UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

SUELLEN MORAES STEFENONI

CONVERSÃO DO GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL (PROPILENOGLICOL) UTILIZANDO DOADORES DE HIDROGÊNIO.

RIO DE JANEIRO

2014

Suellen Moraes Stefenoni

CONVERSÃO DO GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL (PROPILENOGLICOL) UTILIZANDO DOADORES DE HIDROGÊNIO.

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.

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

Rio de Janeiro

2014

M566c

Moraes Stefenoni, Suellen
Conversão do glicerol a 1,2-propanodiol (propilenoglicol) utilizando doadores de hidrogênio / Suellen Moraes Stefenoni. -- Rio de Janeiro, 2014.
95 f.

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2014.

1. Glicerol. 2. Hidrogenólise. 3. 1,2-Propanodiol. 4. Doadores de hidrogênio. I. de Mattos Vieira Mello Souza, Mariana , orient. II. Título.

Suellen Moraes Stefenoni

CONVERSÃO DO GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL (PROPILENOGLICOL) UTILIZANDO DOADORES DE HIDROGÊNIO.

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.

Aprovada em 07 de Outubro de 2014.

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

(Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc. – EQ/UFRJ)

(Elizabeth Roditi Lachter, D. Sc. – IQ/UFRJ)

(Alexandre Carlos Camacho Rodrigues, D. Sc. – ANP)

Dedico esta dissertação, ao meu companheiro de vida Roberto, à minha mãe Edna e aos meus irmãos Diego e Marcel.

AGRADECIMENTOS

Inicio agradecendo a Deus antes de tudo, ao meu companheiro de vida, Roberto, quem sempre me apoiou nos meus objetivos. À minha mãe, Edna, aos meus irmãos, Diego e Marcel, que sempre, sob quaisquer circunstâncias, estiveram ao meu lado. Sem esquecer, claro, das minhas sobrinhas lindas, Ana Luiza e Bianca, e minhas cunhadas, lindas também, Paula e Rona.

Agradeço à minha orientadora Dr. Mariana pela grande contribuição no desenvolvimento deste trabalho e também no meu desenvolvimento pessoal e profissional. Sempre presente, participando ativamente no decorrer de todo o processo, muito comprometida, com certeza uma referência para mim. Agradeço também ao professor Nielson, o qual também contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos cariocas, capixabas, gaúchos, com quem pude contar, conversar, estudar, rir, chorar, durante 9 anos que morei em Niterói-RJ, até concluir minha faculdade, especialização e mestrado. São elas, com quem dividi ap, Cleilitcha, Manu, Dani Dani, Carol querida, Lila, Bárbara, Jami, Vivi e Lo. Ainda, da faculdade, meus queridos, Gu, Bia, Ju, Alex, Vinnicius, Camiiilaaahaaa oohh, Carla, Monique, Pedro, Taatiii e Carol. Finalmente, da especialização, Shirley, Jaque, Tiago, Priscila, Jorge, Luiz e Antonio. À minha amiga Taviiiii.

Aos meus amigos da escola, Ge, Bia, Helmut, Alexandre, Luiz Paulo, Baiana, Fabiano, Breno e Filipe (“Mão”) pela amizade durante tanto tempo da minha vida e pelas muitas risadas quando juntos.

Aos meus amigos-Labtech, os quais tive a sorte de conhecer e que me ajudaram muito durante todo esse processo Raquel (Henrique também, com certeza), Yasmin, Filipe (“pão de queijo”), Isabelle (“gata”), Gabi, Laíza, Lucas, Gabriel, Mirna, Pablito (“vida dura, vida dura!”), Robinson, Príscila, Leonel, Rodrigo, Ygor (“galã”), Juliana e Thiago com as risadas, bons momentos, amizade, sem esquecer dos momentos “the voice” quando todos (na verdade, quase todos) viravam a cadeira para mim.

Ao Cenpes-Petrobrás pelo apoio financeiro, a Juliane do Laboratório de Tecnologias Verdes GreenTec/EQ/UFRJ pelas análises de BET.

"O mundo está nas mãos daqueles que têm a coragem de sonhar e de correr o risco de viver seus sonhos"

Paulo Coelho

RESUMO

STEFENONI, Suellen Moraes. **Conversão do glicerol a 1,2-propanodiol (propilenoglicol) utilizando doadores de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Os biocombustíveis estão no centro das discussões globais sobre energia, devido à necessidade de diminuir a dependência de fontes de energia não-renováveis. Uma das fontes de energia alternativas mais promissoras é o biodiesel, cuja produção mundial vem crescendo anualmente. Diante dessa produção, os elevados volumes de glicerol, co-produto proveniente da produção de biodiesel, vêm se tornando um gargalo na cadeia produtiva do biodiesel. Assim, a fim de agregar valor a este co-produto, várias pesquisas têm sido realizadas buscando possíveis aplicações para o glicerol. Por meio da hidrogenólise do glicerol é possível obter diferentes produtos, como o 1,2-propanodiol (1,2-PDO), ou propilenoglicol, que é amplamente usado como um monômero para as resinas de poliéster, como agente anti-congelante, e também em tintas, detergentes líquidos, cosméticos e alimentos, entre outras aplicações. Ainda na reação de hidrogenólise, o hidrogênio tem sido comumente proveniente de injeção externa de hidrogênio molecular a altas pressões, o que envolve muitos riscos e incovenientes. Como proposta deste trabalho foram testados os doadores de hidrogênio (solução de ácido fórmico, etanol ou ácido acético) como fonte de hidrogênio alternativa. Catalisadores de Cu/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3 e $Cu\text{-}Pt/Al_2O_3$ foram preparados e caracterizados por difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), análise textural e dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3). As reações de hidrogenólise do glicerol foram realizadas em um reator autoclave sob regime batelada, a temperatura de 220 °C, pressão de 40 bar, 700 rpm e tempo de reação de 28 h com solução de glicerol 10% (v/v). Os melhores resultados foram obtidos com 0,02 ml/min de ácido fórmico com o catalisador bimetálico (conversão a glicerol de 31%, conversão a líquidos de 16% e rendimento para 1,2-PDO igual a 12%).

ABSTRACT

STEFENONI, Suellen Moraes. **Conversion of glycerol to 1,2-propanediol (propylene glycol) using hydrogen donors.** Dissertação (Mestrado Acadêmico em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Biofuels are at the center of global energy debate, due to the need to reduce dependence on non-renewable sources of energy. One of the most promising sources of alternative energy is biodiesel, whose global production is increasing annually. Given this production, the high volumes of glycerol coproduct from biodiesel production, are becoming a bottleneck in the biodiesel production chain. Thus, in order to add value to this coproduct, several studies have been conducted looking for possible applications for glycerol. By hydrogenolysis of glycerol is possible to obtain different products, such as 1,2-propanediol (1,2-PDO), or propylene glycol, which is widely used as a monomer for polyester resins, as antifreeze agent, and also in paints, liquid detergents, cosmetics and food products, among other applications. In the hydrogenolysis reaction , hydrogen has been commonly used from external injection of molecular hydrogen at high pressures, which involves many risks and disadvantages. As purpose of this study, hydrogen donors (formic acid solution, ethanol or acetic acid) were tested as an alternative source of hydrogen. Cu/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3 and Cu-Pt/Al_2O_3 catalysts were prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), textural analysis and temperature programmed desorption of NH_3 (NH_3-TPD). The hydrogenolysis of glycerol was performed in a batch autoclave reactor under the temperature of 220 °C, pressure of 40 bar, 700 rpm and reaction time of 28 h with a solution of 10% glycerol (v/v). The best results were obtained with 0.02 ml/min of formic acid using the bimetallic catalyst (glycerol conversion of 31%, liquid conversion of 16% and 1,2-PDO yield equal to 12%).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura do glicerol..... 19

Figura 2.2 Reação de transesterificação de um triglicerídeo..... 20

Figura 2.3 Separação da mistura resultante da transesterificação do óleo vegetal..... 20

Figura 2.4 Produção mundial de glicerol e preços (2001 - 2011)..... 23

Figura 2.5 Produção mensal nacional de biodiesel puro (B100), 2005-2014..... 25

Figura 2.6 Possíveis rotas reacionais em APR sobre o catalisador Pt/Al_2O_3..... 36

Figura 2.7 Possíveis rotas da hidrogenílise do glicerol..... 38

Figura 2.8 Diferentes rotas de hidrogenólise de glicerol, com adição de hidrogênio externo na presença de (1) catalisadores alcalinos, (2) catalisadores ácidos, e na ausência de hidrogênio externo e presença de (3) catalisadores bifuncionais..... 39

Figura 2.9 Mecanismo reacional da conversão de glicerol a propilenoglicol..... 40

Figura 2.10 Mecanismo da formação de propilenoglicol utilizando doadores de hidrogênio, onde M é o metal..... 48

Figura 3.1 Reator batelada pressurizado..... 53

Figura 3.2 Aparelho HPLC (Shimadzu)..... 55

Figura 3.3 Exemplo de cromatograma dos produtos da reação 56

Figura 4.1 Difratogramas dos catalisadores calcinados..... 59

Figura 4.2 Perfis de redução dos catalisadores calcinados..... 60

Figura 4.3 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas, a) suporte (Al_2O_3) e b) $1Pt/Al_2O_3$..... 62

Figura 4.4 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas, a) $15Cu/Al_2O_3$ e b) $15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$..... 63

Figura 4.5 Perfis de TPD de NH_3 dos catalisadores..... 64

Figura 4.6 Conversão global de glicerol por tempo com massa de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3 de 1000,0 e 3000,0 mg, a 220 °C sob 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 66

Figura 4.7 Rendimento de propilenoglicol por tempo com massa de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3 de 1000,0 e 3000,0 mg, a 220 °C sob 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.....66

Figura 4.8 Conversão global de glicerol por tempo em temperaturas de 220 e 240 °C, 3000,0 mg de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 67

Figura 4.9 Rendimento de propilenoglicol por tempo em temperaturas de 220 e 240 °C, 3000,0 mg de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 67

Figura 4.10 Conversão global de glicerol por tempo sem doador de hidrogênio e com vazão de 0,02 ml/min dos doadores etanol, ácido fórmico e ácido acético, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 69

Figura 4.11 Conversão a líquidos por tempo sem doador de hidrogênio e com vazão de 0,02 ml/min dos doadores etanol, ácido fórmico e ácido acético, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 70

Figura 4.12 Rendimento de acetol por tempo sem doador de hidrogênio e com vazão de 0,02 ml/min dos doadores etanol, ácido fórmico e ácido acético, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.....71

Figura 4.13 Rendimento de propilenoglicol por tempo sem doador de hidrogênio e com vazão de 0,02 ml/min dos doadores etanol, ácido fórmico e ácido acético, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 71

Figura 4.14 Rendimento de propilenoglicol por tempo com vazões de 0,02 e 0,06 ml/min de ácido fórmico, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 72

Figura 4.15 Conversão global de glicerol por tempo utilizando diferentes fontes de hidrogênio: gerado *in situ* (sem doador e 40 bar de N_2), proveniente do ácido fórmico (injeção de 0,02 ml/min e 40 bar de N_2) e injeção externa de 40 bar de H_2. Condições reacionais: 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220°C, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.....73

Figura 4.16 Rendimento de acetol por tempo utilizando diferentes fontes de hidrogênio: gerado *in situ* (sem doador e 40 bar de N_2), proveniente do ácido fórmico (injeção de 0,02 ml/min e 40 bar de N_2) e injeção externa de 40 bar de H_2. Condições reacionais: 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220°C, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.....74

Figura 4.17 Rendimento de propilenoglicol por tempo utilizando diferentes fontes de hidrogênio: gerado *in situ* (sem doador e 40 bar de N_2), proveniente do ácido fórmico (injeção de 0,02 ml/min e 40 bar de N_2) e injeção externa de 40 bar de H_2. Condições reacionais: 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220°C, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.....74

Figura 4.18 Conversão total de acetol, conversão a líquidos e rendimento de propilenoglicol por tempo sob 40 bar de N_2, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220°C, solução de acetol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 75

Figura 4.19 Conversão global de glicerol por tempo com 3000,0 mg dos catalisadores 1Pt/Al_2O_3, 15Cu/Al_2O_3 e 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 76

Figura 4.20 Conversão a líquidos por tempo com 3000,0 mg dos catalisadores 1Pt/Al_2O_3, 15Cu/Al_2O_3 e 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 76

Figura 4.21 Rendimento de acetol por tempo com 3000,0 mg dos catalisadores 1Pt/Al_2O_3, 15Cu/Al_2O_3 e 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 77

Figura 4.22 Rendimento de propilenoglicol por tempo com 3000,0 mg dos catalisadores 1Pt/Al_2O_3, 15Cu/Al_2O_3 e 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 77

Figura 4.23 Fração molar dos produtos gasosos por tempo sob 40 bar de N_2, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades físico-químicas do glicerol..... 18

Tabela 2.2 Diferença entre as diversas categorias de glicerol.....21

Tabela 3.1 Composição mássica dos catalisadores utilizados e suas respectivas metodologias de preparo.....50

Tabela 3.2 Condições operacionais utilizadas no HPLC para as análises dos compostos provenientes da hidrogenólise..... 55

Tabela 3.3 Tempo de retenção dos compostos obtidos na reação de hidrogenólise..... 56

Tabela 3.4 Tempos de retenção dos gases da reação..... 57

Tabela 4.1 Características texturais das amostras calcinadas..... 62

Tabela 4.2 Quantidade de NH_3 dessorvida calculadas a partir dos resultados de TPD-NH_3..... 65

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 16

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18

2.1. Glicerol 18

2.2. Mercado de glicerol 22

2.2.1. Mercado mundial 22

2.2.2. Mercado brasileiro 24

2.3. Alternativas para a utilização de glicerina bruta 26

2.3.1. Oxidação 26

2.3.2. Esterificação 27

2.3.3. Eterificação 28

2.3.4. Carboxilação 29

2.3.5. Cloração 30

2.3.6. Fermentação 31

2.3.7. Acetilação 32

2.3.8. Desidratação 33

2.3.9. Reforma 33

2.3.9.1. Reforma a Vapor 33

2.3.9.2. Reforma em Fase Líquida (APR) 35

2.4. Hidrogenólise do glicerol 37

2.4.1. Mecanismos reacionais 39

2.4.2. Catalisadores 41

2.4.2.1. Catalisadores de metais nobres 41

2.4.2.2. Catalisadores de metais não-nobres 43

2.4.3. Doadores de hidrogênio 46

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA 50

3.1. Preparação de catalisadores 50

3.1.1. *Método de impregnação ao ponto úmido* 50

3.1.2. *Método de impregnação úmida* 51

3.2. Caracterização dos catalisadores 51

3.2.1. Análise textural 51

3.2.2. Difração de raios X (DRX) 52

3.2.3. Redução à temperatura programada (TPR) 52

3.2.4. Dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3) 52

3.3. Testes Catalíticos 53

3.3.1. Descrição da unidade 53

3.3.2. Condições reacionais 54

3.3.2.1. *Método analítico* 54

3.3.3. Desempenho catalítico 57

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES 59

4.1. Caracterização dos catalisadores 59

4.1.1. Difração de raios X (DRX) 59

4.1.2. Redução a temperatura programada (TPR) 60

4.1.3. Análise textural 61

4.1.4. Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH_3) 63

4.2. Hidrogenólise do glicerol 65

4.2.1. Testes preliminares 65

4.2.2. Testes com doadores 68

4.2.3. Comparação de catalisadores 75

4.2.4. Análise de produtos da fase gasosa 78

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES 79

5.1. Conclusões 79

5.2 - Considerações 80

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 82

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As fontes renováveis de energia assumem importante presença no mundo contemporâneo por uma série de razões. Os cenários futuros apontam para a possível finitude das reservas de petróleo; a maior concentração de petróleo explorado atualmente está em áreas geográficas de conflito, o que impacta no preço e na regularidade de fornecimento do produto; as novas jazidas em prospecção estão situadas geograficamente em áreas de elevado custo para sua extração; e as mudanças climáticas com as emissões de gases de efeito estufa liberados pelas atividades humanas e pelo uso intensivo de combustíveis fósseis, com danosos impactos ambientais. Todos esses fatores reorientam o mundo contemporâneo para a busca de novas fontes de energia com possibilidade de renovação e que assegurem o desenvolvimento sustentável.

Assim, abrem-se oportunidades para o desenvolvimento de uma indústria baseada em matérias-primas renováveis. O biodiesel surgiu como uma alternativa ao óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência das importações do petróleo e a poluição ambiental. Esta fonte renovável de energia, que pode ser obtida a partir de óleos vegetais, gordura animal ou rejeitos gordurosos, vem sendo amplamente utilizada em diversos países.

O glicerol é um importante subproduto da produção de biodiesel, o qual é gerado numa proporção de aproximadamente 10%, em massa, em relação ao biodiesel produzido. Assim, o estoque de glicerol disponível no mercado mundial é abundante e seu preço está caindo dia a dia. Isto implica que a superprodução de glicerol teria impacto na viabilidade e em toda a economia de produção de biodiesel (NITAYAVARDHANA & KHANAL, 2011), bem como preocupações com o meio ambiente devido à disposição inadequada de glicerol (MEDEIROS *et al.*, 2012). A grande produção de biodiesel e os preços baixos de glicerol são dois dos principais fatores que levam pesquisadores a tentar descobrir novas aplicações para o glicerol e fornecer uma plataforma ideal para a indústria química.

A reação de hidrogenólise do glicerol a 1,2-propanodiol (propilenoglicol) é relatada por alguns autores como alternativa a esse gargalo que se transformou o excedente de glicerol na cadeia produtiva de biodiesel. A hidrogenólise do glicerol para obtenção de 1,2-PDO envolve a quebra da ligação C-O e adição simultânea de hidrogênio. O 1,2-propanodiol têm

aplicações importantes para a indústria química, podendo ser utilizado em resinas de poliéster, tintas, cosméticos, entre outros.

A reação de hidrogenólise de glicerol é uma reação catalítica, onde sistemas heterogêneos contendo metais como Ru, Pd, Pt, Cu ou Ni suportados estão presentes de maneira a levar à obtenção de 1,2-propanodiol. Como alternativa à tradicional fonte de hidrogênio externa, a altas pressões, tem-se os doadores de hidrogênio (metanol, etanol, 2-propanol, ácido fórmico, entre outros) os quais fornecem o hidrogênio à reação sem a necessidade de injeção de hidrogênio externo e os inconvenientes de trabalhar com hidrogênio a altas pressões.

Como objetivo, esse trabalho visa a conversão do glicerol a 1,2-propanodiol (propilenoglicol) utilizando doadores de hidrogênio. Para isso, foram preparados catalisadores bimetálicos de Cu e Pt suportados em alumina juntamente à injeção de uma solução de doador de hidrogênio 12,5% (m/v) no meio reacional inicial para a reação de hidrogenólise do glicerol. Em presença de doador, os átomos de hidrogênio proveniente da desidratação deste permite a conversão direta do glicerol a 1,2-propanodiol por meio da formação de um alcóxido intermediário. Os catalisadores e doadores foram testados em reator batelada visando encontrar o sistema que resultasse na melhor atividade e rendimento para propilenoglicol na reação de hidrogenólise.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica da reação de hidrogenólise do glicerol, os catalisadores mais utilizados na reação, os doadores de hidrogênio e o desempenho dos mesmos na conversão de glicerol e rendimento para propilenoglicol e alguns 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.

Resultados experimentais e discussões serão apresentados no capítulo 4 e as conclusões e sugestões para trabalhos futuros no capítulo 5.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Glicerol

O glicerol é um tri-álcool com três carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) propano-1,2,3-triol, e é comercialmente conhecido como glicerina. Foi descoberto em 1779 por Scheele (químico sueco) quando aquecia óleo de oliva com litargírio (PbO, usado no esmalte para cerâmicas). Em 1846, o químico italiano Ascanio Sobrero produziu trinitrato de glicerina e, por volta de 20 anos depois, Alfred Nobel absorveu-a em terra diatomácea, tornando seguro o seu manuseio como dinamite. Estas descobertas provocaram aumento na demanda da glicerina (BEATRIZ *et al*., 2011).

É um composto de grande utilidade em muitas áreas de aplicação, tais como cuidados pessoais, fármacos, alimentação, poliéster/polióis, resinas alquílicas, triacetina, detergentes, tabaco, explosivos, entre outras. Possui uma combinação única de propriedades físicas e químicas, que resulta em um produto tecnicamente versátil que é prontamente compatível com muitas outras substâncias, e fácil de manusear. O glicerol é solúvel em água, não tóxico, quase incolor, inodoro, líquido, viscoso e higroscópico, com um elevado ponto de ebulição. A Tabela 2.1 apresenta algumas características físico-químicas do glicerol e a Figura 2.1 mostra a estrutura química do glicerol.

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol (PAGLIARO *et al.*, 2007).

Propriedades	Unidade	Valor
Fórmula molecular		$C_3H_5(OH)_3$
Massa molar	g/mol	92,09382
Densidade relativa	kg/m^3	1261
Viscosidade	Pa.s	1,5
Ponto de fusão	°C	18,2
Ponto de ebulição	°C	290
Ponto de fulgor	°C	160
Tensão superficial	mN/m	64

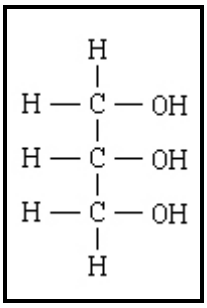


Figura 2.1: Estrutura do glicerol

O alto teor de carbono (52,77%) no glicerol torna este uma fonte de energia renovável para várias aplicações de alto valor, assim como o teor de oxigênio (36,15%) que sugere ser um composto de grande interesse para a indústria (YOU *et al*., 2008).

O glicerol pode ser obtido a partir de três processos diferentes como a produção de sabão, de ácidos graxos e fermentação microbiana. Também pode ser sintetizado a partir de óxido de propileno (AYOUB & ABDULLAH, 2012). Além desses processos de produção de glicerina, esta também pode ser obtida como principal subproduto da produção de biodiesel.

A transesterificação é atualmente a rota mais utilizada para a produção de biodiesel. Este processo relativamente simples reduz a massa molecular para um terço em relação aos triglicerídeos, também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade (GERIS *et al.*, 2007). A transesterificação ou alcoólise (Figura 2.2) é um termo geral usado para descrever a reação orgânica em que um triglicerídeo reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, que pode ser ácido, básico, metálico ou biológico, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, sendo que a mistura de ésteres é o que se denomina biodiesel (LIMA *et al*., 2007). Esta reação é reversível e a presença de um catalisador acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Vários fatores influenciam a reação de transesterificação, tais como: tipo de álcool, tipo de catalisador, temperatura, razão molar álcool/óleo, quantidade de ácidos graxos livres e pureza dos reagentes (principalmente a presença de água) (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

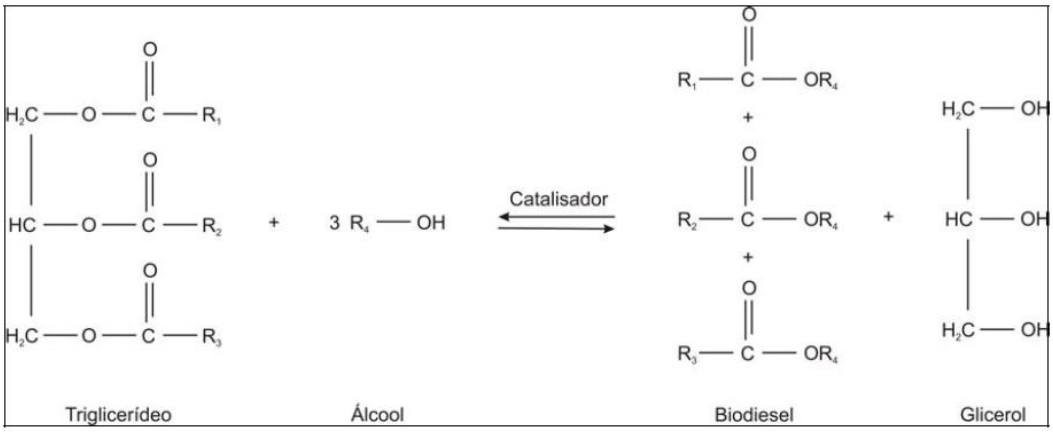


Figura 2.2: Reação de transesterificação de um triglicerídeo.

Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT *et al.*, 1998.

O processo geral de transesterificação é uma seqüência de três reações consecutivas, na qual monoglicerídeos e diglicerídeos são formados como intermediários (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triglicerídeo é necessária. Porém, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso devido ao caráter reversível da reação, contribuindo assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (GERIS *et al.*, 2007). A Figura 2.3 mostra esta separação de fases ao final da reação. A fase superior é rica em biodiesel, e a fase inferior, rica em glicerol. Essa separação ocorre porque as densidades do glicerol e do biodiesel são diferentes assim como suas polaridades.

Figura 2.3: Separação da mistura resultante da transesterificação do óleo vegetal.

A glicerina bruta obtida da transesterificação é composta por glicerol (em maior parte), óleo que não reagiu, sabões quando o catalisador é alcalino, ésteres, excesso de álcool e água quando esta é utilizada no processo de separação entre ésteres e co-produto, impurezas que compõem 20% da glicerina (AYOUB & ABDULLAH, 2012). Atualmente, 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 que resultou na diminuição dos preços de glicerol e 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, 2012).

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 aumentando em todo o mundo nos últimos anos (ABDULLAH *et al.*, 2009; XIE *et al*., 2006). Entre as principais razões para o aumento da produção e demanda de biodiesel estão seus benefícios ambientais, por ser produzido a partir de fontes renováveis, e o aumento nos preços do petróleo. Por conseguinte tem-se o aumento da quantidade de glicerol no mercado. Pois, atualmente, a maior parte do glicerol produzido no mundo é proveniente do processo de produção de biodiesel. O glicerol pode ser também obtido a partir de sabão e ácidos graxos.

As principais regiões onde a glicerina bruta é produzido em grande quantidade como subproduto do biodiesel são: União Européia, Estados Unidos e países do Sudeste Asiático. Na Europa, a glicerina provém de transformações com óleo vegetal e gordura animal. Nos Estados Unidos, a glicerina bruta é proveniente de usinas de biodiesel. Na Ásia, a glicerina é obtida a partir de óleos vegetais.

