu20Ni/Al_2O_3 foi feito um teste de 27

horas. Nesse teste, o catalisador obteve uma conversão estável durante todo tempo com um valor em torno de 75%, uma conversão a líquidos de 35% e rendimento a propilenoglicol em média de 18%.

Após as reações, foram feitas análises de DRX. Esses resultados demonstraram que os catalisadores estudados mantiveram a sua forma reduzida, Ni, Cu e NiCu, apesar da fase ativa sinterizar após as reações. O catalisador Ni/Al_2O_3 apresentou mudança de estrutura do suporte, com formação de boemita; essa mudança pode ser devida a pressão do sistema (40 bar) e a temperatura (250 °C). Com a adição de cobre no catalisador, há uma maior estabilidade para estrutura da alumina, sem mudança da estrutura do suporte em 6 h de reação, apenas para o catalisador $20Cu20Ni/Al_2O_3$ depois de 27 horas de reação começa a mudança da estrutura do suporte para boemita.

Os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica após serem utilizados nas reações de hidrogenólise do glicerol, sem nenhum pré-tratamento, para investigar a formação de coque. Todos os catalisadores estudados apresentaram além de perda de massa a 200°C, que pode ser atribuída à perda de água e espécies voláteis, também apresentaram a queima do coque, de fácil remoção entre 200 °C e 400 °C. O catalisador Ni/Al_2O_3 apresentou um ganho de massa em cerca de 300 ^{o}C, que pode ser uma oxidação das espécies de níquel, e uma perda de massa em torno de 515 °C pode ser devido ao coque filamentoso.

5.2 - Sugestões

- Fazer reação de 24 horas para todos os catalisadores.
- Determinar os parâmetros cinéticos para a reação de hidrogenólise do glicerol
- Fazer um estudo com diferentes velocidades espaciais para determinar se com o aumento da velocidade espacial há o aumento do rendimento de propilenoglicol.
- Ensaios utilizando hidrogênio externo, a fim de fazer uma comparação entre as reações utilizando hidrogênio externo e in situ.
- Realização de reações utilizando a glicerina oriunda do biodiesel que não é pura, contendo ácidos graxos, álcoois, KOH/NaOH e cinzas.

- Fazer avaliação econômica do processo de obtenção de propilenoglicol a partir da glicerina visando um *scale-up* do processo fazendo um levantamento da disponibilidade da matéria prima no mercado, custos e receita gerada.
- Utilizar zeólitas a fim de melhorar a reação de desidratação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO E BIOCOMBUSTÍVES, 2013, disponível em <www.anp.gov.br/?dw=8740> Acessado dia 19 de agosto de 2013.

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

AMGARTEN, D. R., Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso, Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2006.

ANDERSON, J. R., Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, London, 1975.

ARDIYANTI, A. R., KHROMOVA, S. A., VENDERBOSCH, R. H., YAKOVLEV, V. A., HEERES, H. J., Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a Al_2O_3 support, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117-118, p. 105– 117, 2012.

ARESTA M., DIBENEDETTO A., NOCITO F., PASTORE C., A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 257, p. 149–153, 2006.

AYOUB, M., ABDULLAH, A. Z., Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2671– 2686, 2012.

BAUER F., HULTEBERG C., Is there a future in glycerol as a feedstock in the production

of biofuels and biochemicals?, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 7, p. 43–51, 2013.

BARRAULT J., JEROME F., POUILLOUX Y., Polyglycerols and their esters as an additional use for glycerol, *Lipid Technology*, v. 17, p. 131-135, 2005.

BEATRIZ A., ARAÚJO, Y.J.K., LIMA D. P., Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estéreosseletivas, *Química Nova*, v. 34, p. 306-319, 2011.

BEHR, A., EILTING, J., IRAWADI, K., LESCHINSKI, J., LINDNER, F., Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol, *Green Chemistry*, v. 10, p. 12–30, 2008.

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, p. 290-295, 2010.

BOLADO S., TREVIÑO R. E., GARCÍA-CUBERO M. T., GERARDO GONZÁLEZ-BENITO G., Glycerol hydrogenolysis to 1, 2 propanediol over Ru/C catalyst, *Catalysis Communications,* v.12, p. 122–126, 2010.

CABANAS-POLO, S., BERMEJO, R., FERRARI, B., SANCHEZ-HERENCIA, A.J., Ni-NiO composites obtained by controlled oxidation of green compacts, Corrosion Science, v. 55, p. 172-179, 2012.

CAETANO, M., Produção de biodiesel até maio é recorde no Brasil, diz Abiove. *Valor econômico*, 02 de Setembro de 2013. Disponível em:< http://www.valor.com.br/agro/3182208/producao-de-biodiesel-ate-maio-e-recorde-no-brasil-diz-abiove> . Acessado dia 19 de agosto de 2013.

CHAMINAND, J.,DJAKOVITCH, L., GALLEZOT, P., MARION, P., PINEL, C., ROSIER, C., Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts, *Green Chemistry*, v. 6, p. 359-361.

