Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Faculdade de Engenharia Química – FEQ

Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos – LDPC

Área de Concentração Sistemas de Processos Químicos e Informática

Hidrogenólise do Glicerol a Dióis Catalisada por Metais de Transição Suportados em Argilas Pilarizadas

Autora: Cristiane Imenes de Campos Bueno Zanin

Orientadora: Profª. Dra. Elizabete Jordão

Co-Orientador: Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Julho de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Z16h

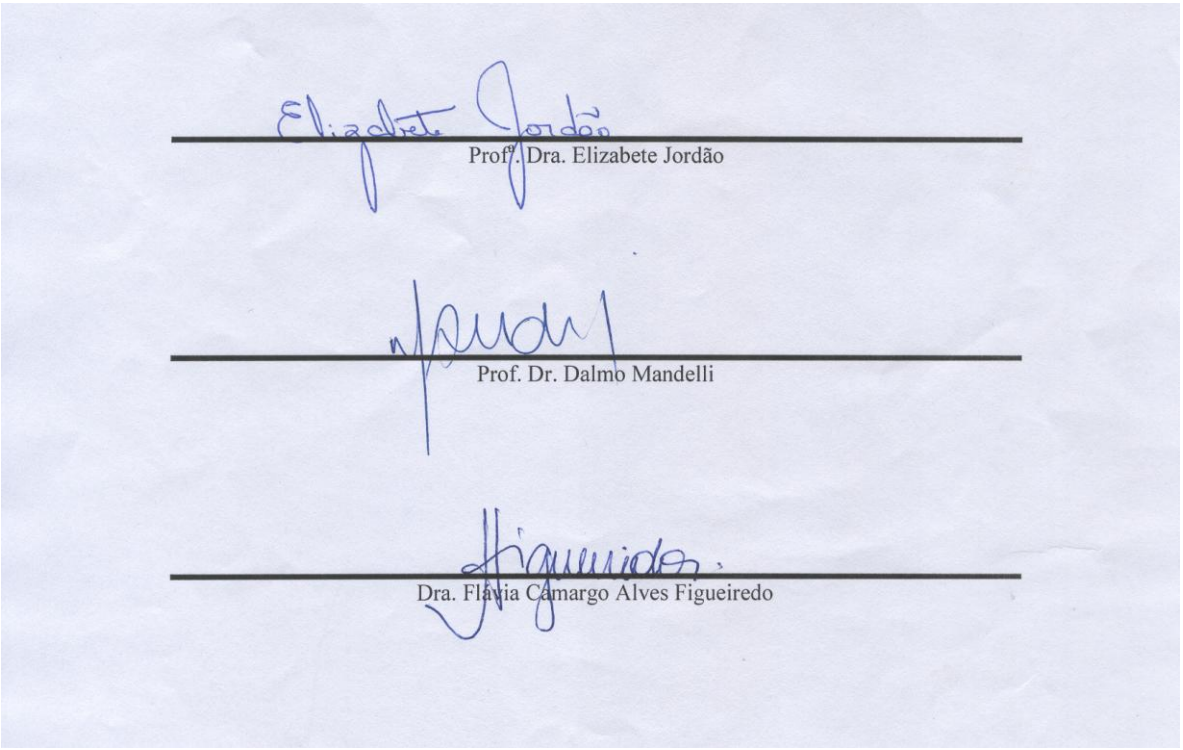
Zanin, Cristiane Imenes de Campos Bueno
Hidrogenólise do glicerol a dióis catalisada por metais de transição suportados em argilas pilarizadas / Cristiane Imenes de Campos Bueno Zanin. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Elizabete Jordão, Wagner Alves Carvalho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

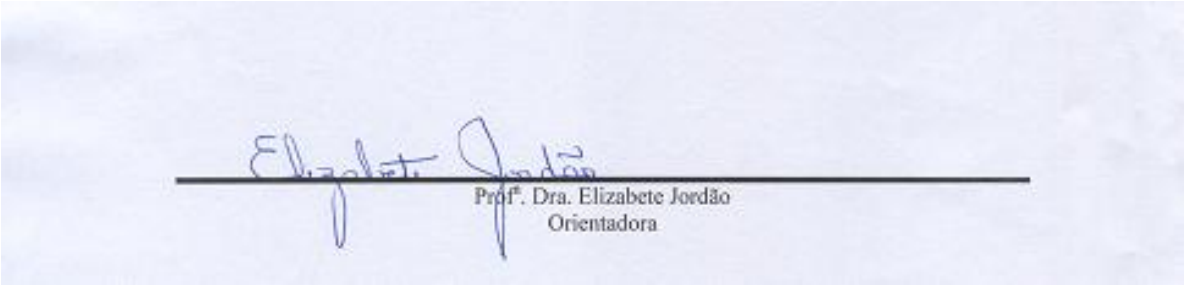
1. Glicerina. 2. Argila. I. Jordão, Elizabete. II. Carvalho, Wagner Alves. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Hydrogenolysis of glycerol to diols catalyzed by transition metals supported on pillared clays
Palavras-chave em Inglês: Glycerol, Clay
Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Dalmo Mandelli, Flávia Camargo Alves Figueiredo, Elias Basile Tambourgi
Data da defesa: 30/07/2010
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Cristiane Imenes de Campos Bueno Zanin e aprovada em 30 de julho de 2010, pela banca constituída pelos doutores.



Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química "Hidrogenólise do Glicerol a Dióis Catalisada por Metais de Transição Suportados em Argila Pilarizada", defendida por Cristiane Imenes de Campos Bueno Zanin e aprovada em 30 de julho de 2010.



Profª. Dra. Elizabete Jordão
Orientadora

Aos meus pais, **Jorge** e **Selene** exemplos de amor e dedicação, cujo apoio e incentivo tornaram possível minha realização pessoal e profissional.
Ao meu marido, **Marlon** e a minha filha, **Lyara**, por serem fonte de energia, de inspiração e de profundo amor.