De acordo com pesquisas de mercado, atualmente, a região do Sudeste Asiático é a maior produtora de glicerina do mundo. Em 2007, a Ásia foi responsável por mais de 44% da produção mundial e a Europa Ocidental foi a segunda, produzindo em torno de 35%. Estas duas regiões e os Estados Unidos foram responsáveis por pelo menos 91% da produção mundial daquele ano (QUISPE *et al.*, 2013).

O consumo global de glicerol em 2008 foi de cerca de 750 mil toneladas (METZGER *et al.*, 2009). Em 2009, 194 mil toneladas de glicerol foram produzidos nos Estados Unidos. Um relatório prevê que a produção de glicerina mundial deve chegar a 2 milhões de toneladas em 2015 . A Figura 2.4 mostra a produção global de glicerol e preços em 2001-2011 (QUISPE *et al.*, 2013).

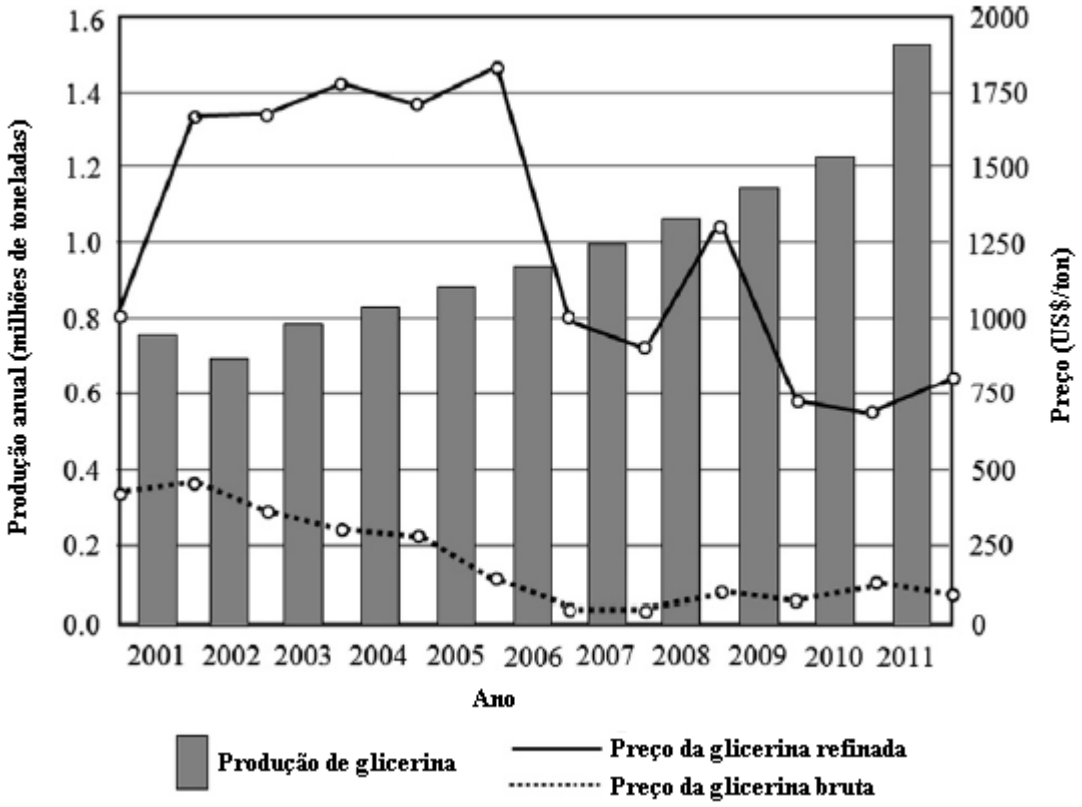


Figura 2.4: Produção mundial de glicerol e preços (2001-2011).
Fonte: QUISPE *et al.*, 2013.

O mercado mundial de glicerina é conhecido por ser imprevisível e complexo, uma vez que é um subproduto. A demanda por glicerina despencou em 2008-2009 por causa de uma queda na macroeconomia. No entanto, o mercado de glicerina recuperou-se em 2012 e sustentou o crescimento nos anos seguintes. Espera-se que até 2016, a China será responsável por 27% de consumo de glicerina refinada do mundo. A Tailândia também vai experimentar altas taxas de crescimento, resultante da produção de epicloridrina. Tanto a Indonésia quanto a Malásia continuarão exportando grandes quantidades de glicerina refinada. Em geral, o consumo asiático irá aumentar significativamente, em torno de 45% do total de glicerina refinada mundial em 2016 (QUISPE *et al.*, 2013).

A Figura 2.4 mostra a evolução histórica do preço da glicerina bruta. Em 2011, o preço da glicerina bruta nos Estados Unidos era tão baixo, de 4 a 11 centavos por quilograma, que muitos produtores de biodiesel armazenaram glicerol para esperar um mercado melhor.

Em novembro de 2012, o preço da glicerina proveniente de óleo vegetal foi citado em 925-1080 US$/ton e a glicerina a partir de gordura animal entre 892 e 1.069 US$/ton, enquanto a glicerina grau USP farmacêutica foi cotada a 1410-1565 US$/ton (QUISPE *et al.*, 2013).

Finalmente, pode-se concluir que a produção de glicerina bruta está aumentando rapidamente em diferentes regiões do mundo. Assim, novas aplicações para este glicerina bruta são necessárias para absorver o excesso deste no futuro próximo e pesquisadores devem encontrar meios possíveis para sua transformação em produtos de maior valor agregado, para, assim, favorecer a cadeia de produção de biodiesel.

2.2.2. Mercado brasileiro

O Brasil foi um dos primeiros países a utilizar energia limpa. O governo decidiu substituir a gasolina por álcool em 1973 (Proálcool). Em meados da década 1980, cerca de 95% dos carros produzidos no Brasil foram adaptados para utilizar o etanol como combustível. Em 2003, a frota de veículos motor *flex* compunha mais de 80% dos veículos novos vendidos no Brasil. O uso de biocombustíveis certamente seguirá crescendo (DA SILVA *et al.*, 2009).

O Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL) foi criado para trazer a substituição gradual do diesel de petróleo por biodiesel. Em 2004, o Governo Federal implementou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel a fim de adicionar biodiesel ao diesel. A partir de 2008, todo o diesel vendido no país teve de ser adicionado com 2% de biodiesel, o percentual subiu para 4% em 2009 e 5% em 2010, depois disso não houve mais mudanças. Este ano, 2014, uma medida provisória (MP) determinou o aumento da mistura de biodiesel no diesel, de 5% para 6% a partir de julho e de 6% para 7% a partir de novembro do mesmo ano, o que implicará em um grande excedente de glicerina. Diversos incentivos governamentais são voltados a produção de biodiesel, gerando um excedente de glicerina que está prejudicando a economia do biodiesel (POUSA *et al.*, 2009; BOWKER *et al.*, 2008).

Em 2010, a transesterificação de óleos e gorduras no Brasil produziu 2,4 milhões de metros cúbicos de biodiesel, o equivalente a cerca 240.000 m^3 de glicerina aquosa. Em 2011, há um superávit de 100.000 toneladas de glicerina bruta. Em 2011 tinha sido previsto que, em 2013, quando a mistura de biodiesel ao diesel é obrigada a subir de 4 a 5%, 250.000 toneladas de glicerina bruta seriam produzidos. Hoje, a produção de biodiesel é de cerca de 2,75 milhões metros cúbicos, o que sugere que uma produção de cerca de 275.000 m^3 de glicerol. A Figura 2.5 mostra o perfil da produção mensal nacional de biodiesel puro – B100 (ANP, 2014).

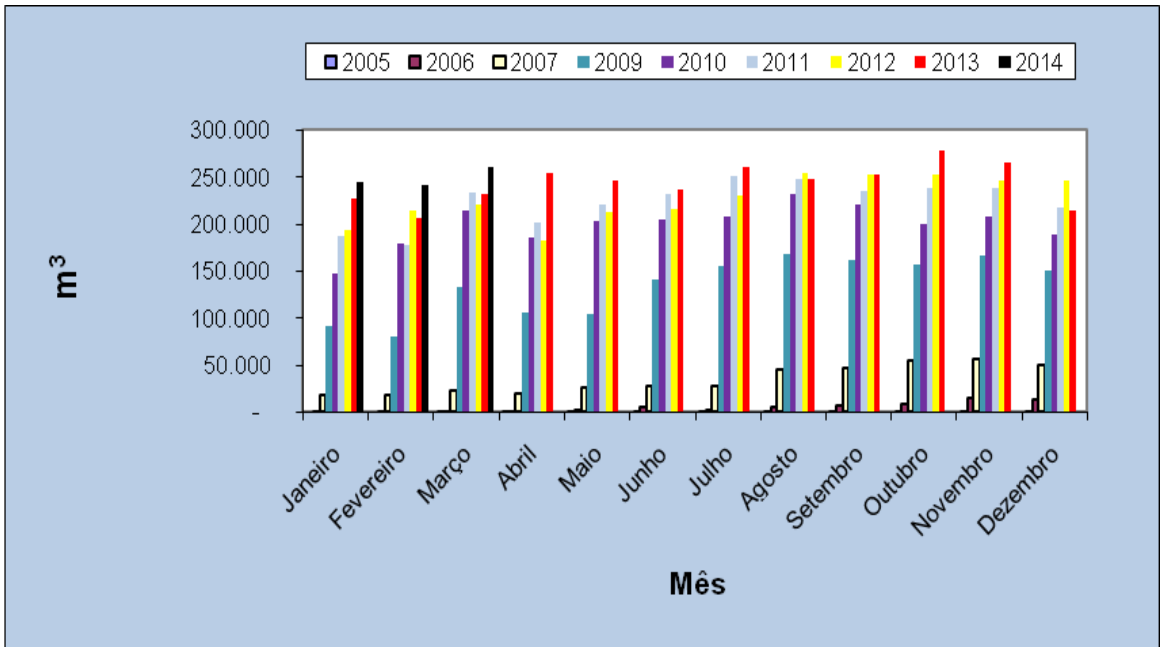


Figura 2.5: Produção mensal nacional de biodiesel puro (B100), 2005-2014.

Fonte: ANP, 2014.

Os preços do glicerol seguem a tendência internacional. No início de 2007, o valor de glicerina bruta obtido a partir da produção de biodiesel estava entre 114 e 228 US$/ton. O preço da glicerina bruta em 2008 foi de cerca de 62 US$/ton, bi-destilada (96%) foi 1.235,00 US$/ton, enquanto a glicerina grau USP farmacêutica (99,5%) foi trazida para o mercado a 1.470,00 US$/ton. Como a produção de glicerina bruta é maior do que a demanda interna é capaz de processar, hoje a glicerina bruta é exportado para a China por preços que variam de 50 a 70 US$/ton. O grande desafio do Brasil será o de incentivar a pesquisa em rotas de aproveitamento da glicerina, que ainda está sendo desenvolvida com timidez no país. Além disso, a transferência imediata das descobertas de novas tecnologias para as usinas de biodiesel deve ser facilitada. Isso permitirá que os custos de transporte, que são normalmente

transferidos ao biodiesel, sejam significativamente reduzidos e isso contribui muito para que o biodiesel se torne um biocombustível altamente rentável (BEATRIZ *et al.*, 2011).

2.3. Alternativas para a utilização de glicerina bruta

Na indústria, os triglicérides são utilizados no processo de produção de sabão e no processo de transesterificação para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) denominados biodiesel. Nestes processos, o glicerol é produzido como um subproduto inevitável. Estequiometricamente, na transesterificação de triglicerídeos com metanol, por exemplo, para cada tonelada de biodiesel produzida, em torno de 0,1 tonelada de glicerol é gerado simultaneamente. Assim, há necessidade de utilizar tal fração de glicerina bruta economicamente. Caso contrário, o excedente glicerol não só traz um problema grave de descarte, como também afeta a economia da indústria de biodiesel de forma negativa.

A primeira década do século 21 tem testemunhado o rápido progresso na pesquisa científica sobre a conversão catalítica de glicerol. Um amplo espectro de derivados valiosos, tais como combustíveis, aditivos de combustível, química fina, e polímeros, pode ser obtido a partir de glicerol por meio de novas rotas catalíticas. Nas seções seguintes, as pesquisas em oxidação catalítica de glicerol, esterificação, eterificação, carboxilação, cloração, fermentação, desidratação, acetalização, reforma e hidrogenólise catalítica de glicerol serão discutidos (ZHOU *et al.*, 2013).

2.3.1. Oxidação

Na presença de catalisadores, a oxidação do glicerol ocorre sob condições brandas, geralmente temperaturas inferiores a 100ºC e sob pressão atmosférica. Por meio desta oxidação pode-se obter muitos produtos, tais como 1,3-di-hidroxiacetona (DHA), ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido mesoxálico (KATRYNIOK *et al.*, 2011).

Recentemente, catalisadores bimetálicos a base de Pd, Pt ou Au, e compostos organometálicos foram investigados. Além disso, vários estudos mostraram que a oxidação seletiva do glicerol era capaz de ser conduzida por processos fotocatalíticos ou eletrocatalíticos. No entanto, a tecnologia emergente mais atraente é integrar oxidação com a

desidratação e assim, um produto de grande utilidade é obtido, o ácido lático (ZHOU *et al.*, 2013).

A reação de oxidação do glicerol na presença de paládio ou platina suportada em carbono, ou, mais recentemente, com catalisadores de ouro, é também uma alternativa interessante para a produção de importantes produtos químicos, tais como o ácido glicérico, dihidroxiacetona, etc (DEMIREL *et al.*, 2007). Demirel *et al. (*2007) estudaram a influência da platina sobre a eficiência do catalisador de Au/C sob pressão atmosférica com pH constante na reação de oxidação do glicerol. Um dos resultados obtidos foi um aumento da seletividade de dihidroxiacetona de 26% (Au/C) para 36% (Au-Pt/C), com uma conversão de 50%.

2.3.2. Esterificação

A esterificação catalítica de glicerol pode ser utilizada para obtenção de matérias-primas necessárias à produção de poliésteres biodegradáveis e aditivos de combustíveis. Recentemente, a produção de monoacetina, diacetina e triacetina a partir da esterificação catalítica de glicerol com ácido acético despertou muita atenção porque estes acetatos de glicerol podem ser utilizados como aditivos de combustíveis. Diferente da transesterificação de óleos e gorduras, que é frequentemente catalisada com catalisadores alcalinos, a esterificação de glicerol com ácido acético é geralmente catalisada por catalisadores sólidos ácidos. Os catalisadores ácidos testados incluem a resina de troca iônica Amberlyst-15®, ácido nióbico, HZSM-5, HUSY e similares (GONÇALVES *et al.*, 2008).

A esterificação de glicerol com ácido acético muitas vezes leva a uma mistura de monoacetina, diacetina e triacetina. Assim, alcançar uma elevada seletividade de um determinado produto é um desafio ainda importante. Ao comparar catalisadores Amberlyst-15®, Amberlyst-16® e Amberlyst-35®, Fukumura *et al.* (2009) revelaram que a resina Amberlyst-16® foi a mais favorável à produção de monoacetina. Jagadeeswaraiah *et al.* (2010) aplicaram um catalisador de ácido fosfotungstico contendo césio suportado em zircônia ($H_3PW_{12}O_{40}$/Cs-ZrO_2) em uma reação de duração igual a 30 minutos, fornecendo uma conversão de 80% de glicerol e uma seletividade de 80% para monoacetina. Para os catalisadores de ácido fosfotungstico suportados em ácido nióbico, uma conversão de 90% de glicerol e uma seletividade para diacetina de aproximadamente 60% foram obtidos em tempo

de reação de 2 horas (BALARAJU *et al.*, 2010). Ferreira *et al.* (2011) prepararam o catalisador ácido dodecafosfotusgstico 4,9% (massa) suportado em carvão ativado, e este exibiu uma seletividade de 63% a diacetina com uma conversão de 86% de glicerol. Recentemente, Reddy *et al.*(2010) descobriram que o uso de $MoOx/TiO_2$-ZrO_2 a 120 ^oC durante 3 horas levou a aproximadamente 100% de conversão de glicerol com uma seletividade de 52,03% a monoacetina, 40,45% a diacetina, e 7,52% a triacetina. Além disso, os catalisadores apresentaram boa estabilidade.

A esterificação catalítica de glicerol com ácido acético pode ser intensificada pelo uso de dióxido de carbono supercrítico e a rápida remoção dos produtos. Liao *et al.* (2009) utilizaram um processo de duas etapas para a produção de triacetina sobre o catalisador Amberlyst-35®. Nesse processo, a esterificação de glicerol com ácido acético ocorreu inicialmente seguido da acetilação de glicerol com ácido acético e anidrido acético. Sob tal circunstância, uma conversão de 100% de glicerol com 100% seletividade para triacetina foi alcançada. Além disso, experimentos de reciclagem indicaram que não houve uma desativação significativa do Amberlyst-35®.

2.3.3. Eterificação

Outra aplicação possível para o glicerol é na preparação de compostos oxigenados, por meio da eterificação de glicerol com álcoois e alcenos. Estes produtos podem apresentar propriedades adequadas para utilização como solventes ou aditivos de combustíveis. Karinen e Krause (2006) investigaram a reação entre glicerol e isobuteno catalisada por resina de troca iônica, alterando as condições reacionais (temperatura e razão de alimentação). Na maioria dos testes, a reação principal foi a eterificação com a formação de cinco diferentes compostos de éter e a reação secundária foi a oligomerização de isobuteno (hidrocarbonetos C_8-C_{16}). Álcool terc-butílico tem sido também utilizado na produção de éteres a partir de glicerol. Em geral, o processo é realizado usando isobuteno ou álcool terc-butílico como os principais reagentes (KIATKITTIPONG *et al.*, 2010).

Kiatkittipong *et al.*(2010) também relataram o processo de eterificação de gasolina de FCC com o glicerol. Três catalisadores diferentes (Amberlyst 16, Amberlyst 15 e zeólita β) foram investigados neste estudo. Os resultados indicaram que este processo é promissor na melhora da qualidade da gasolina e demonstrou grandes benefícios ambientais.

2.3.4. Carboxilação

O desenvolvimento de novos processos a fim de produzir carbonato de glicerol (4-hidroximetil-2-oxo-1,3-dioxolano) é de interesse industrial, pois este tem muitas aplicações. Em adição aos tensoativos e produtos farmacêuticos, o carbonato de glicerol pode ser usado como um componente essencial para sintetizar polímeros, tais como policarbonatos, ésteres de poliglicerol, entre outros (DIBENEDETTO *et al.*, 2011).

A transesterificação de carbonato de etileno com glicerol foi considerada a rota mais adequada para a produção de carbonato de glicerol em escala industrial. Catalisadores alcalinos como, por exemplo, CaO, prontamente catalisaram a transesterificação para obtenção do carbonato de glicerol. Recentemente, Li *et al.* (2010) acoplaram a transesterificação à destilação azeotrópica para a síntese de carbonato de glicerol a partir de glicerol e dimetilcarbonato. O benzeno atuou como um agente eficaz na destilação azeotrópica e, assim, o metanol pode ser continuamente removido do sistema reacional. Consequentemente, o rendimento de carbonato de glicerol alcançado foi muito elevado, 98%.

Embora o CaO seja barato e um catalisador facilmente disponível, a reutilização deste mostrou uma diminuição drástica de seu desempenho. As razões foram atribuídas à aglomeração de partículas de CaO e à sua exposição ao ar entre os testes catalíticos (OCHOA-GOMEZ *et al.*, 2012).

A glicerólise da ureia é um caminho relativamente verde para a formação de carbonato de glicerol porque tanto o glicerol quanto a ureia estão facilmente disponíveis e são atóxicos. Tal reação é muitas vezes conduzida sob razão equimolar entre o glicerol e a uréia, a cerca de 140 ^{o}C sob baixa pressão com o tempo de reação de 3-4 horas. Muitos sais e óxidos, por exemplo, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, La_2O_3 e Co_3O_4/ZnO, são catalisadores ativos para esta reação. No entanto, a amônia é simultaneamente formada a partir da decomposição da ureia durante a reação e tem que ser continuamente removida com gás de arraste, tal como o nitrogênio. Tal operação é certamente favorável à produção de carbonato de glicerol, porque o equilíbrio termodinâmico da reação é interrompido e deslocado para a formação de carbonato de glicerol (PARK *et al.*, 2012).

Embora o $ZnSO_4$ e o $ZnCl_2$ sejam catalisadores ativos, eles são solúveis em água, gerando uma dificuldade na recuperação e reutilização destes. Estudos recentes sugeriram que para a glicerólise de ureia, fosfato de γ-zircônio como catalisador heterogêneo mostrou excelentes performances (ARESTA *et al.*, 2009), levando a uma conversão de glicerol de 80% e cerca de 100% de seletividade para o carbonato de glicerol sob condições reacionais brandas.

Recentemente, Wang *et al.* (2011) avaliaram uma série de óxidos de terras raras, como La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3 e Eu_2O_3, para a glicerólise de ureia e descobriram que o La_2O_3 calcinado a 600 ^oC foi o mais ativo, com uma conversão de 45,2% de glicerol e uma seletividade de 89,1% para o carbonato de glicerol. O catalisador Co_3O_4/ZnO também exibiu um excelente comportamento catalítico para a glicerólise de ureia. Por exemplo, em 4 horas de reação, obteve-se uma conversão de 69% de glicerol e cerca 100% de seletividade para o carbonato de glicerol (WANG *et al.*, 2011).

2.3.5. Cloração

No passado, a epicloridrina obtida de um processo petroquímico era usada para produzir glicerol. Hoje em dia, os pesquisadores têm revertido com sucesso esse processo clássico de síntese de glicerol para a produção de epicloridrina a partir de glicerol e denominaram o processo de GTE (SANTACESARIA *et al.*, 2010). O processo GTE substancialmente reduz resíduos de clorados e consumo de água, em comparação com processos petroquímicos de fabricação de epicloridrina. Tal processo inovador tem sido comercializado pela Solvay Chemicals Company. E foi relatado, recentemente, que a Solvay construiu uma nova unidade de 100 kt/ano para a produção de epicloridrina a partir de glicerol na Tailândia. O produto epicloridrina é utilizado para produzir diglicidil éter de bisfenol A, componente especial no processo de produção de resinas de poliéster e epóxi (TRIPATHY *et al.*, 2011).

O processo GTE consiste na cloração de glicerol com ácido clorídrico gasoso ou líquido para se obter dicloridrina e a subsequente ciclização de dicloridrina a epicloridrina. Estudos científicos centraram principalmente na cloração catalítica de glicerol pois este é um passo crítico no processo GTE.

2.3.6. Fermentação

Outra aplicação possível para a glicerina bruta proveniente do processo de produção de biodiesel é a produção de H_2 por fotofermentação utilizando uma bactéria fotossintética, *Rhodopseudomonas palustris.* O processo proposto tem um rendimento de aproximandamente 75% ($6H_2$/glicerol) do teórico, que é $8H_2$/glicerol (SABOURIN-PROVOST *et al.*, 2009).

Ito *et al.* (2005) têm focado seus estudos na produção biológica de H_2 e de etanol a partir de resíduos de biodiesel, como o glicerol, usando *Enterobacter aerogenes* HU-101. O etanol pode ser utilizado na produção de biodiesel ou como um suplemento da gasolina. Neste estudo observamos um alto rendimento e alta taxa de produção de H_2 e etanol.

Posada e Cardona (2010) apresentaram o potencial de bioconversão da glicerina bruta (60% em peso) em etanol utilizando a levedura *Escherichia coli*. As conclusões destes demonstraram que devido ao baixo custo da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel e da recuperação de etanol a partir deste glicerol, o custo global de produção de etanol tende a ser mais baixo do que a aquisição de etanol comercial.

Embora o etanol produzido a partir de glicerol seja geralmente obtido por bioconversão, outra aplicação interessante é a produção de metanol a partir de glicerina bruta por meio de gás de síntese (GOETSCH *et al*., 2008). O metanol recuperado pode ser reutilizado no início do processo de produção de biodiesel. Finalmente, o metanol pode também ser produzido utilizando a reforma envolvendo hidrocarbonetos oxigenados e água com um catalisador específico a uma temperatura de no mínimo 380°C (DUAN *et al*., 2010)

Outras formas biotecnológicas a fim de valorizar a glicerina bruta foram propostas por André *et al.* (2010) e Pagliaro *et al*. (2007). Os autores relataram o uso de glicerol proveniente das indústrias de biodiesel como única fonte de carbono de espécies fúngicas. Em sua conclusão, o glicerol foi um substrato adequado para o crescimento de duas espécies de *Lentinula edodes* e alguns compostos de valor agregado foram produzidos em quantidades consideráveis e com conversões satisfatórias.

A produção biológica de 1,3-propanodiol, um importante produto usado na indústria têxtil, a partir de glicerol inclui a utilização de vários tipos de bactérias, tais como: *Lactobacillus*

brevis e buchnerii, Bacillus welchii, Citrobacter freundii, Klebsiella pneumoniae, Clostridium pasteurianum, e Clostridium butyricum. Estudos têm sido feitos sobre a aplicação da espécie recombinante da *Clostridium acetobutylicum* para a produção industrial de 1,3-propanodiol a partir de glicerol. A metodologia tem sido otimizada para este processo, permitindo um aumento na produção quando comparada com outros processos (GONZALEZ-PAJUELO *et al*., 2005).

2.3.7. Acetilação

Os acetais ou cetais são geralmente sintetizados a partir da adição nucleofílica de um álcool a um aldeído ou uma cetona. Acetilação catalítica de glicerol produz acetais e cetais, tais como [1,3] dioxan -5-óis e [1,3] dioxolan-4-il-metanóis e os referidos produtos podem ser utilizados como aditivos de combustível para melhorar as propriedades anticongelantes e a viscosidade da gasolina, diesel e biocombustíveis. Na presença de catalisadores sólidos ácidos na condensação de glicerol com benzaldeído, formaldeído, acetona (acetilação), e os seus dimetilacetais (transacetilação), uma mistura de [1,3] dioxan-5-óis e [1,3] dioxolan-4-il- metanóis é alcançada. Comparativamente, [1,3] dioxan-5-óis são particularmente de interesse econômico, uma vez que podem ser utilizados como precursores para a produção de derivados de 1,3- propanodiol. Portanto, muita atenção é necessária para otimizar as condições reacionais e os catalisadores a fim de facilitar a formação de [1,3] dioxan-5-óis e suprimir a formação de [1,3] dioxolan-4-il-metanóis. A acetilação de glicerol com benzaldeído sob condições brandas foi recentemente realizada com um catalisador MoO_3/SiO_2 (MoO_3 20% molar). Conversão de 72% de benzaldeído e uma seletividade de 60% a [1,3] dioxano-5-óis foram obtidos num período de 8 h a 100ºC (UMBARKAR *et al.*, 2009).