CHENG, C. K., FOO, S. Y., ADESINA, A. A., Steam reforming of glycerol over Ni/Al_2O_3 catalyst, *Catalysis Today*, v. 178, p. 25–33, 2011.

CHHEDA, J. N., HUBER, G. W., DUMESIC, J. A., Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, p. 7164–7183, 2007.

CHORKENDORFF, I., J.W. NIEMANTSVERDRIET, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, p.133, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

CIRIMINNA, R., PALMISANO, G., DELLA PINA, C., ROSSI, M., PAGLIARO, M., One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA, *Tetrahedron Letters*, 2006, v. 47, p. 6993–6995.

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

DAVDA, R.R., SHABAKER, J.W., HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A., A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 56, p. 171–186, 2005.

DE ROGATIS, L., MONTINI, T., LORENZUT, B., FORNASIERO, P., Ni_xCu_y/Al_2O_3 based catalysts for hydrogen production, *Energy & Environmental Science*, v. 1, p. 501–509, 2008.

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

DIEUZEIDE, M. L., JOBBAGY, M., AMADEO, N., Glycerol steam reforming over Ni/γ-Al_2O_3 catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) contente, *Catalysis Today*, v.213, p. 50–57, 2013.

FENG, J., WANG, J., ZHOU, Y., FU, H., CHEN, H., LI, X., Effect of Base Additives on the Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Ru/TiO2 Catalyst, *Chemistry Letters*, n. 36,p. 1274–1275, 2007.

FURIKADO, I., MIYAZAWA, T., KOSO, S., SHIMAO, A., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K., Catalytic performance of Rh/SiO_2 in glycerol reaction under hydrogen, *Green Chemistry*, v. 9, p. 582-588, 2009.

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, p. 248–256, 2010.

GANDARIAS, I., REQUIES, J., ARIAS, P. L., ARMBRUSTER, U., MARTIN, A., Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni–Cu/Al_2O_3 catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 290, p. 79–89, 2012. (A)

GANDARIAS, I., ARIAS, P. L., FERNÁNDEZ, S. G., REQUIES, J., DOUKKALI, M. E., GÜEMEZ, M. B., Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol, *Catalysis Today*, v. 195, p. 22–31, 2012. (B)

GANDARIAS, I., ARIAS, P. L., FERNÁNDEZ, S. G., REQUIES, J., DOUKKALI, M. E., 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, p. 237–247, 2011.

GONZÁLEZ-PAJUELO, M., MEYNIAL-SALLES, I., MENDES,F., ANDRADE, J.C., VASCONCELOS, I., SOUCAILLE, P., Metabolic engineering of Clostridium acetobutylicum for the industrial production of 1,3-propanediol from glycerol, *Metabolic Engineering*, v. 7, p. 329–336, 2005.

GUO, L., L., ZHOU, J., MAO, J., GUO, X., ZHANG, S., Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols, *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 93–98, 2009.

GUO, X., LI, Y., SHI, R., LIU, Q., ZHAN, E., SHEN, W., Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol, *Applied Catalysis A: General*, v. 371, p. 108–113, 2009.

HAMZAH, N., NORDIN, N. M., NADZRI, A. H. A., NIK, Y. A., KASSIM, M. B., YARMO, M. A., Enhanced activity of Ru/TiO_2 catalyst using bisupport, bentoniteTiO_2 for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media, *Applied Catalysis A: General*, v. 419– 420, p. 133– 141, 2012.

HUANG, L., ZHU, Y., ZHENG, H., LI, Y., ZENG Z., Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, p. 1670–1675, 2008.

JÉRÔME, F., KHARCHAFI, G., ADAM, I., BARRAULT, J., "One pot" and selective synthesis of monoglycerides over homogeneous and heterogeneous guanidine catalysts, *Green Chemistry*, v.6,p. 72–74, 2004.

KHZOUZ, M., WOOD, J., POLLET, B., BUJALSKI, W., Characterization and activity test of commercial Ni/Al_2O_3, $Cu/ZnO/Al_2O_3$ and prepared $Ni–Cu/Al_2O_3$ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38,p. 1664-1675, 2013.

KUROSAKA T., MARUYAMA H., NARIBAYASHI I., SASAKI Y., Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by $Pt/WO_3/ZrO_2$, *Catalysis*

Communications, v. 9, p. 1360-1363, 2008.

KUSUNOKI, Y., MIYAZAWA, T., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K., Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions, *Catalysis Communications*, v. 6, p. 645–649, 2005.

LAHR, D. G., SHANKS, B. H., Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols, *Journal of Catalysis*, v. 232, p. 386–394, 2005.

LEE, J., LEE, E., JOO, O., JUNG, K., Stabilization of Ni/Al_2O_3 catalyst by Cu addition for CO_2 reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, v.269, p. 1–6, 2004.

LI, H., XU, Y., GAO, C., ZHAO, Y., Structural and textural evolution of $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalyst under hydrothermal conditions, *Catalysis Today*, v. 158, p. 475–480, 2010.

LIANG, C., LI, X., QU, Z., TADE, M., LIU, S., The role of copper species on $Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts for NH_3–SCO reaction, *Applied Surface Science*, v. 258, p. 3738–3743, 2012.