Dedico

Agradecimentos

Ao concluir esta dissertação, quero externar meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que a mesma pudesse se tornar realidade, especialmente:

A *Deus*, por ter me concedido, mediante sua infinita bondade, a felicidade em concretizar mais um projeto em minha vida.

Agradeço à Profª. Dra. Elizabete Jordão, minha orientadora, por ter depositado uma enorme confiança em meu trabalho. Seu apoio e dedicação foram fundamentais para me ajudar a enfrentar os momentos de insegurança no decorrer da execução dessa dissertação.

Quero expressar minha profunda admiração pelo meu co-orientador, Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho, pela imensa sabedoria e conhecimentos transmitidos, pela paciência, pelas críticas sempre construtivas sobre a condução metodológica do estudo e pelos seus comentários, que sempre incluíram sugestões sobre como eu poderia melhorar a qualidade de meu trabalho.

À amiga Flávia Camargo Alves Figueiredo, pela dedicação, ajuda e intensa participação nas técnicas de caracterização.

A todos aqueles que deixei de compartilhar bons momentos para me dedicar a este trabalho, entre eles meus pais, irmãs, amigos e principalmente ao meu marido e filha.

Às minhas irmãs, Lidiane e Fabiane, pelo companheirismo e toda ajuda prestada, principalmente, no preparo das apresentações.

Também agradeço aos amigos de laboratório, Carolina, Flávia Sertori, Juliane, Michael e Raphael em especial Cris Zanutello e Mara, pela grande ajuda, e por terem tornado o ambiente de trabalho tão agradável quanto possível.

À Dalva, pela amizade, conversas e ensinamentos no decorrer das disciplinas.

À Pontifícia Universidade Católica de Campinas e ao Prof. Dr. Dalmo Mandelli pela disposição do laboratório e ajuda para a realização de inúmeras análises.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

E por fim, gostaria de fazer um agradecimento muito especial, ao meu marido Marlon, minha filha Lyara e aos meus pais, Selene e Jorge, pelo apoio extraordinário

durante esses anos. Vocês são pessoas especiais, sempre presentes em minha vida e que muito me ajudaram.

A todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho muito importante em minha vida. MUITO OBRIGADA!

Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
Acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém
Tem gente que machuca os outros
Tem gente que não sabe amar
Mas eu sei que um dia a gente aprende
Se você quiser alguém em quem confiar
Confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança!

(Renato Russo)

Resumo

O aproveitamento do glicerol tem se tornado assunto de grande importância, uma vez que ele é um subproduto da síntese do biodiesel. Além de fatores econômicos e políticos, a partir da década de 1990, devido a um aumento da conscientização acerca dos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, o biodiesel tem sido apontado como alternativa, fazendo com que a produção de glicerol aumente cada vez mais, diminuindo assim o seu preço. Contudo, é de grande importância sua transformação em produtos com maior valor agregado como os dióis, com interesse voltado para a indústria petroquímica. Com a finalidade de se expandir a produção de biodiesel, torna-se necessário o desenvolvimento de uma "nova química do glicerol", sendo a hidrogenólise para diálcoois bastante promissora.

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência da quantidade de catalisador, pressão de H_2 e da temperatura na velocidade inicial das reações, bem como na seletividade e no total de conversão do substrato, a partir de catalisadores de Pt, Pd e Ru suportados em argila pilarizada (Aℓ-PilC). Os catalisadores foram preparados através de impregnação em suspensões aquosas, a partir dos precursores Pt $(NH_3)_4Cl_2.0{,}68H_2O$, $PdCl_2$ e $RuCl_3.1{,}37H_2O$, respectivamente, de modo a obter um catalisador com teor nominal de 2% em peso.

Os catalisadores preparados foram caracterizados por meio das técnicas: área superficial específica (B.E.T.), redução à temperatura programada (TPR), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) de piridina adsorvida e dessorção de piridina a temperatura programada. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de hidrogenólise do glicerol em fase líquida, empregando-se um reator Parr de alta pressão.

Os resultados obtidos indicam que o uso de catalisadores bifuncionais metal-ácido é uma forma de tornar a hidrogenólise mais efetiva, uma vez que favorecem as reações de desidratação e hidrogenação para a produção de 1,2-propanodiol.

Palavras-Chave: Hidrogenólise, Glicerol e Argila Pilarizada.

Abstract

The use of glycerol has become a subject of great importance, since it is a byproduct of the synthesis of biodiesel. Besides economic and political factors, from the 1990s, due to environmental problems caused by burning fossil fuels, biodiesel has been become an alternative, making the production of glycerol increases more, thereby lowering its price. However, it is of great important its transformation into products with higher added value such as diols, with interest focused on the petrochemical industry. In order to expand the production of biodiesel, it becomes necessary to develop a "new chemistry of glycerol", and the hydrogenolysis to dialcohols is promising.

The present work aims to study the influence of substrate concentration, amount of catalyst, H_2 pressure and temperature on initial velocity of reactions, as well as selectivity and total conversion of substrate, using catalysts based on Pt, Pd and Ru supported on pillared clay (Aℓ-PILC). The catalysts were prepared by impregnation with aqueous suspensions, from the precursor Pt $(NH_3)_4Cl_2.0$, $68H_2O$, $PdCl_2$ and $RuCl_3.1$, $37H_2O$, respectively, to obtain a catalyst with nominal content of 2% ww.

The catalysts were characterized by the methods: specific surface area (B.E.T.), temperature programmed reduction (TPR), X-ray diffraction (DRX), infrared spectroscopy (FTIR) of adsorbed pyridine and the pyridine desorption temperature. The performance of the catalysts was evaluated in the reaction of hydrogenolysis of glycerol in the liquid phase, using a high pressure Parr reactor.