Outro estudo recente sobre uma série de catalisadores à base de zircônia para a acetilação de glicerol sugeriu que a atividade aumentou de acordo com a seguinte série: $ZrO_2 < WO_x/ZrO_2 < MoO_x/ZrO_2 < SO_4^{2-}/ZrO_2$. Em particular, o uso do catalisador de zircônia sulfatada levou a aproximadamente 98% de conversão do glicerol e 97% de seletividade para solketal. A acidez da superfície e o estado cristalino de ZrO_2 no catalisador SO_4^{2-}/ZrO_2 foram consideradas muito influentes para o desempenho catalítico (REDDY *et al.*, 2011). Em relação à influência de impurezas tais como metanol, água e cloreto de sódio presentes na glicerina bruta, proveniente da indústria de biodiesel, na acetilação de glicerol com acetona, Mota *et al.* (2009) revelaram recentemente que o metanol tinha um efeito menor do que a

água e o cloreto de sódio. Estes resultados provaram ser informações valiosas para a busca de meios econômicos de refinamento seletivo de glicerina bruta em processos de biodiesel.

2.3.8. Desidratação

A desidratação catalítica de glicerol oferece uma nova maneira de produzir acroleína, que atualmente é produzida comercialmente pela oxidação catalítica em fase gasosa de propileno com oxigênio atmosférico. A acroleína pode ser utilizada como um precursor para produção de poliacrilato de sódio (polímero super absorvente), um intermediário para farmacêuticos e agroquímicos sintéticos, incluindo a DL-metionina utilizada na alimentação de gado e de peixes. Assim, a desidratação catalítica de glicerol a acroleína é considerada economicamente atraente. Em destaque, tem-se que recentes estudos revelaram a possibilidade de produzir ácido acrílico e acrilonitrila por meio de processos integrados envolvendo a desidratação catalítica do glicerol (ZHOU *et al.*, 2013).

2.3.9. Reforma

2.3.9.1. Reforma a Vapor

O glicerol pode ser convertido em hidrogênio ou gás de síntese por meio da oxidação parcial catalítica com O_2, de reforma com H_2O ou CO_2, e pirólise. Entre essas reações, a reforma a vapor de glicerol é a mais atraente e tem sido mais utilizada. O hidrogênio tem larga aplicação em diversas indústrias e também é um combustível limpo, enquanto o gás de síntese, uma mistura de CO e H_2, pode ser convertido a álcoois (particularmente metanol) e hidrocarbonetos líquidos.

A reforma a vapor de glicerol tem algumas semelhanças com a reforma a vapor de gás natural ou hidrocarbonetos líquidos em que catalisadores de metais suportados têm sido utilizados. Assim, catalisadores semelhantes tem sido frequentemente explorados para a reforma a vapor de glicerol. Vários estudos têm demonstrado que metais como Pt, Rh, Ru, Ir, Ni e Co são catalisadores ativos para a reforma a vapor do glicerol (ADHIKARI *et al.*, 2009; VAIDYA *et al.*, 2009; LIN, 2013).

Quanto ao mecanismo da reação, acredita-se que a reforma a vapor do glicerol envolve pelo menos duas reações. Moléculas de glicerol primeiramente se decompõem formando H_2 e CO (reação 1), então a reação de shift ocorre, ou seja, o CO resultante reage com vapor (H_2O), rendendo H_2 adicional (reação 2). A reação global pode ser descrita como a reação 3 (CHEN *et al.*, 2010):

$$C_3H_8O_3 \rightarrow 3CO + 4H_2 \qquad \Delta H_{298K} = 251 kJ/mol \qquad (1)$$

$$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad \Delta H_{298K} = -41 kJ/mol \qquad (2)$$

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 7H_2 + 3CO_2 \qquad \Delta H_{298K} = 128 kJ/mol \qquad (3)$$

A quebra da molécula de glicerol (reação 1) resulta em um processo altamente endotérmico. A quantidade de calor exigida por esta reação é maior do que a liberada pela seguinte, reação de shift (reação 2). Assim, para a reforma a vapor do glicerol, a reação global é endotérmica (reação 3). De acordo com a reação 3, altas temperaturas (acima de 500°C), baixa pressão, e elevadas razões de água/glicerol favorecem o rendimento de hidrogênio (ADHIKARI *et al.*, 2007).

Adhikari *et al.* (2007) descreveram a produção de hidrogênio por meio de reforma a vapor, um processo endotérmico a alta temperatura que produz H_2 a partir da reação de glicerol, água e o catalisador. Este gás pode ser usado para gerar eletricidade numa turbina a gás ou produzir eletricidade em uma célula a combustível (SLINN *et al.*, 2008). Nesses estudos, foi feita uma comparação entre os catalisadores Ni/MgO, Ni/TiO_2 e Ni/CeO_2 para reforma a vapor do glicerol. O rendimento máximo de H_2 (56,5%) foi alcançado à 650°C com o Ni/MgO.

Claramente, a necessidade de hidrogênio como energia limpa é relativamente grande em todo o mundo. No entanto, a produção de hidrogênio a partir do glicerol permanece controversa no aspecto econômico. Em primeiro lugar, uma molécula de glicerol contém menos átomos de hidrogênio do que uma molécula de hidrocarboneto. Em segundo lugar, o glicerol é um álcool e existem diversas rotas reacionais secundárias no decorrer da reforma a vapor. Como resultado, mais compostos são produzidos simultaneamente, conduzindo assim a uma dispendiosa purificação do hidrogênio. Como conclusão, tem-se que atualmente a produção de hidrogênio a partir da reforma de glicerol ainda não é rentável.

2.3.9.2. Reforma em Fase Líquida (APR)

A reforma em fase líquida (APR- "aqueous phase reforming") é uma alternativa para converter glicerol em hidrogênio. A reação de reforma em fase líquida normalmente ocorre sob pressões em torno de 3 MPa e temperatura em torno de 270 °C (MURATA *et al.*, 2008). Considerando que a reforma a vapor geralmente acontece sob pressão atmosférica e a temperaturas mais elevadas que 500 °C, na maioria dos casos a reação APR exibe um rendimento menor de hidrogênio. No entanto, a pressão mais elevada utilizada na reação APR favorece a reação de shift, gerando um efluente rico em hidrogênio com uma pequena quantidade de CO. Em particular, o processo APR não necessita uma pré-vaporização da água e isso representa uma forma de economizar energia (LEHNERT *et al.*, 2008).

O mecanismo de reação é um processo complexo que envolve a formação de produtos como etanol, 1,2-propanodiol, metanol, 1-propanol, ácido acético, etilenoglicol, acetol, 2-propanol, ácido propiónico, acetona, propionaldeido e ácido láctico, bem como o consumo e a produção de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, além de metanol e etanol em quantidades muito pequenas (CORTRIGHT, DAVDA e DUMESIC, 2002).

Geralmente, os catalisadores ativos na reforma a vapor tem potencial para catalisar a APR. No entanto, para um determinado catalisador metálico, o comportamento catalítico em fase líquida parece diferente. Para maximizar a produção de hidrogênio, é indispensável um catalisador que favoreça as reações de ruptura das ligações C-C e C-O e minimize a formação de alcanos (DAVDA *et al*, 2005).

Os catalisadores à base de Ni mostraram uma boa atividade no começo da reação em fase líquida, mas a desativação ocorreu após algumas horas de reação, principalmente porque o catalisador foi oxidado no sistema aquoso. O níquel revelou-se útil na liga Ni-B, encontrado recentemente, mais ativo e seletivo do que um catalisador Ni-Raney porque a presença do óxido de boro ajudou a formar e estabilizar o Ni na forma hexagonal compacta (GUO *et al.*, 2012[a]).

Existem alguns estudos que sugerem que para a APR, a atividade de catalisadores metálicos típicos aumenta na seguinte ordem: Co, Ni, Cu e Pt. Considerando sua estabilidade

hidrotérmica num sistema em fase líquida, catalisadores à base de Pt apresentaram melhores resultados do que Co, Ni, e catalisadores à base de Cu. Além disso, para catalisadores à base de Pt, a utilização de suportes alcalinos, como MgO, favoreceu sua atividade e rendimento de hidrogênio, enquanto o uso de suportes ácidos, como zeólita, aumenta a formação de alcanos devido às reações paralelas. Tem-se também que o efeito doador de elétrons de um suporte óxido foi encontrado como influente no desempenho catalítico. Foi relatado que, para a APR de glicerol com catalisadores de Pt-Re/C, uma adição de 1% de KOH resultou num notável aumento da conversão de glicerol. Ambos, concentração de H_2 nos produtos da fase gasosa e a quantidade de oxigenados nos produtos da fase líquida, foram aumentados (ZHOU *et al.*, 2013).

Pt/Al_2O_3 é um catalisador bifuncional, considerando a acidez do suporte e átomos de metal ativo na sua superfície. Na presença deste catalisador, o glicerol pode sofrer desidrogenação ou desidratação como uma etapa inicial da reação, seguida por descarbonilação e a reação de shift ou por desproporcionamento de ácidos e descarboxilação a álcoois. Além disso, outras reações, tais como hidrogenação e hidrogenólise de glicerol, também podem ocorrer. A APR envolve uma rede muito complexa de reações paralelas e consecutivas como mostra a Figura 2.6 (GUO *et al.*, 2012[b]).

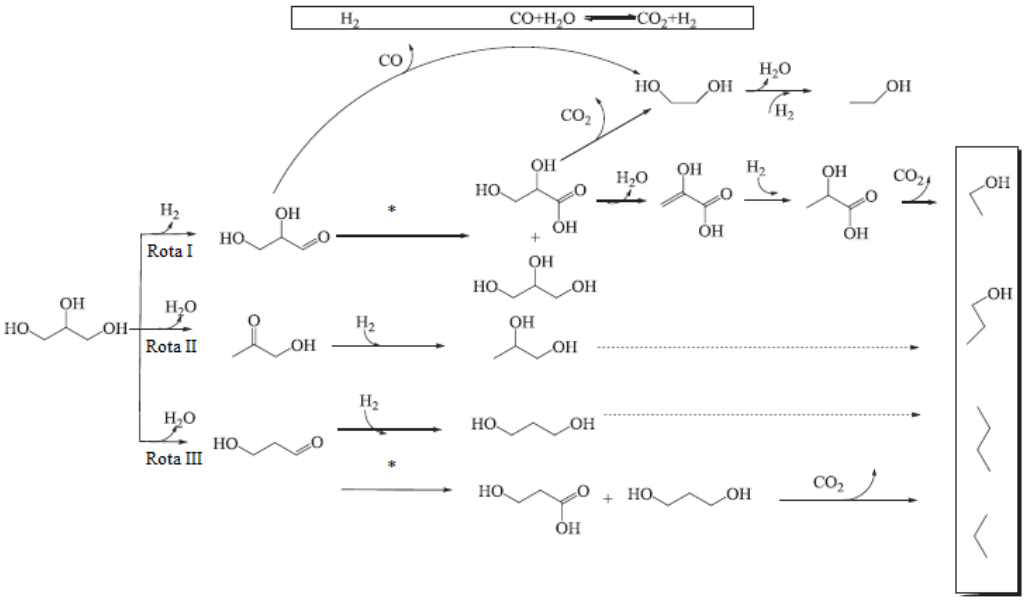


Figura 2.6: Possíveis rotas reacionais em APR sobre o catalisador Pt/Al_2O_3.

∗ desidratação de 1-propanol

Fonte: GUO *et al.*, 2012[b].

Huber, Shabaker e Dumesic (2003) compararam a seletividade para hidrogênio e alcanos na reforma em fase líquida de etilenoglicol, glicerol e sorbitol, para os catalisadores de Pt/Al_2O_3 e Ni-Sn-Raney a 225 e 265 °C. Tem-se que o catalisador de Ni-Raney aumentou a seletividade para hidrogênio após a dopagem com Sn, e diminuiu a formação de alcanos, devido ao decréscimo da velocidade de formação de metano e da ruptura de ligações C–O, enquanto que a velocidade de quebra das ligações C–C foi mantida, sem afetar a produção de hidrogênio.

A reforma em fase líquida da solução de sorbitol 5% sobre o catalisador Pt/sílica-alumina a 57,6 bar de pressão foi estudada. Observou-se que a produção de alcanos se desenvolveu mediante um mecanismo de reação composto por duas etapas. Inicialmente produz-se H_2 e CO_2 seguida da desidratação do sorbitol sobre o suporte ácido. Em seguida ocorrem reações de hidrogenação dos compostos intermediários desidratados sobre o catalisador metálico. Com a evolução do mecanismo de reação nessa ordem, todo o hidrogênio produzido é utilizado para a produção de alcanos, dióxido de carbono, água e compostos orgânicos ramificados (HUBER, CORTRIGHT e DUMESIC, 2004).

2.4. Hidrogenólise do glicerol

A hidrogenólise catalítica do glicerol envolve a quebra de uma ligação simples carbono-oxigênio por hidrogênio, conduzindo assim a 1,2-propanodiol (propilenoglicol), 1,3-propanodiol, 1-propanol, 2-propanol, etanol e etilenoglicol (Figura 2.7) (ZHOU *et al*., 2013).

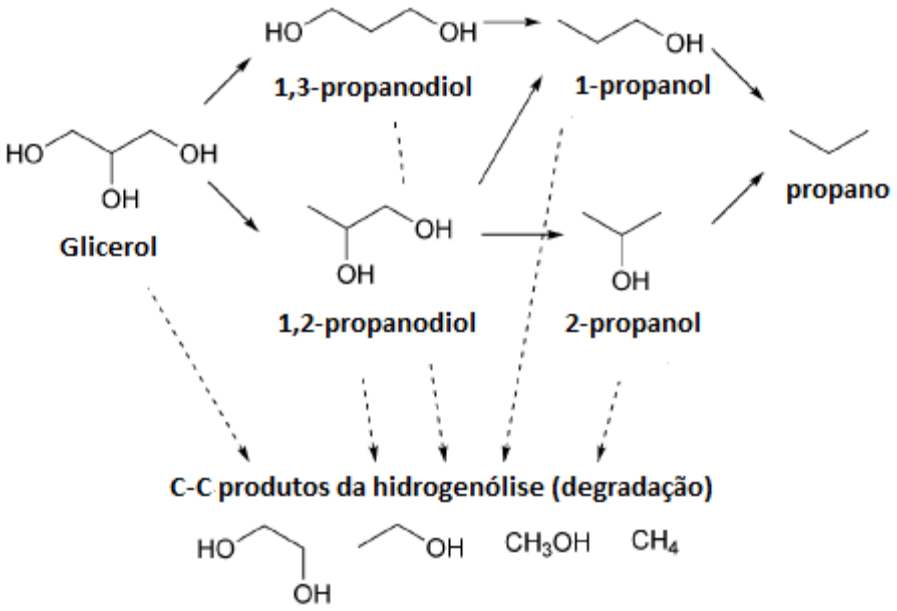


Figura 2.7: Possíveis rotas da hidrogenólise do glicerol.

Fonte: Adaptado de NAKAGAWA *et al.*, 2011.

O glicerol pode ser convertido por hidrogenólise em 1,2-propanodiol, um produto de alto valor agregado com diversas aplicações. O consumo mundial por ano do 1,2-propanodiol 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).

O processo de produção de propilenoglicol, via hidrogenólise de glicerol, tem despertado considerável interesse devido às atraentes aplicações deste, tais como:

- Solvente para corantes alimentícios e flavorizantes;
- Aditivo alimentar umectante;
- Fluido anticongelante;
- Hidratante em medicamentos, cosméticos, alimentos, pastas de dentes, enxaguatórios bucais e produtos de tabaco;
- Lubrificante médico e íntimo;
- Produção de poliésteres e resinas;
- Fixador para perfumes.

2.4.1. Mecanismos reacionais

Na literatura há diferentes rotas reacionais e mecanismos para a hidrogenólise de glicerol a propilenoglicol.

O mecanismo de reação se mostra controverso na etapa inicial da hidrogenólise catalítica do glicerol. Em particular, em condições ácidas e alcalinas, a hidrogenólise de glicerol a 1,2-propanodiol pode prosseguir por meio de diferentes rotas (MEHER *et al.*, 2009). Alguns resultados experimentais sugerem que os catalisadores ácidos tendem a acelerar a desidratação como etapa inicial, ao passo que os catalisadores alcalinos promovem a desidrogenação inicialmente (GANDARIAS *et al.*, 2010; BIENHOLZ *et al.*, 2010 e YUAN *et al.*, 2010). Ou seja, para um determinado metal como componente ativo do catalisador, dependendo da acidez ou basicidade do suporte, os intermediários e a rota reacional podem ser diferentes (Figura 2.8) (ZHOU *et al.*, 2013).

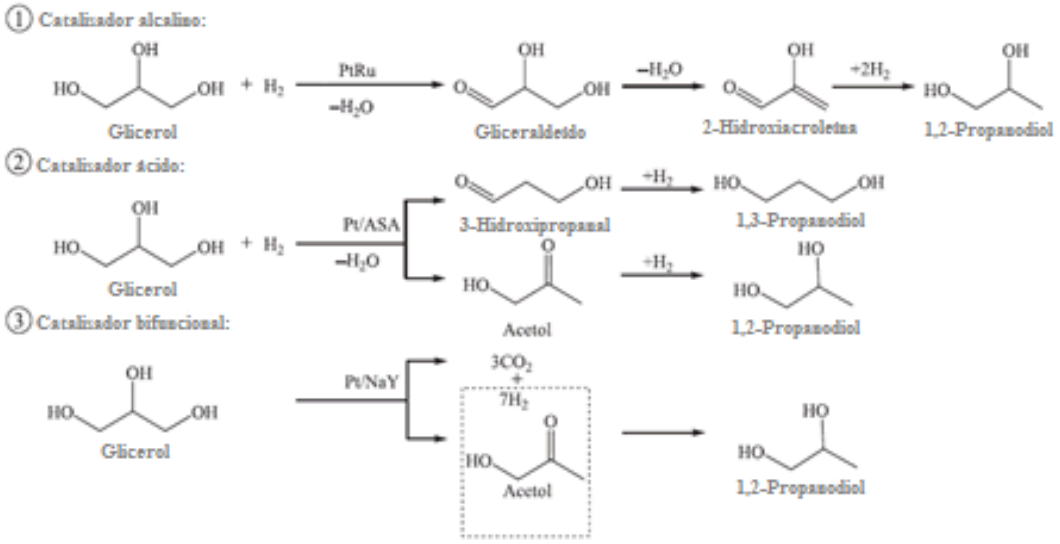


Figura 2.8: Diferentes rotas de hidrogenólise de glicerol, com adição de hidrogênio externo na presença de (1) catalisadores alcalinos, (2) catalisadores ácidos, e na ausência de hidrogênio externo e presença de (3) catalisadores bifuncionais.
Fonte: Adaptado de ZHOU *et al.*, 2013.

De acordo com um mecanismo reacional de conversão de glicerol a propilenoglicol, a desidrogenação do glicerol sobre catalisador de Cu pode levar à formação de um aldeído glicérico em equilíbrio com seu tautômero fenólico. A formação do propilenoglicol foi

explicada por uma reação nucleofílica da água ou de espécies OH adsorvidas, uma reação de desidroxilação seguida por hidrogenação do aldeído intermediário insaturado (gliceraldeído) (Figura 2.9) (DASARI *et al.*, 2005).

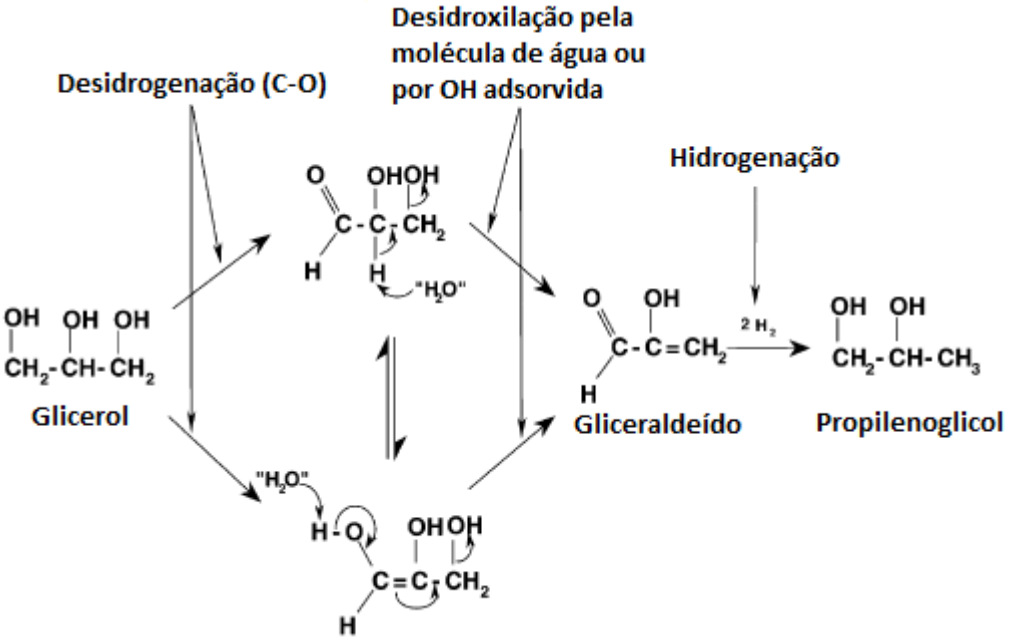


Figura 2.9: Mecanismo reacional da conversão de glicerol a propilenoglicol.
Fonte: Dasari *et al.*, 2005.

Em se tratando de reações químicas da hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores bifuncionais de Ru/C + resina de troca iônica *Amberlyst*, o glicerol pode sofrer reações de desidratação para formar acetol ou 3-hidroxipropionaldeído, que são então hidrogenados sobre o metal a 1,2 e 1,3-propanodiol, respectivamente. Foi proposto que as espécies OH sobre Ru catalisam a reação de desidratação para produzir 3-hidroxipropionaldeído, enquanto a produção de acetol ocorre nos sítios ácidos da resina de troca iônica. O etanol e o metano podem ser formados a partir da reação de degradação do 1,2 e 1,3-propanodiol, além disso, o etanol também pode ser formado durante a hidrogenólise do etilenoglicol. Vale ressaltar que o metanol é formado apenas na reação de degradação do etilenoglicol (MIYAZAWA *et al.*, 2007[a]).

2.4.2. Catalisadores

2.4.2.1. Catalisadores de metais nobres

A hidrogenólise de glicerol a 1,2-PDO tem sido relatada utilizando catalisadores como Ru, Pt, Cu, Ni, incluindo alguns catalisadores bimetálicos como Pt-Ru, Au-Ru e Ru-Re. A atividade dos diferentes catalisadores de metais suportados para a hidrogenólise de glicerol segue a seguinte ordem: Ru ~ Cu ~ Ni > Pt > Pd. Ru suportado é o catalisador mais relatado na literatura, apresentando as melhores conversões e seletividades a 1,2-PDO sob 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*., 2010). O alto valor de mercado (metal nobre) e a hidrogenólise excessiva (alcoóis indesejáveis) são algumas das desvantagens da utilização do Ru.

É importante que os catalisadores de interesse apresentem seletividade para o 1,2-propanodiol. Desta forma, estes devem diferenciar ligações C-C de C-O, e assim, aumentar a seletividade para a reação de hidrogenólise. A seletividade na reação de hidrogenólise do glicerol a 1,2-PDO requer a quebra da ligação C-O pelo hidrogênio sem atacar a ligação C-C das moléculas de glicerol. Alguns pesquisadores têm demonstrado que a utilização da platina apresenta boa seletividade para o 1,2-PDO na reação de hidrogenólise do glicerol (RODRIGUES *et al.*, 2012).

Segundo Yuan *et al.* (2009), na hidrogenólise do glicerol a 220 ºC, 3,0-4,5 MPa de H_2, um catalisador Pt/NaY exibiu seletividade em relação ao 1,2- propanodiol muito maior do que um catalisador Pt/ASA. Assim, pode-se concluir que além da atividade das espécies metálicas, o desempenho catalítico é afetado pela acidez ou basicidade superficial, como sugerido por Zhou *et al.* (2013).

Miyazawa *et al.* (2007[b]) descobriram que a utilização do catalisador Ru/C/Amberlyst (resina de troca iônica acídica) para a hidrogenólise de glicerol aumenta drasticamente o rendimento de 1,2- propanodiol. Neste caso, observou-se que o 1,2 -propanodiol era predominantemente formado por meio da desidratação do glicerol a acetol catalisada pelo Amberlyst (ácido), e, em seguida, a hidrogenação de acetol a 1,2- propanodiol catalisada por Ru/C. Quando foi testada sua resistência térmica, o Amberlyst -70 ® se mostrou reutilizável

em temperaturas de até 180 ^{o}C (MIYAZAWA *et al.*, 2007[b]). Balaraju *et al.* (2009) observaram um efeito semelhante quando o catalisador Ru/C foi combinado com o ácido 12-fosfotungstíco como um co-catalisador.

Catalisadores bimetálicos, na hidrogenólise do glicerol em fase aquosa, representam uma alternativa para melhorar o rendimento do 1,2- propanodiol. Por exemplo, a utilização de catalisadores bimetálicos Pt-Ru e Au-Ru conduziu a um rendimento mais elevado de 1,2-propanodiol, frente ao rendimento com os catalisadores monometálicos de Ru (MARIS *et al.*, 2007). Ma *et al*. (2009) revelaram que uma série de catalisadores bimetálicos suportados (Ru-Re/SiO_2, Ru-Re/ZrO_2, Ru-Re/TiO_2, Ru-Re/H-β e Ru-Re/H-ZSM-5) exibiram uma atividade mais elevada que os catalisadores monometálicos de Ru. Para catalisadores Re-Rh/SiO_2, Shinm *et al.* (2010) sugeriram que a adição de Re desempenhou um papel na supressão da clivagem das ligações C-C, aumentando assim o desempenho catalítico.