LIANG, C., MA, Z., DING, L., QIU, J., Template Preparation of Highly Active and Selective Cu–Cr Catalysts with High Surface Area for Glycerol Hydrogenolysis, *Catalysis Letters*, v.130, p. 169-176, 2009.

LIAO, X., LI, K., XIANG, X., WANG, S., SHE, X., ZHU, Y., LI, Y., Mediatory role of K, Cu and Mo over Ru/SiO2 catalysts for glycerol hydrogenolysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, p. 818–821, 2012.

MANE, R. B., RODE, C. V., Simultaneous glycerol dehydration and in situ hydrogenolysis over Cu–Al oxide under an inert atmosphere, *Green Chemistry*, v. 14, p. 2780-2789, 2012.

MANFRO, R. L., Produção de hidrogênio por reforma do glicerol utilizando catalisadores de Ni-Cu obtidos a partir de precursores do tipo-hidrotalcita, EQ/UFRJ, D.Sc., Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2013.

MATTOS, A. R. J. M., PROBST, S. H., AFONSO, J. C., SCHMAL, M., Hydrogenation of 2-Ethyl-hexen-2-al on Ni/Al_2O_3 Catalysts, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, p. 760-766, 2004.

MARIS, E.P., DAVIS, R.J., Hydrogenolysis of glycerol over carbonsupported Ru and Pt catalysts, *Journal of Catalysis,* v. 249, p. 328–337, 2007.

MEDEIROS, M. A., Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant, *Chemical Engineering Journal*, v. 180, p. 364-69, 2012.

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, p. 99–110, 1991.

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

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, p. 191–194, 2010.

PEROSA, A.,TUNDO, P., Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 8535–8537, 2005.

Prakash D., Vaidya P., Alirio E., Rodrigues A., Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review, *Chemical Engineering & Technology*, v.32, p. 1463–1469, 2009.

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

ROY, D., SUBRAMANIAM, B., CHAUDHARI, R. V., Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today*, v. 156, p. 31–37, 2010.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C., NAVARRO, R. M., FIERRO, J. L. G., Ethanol steam reforming over Ni/La–Al_2O_3 catalysts: Influence of lanthanum loading, Catalysis Today, v. 129, p. 336-345, 2007.

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

VAIDYA, P. D., RODRIGUES, A. E., Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review, *Chemical Engineering & Technology*, v.32, p. 1463–1469, 2009.

VASCONCELOS, Y., Resíduos bem-vindos (Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério). *Pesquisa FAPESP*. p. 58-63. Junho de 2012. . Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/06/058-063_glicerina_196.pdf>. Acessado dia 19 de agosto de 2013.

VASILIADOU, E. S., LEMONIDOU, A. A., Investigating the performance and deactivation behaviour of silica-supported copper catalysts in glycerol hydrogenolysis, *Applied Catalysis A: General*, v. 396, p. 177–185, 2011.

WANG, S., LIU, H., Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO catalysts, *Catalysis Letters,* v. 117, p. 62–67, 2007.

WANG, X., PAN, X.,LIN, R.,KOU, S., ZOU, W., MA, J., Steam reforming of dimethyl ether over Cu–Ni/γ-Al_2O_3 bi-functional catalyst prepared by deposition–precipitation method, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p. 4060–4068, 2010.

WANG, Z., YANG, S., Propionic acid production in glycerol/glucose co-fermentation by Propionibacterium freudenreichii subsp. Shermanii, *Bioresource Technology,*v. 137, p. 116–123, 2013.

WEN, G., XU, Y., MA, H., XU, Z., TIAN,Z., Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 6657–6666, 2008.

XIA S., NIE R., LU X., WANG L., CHEN P., Zhaoyin Hou, Hydrogenolysis of glycerol over $Cu_{0.4}/Zn_{5.6-x}Mg_xAl_2O_{8.6}$ catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover, *Journal of Catalysis*, v. 296, p. 1–11, 2012.

YU W., ZHAO, J., MA, H., MIAO, H., SONG, Q., XU, J., Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni–Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance, *Applied Catalysis A: General*, v. 383, p. 73–78, 2010.

ZAKARIA Z. Y., AMIN, N. A. S., LINNEKOSKI, J., A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins, *Biomass and Bioenergy*, v. 55, p. 370–385, 2013.

ZHANG L., LIU J., LI W. GUO C. ZHANG J., Ethanol steam reforming over Ni-Cu/Al_2O_3-M_yO_z (M = Si, La, Mg, and Zn) catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, c.18, p.55-65, 2009.

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, p. 1835-1843, 2010.

ZHOU Z., LI X., ZENG T., HONG W., CHENG, Z., YUAN, W., Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al_2O_3 Catalysts, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 18, p. 384–390, 2010.

ZHU, S., GAO, X., DONG, F., ZHU, Y., ZHENG, H., LI, Y., Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid, *Journal of Catalysis*, v. 306, p. 155–163, 2013.

ZHU, S., QIU, Y., ZHU, Y., HAO, S., ZHENG, H., LI, Y., Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids, *Catalysis Today*, v. 212, p. 120–126, 2013.