The results indicate that the use of bifunctional metal-acid catalysts is a way to make the hydrogenolysis more effective, because it favors the dehydration and hydrogenation reactions to produce 1,2-propanediol.

Keywords: hydrogenolysis, glycerol and pillared clay.

Sumário

Resumo ix

Abstract x

Lista de Figuras xiii

Lista de Tabelas xv

Introdução 1

Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica 4

1.1 Glicerol 4

1.2 Hidrogenólise do Glicerol 5

1.3 Catalisadores 7

1.4 A Influência da Natureza do Suporte 9

1.4.1 Argilas Pilarizadas 11

1.4.1.1 Argilas como Catalisadores 12

1.5 Natureza dos Sais Precursores 15

1.6 Influência da Temperatura 16

1.7 Influência da Pressão 17

1.8 Influência da Quantidade de Catalisador 18

1.9 Adição de Amberlyst no Meio Reacional 19

Capítulo 2 – Parte Experimental 22

2.1 Preparação dos Catalisadores 22

2.1.1 Método de Preparação dos Catalisadores 22

2.1.2 Modificação dos Catalisadores 22

2.1.3 Tratamento Térmico dos Catalisadores 23

2.1.3.1 Redução dos Catalisadores 23

2.2 Caracterização dos Catalisadores 24

2.2.1 Área Superficial Específica – B.E.T. 24

2.2.2 Redução à Temperatura Programada (TPR) 28

2.2.3 Difração de Raios X – DRX 31

2.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorvida 33

2.2.5 Dessorção de Piridina a Temperatura Programada - TPD 35
2.3 Testes Catalíticos 35
2.3.1 Descrição do Equipamento Experimental 35
2.3.2 Condições Reacionais 36
2.3.3 Ensaios Catalíticos 37
2.3.4 Análise Cromatográfica 37
2.3.5 Cálculo do Rendimento de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol 39
Capítulo 3 – Resultados e Discussão 40
3.1 Caracterização dos Catalisadores 40
3.1.1 Área Superficial Específica – B.E.T. 40
3.1.2 Redução à Temperatura Programada (TPR) 42
3.1.3 Difração de Raios X 42
3.1.4 Acidez 43
3.1.5 Caracterizações realizadas para os catalisadores modificados com bário 45
3.2 Desempenho Catalítico na Reação de Hidrogenólise do Glicerol 47
3.2.1 Influência da Temperatura 54
3.2.2 Influência da Pressão de H_2 60
3.2.3 Influência da Quantidade de Catalisador 63
Conclusões 67
Referências Bibliográficas 69

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
1.1	Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos	4
1.2	Principais setores industriais de utilização da glicerina	5
1.3	Conversão de glicerol a glicóis	6
1.4	Estrutura da esmectita. Os círculos cheios menores representam Si(IV) e os maiores representam Al(III) ou Mg(II); os círculos abertos são átomos de oxigênio; Ex^{n+} representa cátions trocáveis	13
1.5	Representação esquemática da estrutura da montmorilonita	13
2.1	Equipamento usado para tratamento térmico	23
2.2	Equipamento usado para análise de área superficial específica	27
2.3	Esquema da instalação experimental para TPR	30
2.4	Equipamento utilizado para análise de DRX	33
2.5	Equipamento utilizado para análise de FTIR	34
2.6	Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos	36
2.7	Cromatograma característico da análise cromatográfica dos produtos obtidos na reação de hidrogenólise do glicerol	39
3.1	Difratograma da Aℓ-PILC	43
3.2	Espectros de FTIR da amostra de Pt/Aℓ-PILC impregnada com piridina após tratamentos térmicos a 1) temperatura ambiente, 2) 373 K, 3) 473 K, 4) 573 K, 5) 673 K, 6) 773 K e 7) 873 K	44
3.3	Espectros de FTIR das amostras de Pt/Aℓ-PILC (esquerda) e Pt/Aℓ-PILC Ba (direita) impregnadas com piridina e submetidos a tratamento térmico a temperatura ambiente	45
3.4	Número de sítios ácidos por nm^2 de área superficial das amostras Pt/Aℓ-PILC (o) e Pt/Aℓ-PILC Ba (■), impregnadas com piridina em função da temperatura	46

3.5	Gráfico da Concentração (mmol/L) dos produtos obtidos na hidrogenólise do glicerol em função do tempo (h) utilizando o catalisador de rutênio sem a Amberlyst 15	47
3.6	Esquema da Reação de Degradação do Glicerol	48
3.7	Sítio Ácido da Amberlyst 15	49
3.8	Rendimento (%) pelo tempo (h) dos principais produtos formados na reação de hidrogenólise do glicerol	50
3.9	Esquema da Reação de Hidrogenólise do Glicerol	52
3.10	Gráfico do rendimento (%) dos principais produtos obtidos na hidrogenólise do glicerol em função do tempo (h)	53
3.11	Gráfico do rendimento (%) dos principais produtos obtidos em função do tempo (h) para as diferentes temperaturas estudadas	55
3.12	Gráfico do Rendimento (%) dos principais produtos obtidos em função do tempo (h) em diferentes temperaturas	56
3.13	Gráfico do Rendimento (%) dos principais produtos obtidos em função do tempo (h) para as temperaturas em estudo	58
3.14	Rendimento (%) de 1,2-propanodiol na reação de hidrogenólise do glicerol em função do tempo (h) para diferentes pressões estudadas	61
3.15	Rendimento (%) de 1,3-propanodiol na reação de hidrogenólise do glicerol em função do tempo (h) para diferentes pressões estudadas	62
3.16	Rendimento (%) dos principais produtos formados em função do tempo (h)	64

Lista de Tabelas

Tabela	Título	Página
2.1	Condições iniciais da Reação de Hidrogenólise do Glicerol	36
3.1	Área e volume dos poros dos materiais utilizados neste trabalho	41
3.2	Consumo de H_2 para os catalisadores de Pt, Pd e Ru suportados em argila pilarizada comercial	42

INTRODUÇÃO

Devido aos problemas de aquecimento global, a demanda por biocombustíveis, entre eles o biodiesel, tem aumentado significativamente. Um dos problemas que acompanham o aumento na produção de biodiesel é o aumento na produção de seu sub-produto, o glicerol, o que leva a uma diminuição no seu preço. Assim, a venda de glicerol tem se tornado um gargalo na produção de biodiesel (OTT, BICKER & VOGEL, 2006).