Entre os catalisadores de metais nobres, os baseados em Ag foram testados para a hidrogenólise de glicerol no passado, sem bons resultados. No entanto, estudos recentes revelaram que catalisadores de Ag dopados com peneira molecular e Ag/γ–Al_2O_3 se mostraram também ativos e seletivos (YADAV *et al.*, 2012 e ZHOU *et al.*, 2013).

Jiang *et al.* (2009) utilizaram nanopartículas bimetálicas de Ru-Cu suportadas em argila com o auxílio de líquidos iônicos. Um catalisador de Cu:Ru com uma razão molar de 1:3 atingiu uma conversão de 100% de glicerol e 85% de rendimento de 1,2-PDO a 230 ^{o}C e 8 MPa de H_2, após 18 h. Mais recentemente, 100% de conversão de glicerol e 78,5% de rendimento de 1,2-PDO foram alcançados com um catalisador Cu:Ru com uma razão molar 1:10 a 180 ºC e 8 MPa de H_2 após 24 h de reação (LIU *et al*., 2012).

Pt suportada em sílica-alumina amorfa (Pt/ASA) foi estudada como catalisador de hidrogenólise de glicerol a 1,2-propanodiol sob condições reacionais brandas. Experimentos de hidrogenólise de glicerol também foram realizados sob pressão de N_2 devido ao hidrogênio disponível (*in situ*) a partir da reforma de glicerol. O teste de atividade padrão foi conduzido sob as seguintes condições: 220 ºC, 45 bar de pressão de hidrogênio ou de nitrogênio, 24 h de reação, solução de glicerol 20% e 166 mg de catalisador/g de reagente (Pt/ASA ou ASA) . A agitação foi fixada em 550 rpm (GANDARIAS *et al*., 2010). Altas temperatura e pressão reacionais aumentam a solubilidade de hidrogênio em soluções de glicerol. Alta conversão de

glicerol (87,6%) foi obtida no teste de atividade com Pt/ASA, a 240ºC e atmosfera de H_2. No entanto, a seletividade para 1,2-PDO (11,2%) está distante dos melhores resultados citados na literatura para a hidrogenólise de glicerol em fase vapor. A principal razão para a baixa seletividade para 1,2-PDO obtida é que o aumento da temperatura de reação para favorecer a maior solubilidade de H_2, é também favorável à formação de produtos de craqueamento e ainda hidrogenólise de 1,2-PDO a 1-propanol e 2-propanol. Por isso, não é conveniente operar a altas temperaturas. O hidrogênio formado por meio da reforma de glicerol mostrou-se eficaz para reagir com glicerol e moléculas intermediárias. Isto abre um novo campo interessante à pesquisa de novos sistemas reacionais, como adição de moléculas de doadores de hidrogênio, que liberam hidrogênio diretamente dos sítios ativos do catalisador, permitindo trabalhar em fase líquida, mas a temperaturas e pressões moderadas (GANDARIAS *et al*., 2010).

2.4.2.2. Catalisadores de metais não-nobres

Em estudos recentes, além de catalisadores de metais nobres, catalisadores à base de Cu têm recebido muita atenção. Os suportes mais testados são: carvão ativado, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, zeólita ácida, MgO e hidrotalcita (HAO *et al*., 2010). Os catalisadores à base de cobre são muito mais baratos do que os catalisadores baseados em metais nobres.

Foi observada uma conversão de 100% do glicerol com um rendimento de 94% de 1,2- propanodiol obtido com o catalisador de Cu-Raney a uma pressão relativamente baixa (1,4 MPa) e temperatura de 205 ºC (SCHIMIDT *et al.*, 2010). Além do catalisador Cu-Raney, os catalisadores Cu/ZnO, Cu/Cr_2O_3, Cu/Al_2O_3 e Cu/SiO_2, e bimetálicos de cobre com metais nobres, também foram investigados.

Para o catalisador Cu/ZnO, preparado a partir do método de coprecipitação com uma razão de Cu/Zn na faixa de 0,6-2,0, verificou-se uma alta conversão de glicerol e seletividade a 1,2- propanodiol (WANG *et al.*, 2007 e BALARAJU *et al.*, 2008). No entanto, a água que se formou na hidrogenólise de glicerol causou a desativação do catalisador Cu/ZnO (BIENHOLZ *et al.*, 2010). Para combater essa desativação, uma alternativa é adicionar um promotor para o catalisador. Por exemplo, Bienholz *et al.* (2011) mostraram que o catalisador $CuO/Ga_2O_3/ZnO$ exibiu uma maior resistência à desativação. Na presença de catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ a 190ºC e 0,64 MPa, uma conversão aproximadamente completa de glicerol foi alcançada e uma seletividade de 92% para o 1,2- propanodiol (HUANG *et al.*, 2008).

Catalisadores de Cu-Cr também foram testados para a hidrogenólise de glicerol (DASARI *et al.*, 2005 e LIANG *et al.*, 2009). Curiosamente, os catalisadores de $Cu/CuCr_2O_4$ foram mais ativos do que os catalisadores de Cu/Cr_2O_3. A razão foi atribuída a uma distinta interação entre Cu e $CuCr_2O_4$ (MA *et al.*, 2010 e KIM *et al.*, 2010). Entre os vários promotores (Al, Ba e Zn) adicionados aos catalisadores de Cu-Cr, a utilização de Ba forneceu a atividade mais elevada (seletividade de 85% para 1,2-propanodiol). Além disso, este catalisador Ba-Cu-Cr se mostrou bastante estável . Depois de ser operado por mais de 800 horas em um reator contínuo, este não mostrou nenhuma desativação (MANE *et al.*, 2011). Isto foi principalmente devido à eliminação de reações laterais, como a formação de etilenoglicol (RODE *et al.*, 2010).

Yuan *et al.* (2010) relataram a conversão catalítica de glicerol a 1,2-propanodiol por hidrogenólise, com Cu/MgO como catalisador. De acordo com os autores, o Cu(15%)/MgO preparado por coprecipitação mostrou melhor atividade comparado com o método de impregnação. Neste caso, a conversão do glicerol foi de 72% e a seletividade do 1,2-propanodiol alcançou 97,5% a 180 ºC e pressão de hidrogênio de 3 MPa. Além disso, uma pequena quantidade de NaOH adicionado à reação elevou a conversão para 82%.

A adição de Ag ao catalisador Cu/Al_2O_3 se destacou por sua eficácia na inibição da decomposição de glicerol a etilenoglicol, uma vez que a Ag diminui a capacidade de hidrogenação de Cu/Al_2O_3, e foi obtido maior rendimento de 1,2-propanodiol do que o Cu/Al_2O_3 sem Ag. A porcentagem adequada de Ag para minimizar a formação de etilenoglicol foi 1%. O valor mais elevado de rendimento de 1,2-propanodiol (98,3%), em condições ambiente de pressão de H_2, foi alcançado sob gradiente de temperatura de 170 até 105 °C no leito catalítico e concentração de glicerol de 15% (SUN *et al*., 2014).

Huang *et al.* (2008[b]) relataram 98% de seletividade para o 1,2-PDO com uma conversão de cerca 82% com catalisador Cu/SiO_2 a 180°C e pressão de 6,0 MPa de H_2, enquanto que o etilenoglicol (EG) aumenta como subproduto com o aumento da temperatura da reação. Zhu *et al.* (2013) também relataram 98% de seletividade em relação ao 1,2-PDO e conversão completa sobre o catalisador de Cu/SiO_2 promovido com óxido de boro, a 200 °C e 5,0 MPa de pressão de H_2. Sabe-se que esta reação prossegue através de duas etapas: a primeira é a desidratação de glicerol a acetol, e a segunda etapa é a hidrogenação de acetol a 1,2-PDO. Em pesquisas anteriores, realizou-se a reação sob um gradiente de temperatura, o

qual se mostrou eficiente, tanto para a desidratação endotérmica de glicerol a uma temperatura elevada quanto para a hidrogenação exotérmica de acetol a uma temperatura baixa: seletividade de 1,2-PDO superior a 95% com uma conversão completa do glicerol foram obtidas à pressão ambiente (AKIYAMA *et al.*, 2009). Sob uma pressão de H_2 de 5,0 MPa a 220 °C, Ag suportado em óxido de manganês apresentou uma seletividade para 1,2-PDO superior a 65% com conversão de glicerol de 60% (YADAV *et al.*, 2012).

Na hidrogenólise do glicerol com catalisadores de Cu-Cr sob 4,1 MPa de pressão de H_2 a 200°C, 1,2-propanodiol (1,2-PDO) foi obtido como produto principal seguido de acetol, 1-propanol (1-PO), e etilenoglicol (EG). Também foram identificados produtos gasosos em pequenas quantidades (inferior a 1%), tais como CH_4, CO_2 e CO. Quase 100% de balanço de carbono foi obtido. Observou-se o desempenho da hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores Cu-Cr a diferentes temperaturas de redução: a conversão de glicerol foi 17% sobre o catalisador reduzido a 200°C, passou por um um máximo (32%) a 300°C e caiu para 13% a 400°C. A seletividade para 1,2-PDO foi mantida em cerca de 93%. O desempenho de Cu-Cr calcinado em diferentes temperaturas também foi testado. Devido à transformação de fases cristalinas com a temperatura de calcinação, a atividade catalítica foi significativamente afetada, aumentando de 3% a 300 °C para 32% a 500 °C, antes de diminuir a uma temperatura de calcinação superior. A mesma tendência de seletividade para 1,2-PDO foi também observada. A formação de $CuCr_2O_4$ melhorou substancialmente a atividade catalítica (XIAO *et al.*, 2014).

Sharma *et al.* (2014) utilizaram um catalisador a base de Cu:Zn:Cr:Zr para a hidrogenólise de glicerol a propilenoglicol. Observou-se que a incorporação de zinco e zircônio na matriz do catalisador Cu:Cr melhorou a conversão de glicerol e seletividade a propilenoglicol. Esta melhoria deve-se ao aumento da acidez e dispersão de Cu na matriz do catalisador, que foram confirmados pelas análises de TPD de NH_3 e quimissorção de CO, respectivamente. A reação foi realizada em fase líquida a 240 ºC, 4 MPa de pressão de hidrogênio, 3% de catalisador e uma solução com 80% de glicerol. O catalisador de Cu:Zn:Cr:Zr com uma razão molar de 3:2:1:3 deu 100% de conversão de glicerol puro e 97% de seletividade para propilenoglicol. A hidrogenólise da glicerina bruta obtido a partir de processo de biodiesel também foi realizada sob condições reacionais semelhantes, obtendo-se 90% de rendimento de propilenoglicol.

Uma série de catalisadores bifuncionais (ácido-base) suportados em USY com diferentes quantidades de Cu e de MgO foram testados por Xiao *et al.* (2013). O suporte USY e a introdução de MgO contribuiram para a dispersão de Cu no suporte. A 200 °C, 3,5 MPa de H_2, 10h de reação, e com 6% de catalisador 0,2Cu-MgO/USY, foram alcançadas uma conversão de 83,6% de glicerol, 40% de seletividade para 1,2-propanodiol e 19,4% de seletividade para 1,3-propanodiol.

Wang e Liu (2007) descreveram a hidrogenólise de glicerol com um catalisador de Cu-ZnO preparado pelo método de coprecipitação. Numa condição reacional de 200°C, 4,2 MPa de H_2 e 20% de glicerol, 22,5% de conversão de glicerol e 83,6% de seletividade para 1,2-PDO foram alcançadas. Eles também utilizaram H_2SO_4 e NaOH para alterar o pH da solução e obter uma série de resultados reacionais, o que indicou que a conversão do glicerol e a seletividade em relação ao 1,2-PDO aumentaram com o aumento do pH da solução de glicerol. XIA *et al.* (2011) relataram que a hidrogenólise de glicerol a 1,2-PDO sobre o catalisador $Pd_xCu_{0.4}/Mg_{5.6-x}Al_2O_{8.6-x}$ atingiu 99,6% de seletividade para 1,2-PDO e 88% de conversão de glicerol a 180°C e 2 MPa de pressão de H_2.

2.4.3. Doadores de hidrogênio

As reações de hidrogenação/hidrogenólise exigem altas pressões de hidrogênio para alcançar conversões e seletividades aceitáveis. O hidrogênio molecular apresenta alta difusividade e alta inflamabilidade em contato com o ar, portanto mostra alto risco a altas pressões. Além disso, a maior parte do hidrogênio disponível hoje em dia é produzido a partir de combustíveis fósseis em processos de alto consumo energético. A produção *in situ* do hidrogênio pode ser uma alternativa promissora para evitar os inconvenientes inerentes a trabalhar com hidrogênio molecular. No entanto, os resultados publicados até agora de hidrogenólise do glicerol gerando hidrogênio por reforma simultânea de glicerol, são ainda muito distantes dos melhores resultados relatados sob altas pressões de hidrogênio (GANDARIAS *et al*., 2012[b]).

D'Hont *et al.* (2008), utilizando um catalisador bifuncional Pt/NaY, atingiram a conversão, com sucesso, de uma etapa do glicerol a 1,2- propanodiol, sem adição de hidrogênio externo ao reator . Do mesmo modo, na ausência da adição de hidrogênio externo, a utilização de uma mistura de catalisadores Ru/Al_2O_3 (5% em peso) e Pt/ Al_2O_3 (5% em

peso) para a hidrogenólise de glicerol a 220 ºC resultou numa conversão de 50,1% de glicerol com uma seletividade de 47,2% de 1,2-propanodiol (ROY *et al.*, 2010). Catalisador de PdO/Fe_2O_3 e catalisadores Ni-Raney também foram capazes de catalisar a hidrogenólise de glicerol a 1,2- propanodiol, sem uma fonte externa de hidrogênio (MUSOLINO *et al.*, 2009 e YIN *et al.*, 2009) .

Outra opção interessante que permite trabalhar sob atmosfera inerte é a utilização de doadores de hidrogênio molecular. No entanto, as reações de transferência catalítica de hidrogênio não têm sido amplamente relatadas em processos de hidrogenólise de glicerol. Musolino *et al.* (2009) estudaram 2-propanol e etanol como solventes e doadores de hidrogênio molecular para processos sob atmosfera inerte, ou sob baixa pressão de hidrogênio. Utilizando 600 mg de catalisador PdO/Fe_2O_3, 50 ml de 2-propanol como solvente, 25 ml de glicerol 12%, a 5 bar (inerte) e 180ºC, obtiveram o melhor resultado na conversão de glicerol (100%) e seletividade para propilenoglicol (94%), depois de 24 h de reação.

Recentemente, Gandarias *et al*. (2012[b]) relataram a diferença entre os mecanismos de reação em relação à origem do hidrogênio ativo proveniente de hidrogênio molecular e dos doadores de hidrogênio. Sob pressão de hidrogênio, o glicerol é primeiramente desidratado a acetol, depois é hidrogenado a 1,2-PDO. Já quando os átomos de hidrogênio são produzidos a partir da desidrogenação do 2-propanol, o glicerol é diretamente convertido a 1,2-PDO por meio da formação de um alcóxido intermediário (Figura 2.10). Neste trabalho foi desenvolvido um processo semi-contínuo em que o doador de hidrogênio (2-propanol, metanol, ou ácido fórmico) foi continuamente alimentado no reator autoclave, contendo solução aquosa de glicerol e o catalisador $Ni\text{-}Cu/Al_2O_3$. Observou-se que houve uma taxa de alimentação ótima para cada doador a qual maximiza a produção de 1,2-PDO. Para o ácido fórmico, cerca de 72% dos átomos de hidrogênio liberados foram transferidos para formar 1,2-PDO, sendo a eficiência muito menor no caso de 2-PO e metanol (30 e 13%, respectivamente). No caso do 2-PO, uma razão para a baixa eficiência é que parte do propeno proveniente da desidratação da acetona foi hidrogenado a propano, consumindo átomos de hidrogênio. No caso do metanol, não ficou claro por que foi obtida uma baixa eficiência.

À luz destes resultados é evidente que o ácido fórmico é a melhor molécula doadora de hidrogênio para o processo de hidrogenólise de glicerol sob as condições estudadas, sendo

que o maior rendimento de 1,2-PDO foi obtido com a menor quantidade de doador utilizada (GANDARIAS *et al*., 2012[b]).

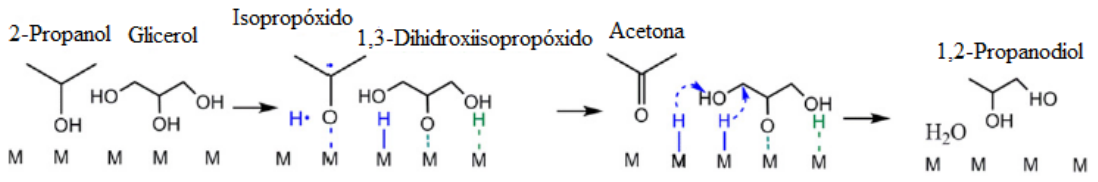


Figura 2.10: Mecanismo da formação de propilenoglicol utilizando doadores de hidrogênio, onde M é o metal. Fonte: Adaptado de GANDARIAS *et al*., 2012[b].

Gandarias *et al*. (2012[a]) avaliaram o desempenho de duas séries de catalisadores Ni-Cu/Al_2O_3 com diferentes razões Cu/Ni e diferentes teores totais destes metais na hidrogenólise de glicerol a 1,2-propanodiol, pressurizado com N_2 e utilizando ácido fórmico como doador de hidrogênio. O estudo cinético realizado com o catalisador ótimo (Ni(20%)-Cu(15%)/Al_2O_3) revelou que os grupos OH do glicerol e do 1,2-propanodiol competem pelos mesmos sítios ácidos do suporte Al_2O_3. Foram obtidas 90% de conversão de glicerol e 82% de seletividade para 1,2-propanodiol após 24 h de reação a 220 ºC. Segundo os autores, a hidrogenólise ocorre quando o glicerol é adsorvido em um sítio ácido da alumina para formar um alcóxido intermediário, e, quando este interage com um átomo de hidrogênio adsorvido proveniente da decomposição do ácido fórmico que é ativado no sítio do metal. O equilíbrio ideal entre os sítios ácidos da alumina e os sítios metálicos foi obtido no catalisador com teor de metal nominal de 35%. No que diz respeito ao papel dos sítios metálicos, o Ni fornece comparativamente elevada atividade na hidrogenólise das ligações C-C e C-O, enquanto o Cu fornece alguma atividade na hidrogenólise da ligação C-O, mas não é ativo para a quebra das ligações C-C. A formação de uma liga de Cu-Ni, durante a redução do catalisador Ni-Cu/Al_2O_3 reduz o tamanho do cluster de Ni. Como resultado, a atividade do catalisador bimetálico na quebra da ligação C-C é reduzida enquanto que a atividade para a clivagem de C-O é promovida.

O 2-propanol também foi estudado como molécula doadora de hidrogênio no processo de hidrogenação de glicerol a 1,2-propanodiol sob pressão de N_2 e utilizando catalisadores de Ni e/ou Cu suportados em Al_2O_3. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos sob as mesmas condições reacionais, mas sob pressão de H_2. O melhor resultado sem adição de

hidrogênio foi obtido depois de 24 h de reação, a 45 bar de pressão de N_2, 220ºC, solução de glicerol 4%, 166 mg de catalisador/g de glicerol, 450ºC (temperatura de redução do catalisador) e razão glicerol/2-propanol igual a 1:1,5; com seletividade para propilenoglicol igual a 64,6% e conversão de glicerol de 60,4% sobre o catalisador de Ni-Cu/Al_2O_3 (GANDARIAS *et al*., 2011).

Sob pressão de H_2, a maior parte do acetol formado a partir da desidratação de glicerol foi hidrogenado a 1,2-PDO, indicando que, sob 45 bar de H_2, a hidrogenação de acetol foi eficaz com todos os catalisadores, e que etapa controladora no processo de hidrogenólise sob pressão de H_2 parece ser a desidratação do glicerol. Nos experimentos sob pressão de N_2, uma parte da acetol formada por desidratação de glicerol não foi hidrogenada; no entanto, seletividades superiores para 1,2-PDO foram atingidas na presença de 2-PO. Esta descoberta parece indicar que o 2-PO e o glicerol devem competir pelos mesmos sítios ativos e, portanto, deve haver uma proporção ótima entre o doador e o receptor a fim de aumentar a conversão de glicerol (GANDARIAS *et al*., 2011).

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

Os métodos utilizados para a preparação dos catalisadores foram a impregnação úmida, para o cobre, e impregnação ao ponto úmido (ou impregnação seca), para a platina. O suporte utilizado foi a alumina (γ-Al_2O_3), da BASF, previamente calcinada a 500 ºC durante 3 h. A Tabela 3.1 apresenta os catalisadores utilizados neste trabalho e as metodologias utilizadas no preparo destes.

Tabela 3.1: Composição mássica dos catalisadores utilizados e suas respectivas metodologias de preparo.

Catalisador	Teor de Platina (%)	Teor de Cobre (%)	Métodos de impregnação
1Pt/Al_2O_3	1	-	Seca
15Cu-1Pt/Al_2O_3	1	15	Úmida seguida da seca
15Cu/Al_2O_3	-	15	Úmida

3.1.1. *Método de impregnação ao ponto úmido*

A técnica de impregnação ao ponto úmido foi adotada para o preparo do catalisador de platina suportado em alumina. Este método apresenta ótimos resultados para impregnação da platina, devido à forte interação com o suporte.

O precursor de platina utilizado foi o hexacloreto de platina hidratado ($H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$), fornecido pela Sigma-Aldrich. A partir da solução preparada com este composto, obteve-se o volume necessário para atingir o teor em peso de platina no catalisador. Tal solução foi gotejada gradativamente no suporte, sendo essa mistura continuamente homogeneizada com algumas interrupções nesta adição levando o sistema à estufa a 110 ºC por 10 minutos para

garantir a secagem deste. Em seguida, as amostras foram calcinadas a 500 °C por 3 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar igual a 60 mL/min.

3.1.2. *Método de impregnação úmida*

A metodologia de impregnação úmida foi aplicada para a adição de cobre nos catalisadores de cobre e cobre-platina suportados em alumina. Esse método consiste, inicialmente, na solubilização do sal precursor $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (VETEC) em água (15 mL de água destilada para cada grama de catalisador final) e sua agitação em contato com o suporte catalítico, por um período de 2 h para perfeita homogeneização da mistura. Na etapa seguinte, há a evaporação da água em excesso no sistema em um rotaevaporador a 85 °C, sob vácuo, e posteriormente secagem a uma temperatura de 110 °C em estufa por um período de 24 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. Esse método proporciona uma melhor dispersão do cobre sobre a alumina, quando comparado com o método ao ponto úmido. No caso do catalisador cobre-platina, a platina foi acrescida posteriormente pelo método de impregnação seca, descrito anteriormente.

3.2. Caracterização dos catalisadores

3.2.1. Análise textural

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de nitrogênio. As amostras foram analisadas em um equipamento TriStar II da Micromeritics. 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. Após a pesagem, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de secagem a 300 °C por 24 h sob vácuo, com o objetivo de remover todas as moléculas adsorvidas, principalmente moléculas de água. Em seguida, as amostras foram novamente pesadas e iniciou-se a análise a uma temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N_2, em diferentes pressões parciais do gás.

3.2.2. Difração de raios X (DRX)

Com a finalidade de determinar as fases cristalinas dos compostos sintetizados e verificar possíveis modificações na estrutura cristalina dos mesmos, foi utilizada a técnica de difração de raios X. 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 segundos por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

3.2.3. Redução à temperatura programada (TPR)

Com o objetivo de determinar a temperatura e o grau de redução dos catalisadores foi realizada a caracterização por meio da redução à temperatura programada (TPR). Previamente o sistema foi preenchido com gás argônio tanto para tirar o ar presente quanto para estabilizar o sistema. Para essa análise utilizou-se 10 mg da fase ativa em um reator tubular de quartzo, para cada catalisador. Todas as amostras foram pré-tratadas, aquecendo as mesmas até 150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de argônio de 30 mL/min, permanecendo nesta temperatura por 30 min, com o intuito de eliminar qualquer presença de água adsorvida no catalisador. Depois de resfriadas, as amostras 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% H_2 em argônio, sendo monitorado o consumo de H_2 com um detector de condutividade térmica (TCD) ligado à saída do reator.

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

A análise de dessorção a temperatura programada de 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 a 70 °C utilizando uma mistura de 4% NH_3/He com uma vazão de 30 mL/min por 30 min, 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 PrismaPlus QMG-220 (Pfeiffer) 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. Testes Catalíticos

3.3.1. Descrição da unidade

Os ensaios foram realizados em reator batelada pressurizado (Figura 3.1), composto por um reator de aço com capacidade de 600 mL, equipado com sistemas de agitação mecânica e aquecimento controlados, e amostradores de gases e líquidos.

A saída de gás está ligada a um cromatógrafo a gás, cuja linha tem uma válvula micrométrica para controle da vazão e um desumidificador, o qual, acoplado com banho de gelo, tinha como objetivo a retenção de vapor d'água dos produtos gasosos.

Figura 3.1 Reator batelada pressurizado.

3.3.2. Condições reacionais

Os testes foram realizados utilizando 250 mL de solução 10% (v/v) de glicerol (VETEC, 99,5% de pureza) e 3,0 g de catalisador, sendo as temperaturas testadas de 220 °C, com pressão de aproximadamente 40 bar de nitrogênio e agitação de 700 rpm. Soluções de diferentes doadores de hidrogênio (12,5% m/v) como ácido fórmico (VETEC, 85% de pureza), etanol (VETEC, 99,8% de pureza) ou ácido acético (VETEC, 99,7% de pureza) foram adicionadas à solução inicial à uma vazão de 0,02 ml/min, através de bomba ELDEX 1SM. Um teste adicional alterando a vazão para 0,06 ml/min foi realizado somente com o ácido fórmico.

Antes de cada reação, o catalisador foi reduzido *ex situ* em fluxo de 75 mL/min de uma mistura de 20% H_2/N_2, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 500 °C por 30 min. A redução era iniciada na véspera do teste catalítico e o catalisador transferido imediatamente para o reator batelada. Os parâmetros da redução foram escolhidos segundo a análise de redução a temperatura programada (TPR).

As reações foram avaliadas por 28 h, sendo mantida a velocidade de agitação da fase líquida da reação em 700 rpm. Em todas as reações foi coletada uma amostra líquida de aproximadamente 2 mL a cada hora até o final do período reacional, sendo armazenadas em geladeira a 4 °C para conservá-las até a análise por cromatografia líquida (HPLC). Já a fase gasosa foi analisada no cromatógrafo a gás ao qual a saída de gás do reator está ligada.

3.3.2.1. ***Método analítico***

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) (Figura 3.2). As condições operacionais utilizadas para as análises são especificadas na Tabela 3.2.

Figura 3.2: Aparelho HPLC (Shimadzu).

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

Variável	Valor
Fase móvel	0,01 M H_2SO_4
Vazão da fase 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. A Tabela 3.3 mostra o tempo de retenção dos compostos obtidos na reação de hidrogenólise e a Figura 3.3 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

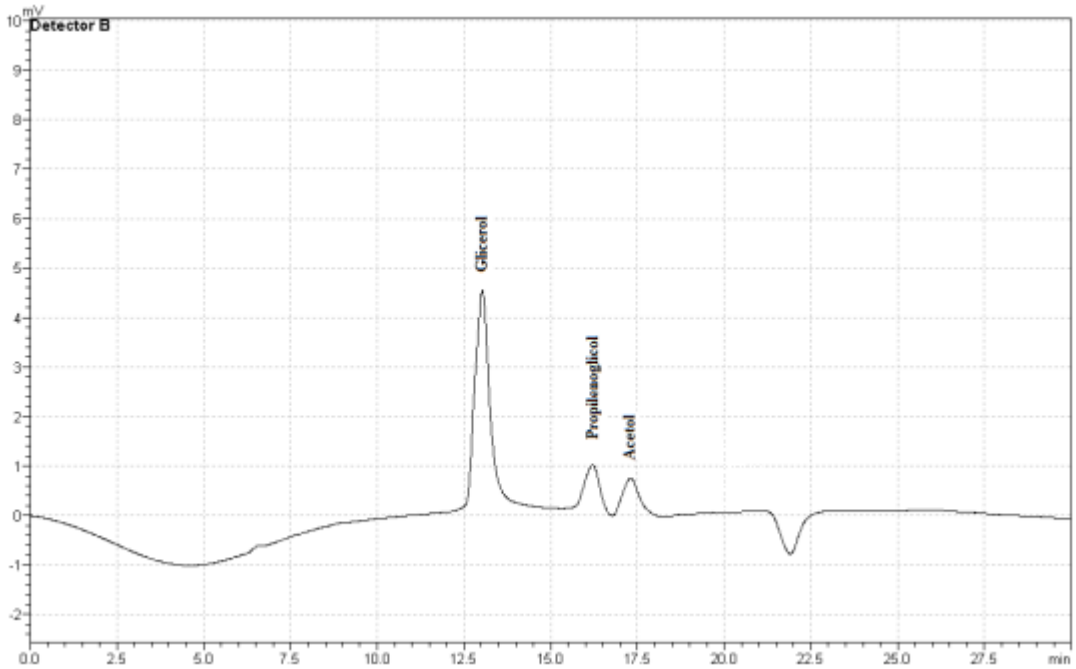


Figura 3.3: Exemplo de cromatograma dos produtos da reação.

A análise da fase gasosa foi realizada no momento da amostragem, utilizando um cromatógrafo a gás CG-1000, o qual dispõe de uma coluna empacotada HayeSep D de 6 metros de comprimento, detector de condutividade térmica e um software adequado para a visualização e armazenagem dos cromatogramas.

Os tempos de retenção dos gases da reação foram estabelecidos efetuando injeções de gases puros ou em combinação com outros, enquanto que para determinar suas respectivas frações molares foram utilizados os fatores de resposta para cromatografia gasosa sugeridos por Dietz (1967).

O fator de resposta do hidrogênio foi determinado experimentalmente utilizando o fator de resposta do CH_4 segundo a equação 3.1:

$$\frac{y}{x+y} = \frac{\frac{A_{CH_4}}{f_{CH_4}}}{\frac{A_{CH_4}}{f_{CH_4}} + \frac{A_{H_2}}{f_{H_2}}}$$

(Eq. 3.1)

Em que:

x: fração molar do hidrogênio

y: fração molar do metano

A_{CH4}: Área do pico do metano

A_{H2}: Área do pico do hidrogênio

f_{CH4}: fator de resposta do metano (35,7)

f_{H2}: fator de resposta do hidrogênio

Desse modo o valor do fator de resposta do hidrogênio foi de 0,73889.

Os tempos de retenção dos gases da reação são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Tempos de retenção dos gases da reação.

Composto gasoso	Tempo (min)
Hidrogênio	1,90
Monóxido de carbono	2,40
Metano	3,70
Dióxido de carbono	7,50

3.3.3. Desempenho catalítico

O desempenho dos catalisadores foi avaliado em termos da conversão global de glicerol, conversão a líquidos, seletividade aos produtos e rendimento, conforme apresentado nas equações a seguir. As concentrações utilizadas no tratamento de dados foram calculadas a partir dos resultados das análises empregando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A conversão global de glicerol é descrita pela Equação 3.2:

$$\text{Conversão global (\%)} = \frac{(\text{moles de glicerol alimentado}) - (\text{moles de glicerol num tempo t})}{\text{moles de glicerol alimentado}} \text{x } 100$$

(Eq. 3.2)

A conversão a líquidos é descrita pela Equação 3.3:

$$\text{Conversão a líquidos (\%)} = \frac{\text{somatório de moles de carbonos dos produtos formados na fase líquida}}{\text{moles de carbonos do glicerol alimentado}} \text{x } 100$$

(Eq. 3.3)

A seletividade aos produtos (acetol e propilenoglicol) é descrita pela Equação 3.4:

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{moles de carbonos do produto formado na fase líquida}}{\text{somatório de moles de carbonos dos produtos formados na fase líquida}} \text{x } 100$$

(Eq. 3.4)

O rendimento aos produtos (acetol e propilenoglicol) é descrito pela Equação 3.5:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Conversão a líquidos (\%) x Seletividade (\%)}}{100} \text{x } 100$$

(Eq. 3.5)

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas dos catalisadores calcinados. Para o catalisador 15Cu/Al_2O_3 há picos característicos de CuO em 35,2° e 38,4° (JCPDS 47-0706) e a estrutura característica do suporte (γ-Al_2O_3). Para o catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3 também observam-se picos característicos de CuO em 35,2° e 38,4° e a estrutura característica da alumina. Perfil semelhante pode ser encontrado no trabalho de Gandarias *et al.* (2012[a]), para catalisadores Ni-Cu/Al_2O_3 com diferentes teores de Cu e Ni preparados pelo método sol-gel.

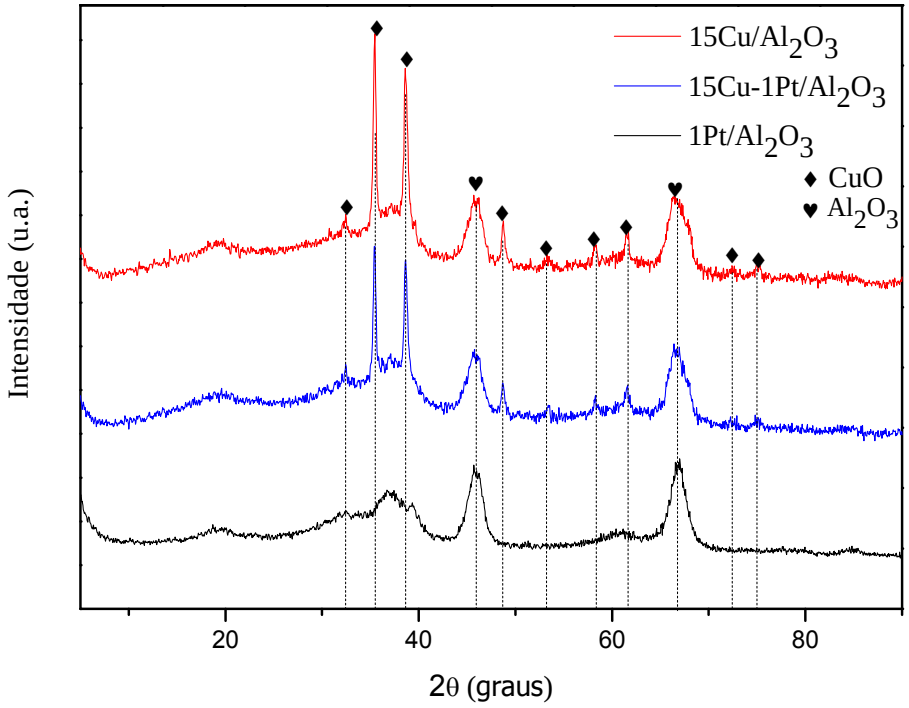


Figura 4.1: Difratogramas dos catalisadores calcinados.

No difratograma do catalisador 1Pt/Al_2O_3 há apenas picos correspondentes à estrutura característica do suporte. Em função do baixo teor de platina o equipamento não identificou picos desta fase.

4.1.2. Redução a temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução dos catalisadores calcinados estão ilustrados na Figura 4.2. Para o catalisador $15Cu/Al_2O_3$ pode-se observar dois picos de redução, em 269 e 337 °C, atribuídos à redução do Cu^{2+} a Cu^0. Sabe-se que o CuO puro possui uma temperatura de redução entre 200 e 400°C. Não houve formação de $CuAl_2O_4$, como observado no resultado da análise DRX, pois caso contrário, a temperatura de redução seria muito acima da encontrada: aproximadamente 800 °C, segundo Kim *et al*. (2010).

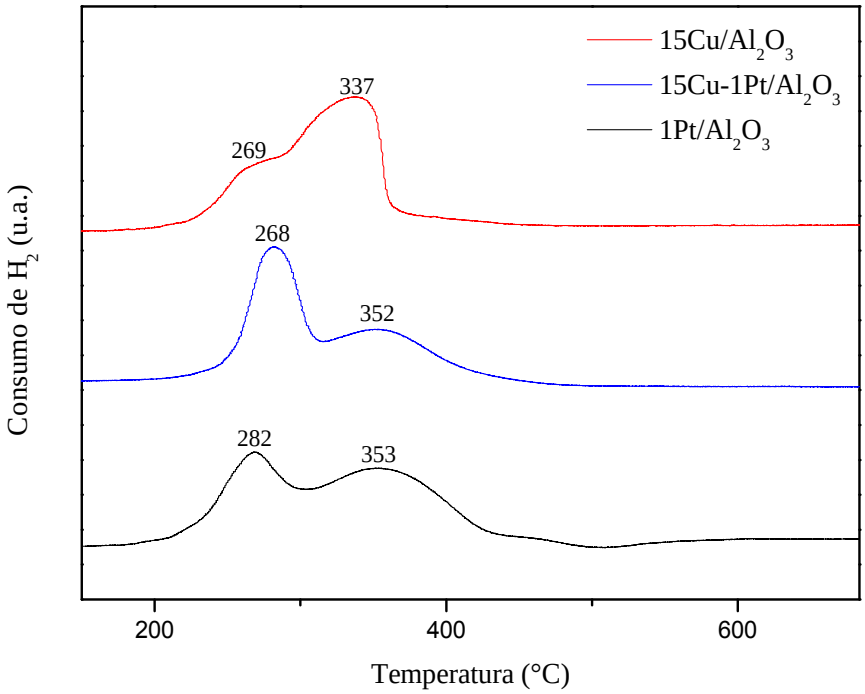


Figura 4.2: Perfis de redução dos catalisadores calcinados.

Gandarias *et al.* (2011) também encontraram dois picos de redução para o catalisador Cu/Al_2O_3 com 31,7% de cobre preparado pelo método sol-gel. O primeiro em 307 °C e o segundo, muito menor, em 417 °C. Segundo eles, a redução de CuO a Cu^0 geralmente ocorre em uma etapa, então os picos em 307 e 417°C podem ser atribuídos a redução de duas diferentes espécies de cobre: CuO em forma de critais e Cu^{2+} com forte interação com o suporte.

Outros autores também observaram a presença de dois picos de redução para o catalisador de cobre suportado em zeólita Y. Eles sugeriram que o pico em menor temperatura corresponde à redução de CuO na fase *bulk* e o de maior temperatura à redução de espécies Cu^{2+} dispersas na superfície do suporte (RICHTER *et al.*, 2007 e ÁLVAREZ-RODRIGUÉZ *et al*., 2008).

Dois picos também foram observados na redução do catalisador $1Pt/Al_2O_3$, associados a redução superficial do complexo de $[Pt^{IV}O_xCl_y]_s$ (PASSOS e SCHMAL, 1992). Para o catalisador $15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$ observam-se dois picos de redução, em 268°C e 352°C, correspondentes à redução de CuO e $[Pt^{IV}O_xCl_y]_s$.

4.1.3. Análise textural

A Tabela 4.1 mostra a análise textural dos catalisadores, que foi realizada por meio da fisissorção de N_2, para quantificação da área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro.

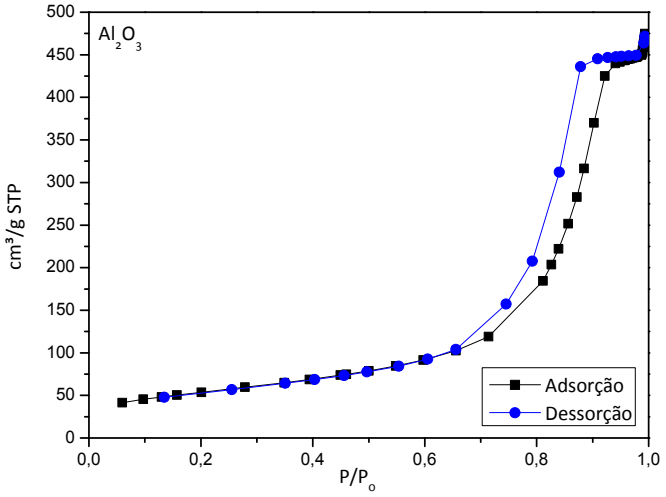
Da Tabela 4.1 pode-se observar as áreas com valor de 137 m^2/g_{cat} até 190 m^2/g_{cat}, o volume de poros dos catalisadores variando entre 0,47 e 0,59 cm^3/g_{cat} e, finalmente, o diâmetro médio de poros que foi 123 Å para o catalisador $15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$ até 142 Å para $15Cu/Al_2O_3$. A área específica e o volume de poros para os catalisadores $15Cu/Al_2O_3$ e $15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$ são significantemente menores do que para o catalisador $1Pt/Al_2O_3$, o que concorda com a maior carga de metal presente nestes catalisadores, pois partículas de Cu podem bloquear os poros do suporte durante a deposição do metal (LIANG et al., 2012).

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, mostradas nas Figura 4.3 e 4.4, indicam que todos os catalisadores estudados exibiram o padrão tipo IV com histerese do tipo H1, que é característico de materiais mesoporosos (AMGARDEN, 2006).

Tabela 4.1: 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
$1Pt/Al_2O_3$	190	0,59	124
$15Cu/Al_2O_3$	137	0,49	142
$15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$	154	0,47	123

a)



b)

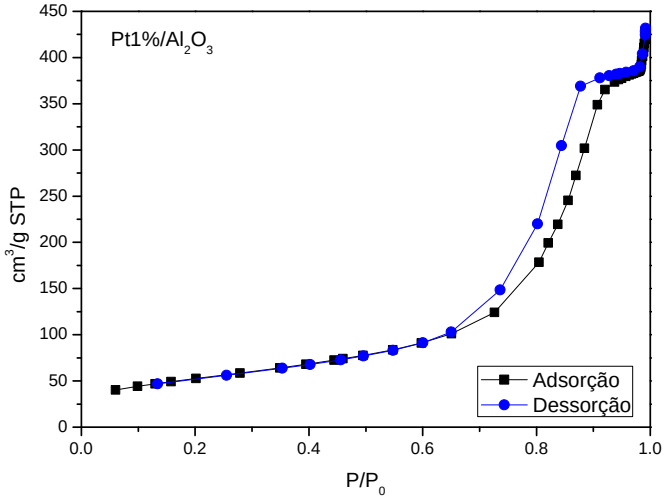
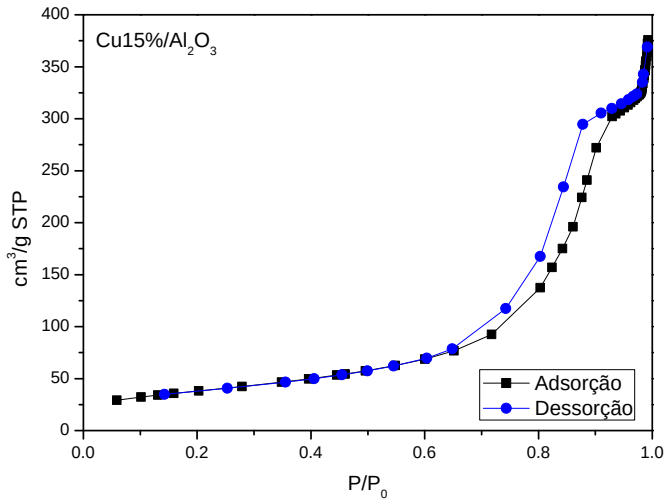


Figura 4.3: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas, a) suporte (Al_2O_3) e b) $1Pt/Al_2O_3$.

c)



d)

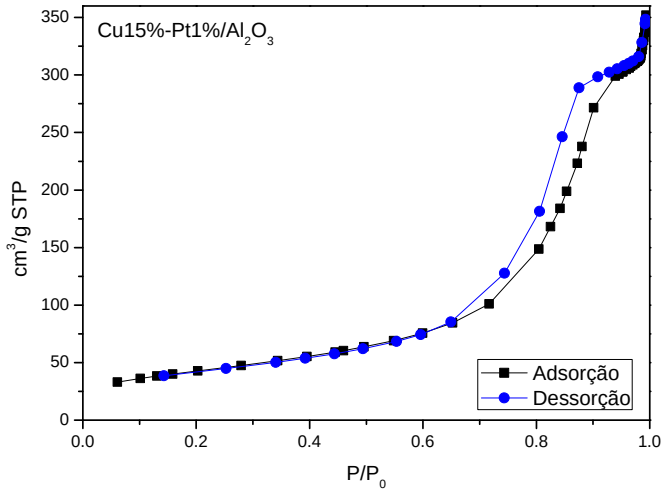


Figura 4.4: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas, c) 15Cu/Al_2O_3 e b) 15Cu-1Pt/Al_2O_3.

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

A Figura 4.5 apresenta os perfis de dessorção de amônia a temperatura programada dos catalisadores sintetizados. O catalisador 15Cu/Al_2O_3 apresentou dois picos de dessorção em torno de 221 e 263°C. Já o 15Cu-1Pt/Al_2O_3 apresentou um pico em 252ºC. Dois picos foram encontrados no perfil de 1Pt/Al_2O_3, em 196 e 238ºC.

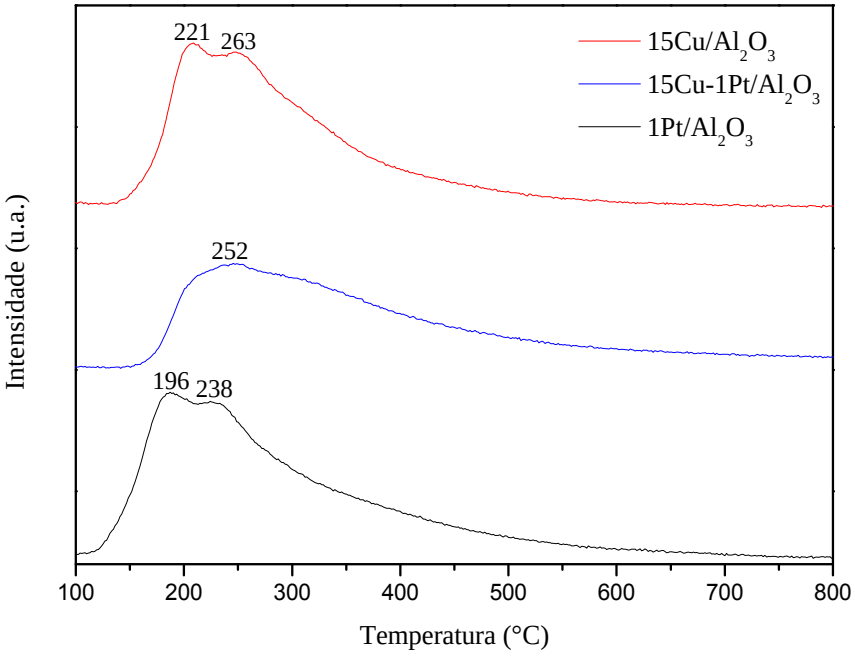


Figura 4.5: Perfis de TPD de NH_3 dos catalisadores.

A Tabela 4.2 apresenta a quantidade de amônia dessorvida dos catalisadores. Pode-se observar que o catalisador que possui cobre em sua composição mostrou maior acidez quando comparada com o catalisador com Pt, isso pode indicar que o cobre está promovendo acidez ao catalisador. Já a platina pode estar ocupando os sítios ácidos do suporte diminuindo a acidez dos catalisadores nos quais está presente, segundo Gandarias *et al*. (2012[a]).

Gandarias *et al*. (2010) obtiveram resultados de dessorção de amônia sobre Pt/ASA com 2 picos em aproximadamente 200ºC e 515ºC. Já Wang *et al.* (2010) observaram que os perfis de dessorção de NH_3 sobre catalisadores de Cu-Ni/Al_2O_3 apresentam um pico em torno de 250 ºC. Estes autores concordaram que o aumento da quantidade de metal no suporte contribui para o decréscimo da quantidade de sítios ácidos disponíveis no catalisador.

Tabela 4.2: Quantidade de NH_3 dessorvida calculadas a partir dos resultados de TPD-NH_3.

Catalisador	**µmolNH_3/g_{cat}**
1Pt/Al_2O_3	163
15Cu/Al_2O_3	504
15Cu-1Pt/Al_2O_3	182

4.2. Hidrogenólise do glicerol

4.2.1. Testes preliminares

Testes preliminares foram desenvolvidos para determinar os parâmetros do sistema reacional padrão da pesquisa em se tratando da massa do catalisador e temperatura.

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam a conversão global de glicerol e o rendimento de propilenoglicol em função do tempo variando a massa do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3 de 1000,0 para 3000,0 mg, a 220 °C sob 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm. Com base nestes dados, podemos concluir que como a conversão global para as duas massas foi similar (35% para 1,0 g e 30% para 3,0 g) e o rendimento a propilenoglicol com 3000,0 mg foi o dobro do rendimento obtido com 1000,0 mg de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a massa escolhida para ser utilizada nos testes seguintes foi 3000,0 mg de catalisador.

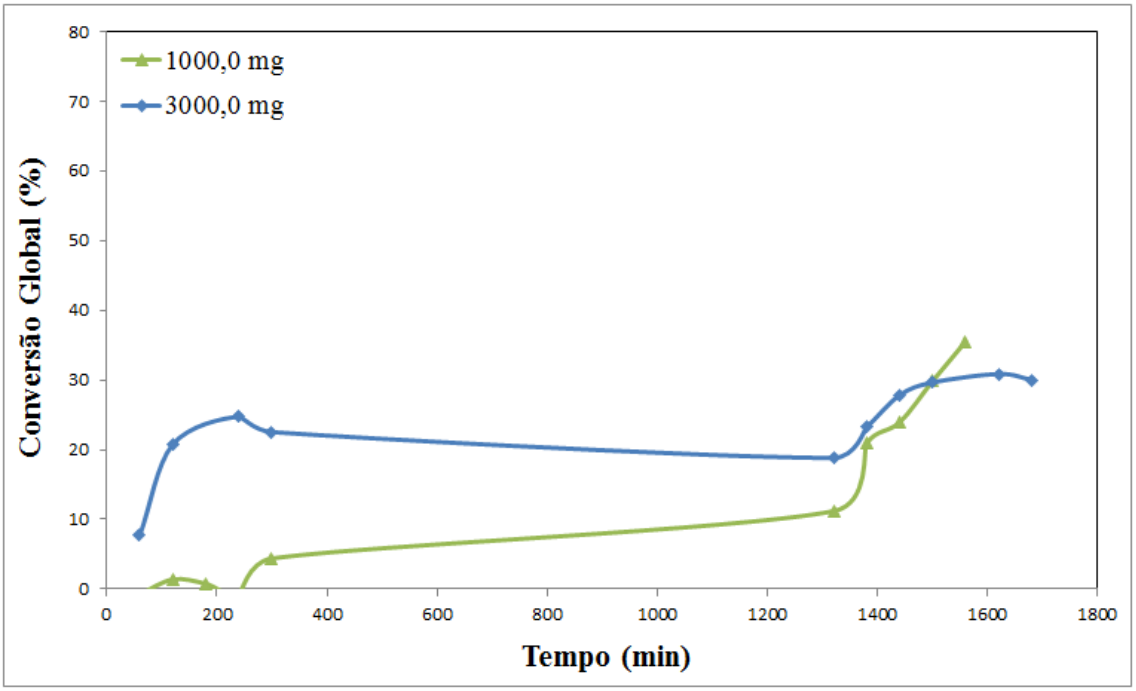


Figura 4.6: Conversão global de glicerol por tempo com massa de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3 de 1000,0 e 3000,0 mg, a 220 °C sob 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

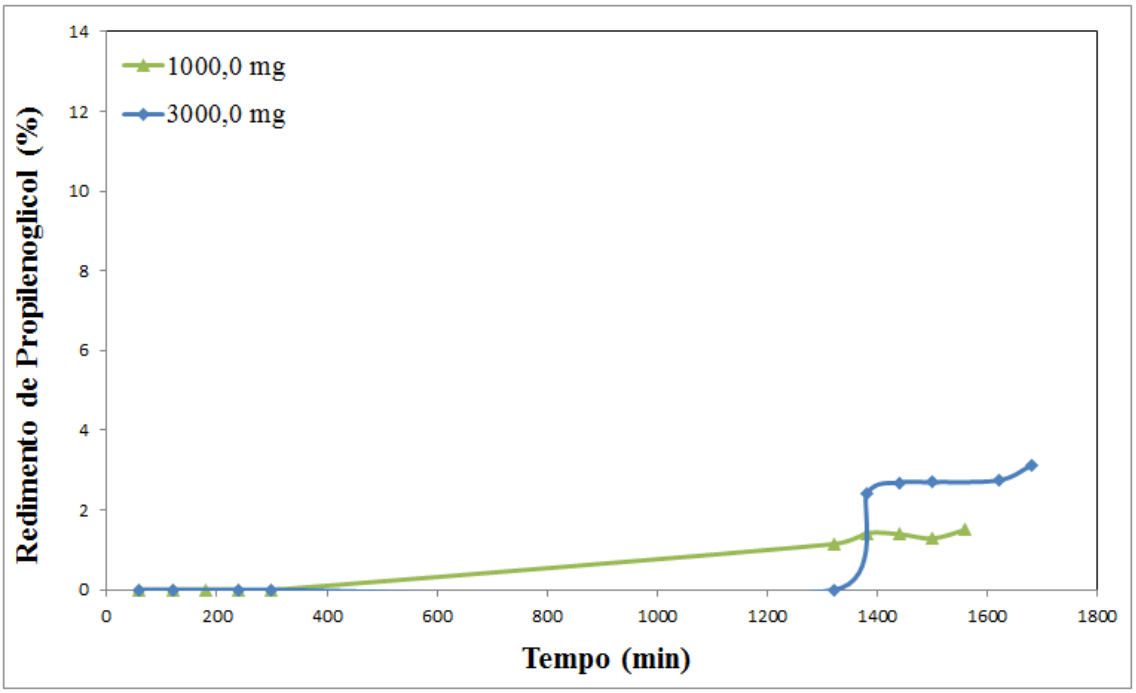


Figura 4.7: Rendimento de propilenoglicol por tempo com massa de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3 de 1000,0 e 3000,0 mg, a 220 °C sob 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

Os resultados dos testes variando a temperatura estão expostos nas Figuras 4.8 e 4.9. Pode-se observar que a variação de 20 °C na temperatura não alterou significativamente a

conversão global e o rendimento para 1,2-PDO. Desta forma, 220 °C foi a temperatura escolhida para os testes subsequentes.