Até junho de 2010, a produção de biodiesel no Brasil foi de 1 bilhão de litros, com a entrada em vigor do B-5 (mistura obrigatória de 5% de biodiesel no diesel). Para cada litro de biodiesel obtido a partir de reações de transesterificação são gerados 100 mililitros de glicerina o que significa 100 mil toneladas/ano de glicerina até o momento.

Normalmente, o mercado da glicerina é formado pelas indústrias químicas de cosméticos, perfumaria e limpeza e consome apenas 30 mil toneladas do produto por ano. Portanto, o país está diante de um passivo ambiental gerado a partir do biodiesel e não há definida na Política Nacional de Biodiesel uma alternativa para absorver o volume excedente (BATISTA, 2007).

Com a finalidade de se expandir a produção de biodiesel, torna-se necessário o desenvolvimento de uma "nova química do glicerol". Dentro desse contexto, uma área de grande interesse é a hidrogenólise para 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, com interesse voltado para a indústria petroquímica, permitindo a obtenção de produtos farmacêuticos, alimentícios, cosméticos, detergentes entre outros.

A reação de hidrogenólise do glicerol é um processo catalítico, de cisão molecular, que ocorre pela adição de átomos de hidrogênio em elevadas pressões e temperatura. O intuito é provocar a ruptura de uma das ligações C-O da molécula de glicerol para obter seus respectivos dióis.

Diversos catalisadores têm sido empregados na hidrogenólise, podendo-se destacar a utilização de metais nobres tais como rutênio, paládio, platina, cobalto dentre outros. Porém, esses catalisadores convencionais não são muito efetivos para hidrogenar glicerol. Por outro lado, diversos trabalhos têm demonstrado que o uso de catalisadores bifuncionais metal-ácido é uma forma de tornar a hidrogenólise mais efetiva. Sendo assim, o uso de metais ativos suportados em sólidos com elevada acidez, como as

argilas pilarizadas, pode favorecer as reações de desidratação e hidrogenólise para a produção de diálcoois.

As argilas pilarizadas são materiais microporosos, obtidos pela inserção de óxidos metálicos que atuam como pilares. Estes óxidos são formados pela decomposição térmica de espécies hidróxido que são inicialmente introduzidas, na forma catiônica, por processos de troca iônica com as argilas. A separação permanente fornece regiões interlaminares que podem ser consideradas como galerias, tornando esses materiais semelhantes às zeólitas, com uma estrutura organizada bidimensional (WANG *et al.*, 1999). A intercalação de íons de metais redox em esmectitas, como a montmorillonita, pode levar à formação de "argilas pilarizadas redox" contendo espécies oxometálicas no espaço interlaminar, com diferentes atividades catalíticas e estabilidades. Especial atenção deve ser dada à acidez desses materiais, pois a introdução dos pilares contribui para a acidez da estrutura, o que deve influenciar na composição dos produtos obtidos em reações catalíticas de compostos orgânicos. SINGH, SAPEHIYIA e KAD (2004), propõem que, uma vez que os sítios ativos estão confinados no espaço interlaminar das argilas pilarizadas, em canais relativamente largos, tem-se um ambiente precisamente definido e de dimensões variáveis para catálise seletiva.

Baseado na necessidade de conversão do glicerol, particularmente aquele obtido a partir do biodiesel, a produtos comercialmente viáveis e tendo como fundamento uma extensa série de pesquisas abordando reações de hidrogenação catalítica de compostos polifuncionais, decidiu-se iniciar, por intermédio do presente trabalho, uma nova linha de pesquisa no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC/FEQ/UNICAMP), com o objetivo global de estudar a hidrogenólise do glicerol utilizando catalisadores suportados em argilas pilarizadas. Como objetivos específicos, têm-se os seguintes:

- Estudar os métodos de preparo dos catalisadores, bem como as condições reacionais para se otimizar o sistema;
- Avaliar o efeito da quantidade de catalisador, pressão de H_2 e da temperatura na velocidade inicial das reações, bem como na seletividade e no total de conversão do substrato;
- Identificar possíveis rotas para conversão do glicerol aos produtos de hidrogenólise.

Assim, o Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica, a respeito da hidrogenação do glicerol catalisada por Pt, Pd e Ru suportados em argilas pilarizadas.

No Capítulo 2 apresenta-se toda a metodologia experimental empregada neste estudo, notadamente no que se refere à preparação dos catalisadores empregados, caracterização dos mesmos, testes catalíticos e análises dos produtos da reação.

O Capítulo 3 reúne o conjunto de resultados experimentais obtidos no presente estudo, juntamente com as respectivas discussões.

Por fim, apresentam-se as conclusões e se propõe a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto em questão.

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Glicerol

O glicerol também conhecido como 1,2,3-propanotriol pode ser obtido como sub-produto na fabricação de biodiesel, a partir da reação de um óleo ou gordura com metanol (ou etanol) na presença de um catalisador ácido ou básico, como ilustrado na Figura 1.1.