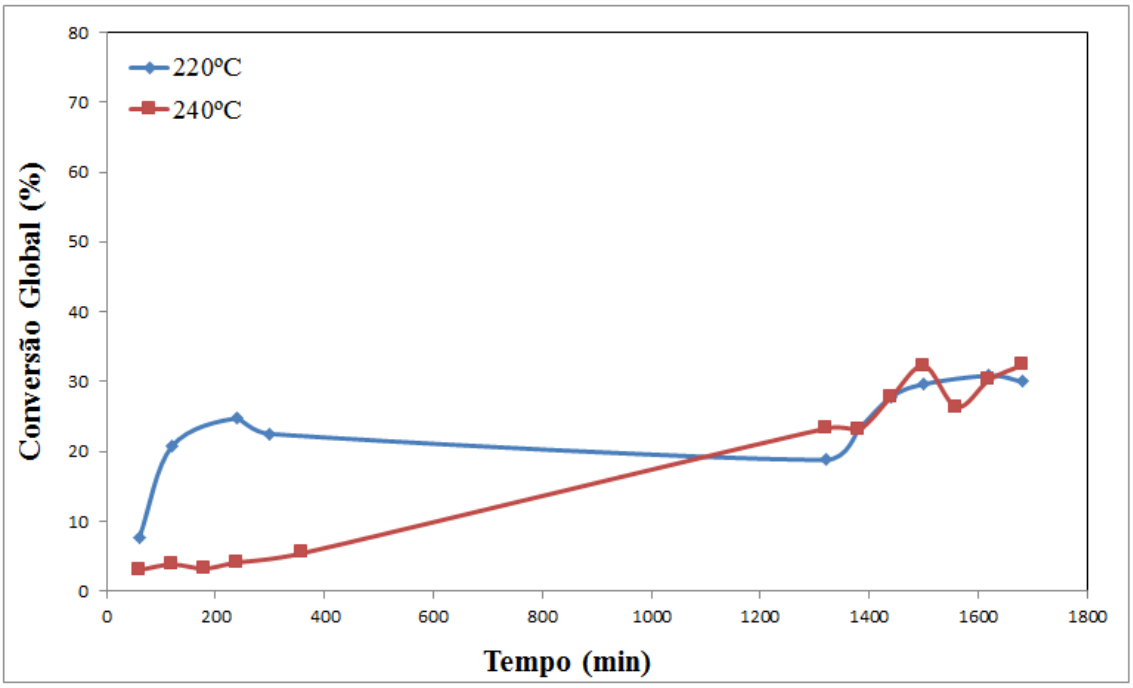


Figura 4.8: Conversão global de glicerol por tempo em temperaturas de 220 e 240 °C, 3000,0 mg de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

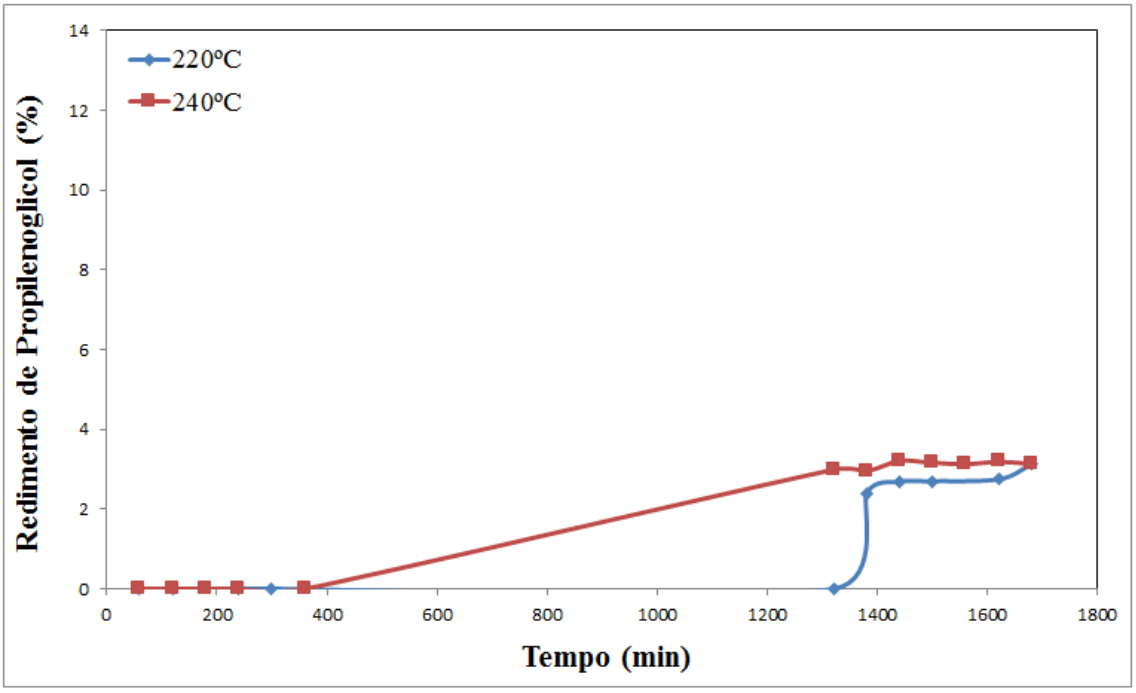


Figura 4.9: Rendimento de propilenoglicol por tempo em temperaturas de 220 e 240 °C, 3000,0 mg de catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

4.2.2. Testes com doadores

Depois dos testes preliminares, o catalisador bimetálico foi testado por um período de 1680 minutos (28 h), sob as seguintes condições: 220 °C, pressão de 40 bar de N_2, 3000,0 mg, solução de glicerol 10% (v/v), 700 rpm e diferentes doadores de hidrogênio (etanol, ácido fórmico e ácido acético). Nos intervalos de 0 a 5 horas e 21 a 28 horas, uma alíquota da fase líquida da reação era coletada a cada 60 min e analisada em HPLC.

A Figura 4.10 apresenta a conversão global de glicerol e a Figura 4.11 a conversão a líquidos. O teste sem doador de hidrogênio (hidrogênio gerado *in situ*) apresentou uma conversão global em torno de 31% e uma pequena conversão a líquidos (~ 13%). Sabe-se que catalisadores de cobre tem baixa atividade em reações de reforma, o que explicaria a baixa conversão global, e com isso a conversão a líquidos também é reduzida, pela pequena formação de H_2 no meio reacional. Mas os catalisadores de Pt são conhecidos por serem ativos para a reforma de glicerol. Os resultados obtidos com o catalisador bimetálico ficaram aquém do esperado frente a outros resultados da literatura.

D'Hondt *et al.* (2008) observaram que depois de 24 h de reação a 230 °C em um reator em batelada, 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 o catalisador Pt/ASA em um reator em batelada, nas temperaturas de 220 e 240 °C, 45 bar de nitrogênio com 20% (m/m) de glicerol durante 24 h, sem a adição de hidrogênio externo, encontraram uma conversão de 45,6% e seletividade a propilenoglicol igual a 6,8%. Segundo Gandarias *et al.* (2011), a Pt combinada com os sítios ácidos do suporte promove a quebra de ligações C-C, então, há formação de produtos de craqueamento e também a hidrogenólise de 1,2-PDO a 1-propanol, que são responsáveis pela baixa seletividade observada para os produtos obtidos sobre Pt/ASA.

Utilizando o etanol como doador de hidrogênio, a conversão global foi de 26% com uma conversão a líquidos de aproximadamente 7%. Já para o ácido fórmico a conversão global foi a mesma do teste sem doador mas a conversão a líquidos se destacou frente aos demais doadores, 16%. E para o ácido acético a conversão global foi alta (68%), já a conversão a líquidos foi de apenas 9%.

Segundo Gandarias *et al.* (2011), a hidrogenólise de glicerol com 2-propanol como doador é mais vulnerável à desativação dos sítios ativos por deposição de coque que a hidrogenólise de glicerol com hidrogênio molecular. Estes autores obtiveram uma conversão a líquidos de 14,6% e um rendimento para propilenoglicol de aproximadamente 6% sobre o catalisador Cu/Al_2O_3 sob condições reacionais similares às utilizadas neste estudo.

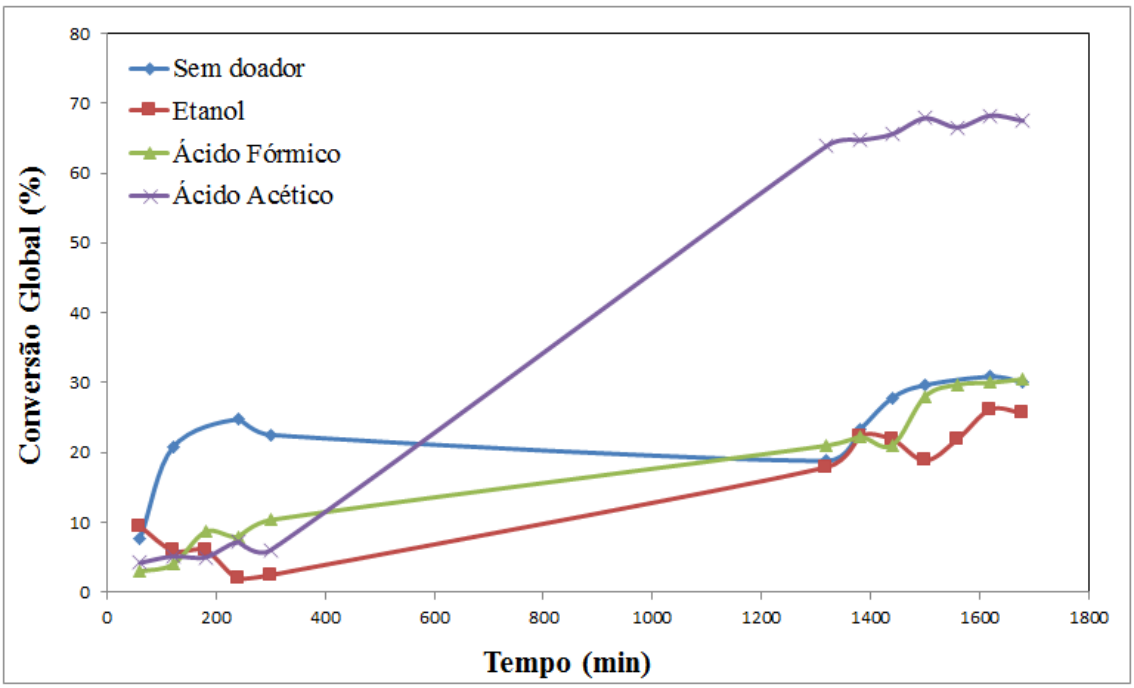


Figura 4.10: Conversão global de glicerol por tempo sem doador de hidrogênio e com vazão de 0,02 ml/min dos doadores etanol, ácido fórmico e ácido acético, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

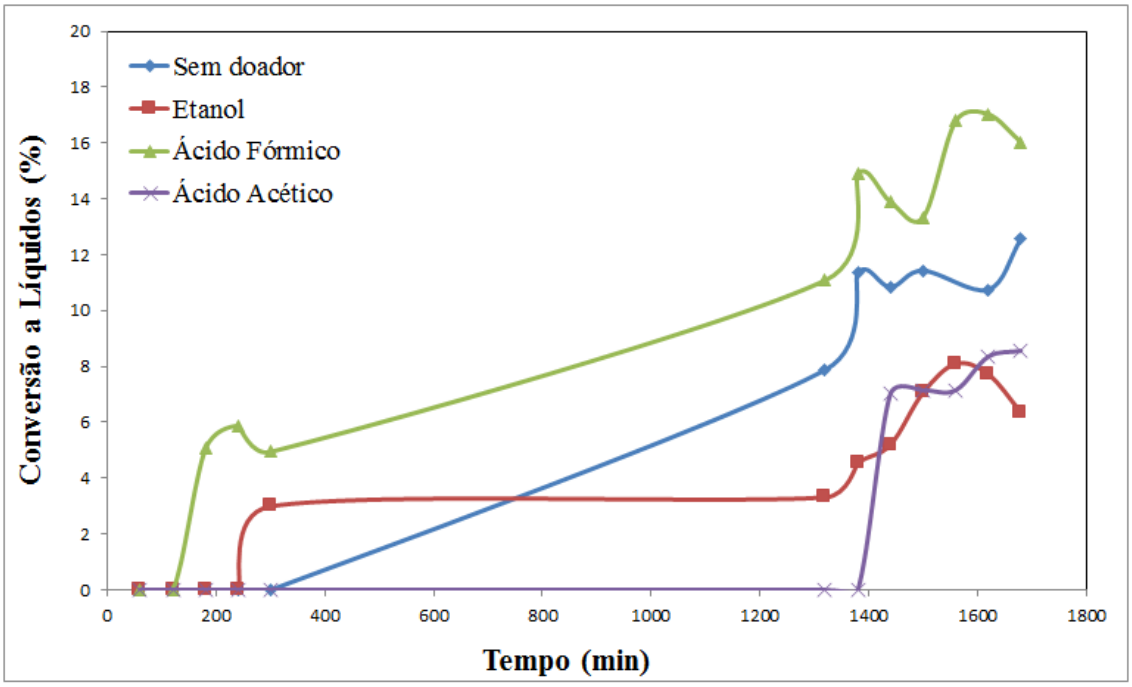


Figura 4.11: Conversão a líquidos por tempo sem doador de hidrogênio e com vazão de 0,02 ml/min dos doadores etanol, ácido fórmico e ácido acético, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram os rendimentos aos produtos acetol e propilenoglicol, respectivamente. Observa-se que o teste com ácido fórmico apresentou o melhor rendimento para o propilenoglicol, em torno de 12% ao final de 28 h de reação, enquanto que para os demais catalisadores o rendimento obtido foi abaixo de 5%. O rendimento para acetol utilizando ácido fórmico foi em torno de 6%, similar ao rendimento para acetol dos outros doadores (4%, aproximadamente). Já o rendimento para acetol do teste sem doador foi maior, 10%, porém o rendimento de propilenoglicol foi de apenas 3%, mostrando que o hidrogênio gerado *in situ* foi insuficiente para a hidrogenação do acetol a propilenoglicol.

Gandarias *et al*. (2012[a]), utilizando 0,02 ml/min de uma solução de ácido fórmico 10% (m/v) alimentada no sistema sobre o catalisador 35Cu/Al_2O_3, observaram uma conversão a líquidos de 29,2% e um rendimento para 1,2-PDO de 22%. O melhor resultado obtido foi com o catalisador 15Cu-20Ni/Al_2O_3: conversão igual a 49,3% e rendimento de 37,17%.

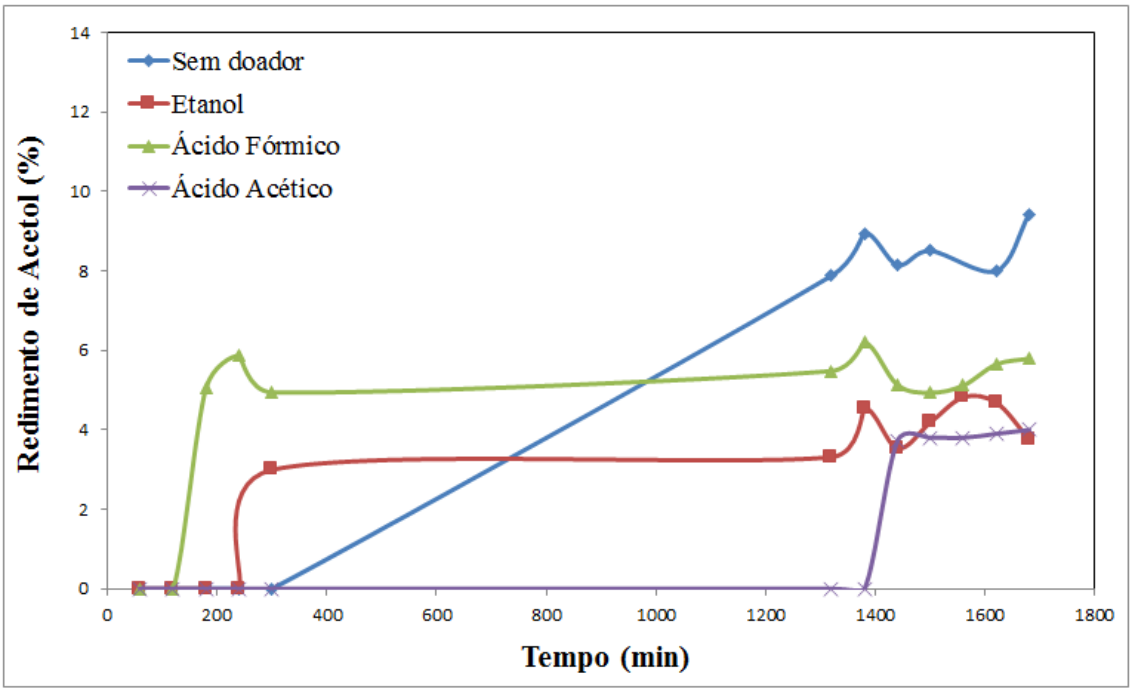


Figura 4.12: Rendimento de acetol por tempo sem doador de hidrogênio e com vazão de 0,02 ml/min dos doadores etanol, ácido fórmico e ácido acético, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

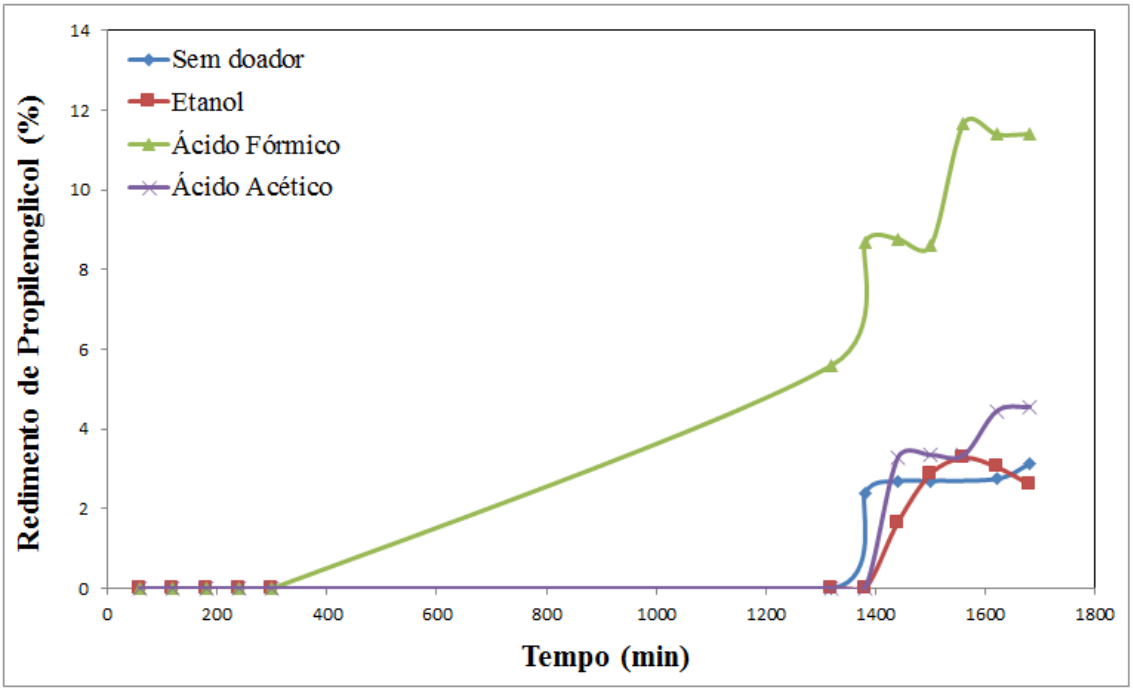


Figura 4.13: Rendimento de propilenoglicol por tempo sem doador de hidrogênio e com vazão de 0,02 ml/min dos doadores etanol, ácido fórmico e ácido acético, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

Foi analisado o rendimento de propilenoglicol utilizando o ácido fórmico com diferentes vazões, como mostra a Figura 4.14. Como pode ser observado, o rendimento foi similar para as duas vazões testadas. De acordo com Gandarias *et al.* (2012[b]), o aumento da concentração de ácido fórmico, mantendo a vazão de 0,02 ml/min, a partir de solução de doador 7% (m/v), diminui progressivamente o rendimento para 1,2-PDO. Ou seja, existe uma proporção e quantidade ótimas de doador e catalisador/substrato que podem gerar bons resultados. Ainda segundo observações do mesmo grupo de pesquisa, a variação desprezível no rendimento para propilenoglicol com o aumento da vazão de doador pode ser justificada pela possível competição pelos sítios ativos do catalisador entre o ácido fórmico e o glicerol.

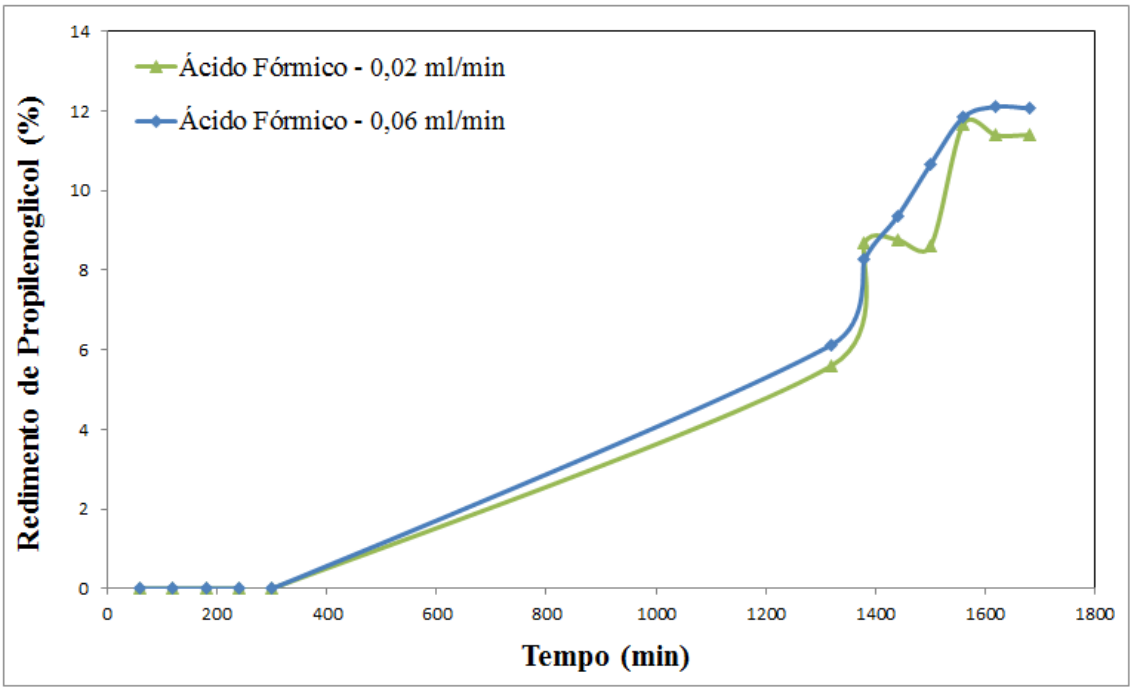


Figura 4.14: Rendimento de propilenoglicol por tempo com vazões de 0,02 e 0,06 ml/min de ácido fórmico, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram a conversão global e rendimentos a acetol e propilenoglicol, respectivamente, para testes desenvolvidos sem doador (H_2 gerado *in situ*), com ácido fórmico como doador de hidrogênio e sob pressão de H_2 (H_2 externo). Pode-se observar que a conversão global é baixa em todos os testes, em torno de 31% para os testes sem doador e com ácido fórmico, e aproximadamente 18% para o teste sob pressão de hidrogênio.