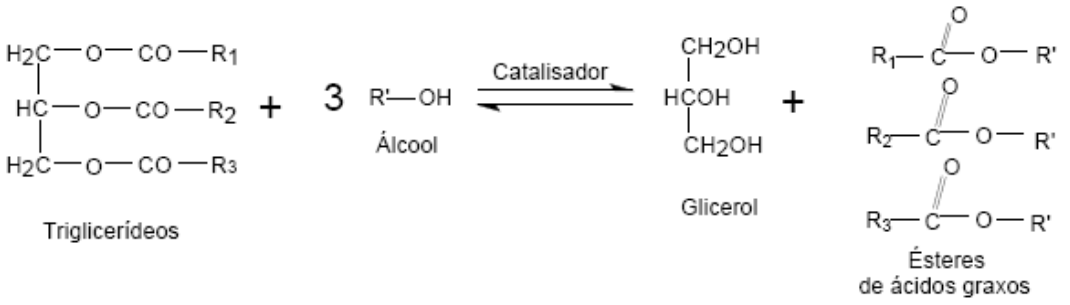


Figura 1.1 – Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos.

Além de fatores econômicos e políticos, a partir da década de 1990, devido a um aumento da conscientização acerca dos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, o biodiesel tem sido apontado como uma alternativa. De fato, diversos estudos mostram que o uso deste biocombustível diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa, tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, esses últimos responsáveis pela chuva ácida (MA & HANNA, 1999).

Há cerca de 20 anos já se propunha que um obstáculo para a obtenção do biodiesel é a necessidade de encontrar mais opções para a utilização industrial do glicerol, principal subproduto da reação (FREEDMAN, PRYDE E MOUNTS (1983)).

A Figura 1.2 mostra uma distribuição percentual de aplicações mais usuais da glicerina.

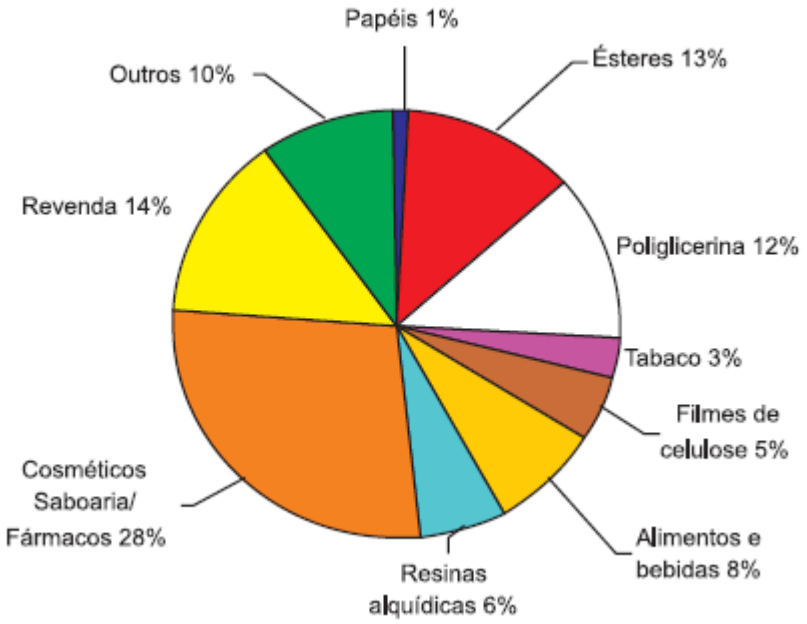


Figura 1.2 – Principais setores industriais de utilização da glicerina (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009)

O glicerol emerge como um produto químico de valor significativo que pode ser convertido em produtos de alto valor. Na perspectiva das biorefinarias industriais e grande demanda pelas fontes renováveis, o glicerol tem provado ter um enorme potencial para ser transformado, assim, substituir derivados de petróleo convencionais em aditivos de combustíveis (RAHMAT, ABDULLAH e MOHAMED, 2010).

Com a finalidade de se expandir a produção de biodiesel, torna-se necessário a transformação do glicerol em produtos viáveis economicamente, sendo a hidrogenólise para diálcoois bastante promissora.

1.2. Hidrogenólise do Glicerol

Segundo HAAS *et al.* (2005) *e* FURIKADO *et al.* (2007), uma das possibilidades de aproveitamento do glicerol é sua conversão para os propanodióis. A Figura 1.3 resume as possibilidades de conversão.

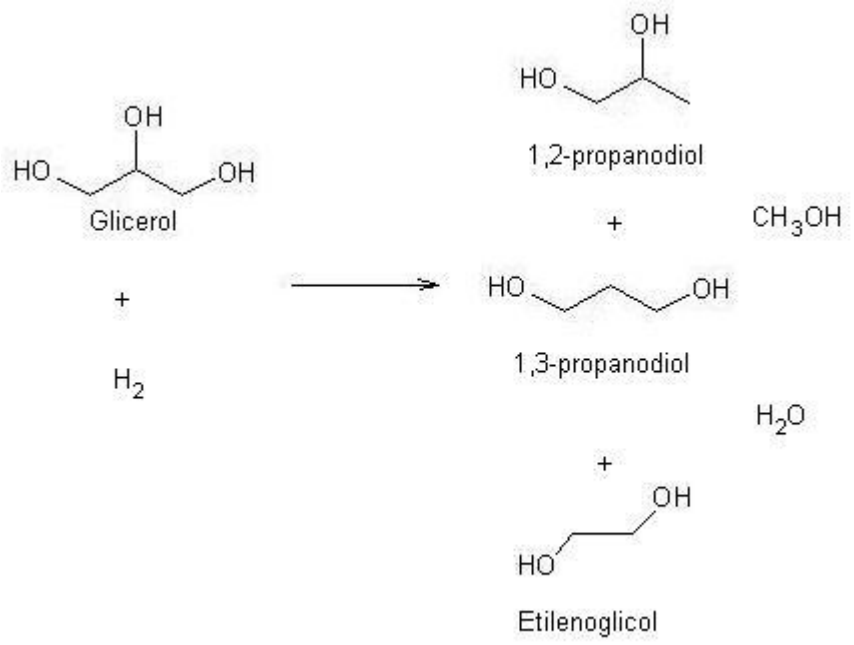


Figura 1.3 - Conversão de glicerol a glicóis.