O rendimento para acetol foi mais alto (10%) para o teste sem doador, com menor rendimento para propilenoglicol (3%), o que mostra que não havia hidrogênio suficiente no meio reacional para a hidrogenação de acetol a 1,2-PDO. Observa-se que no teste sob pressão de hidrogênio, quase todo o acetol disponível no meio foi hidrogenado a 1,2-PDO.

Já no teste com ácido fórmico, a partir da terceira hora de reação (180 minutos) o rendimento de acetol permaneceu praticamente constante, 5%, até o final da reação de 28 h. Isso confirma o que diz a literatura sobre o mecanismo diferenciado para a hidrogenólise de glicerol a 1,2-PDO em um meio reacional com doador de hidrogênio (formação de alcóxido intermediário) e não pela hidrogenação de acetol (GANDARIAS *et al.*, 2011). O rendimento para propilenoglicol deste último teste (12%) mostra que a utilização do ácido fórmico como doador de hidrogênio para hidrogenólise de glicerol a propilenoglicol é mais eficiente do que em meio reacional sob atmosfera inerte ou sob pressão de H_2.

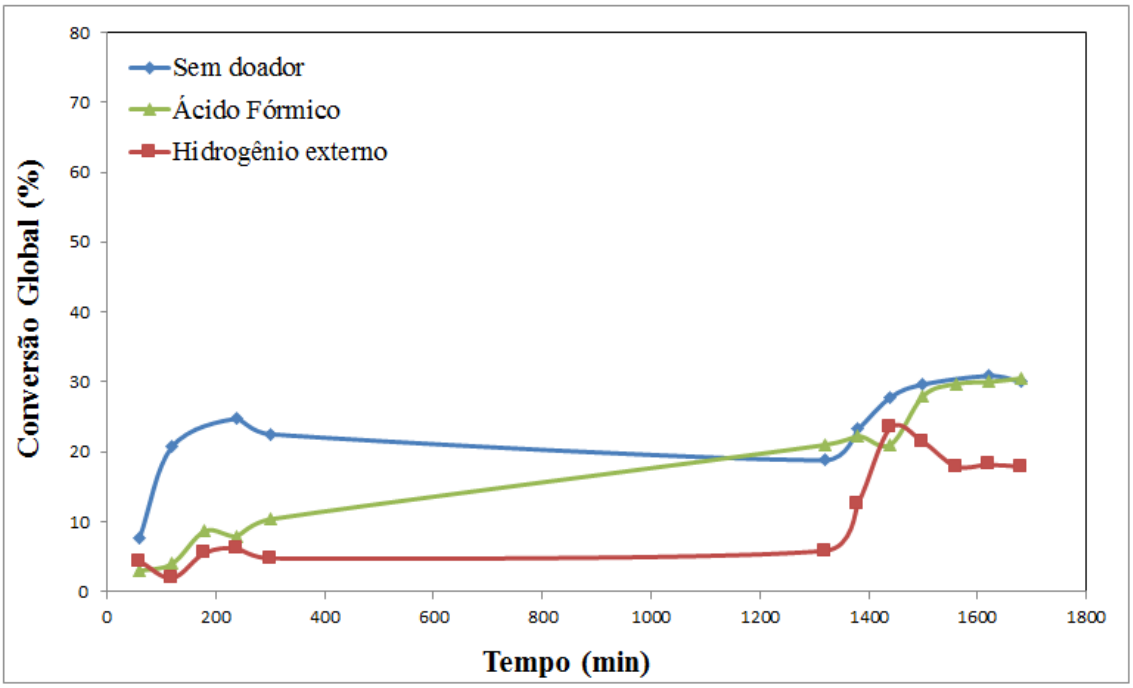


Figura 4.15: Conversão global de glicerol por tempo utilizando diferentes fontes de hidrogênio: gerado *in situ* (sem doador e 40 bar de N_2), proveniente do ácido fórmico (injeção de 0,02 ml/min e 40 bar de N_2) e injeção externa de 40 bar de H_2. Condições reacionais: 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220°C, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

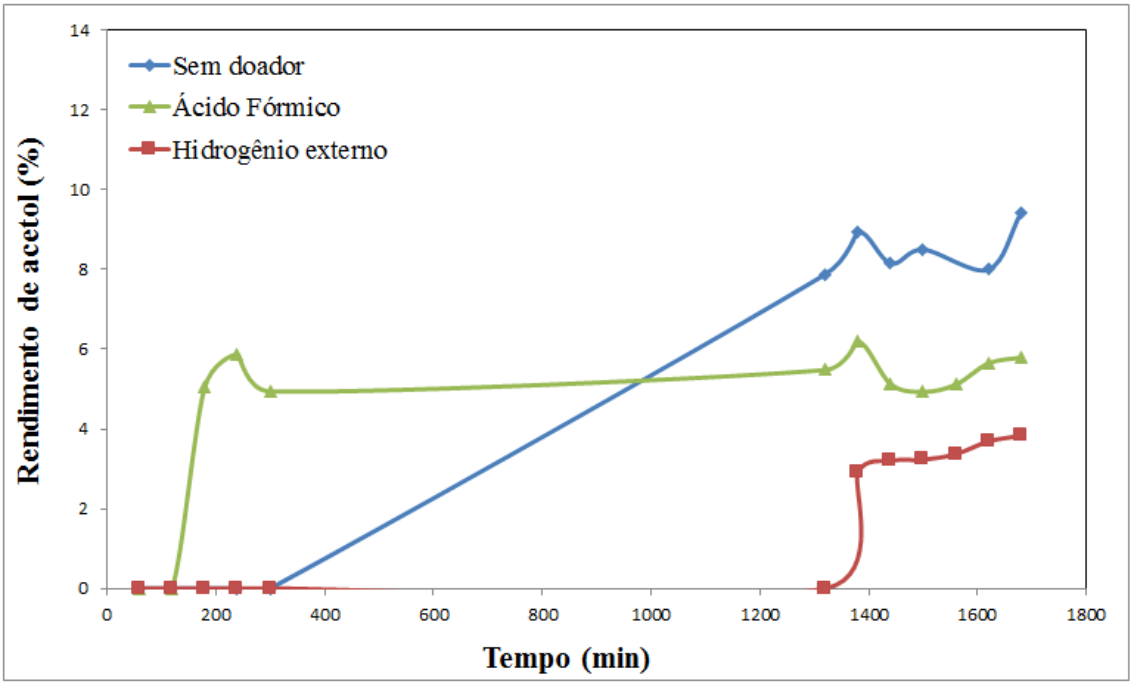


Figura 4.16: Rendimento de acetol por tempo utilizando diferentes fontes de hidrogênio: gerado *in situ* (sem doador e 40 bar de N_2), proveniente do ácido fórmico (injeção de 0,02 ml/min e 40 bar de N_2) e injeção externa de 40 bar de H_2. Condições reacionais: 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220°C, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

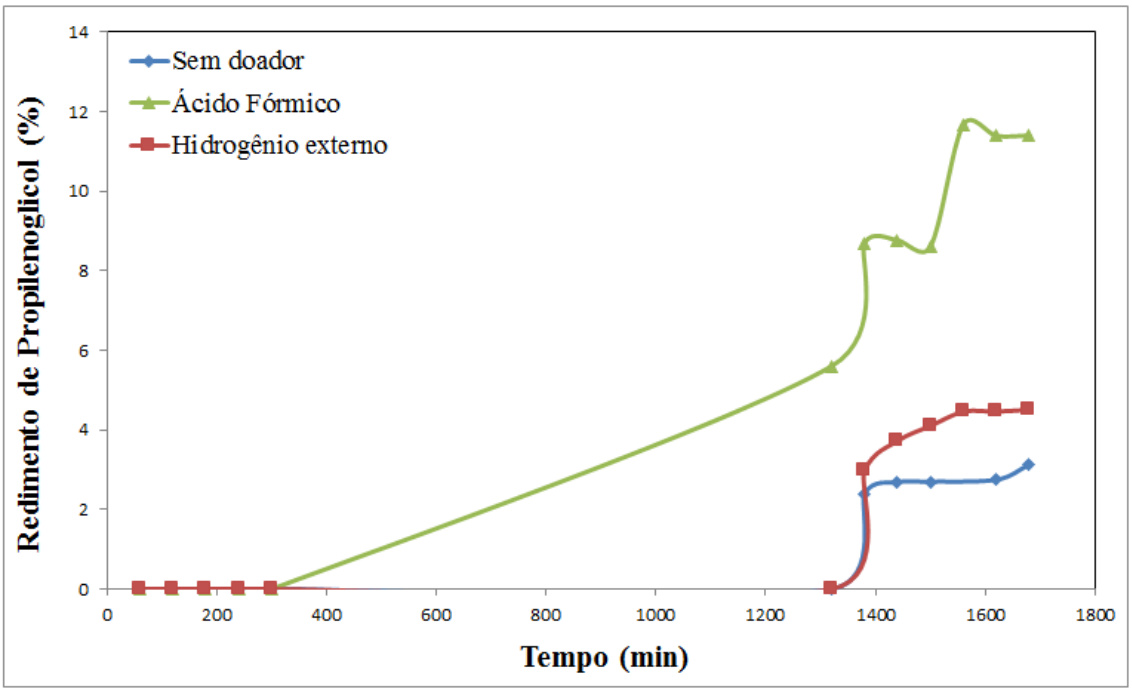


Figura 4.17: Rendimento de propilenoglicol por tempo utilizando diferentes fontes de hidrogênio: gerado *in situ* (sem doador e 40 bar de N_2), proveniente do ácido fórmico (injeção de 0,02 ml/min e 40 bar de N_2) e injeção externa de 40 bar de H_2. Condições reacionais: 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220°C, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

Depois dos testes preliminares seguidos dos testes com doadores foi realizado um teste partindo de uma solução de acetol 10% (v/v), ao invés de solução de glicerol, sem a injeção de doadores (Figura 4.18). O objetivo deste teste foi observar qual etapa controlava a reação (desidratação de glicerol ou hidrogenação do acetol) sobre o catalisador bimetálico. O resultado deste teste sugere que a etapa que controla a reação é a hidrogenação de acetol, pois o consumo de acetol é muito alto e a conversão a líquidos, assim como o rendimento para 1,2-PDO, são praticamente desprezíveis, o que mostra que o acetol não está sendo hidrogenado a 1,2-PDO.

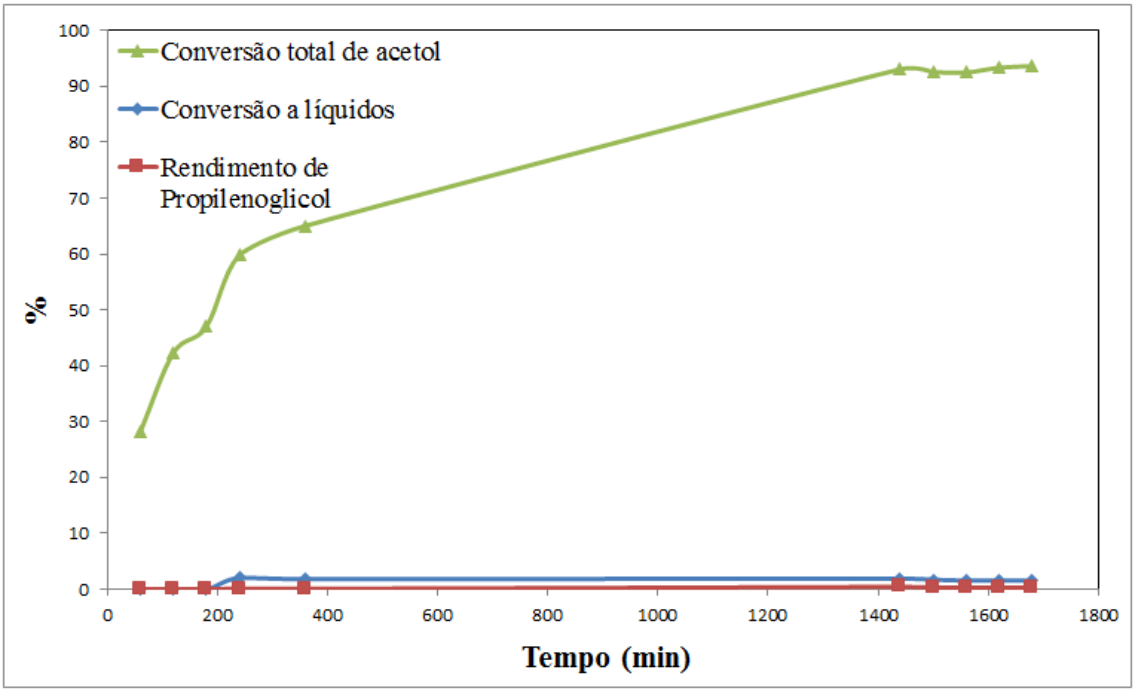


Figura 4.18: Conversão total de acetol, conversão a líquidos e rendimento de propilenoglicol por tempo sob 40 bar de N_2, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220°C, solução de acetol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

4.2.3. Comparação de catalisadores

Foram realizados também testes com os catalisadores 1Pt/Al_2O_3, 15Cu-1Pt/Al_2O_3 e 15Cu/Al_2O_3, sem doadores. As Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam a conversão global, conversão a líquidos, rendimento para acetol e rendimento para propilenoglicol dos catalisadores estudados, respectivamente. O catalisador 1Pt/Al_2O_3 apresentou uma conversão global 40%, aproximadamente, que é a maior entre os catalisadores estudados (30% para 15Cu-1Pt/Al_2O_3 e 13% para 15Cu/Al_2O_3). A conversão a líquidos foi aproximadamente 9% para os catalisadores monometálicos e 13% para 15Cu-1Pt/Al_2O_3.

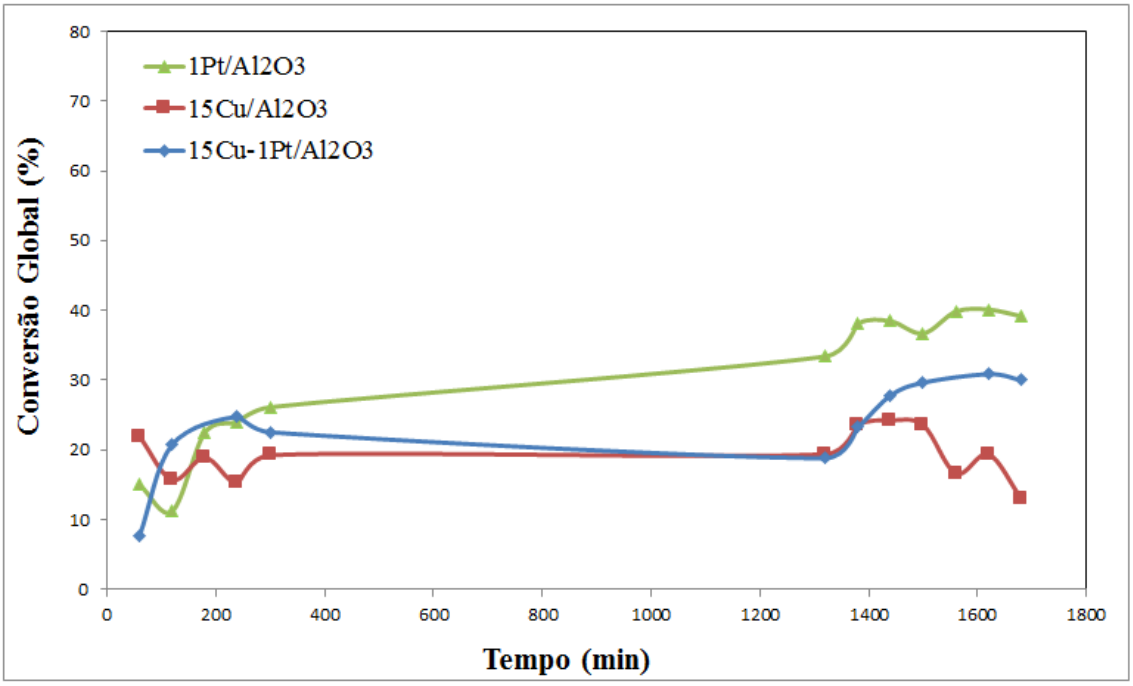


Figura 4.19: Conversão global de glicerol por tempo com 3000,0 mg dos catalisadores $1Pt/Al_2O_3$, $15Cu/Al_2O_3$ e $15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

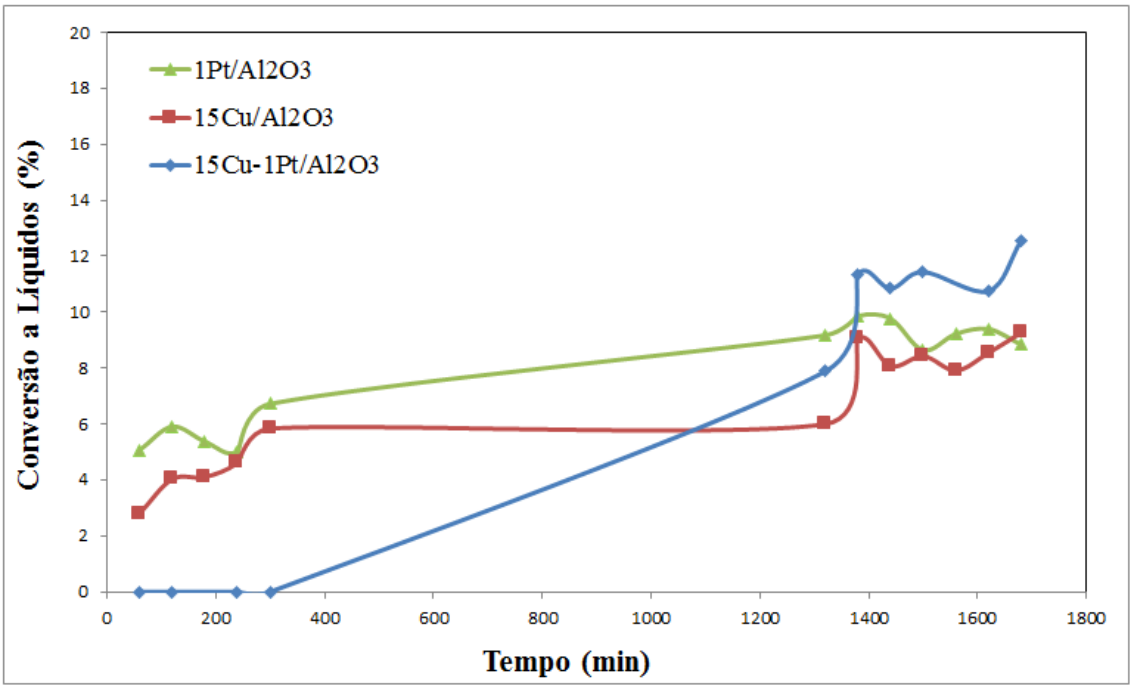


Figura 4.20: Conversão a líquidos por tempo com 3000,0 mg dos catalisadores $1Pt/Al_2O_3$, $15Cu/Al_2O_3$ e $15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

O catalisador $1Pt/Al_2O_3$ apresentou um rendimento para acetol de 5%, aproximadamente, que é o menor entre os catalisadores estudados (10% para $15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$ e 7% para $15Cu/Al_2O_3$). O rendimento a 1,2-PDO para os catalisadores $15Cu\text{-}1Pt/Al_2O_3$ e

15Cu/Al_2O_3 foi aproximadamente 3%, já para o 1Pt/Al_2O_3 foi em torno de 5%, mostrando assim maior hidrogenação do acetol a propilenoglicol. Assim, concluímos que o catalisador que apresentou melhor desempenho foi 1Pt/Al_2O_3, com maior rendimento de propilenoglicol.

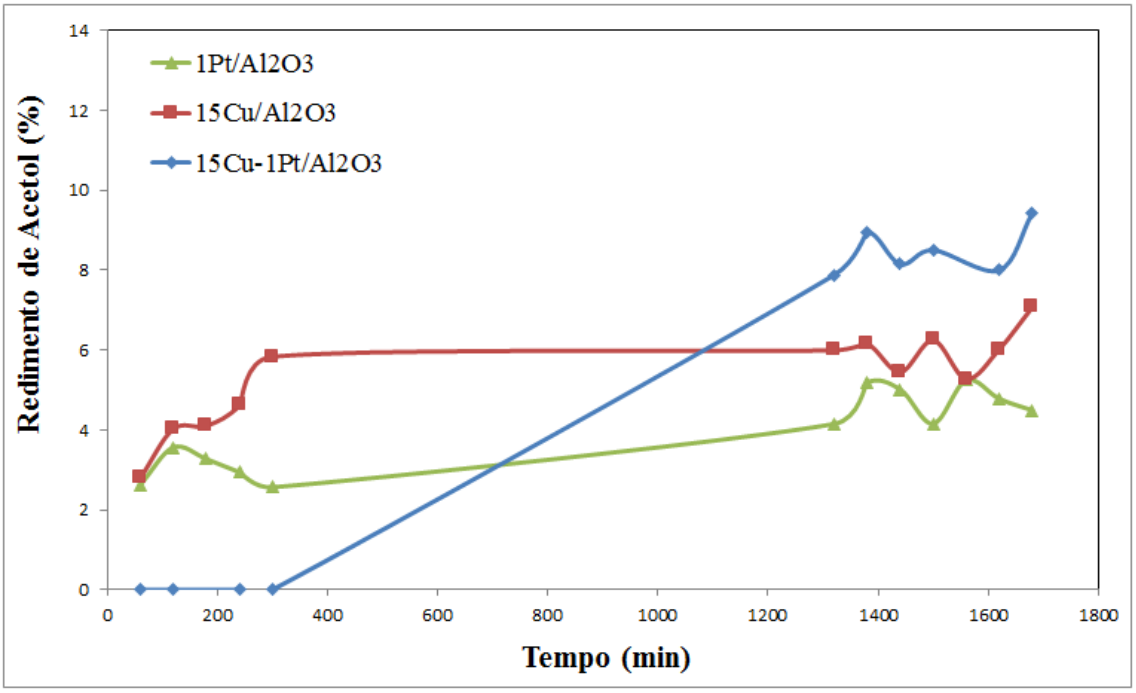


Figura 4.21: Rendimento de acetol por tempo com 3000,0 mg dos catalisadores 1Pt/Al_2O_3, 15Cu/Al_2O_3 e 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

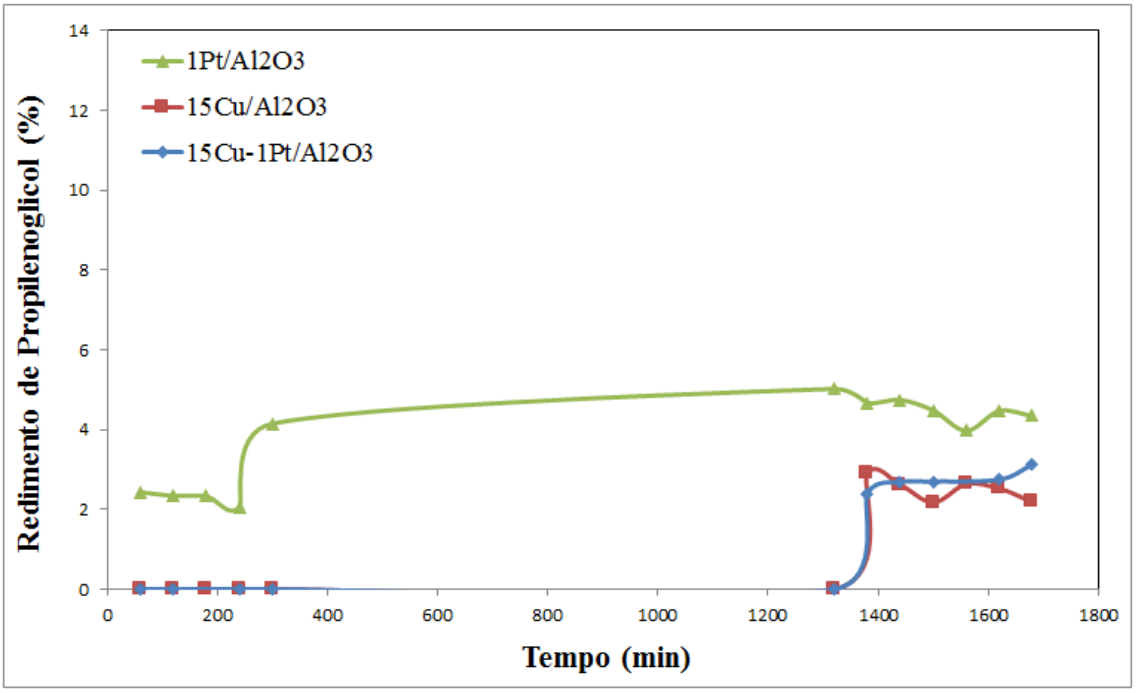


Figura 4.22: Rendimento de propilenoglicol por tempo com 3000,0 mg dos catalisadores 1Pt/Al_2O_3, 15Cu/Al_2O_3 e 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, 40 bar de pressão de N_2, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

4.2.4. Análise de produtos da fase gasosa

Foi feito um teste com o catalisador bimetálico, nas condições padrão, sem doador, com acompanhamento dos produtos em fase gasosa por cromatografia (Figura 4.23). Concordando com a formação de propilenoglicol observada neste trabalho, tem-se que o hidrogênio proveniente da reforma do glicerol, promovida pela Pt provavelmente, é consumido ao longo da reação para a formação do produto de interesse. O aumento de CO_2 se deve à oxidação do CO gerado no meio. Não foi possível o acompanhamento do CO, devido a interferência com o pico de N_2. E o metano se manteve praticamente constante em uma pequena fração até o final da reação.

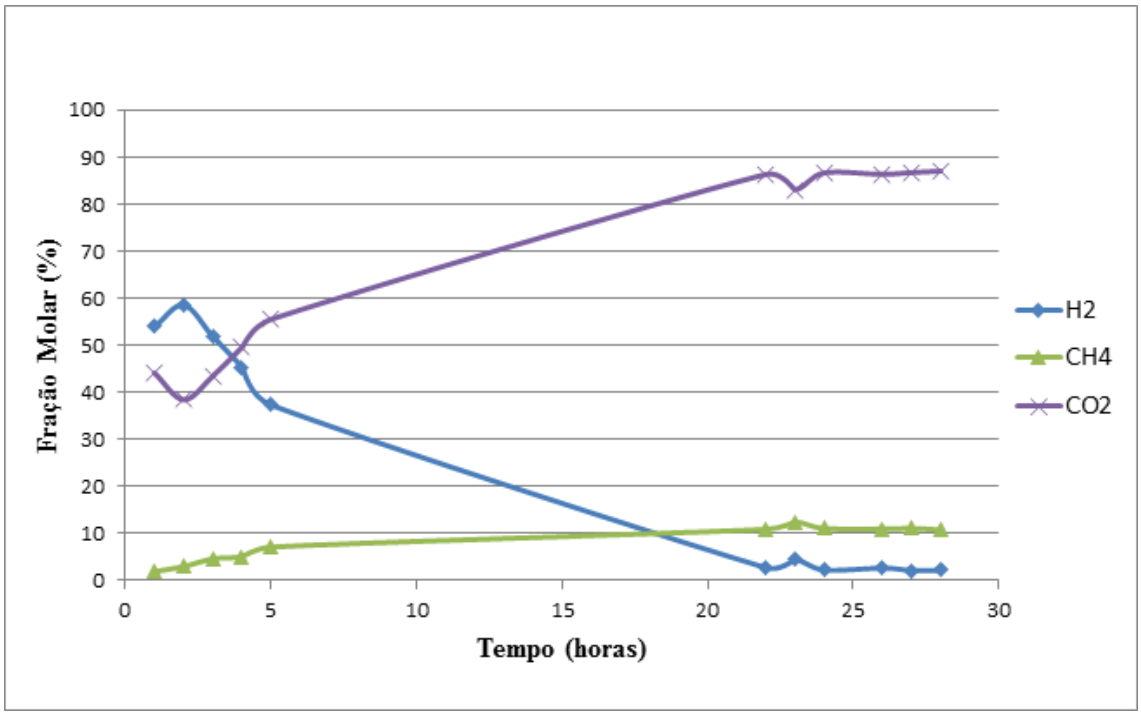


Figura 4.23: Fração molar dos produtos gasosos por tempo sob 40 bar de N_2, 3000,0 mg do catalisador 15Cu-1Pt/Al_2O_3, a 220 °C, solução de glicerol a 10 % (v/v) e 700 rpm.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões e considerações

A análise DRX mostrou apenas a presença de CuO e a estrutura característica do suporte (γ-Al_2O_3) para os catalisadores contendo Cu. Para o catalisador 1Pt/Al_2O_3, em função do baixo teor de platina, o equipamento não identificou picos desta fase.

Os perfis resultantes das análises de TPR mostraram, para o catalisador monometálico de cobre, a redução das espécies CuO na forma de cristais e Cu^{2+} interagindo com o suporte . Não houve formação de $CuAl_2O_4$, como observado no resultado da análise DRX, pois caso contrário, a temperatura de redução seria muito acima da encontrada. Já para o catalisador de platina, tem-se a redução superficial do complexo de $[Pt^{IV}O_xCl_y]_s$.

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

As análises de TPD de NH_3 mostraram que os catalisadores monometálicos apresentaram dois picos de dessorção, um em torno de 210 °C e outro em aproximadamente 250 °C. Para o catalisador bimetálico, observou-se um pico em 252 ºC. Notou-se que, com a adição de cobre houve um aumento da acidez do catalisador, em comparação com os catalisadores contendo platina, pois esta pode estar ocupando os sítios ácidos do suporte diminuindo a acidez dos catalisadores nos quais está presente.

Antes de começar os testes de hidrogenólise do glicerol, foram feitos testes preliminares com o catalisador bimetálico para saber quais seriam a temperatura e massa de catalisador a serem utilizadas. Para o primeiro teste, a massa de 3 g de catalisador resultou em melhor rendimento do que no teste com 1 g. E a variação na temperatura de 20 ºC não alterou significativamente conversão e rendimento de interesse, assim, a temperatura de 220 ^{o}C foi escolhida para seguir com os testes.

Após estes testes preliminares, foram feitos os testes catalíticos com solução 10% (v/v) de glicerol, duração de 28 h, 700 rpm, 220 ºC, 3 g de catalisador bimetálico e 40 bar de N_2 variando o tipo de doador de hidrogênio injetado (ácido fórmico, etanol e ácido acético). O melhor doador foi o ácido fórmico, que apresentou maior conversão a líquidos e rendimento para propilenoglicol, com os valores de 16% e 12%, respectivamente. Apesar do ácido acético ter apresentado maior conversão global, este não demonstra uma boa conversão a líquidos e nem rendimento para propilenoglicol.

Quando a vazão de doador (ácido fórmico) foi aumentada, não houve variação significativa no rendimento para propilenoglicol, mostrando que devem ser pesquisadas diferentes proporções catalisador/substrato e quantidades de doador e até encontrar um condição ótima a qual gere bons resultados.

Na comparação entre os testes com doador, pressurizado com N_2 e pressurizado com H_2, o maior rendimento para propilenoglicol no teste com ácido fórmico mostra que o doador é mais eficiente que um meio sob atmosfera inerte ou sob pressão de H_2.

O teste partindo de um solução de acetol 10% (v/v) mostrou que a etapa que controla a reação é a hidrogenação de acetol.

Finalmente nos testes comparando os catalisadores (Cu, Cu-Pt e Pt suportados em alumina), tem-se que o catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o monometálico de Pt, com maior rendimento de propilenoglicol.

5.2 - Sugestões

- Fazer um estudo com soluções de doador de diferentes concentrações para determinar o efeito desta variação no rendimento para 1,2-PDO.
- Realizar ensaios com diferentes teor e razão entre os metais Cu/Pt, além de testes com diferentes teores de metal para catalisadores monometálicos.
- 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, com um levantamento da disponibilidade da matéria prima no mercado, custos e receita gerada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, A.Z.; RAZALI, N.; LEE, K.T.; Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, v.90, p.958–64, 2009.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; HARYANTO, A.; Hydrogen production from glycerol: an update. *Energy Conversion and Management*, v.50, p.2600-4, 2009.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; GWALTNEY, S.R.; TO, S.D.F.; BRICKA, R.M.; STEELE, P.H.; HARYANTO, A. A Thermodynaic Analysis of Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, p.2875-2880, 2007.

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.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim Mensal de Biodiesel e Setembro de 2014. Source: http://www.anp.gov.br/?pg=68327&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1382148033062, pesquisado em agosto de 2014.

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.

ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ J.; CERRO-ALARCÓN, M.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; ARCOYA, A. Effect of nickel precursor and the copper addition on the surface properties of Ni/KL-supported catalysts for selective hydrogenation of citral, *Applied Catalysis A: General*, v. 348, p. 241-250, 2008.

ANDRÉ, A.; DIAMANTOPOULOU, P.; PHILIPPOUSSIS, A.; SARRIS, D.; KOMAITIS, M.; PAPANIKOLAOU, S. Biotechnological conversions of bio-diesel derived waste glycerol into added-value compounds by higher fungi: production of biomass, single cell oil and oxalic acid. *Industrial Crops and Products,* v. 31, p.407-16, 2010.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; FERRAGINA, C. Valorization of Bio-glycerol: New Catalytic Materials for the Synthesis of Glycerol Carbonate via Glycerolysis of Urea. *Journal of Catalysis*, v.*268*, p.106–114, 2009.

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*, 16, p 2671-2686, 2012.

BALARAJU, M.; REKHA, V.; PRASAD, P.S.S.; DEVI, B.; PRASAD, R.B.N.; LINGAIAH, N. Influence of Solid Acids as Co-catalysts on Glycerol Hydrogenolysis to Propylene Glycol over Ru/C Catalysts. *Applied Catalysis A General*, v.354, p.82–87, 2009.

BALARAJU, M.; REKHA, V.; PRASAD, P.S.S.; PRASAD, R.B.N.; LINGAIAH, N. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2-propanediol over Cu-ZnO Catalysts. *Catalysis Lett*ers, v.126, p.119–124, 2008.

BALARAJU, M.; NIKHITHA, P.; JAGADEESWARAIAH, K.; SRILATHA, K.; PRASAD, P.S.S.; LINGAIAH, N. Acetylation of Glycerol to Synthesize Bioadditives over Niobic Acid Supported Tungstophosphoric Acid Catalysts. *Fuel Processing Technology*, v.*91*, p.249–253, 2010.

BEATRIZ, A,; ARAÚJO, J.K.; DE LIMA, D.P.; Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteteses estereosseletivas. *Química Nova,* v. 32, p.306-319, 2011.

BIENHOLZ, A.; BLUME, R.; KNOP-GERICKE, A.; GIRGSDIES, F.; BEHRENS, M.; CLAUS, P. Prevention of Catalyst Deactivation in the Hydrogenolysis of Glycerol by Ga2O3-Modified Copper/Zinc Oxide Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, v.115, p.999–1005, 2011.

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.

BOWKER, M.; DAVIES, P.R.; AL-MAZROAI, L.S. Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source. *Journal of Catalysis Letters*, v.128, p.253-255, 2008.

CHEN, W.H.; SYU, Y.J. Hydrogen Production from Water Gas Shift Reaction in a High Gravity (Higee) Enviroment using a Rotating Packed Bed. *International Journal of Hydrogen Energy*,v.35, p.10179-10189, 2010.

CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Letters to Nature*, v. 418. p. 964-967, 2002.

DA SILVA, G.P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbono source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances*, v. 27, p.30-9, 2009.

DASARI, M.A.; KIATSIMKUL, P.P.; SUTTERLIN W.R.; SUPPES, G.J. Low-Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol. *Applied Catalysis A General*, v..281, 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*, v. 56, p. 171- 186, 2005.

DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Use of renewables for the production of chemicals: glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. *Applied Catalysis*, v.70, p.637-43, 2007.

D'HONDT, E.; DE VYVER, S.V.; SELS, B.F.; JACOBS, P.A; Catalytic Glycerol Conversion into 1,2-propanediol in Absence of Added Hydrogen. *Chemical Communications*, v.45, p.6011–6012, 2008.

DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A.; ARESTA, M.; ETHIRAJ, J.; FRAGALE, C.; NOCITO, F. Converting Wastes into Added Value Products: From Glycerol to Glycerol Carbonate, Glycidol and Epichlorohydrin using Environmentally

DUAN, S.; CHEN, L.; SU, F.; LIN, J.; HE, C.; WECKBECKER, C. European Patent Application. Oxygenated hydrocarbon reforming. World Intellectual Property Organization. WO104467A1, 2010.

FERREIRA, P.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Acetylation of Glycerol over Heteropolyacids Supported on Activated Carbon. *Catalysis Communications*, v.*12*, p.573–576, 2011.

FUKUMURA, T.; TODA, T.; SEKI, Y.; KUBO, M.; SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; YONEMOTO, T. Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.*48*, p.1816–1823, 2009.

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.; REQUIES, J.; GUEMEZ, M.B.; FIERRO, J.L.G. Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols over a Pt/ASA Catalyst: The Role of Acid and Metal Sites on Product Selectivity and the Reaction Mechanism. *Applied Catalysis B Environmental*, v.97, p.248–256, 2010.

GANDARIAS, I.; ARIAS, P.L.; REQUIES, J.; EL DOUKKALI M.; GUEEMEZ, M.B. Liquidphase Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-propanediol under Nitrogen Pressure using 2-propanol as Hydrogen Source. *Journal of Catalysis*, v.282, p.237–247, 2011.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S., CASTRO, V. D.; CARVALHO, J.R.M.; Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica*; Química Nova*, v. 30, nº 5, p.1369-1373, 2007.

GOETSCH, D.; MACHAY, I.S.; WHITE, L.R. Production of methanol from the crude glycerol by-product of producing biodiesel. *United States Patent*. US7388034B1, 2008.

GONÇALVES, V.L.C.; PINTO, B.P.; SILVA, J.C.; MOTA, C.J.A. Acetylation of Glycerol Catalyzed by Different Solid Acids. *Catalysis Today*, v.*133*, p.673–677, 2008.

GONZALEZ-PAJUELO, M.; MEYNIAL-SALLESB, 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.329-36, 2005.

GUO, Y.; LIU, X.; AZMAT, M.U.; XU, W.; REN, J.; WANG, Y.; LU, G. Hydrogen Production by Aqueous-phase Reforming of Glycerol over Ni-B Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.*37*, p.227–234, 2012[a].

GUO, Y.; AZMAT,M.U.; LIU, X.;WANG, Y.; LU, G. Effect of Support's Basic Properties on Hydrogen Production in Aqueous-phase Reforming of Glycerol and Correlation between WGS and APR. *Applied Ener*gy, v.*92*, p.218–223, 2012[b].

HAO, S.L.; PENG, W.C.; ZHAO, N.; XIAO, F.K.; WEI, W.; SUN, Y.H. Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-propanediol Catalyzed by Cu-$H_4SiW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ in Liquid Phase. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, v. 85, p.1499–1503, 2010.

HUANG, L.; ZHU, Y.L.; ZHENG, H.Y.; LI, Y.W.; ZENG, Z.Y. 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.

HUANG, Z.; CUI, F.; KANG, H.; CHEN, J.; ZHANG, X.; XIA, C. Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Preciptation-Gel Method: A Simple but

Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis. *Chemistry of Materials*, v.20, p.5090–5099, 2008[b].

HUBER, G.W.; CORTRIGHT; R. D., DUMESIC, J.A.. Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates. *Angewandte Chemie*, v. 43, p. 1549 – 1551, 2004.

HUBER, G.W.; SHABAKER, J, W.; DUMESIC, J. A. Raney Ni-Sn Catalyst for H_2 Production from Biomass-Derived Hydrocarbons. *Science*, v. 300, p. 2075-2077, 2003.

ITO, T.; NAKASHIMADA, Y.; SENBA, K.; MATSUI, T.; NISHIO, N. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes Discharged after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.100, p.260-5, 2005.

JAGADEESWARAIAH, K.; BALARAJU, M.; PRASAD, P.S.S.; LINGAIAH, N. Selective Esterification of Glycerol to Bioadditives over Heteropoly Tungstate Supported on Cs-containing Zirconia Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.*386*, p.166–170, 2010.

JIANG, T.; ZHOU, Y.; LIANG, S.; LIU, H.; HAN, B. Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Ru-Cu Bimetallic Catalysts Supported on Clay with the Aid of Ionic Liquids. *Green Chemistry*, v.11, p.1000–1006, 2009.

KARINEN, R.S.; KRAUSE, A.O.I. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis*, v.306, p.128-33, 2006.

KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYNSKA, E.; GIRARDON, J.-S.; FONGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective Catalytic Oxidation of Glycerol: Perspectives for High Value Chemicals. *Green Chemistry*, v.*13*, p.1960–1979, 2011.

KIATKITTIPONG, W.; SUWANMANEE, S.; LAOSIRIPOJANA, N.; PRASERTHDAM, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. Cleaner gasoline production by using glycerol as fuel extender. *Fuel Processing Technology*, v.91, p.456-60, 2010.

KIM, N.D.; OH, S.; JOO, J.B.; JUNG, K.S.; YI, J. The Promotion Effect of Cr on Copper Catalyst in Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol. *Topics in Catalysis*, v.53, p.517–522, 2010.

LEHNERT, K.; CLAUS, P. Influence of Pt Particle Size and Support Type on the Aqueous-phase Reforming of Glycerol. *Catalysis Communications*, v.*9*, p.2543–2546, 2008.

LI, J.B.; WANG, T. Coupling Reaction and Azeotropic Distillation for the Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Dimethyl Carbonate. *Chemical Engineering & Process*, v.*49*, p.530–535, 2010.

LIANG, C.H.; MA, Z.Q.; DING, L.; QIU, J.S. 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.

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

LIAO, X.Y.; ZHU, Y.L.; WANG, S.G.; LI, Y. Producing Triacetylglycerol with Glycerol by Two Steps: Esterification and Acetylation. *Fuel Processing Technology*, v.*90*, p.988–993, 2009.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JR., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R.; Biodiesel de Babaçu (Orbignya sp.) Obtido por Via Etanólica; *Química Nova*, v. 30, nº. 3, p.600-603, 2007.

LIN, Y.C. Catalytic Valorization of Glycerol to Hydrogen and Syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.38, p.2678-2700, 2013.

LIU, H.; LIANG, S.; JIANG, T.; HAN, B.; ZHOU, Y. Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Ru-Cu Bimetals Supported on Different Supports. *CLEAN – Soil Air Water*, v.40, p.318–324, 2012.

MA, L.; HE, D.H. Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols over Highly Active Ru-Re Bimetallic Catalysts. *Topics in Catalysis*, v.52, p.834–844, 2009.

MA, Z.Q.; XIAO, Z.H.; VAN BOKHOVEN, J.A.; LIANG, C.H. A Non-alkoxide Sol-Gel Route to Highly Active and Selective Cu-Cr Catalysts for Glycerol Conversion. *Journal of Materials Chemistry,* v.20, p.755–760, 2010.

MANE, R.B.; GHALWADKAR, A.A.; HENGNE, A.M.; SURYAWANSHI Y.R.; RODE, C.V. Role of Promoters in Copper Chromite Catalysts for Hydrogenolysis of Glycerol. *Catalysis Today*, v.164, p.447–450, 2011.

MARIS, E. P.; KETCHIE, W. C.; MURAYAMA M.; DAVIS, R.J. Glycerol Hydrogenolysis on Carbon-supported PtRu and AuRu Bimetallic Catalysts. *Journal of Catalysis,* v.251, p.281–294, 2007.

MEHER, L.C.; GOPINATH, R.; NAIK S.N.; DALAI, A.K. Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor. *Industrial & Engineering Chemical Research,* v.48, p.1840–1846, 2009.

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Development of a Ru/C Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis in Combination with an Ion-exchange Resin. *Applied Catalysis A General*, v.318, p.244–251, 2007[a].

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-propanediol Catalyzed by a Heat-resistant Ion-Exchange Resin Combined with Ru/C. *Applied Catalysis A General,* v.329, p.30–35, 2007[b].

MURATA, K.; TAKAHARA, I.; INABA, M. Propane Formation by Aqueous-phase Reforming of Glycerol over Pt/H-ZSM5 Catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters,* v. *93*, p.59–66, 2008.

MUSOLINO, M.G.; SCARPINO, L.A.; MAURIELLO, F.; PIETROPAOLO, R. Selective Transfer Hydrogenolysis of Glycerol Promoted by Palladium Catalysts in Absence of Hydrogen. *Green Chemistry,* v.11, p.1511–1513, 2009.

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

OCHOA-GOMEZ, J.R.; GOMEZ-JIMENEZ-ABERASTURI, O.; RAMIREZ-LOPEZ, C.; BELSUE, M. A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, A Green Chemical. *Organic Process Research & Development*, v.*16*, p.389–399, 2012.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C.D. From glycerol to valueadded products. *Angewandte Chemie International Edition*, v.46, p.4434-40, 2007.

PARK, J.-H.; CHOI, J.S.; WOO, S.K.; LEE, S.D.; CHEONG, M.; KIM, H.S.; LEE, H. Isolation and Characterization of Intermediate Catalytic Species in the Zn-Catalyzed Glycerolysis of Urea. *Applied Catalysis A: General*, v.*433*, p.35–40, 2012.

PASSOS, F.B.; SCHMAL, M.; FRÉTY, R. Effect of lithium and residual nitrate species on platinum dispersion in Pt/Al_2O_3 catalysts. *Catalysis letters*, v.14, p.57-64, 1992.

POSADA, J.A.; CARDONA, C.A. Design and analysis of fuel ethanol production from raw glycerol. *Energy*, v.35, p.5286-93, 2010.

POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil, *Energy Policy*,v. 35, p.5393-5398, 2009.

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

REDDY, P.S.; SUDARSANAM, P.; RAJU, G.; REDDY, B.M. Synthesis of Bio-additives: Acetylation of Glycerol over Zirconia-based Solid Acid Catalysts. *Catalysis Communications*, v.*11*, p.1224–1228, 2010.

REDDY, P. S.; SUDARSANAM, P.; MALLESHAM, B.; RAJU, G.; REDDY, B. M. Acetalisation of Glycerol with Acetone over Zirconia and Promoted Zirconia Catalysts under Mild Reaction Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry.*, v.*17*, p.377–381, 2011.

RICHTER, M.; FAIT, M.J.G.; ECKELT, R.; SCHREIER, E.; SCHNEIDER, M.;POHL, M.M.; FRICKE, R. Oxidative gas phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over chloride-free Cu-impregnated zeolite Y catalysts at elevated pressure. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.73, p. 269-281, 2007.

RODE, C.V.; GHALWADKAR, A.A.; MANE, R.B.; HENGNE, A.M.; JADKAR, S.T.; BIRADAR, N.S. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol: Comparison of Batch and Continuous Process Operations. *Organic Process Research & Development*, v.14, p.1393–1400, 2010.

RODRIGUES, R.; ISODA, I.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F.C.A.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W.A. Effect of Niobia and Alumina as Suport for Pt Catalysts in the Hydrogenolysis of Glycerol. *Chemical Engineering Journal*, v.198-199, p.457-467, 2012.

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.

SABOURIN-PROVOST, G.; HALLENBECK, P.C. High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. *Bioresource Technology*, v.100, p.3513-7, 2009.

SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; CASALE, L.; VERDE, D. New Process for Producing Epichlorohydrin via Glycerol Chlorination. *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, v.*49*, p.964–970, 2010.

SCHMIDT, S.R.; TANIELYAN, S.K.; MARIN, N.; ALVEZ G.; AUGUSTINE, R.L. Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol over Fixed Bed Raney® Cu Catalysts. *Topics in Catalysis*, v.53, p.1214–1216, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, nº 1, p.199-210, 1998.

SHARMA, R.V.; KUMAR, P.; DALAI, A.K. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by using Cu:Zn:Cr:Zr mixed metal oxides catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v.477, p.147–156, 2014.

SHINM, Y.; KOSO, S.; KUBOTA, T.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Modification of Rh/SiO2 Catalyst for the Hydrogenolysis of Glycerol in Water. *Applied Catalysis B Environmental*, v.94, p.318–326, 2010.

SLINN, M.; KENDALL, K.; MALLON, C.; ANDREWS, J.; Steam reforming of biodiesel byproduct to make renewable hydrogen. *Bioresource Technology, v.*;99, p.5851-8, 2008.

SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S. Effect of Ag Loading on Cu/Al_2O_3 Catalyst in Production of 1,2-Propanediol from Glycerol. *Applied Catalysis A: General*, v.475, p.63-68, 2014.

TRIPATHY, R.; OJHA, U.; FAUST, R. Polyisobutylene Modified Bisphenol A Diglycidyl Ether Based Epoxy Resins Possessing Improved Mechanical Properties. *Macromolecules*, v.*44*, p.6800–6809, 2011.

UMBARKAR, S.B.; KOTBAGI, T.V.; BIRADAR, A.V.; PASRICHA, R.; CHANALE, J.; DONGARE, M.K.; MAMEDE, A.S.; LANCELOT, C.; PAYEN, E. Acetalization of Glycerol using Mesoporous MoO_3/SiO_2 Solid Acid Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.*310*, p.150–158, 2009.

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

WANG, S.; LIU, H.C. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Cu-ZnO Catalysts. *Catalysis Lett*ers, v.117, p.62–67, 2007.

WANG, L.; MA, Y.; WANG, Y.; LIU, S.; DENG, Y. Efficient Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea with Lanthanum Oxide as a Solid Base Catalyst. *Catalysis Communication*, v.*12*, p.1458–1462, 2011.

WANG, X., PAN, X.,LIN, R.,KOU, S., ZOU, W., MA, J., Steam reforming of dimethyl ether over Cu–Ni/γ-Al2O3 bi-functional catalyst prepared by deposition–precipitation method, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p. 4060–4068, 2010.

XIA, S.X.; YUAN, Z.L.; WANG, L.N.; CHEN, P.; HOU, Z.Y. Hydrogenolysis of Glycerol on Bimetallic Pd-Cu/Solid-Base Catalysts Prepared via Layered Double Hydroxides Precursors. *Applied Catalysis A General*, v.403: 173, 2011.

XIAO, Z.; WANG, X.; XIU, J.; WANG, Y.; WILLIAMS, C.T.; LIANG, C. Synergetic effect between Cu^0 and Cu^+ in the Cu-Cr catalysts for hydrogenolysis of glycerol, *Catalysis Today*, v.234, p.200–207, 2014.

XIAO, G.; NIU, L.; WEI, R.; YANG, H.; LI, X.; JIANG, F. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over Cu-MgO/USY catalyst**.** *Chinese Journal of Catalysis*, v.34, p.2230–2235, 2013.

XIE W, PENG H, CHEN L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v.300, p.67–74, 2006.

YADAV, G.D.; CHANDAN, P.A.; TEKALE, D.P. Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Nano-Fibrous Ag-OMS-2 Catalysts. *Industrial & Enineering Chemistry Research*, v.51, p.1549–1562, 2012.

YIN, A.Y.; GUO, X.Y.; DAI, W.L.; FAN, K.N. The Synthesis of Propylene Glycol and Ethylene Glycol from glycerol using Raney Ni as a Versatile Catalyst. *Green Chemistry*, v.11, p.1514–1516, 2009.

YOU, Y.D.; SHIE, J.L.; CHANG, C.Y.; HUANG, S.H.; PAI, C.Y.; YU, Y.H.; CHANG, C.F.H.; Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 182–9, 2008.

YUAN, Z.L.; WANG, J.H.; WANG, L.N.; XIE, W.H.; CHEN, P.; HOU, Z.Y.; ZHENG, X.M. Biodiesel Derived Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO Catalysts. *Bioresource Technology*, v.101, p.7088–7092, 2010.

YUAN, Z.L.; WU, P.; GAO, J.; LU, X.Y.; HOU, Z.Y.; ZHENG, X. M. Pt/Solid-Base: A Predominant Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis in a Base-free Aqueous Solution. *Catalysis Letters*, v.130, p.261–265, 2009.

ZHOU, C.H.; ZHAO, H.; TONG, D.S.; WU, L.M.; YU, W.H. Recent Advances in Catalytic Conversion of Glycerol, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 55:4, p.369-453, 2013.

ZHU, S.; GAO, X.; ZHU, Y.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; LI, Y. Promoting Effect of Boron Oxide on Cu/SiO_2 Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol. *Journal of Catalysis*, v.303, p.70–79, 2013.