Na presença de catalisadores metálicos e hidrogênio, o glicerol pode ser hidrogenado a 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol ou etilenoglicol. Várias publicações e patentes demonstram múltiplos processos para hidrogenar glicerol a 1,2-propanodiol. CASALE E GOMEZ (1993) descreveram um método de hidrogenação que usa catalisador à base de cobre e de zinco, bem como catalisadores de rutênio e sulfetos a uma pressão de 150 bar e temperaturas na faixa de 513 a 543 K.

O 1,3-propanodiol possui um valor agregado maior do que 1,2-propanodiol, mas a hidrogenólise de glicerol para 1,3-propanodiol não tem sido obtida com elevada seletividade (SCHLAF, 2006).

Há várias rotas para obtenção do 1,2-propanodiol a partir de fontes renováveis de matérias primas. A rota mais comum de produção é por hidrogenólise de açúcares ou álcoois de açúcar em elevadas temperaturas e pressões, na presença de um catalisador metálico, o que leva à produção de 1,2-propanodiol e outros polióis (CHOPADE *et al.*, 2001). Alguns usos típicos do 1,2-propanodiol estão relacionados à fabricação de resinas de poliéster insaturadas, fluidos funcionais (anticongelantes, descongelantes e outros fluidos para transferência de calor), produtos farmacêuticos, alimentos, cosméticos, detergentes

líquidos, umectantes de tabaco, sabores e fragrâncias, cuidado pessoal, pinturas e alimentação animal. O mercado de anticongelantes e de descongelantes está em amplo crescimento devido à preocupação com a toxicidade dos produtos derivados do etilenoglicol.

No processo proposto por CHIU *et al.* (2006) o glicerol é desidratado, na ausência de hidrogênio, ao acetol, que é continuamente removido do meio reacional por meio da técnica de "destilação reativa". Este processo evita a degradação do acetol sob as condições reacionais de desidratação e permite a obtenção do composto com elevada pureza (o acetol é consideravelmente mais volátil do que o glicerol). Além disso, a remoção contínua favorece o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de produção do acetol. Após esta etapa, o acetol seria obtido com elevada pureza para dar início ao processo de hidrogenação. Crometo de cobre foi o catalisador que propiciou a maior conversão (86,6%) e seletividade para acetol (80,2%). Entretanto, quando se usa este catalisador para a produção de 1,2-propanodiol, a presença de água reduz o rendimento da reação. As principais causas da desativação são a redução da espécie ativa cobre (I) a cobre metálico, a lixiviação do metal e o bloqueio dos sítios ativos por espécies orgânicas e/ou inorgânicas fortemente adsorvidas. Portanto, a identificação de um catalisador que permita a conversão com elevados rendimento e seletividade e que seja mais resistente à desativação nas condições reacionais se faz necessária.

1.3. Catalisadores

Os catalisadores são materiais que modificam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com conseqüente aumento da velocidade.

Os metais de transição do grupo 9 e 10 da tabela periódica formam a classe mais ativa de catalisadores para reações de hidrogenação. A atividade catalítica dos metais nobres (Au, Ag, Pt, Ru, Pd, Os, Ir, dentre outros), em geral, é de 100 a 1000 vezes maior do que a dos metais comuns em muitas reações. Uma das mais importantes funções dos metais de transição do grupo 9 e 10 em reações catalíticas é atomizar moléculas diatômicas.

Dentre as moléculas diatômicas mais usuais, o H_2 é a de maior energia de ligação, o que dificulta o seu uso como fonte de hidrogênio. A força de ligação do H_2 quando interage com o metal de transição superficial favorece termodinamicamente a atomização e a liberação de átomos para reações com outras moléculas (MARÍN, 2000).

CHAMINAND *et al*. (2004) estudaram a hidrogenólise de glicerol a 453 K e 80 bar de pressão de H_2, na presença de catalisadores metálicos (Cu, Pd e Rh), diferentes suportes (ZnO, C, Al_2O_3) e solventes e influência de aditivos como o H_2WO_4. Foram obtidos valores de seletividade igual a 100% para 1,2-propanodiol utilizando solução aquosa de glicerol na presença de catalisadores de CuO/ZnO. Contudo, após 90 h de reação foi obtida uma conversão de apenas 19%. Sendo assim, tais condições representam uma desvantagem significativa para a viabilidade do processo.

LUDWIG E MANFRED (1997) descreveram um método para a produção de propanodióis por hidrogenação catalítica de glicerol à elevada temperatura e pressão. Durante o trabalho foi utilizado um teor de água de 20% em peso e foi empregado um catalisador de cobalto contendo os metais cobre, manganês, molibdênio e um poliácido inorgânico. A 295 bar de pressão e 493 K de temperatura foi possível obter melhores resultados como 92% em peso de 1,2-propanodiol e 4,3% em peso de n-propanol, além de pequenas quantidades de alcoóis inferiores.

TESSIE (1987) descreveu um método de produção de propanodióis a partir de reações de glicerol e gás de síntese em solventes orgânicos básicos com um catalisador homogêneo que contém tungstênio e outros metais do Grupo 9 e 10. As temperaturas estudadas estavam entre 373 e 473 K e as pressões entre 35 e 317 bar. Os resultados mais promissores foram a uma pressão de 317 bar e temperatura de 473 K, os quais indicaram rendimento de 3,47 g de 1,3-propanodiol, 3,83 g de 1,2-propanodiol e 0,47 g de 1-propanol.

Diversos trabalhos têm demonstrado que o uso de catalisadores bifuncionais metal-ácido favorece o mecanismo de hidrogenólise do glicerol.

WANG E LIU (2007) obtiveram uma conversão de 22,5% de glicerol e 83,6% de seletividade para 1,2 propanodiol a 473 K e 42 bar de pressão de hidrogênio em 12 h na presença de um catalisador de Cu-ZnO.

Resultados recentes da literatura mostram que sistemas a base de Ru/C na presença de resinas ácidas, como Amberlyst15, são ativos para esta reação sob pressão de H_2 de 40

bar e 393 K (MIYAZAWA *et al.*, 2006 & MIYAZAWA *et al.*, 2007 (a)). Foi proposto que a acidez do suporte é fundamental para a melhoria na atividade catalítica e que a hidrogenólise de glicerol para 1,2-propanodiol ocorreria pela desidratação de glicerol para acetol na resina de troca iônica, com subseqüente hidrogenação para 1,2-propanodiol pelo catalisador de Ru (KUSUNOKI *et al.*, 2005). Porém, uma desvantagem do sistema de Ru/C combinado com a resina de troca iônica é que a temperatura da reação é limitada pela temperatura máxima de trabalho da resina. Recentemente, uma resina de troca iônica com maior resistência ao calor do que a Amberlyst15 foi desenvolvida (Amberlyst70) (BRINGUÉ *et al.*, 2006), levando a sistemas ainda mais ativos na hidrogenólise de glicerol (MIYAZAWA *et al.*, 2007 (b)).

Diante dessa constatação, o uso de metais ativos suportados em sólidos com elevada acidez, como as argilas pilarizadas, pode favorecer as reações de desidratação e hidrogenólise para a produção de 1,2-propanodiol.

Em função do alto custo, assim como acontece com todos os metais nobres, o teor de Pt, Pd e Ru, normalmente utilizados em catalisadores suportados é baixo. Os teores mais comuns situam-se entre 0,2% e 5% em massa de metal, encontrando-se esporadicamente pesquisas em que foram utilizados teores mais elevados.

Um teor de 2% em massa de Pt, Pd e Ru foi empregado em estudos realizados por FIGUEIREDO (2009) na hidrogenação do adipato de dimetila utilizando catalisadores suportados em argilas pilarizadas e permitiu altas dispersões do metal sobre o suporte.

Dentre os métodos clássicos de preparação, o da impregnação é o mais adequado para catalisadores onde o agente ativo é um metal nobre, muito caro, como o caso da Pt, Pd e Ru. Isto se deve, não só ao fato deste método proporcionar boas dispersões, como também por provocar uma menor perda de material.

1.4. A Influência da Natureza do Suporte

Os resultados mais expressivos, tomando-se como parâmetro o rendimento dos produtos principais, foram obtidos através dos catalisadores mássicos de rutênio, platina e paládio. No entanto, o uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado dos metais, uma redução na quantidade a ser utilizada é

economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes permite selecioná-los de modo que suas características favoreçam a obtenção do produto de interesse.

O suporte cumpre a função principal de aumentar a área superficial do metal ativo e modificar as propriedades do agente ativo. Serve como suporte de agente ativo e promotor, oferecendo resistência mecânica ao catalisador, com ou sem porosidade. É cataliticamente pouco reativo. Os catalisadores empregados na prática industrial normalmente contêm metal na forma de pequenos cristais dispersos num suporte de elevada área superficial. Na reação em fase líquida, o catalisador é empregado na forma de partículas com 5-50 μm de diâmetro. A difusão dentro dos poros pode afetar a seletividade no sistema de modo que o produto desejado sofra reação para produtos não almejados.

As propriedades químicas dos catalisadores de rutênio, platina e paládio podem ser modificadas quando esses metais são incorporados a diferentes suportes. Tais modificações podem ser atribuídas à interação entre o metal e o suporte (JINGXIANG *et al.*, 1988).

A preparação de catalisadores constitui uma etapa extremamente importante devido aos efeitos que exerce sobre as propriedades finais do material, basicamente dispersão, resistência à sinterização e interações metal-suporte. Esses efeitos dependem não só da natureza do suporte, do precursor metálico e do teor de metal, mas também do método de impregnação usado.

No caso específico dos suportes, tem-se ressaltado a importância de avaliar algumas características intrínsecas nos diversos materiais quando da escolha do mais adequado a desempenhar tal papel. Pode-se lembrar, dentre várias, a área superficial, a porosidade e a resistência mecânica e química, nas condições de operação. Diversos são os materiais inorgânicos que, atendendo a essas exigências, podem ser usados na preparação de catalisadores.

MIYAZAWA *et al.* (2006) cita que entre vários catalisadores sólidos ácidos, incluindo zeólitas, sulfato de zircônia e uma resina ácida, a combinação de Ru/C com Amberlyst (resina de troca iônica) foi a que apresentou atividade mais elevada. Portanto, dentre toda a gama disponível, neste trabalho optou-se por utilizar argilas pilarizadas como suporte.

1.4.1. Argilas Pilarizadas

As argilas sempre estiveram presentes na vida humana e apesar de ser sempre objeto de interesse em seu estudo, foi somente a partir da segunda metade do século XX, que o desenvolvimento tecnológico proporcionou meios adequados, para através da pesquisa científica, ter o seu estudo mais aprofundado (CHAGAS, 1996).

Há dez mil anos atrás o homem já produzia utensílios domésticos e adornos a partir de barro. As argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais. Existem evidências implicando as argilas como catalisadores em vários processos considerados naturais, como a formação do petróleo, transformações químicas em solos e reações catalíticas com aminoácidos ligadas à origem da vida (LUNA & SCHUCHARDT, 1999).

Em 1955, Barrer e MacLeod sintetizaram a primeira argila pilarizada, criando uma nova classe de materiais porosos que poderiam vir a ser usados como catalisadores heterogêneos. Com a crise mundial de petróleo iniciada em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que apresentassem poros maiores do que os das zeólitas então conhecidas. Houve, então, um grande esforço no sentido de sintetizar argilas pilarizadas termicamente resistentes. No início da década de 1990, o foco de atenção passou a ser as recém-descobertas peneiras moleculares mesoporosas. No entanto, o interesse pela síntese de argilas pilarizadas e seu uso em catálise continua existindo.

Argilas pilarizadas (em inglês pillared clays, que deram origem à abreviatura ubíqua "PILC's") são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. O objetivo do processo de pilarização é conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas, ou seja, entre 7 e 20 Å (LUNA & SCHUCHARDT, 1999).

A estabilidade térmica, associada à facilidade de acesso das moléculas reagentes aos sítios catalíticos interlamelares, faz com que o interesse na utilização de argilas pilarizadas como catalisadores seja cada vez maior (SOUZA FILHO, 1998).

1.4.1.1. Argilas como Catalisadores

O uso de argilas como catalisadores tem merecido atenção nas áreas de química orgânica, incluindo-se a síntese orgânica, principalmente no que se relaciona à quimio e regiosseletividade, ao baixo custo de materiais, às condições reacionais brandas, à sua fácil obtenção e possibilidade de sua reutilização (FERREIRA et al., 2005), (YADAV *et al.*, 2001) e (SARTORI *et al.*, 2000).

Os argilominerais fazem parte da grande família dos filossilicatos e estão entre os minerais mais abundantes da superfície da Terra, sendo geralmente encontrados na forma de depósitos mineralogicamente puros. As principais aplicações desses materiais são como constituintes de cerâmicas, adsorventes industriais, trocadores de íons e catalisadores (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007). Devido ao pequeno tamanho de suas partículas (< 2 μm) e ao poder de intercalação, alguns argilominerais apresentam uma elevada área superficial interlamelar, útil em processos de adsorção e catálise (PINNAVAIA, 1983). Além disso, muitos espécimes exibem propriedades catalíticas, especialmente após serem submetidos a pequenas modificações na sua composição ou estrutura.

O uso de argilominerais em catálise possibilita o isolamento de íons de metais redox em uma matriz inorgânica com boa estabilidade (SHELDON e DAKKA, 1994). Além disso, as propriedades do catalisador (diâmetro de poros, hidrofobicidade, etc.) podem ser modificadas de modo a alterar a reatividade frente a diferentes substratos.

Linus Pauling, em 1930, propôs um modelo teórico para a estrutura cristalina dos minerais argilosos. Esse modelo postula que tetraedros de SiO_4, unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais. A natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos. Em grego, *phyllos* significa 'folha', ou lamela. As lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO_4, numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio (MOTT, 1988), como mostrado na Figura 1.4. Dentre os filossilicatos, as esmectitas são de especial interesse na obtenção de catalisadores.

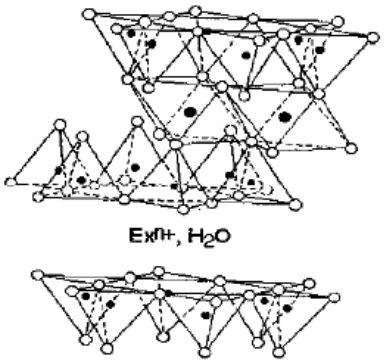


Figura 1.4 - Estrutura da esmectita. Os círculos cheios menores representam Si(IV) e os maiores representam Al(III) ou Mg(II); os círculos abertos são átomos de oxigênio; Ex^{n+} representa cátions trocáveis.

A combinação das duas monocamadas básicas dá origem às classes de argilas. As lamelas das argilas denominadas TOT, a qual foi utilizada nesse trabalho, são formadas por um "sanduíche" de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como "recheio", da maneira esquematizada na Figura 1.5.

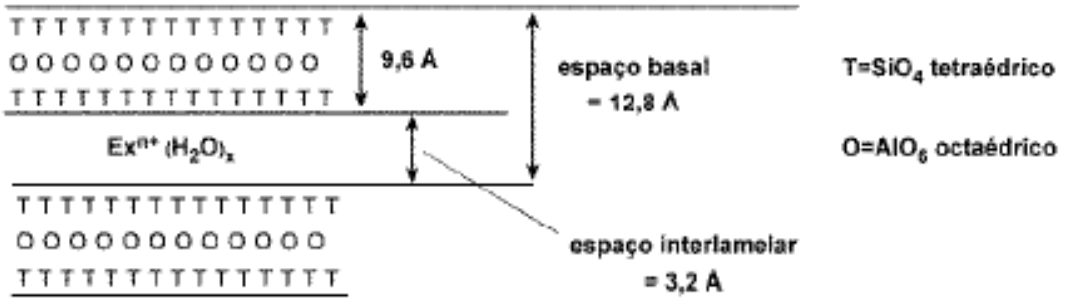


Figura 1.5 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonita (CLARK, KIBETT e MACQUARRIE, 1992).

Uma importante propriedade das argilas é sua acidez. Informações sobre a natureza dos sítios ácidos em sólidos é essencial para avaliação de seu potencial catalítico.

As argilas em geral possuem acidez tanto do tipo de Brönsted (grupos doadores de prótons) quanto de Lewis (grupos aceptores de pares de elétrons). As camadas de argilas não pilarizadas têm somente um fraco caráter ácido. A acidez de Brönsted, essencialmente,

resulta da dissociação das moléculas de água adsorvidas. Essa dissociação é induzida pelos cátions de troca, com os quais as moléculas de água estão associadas (TYAGI, CHUDASAMA e JASRA, 2006). Também contribuem para a acidez de Brönsted as hidroxilas estruturais expostas na superfície, nas extremidades das camadas ou em defeitos na estrutura cristalina. Por exemplo, temos a presença de grupos silanol (≡Si-OH) superficiais provenientes da ruptura de ligações ≡Si-O-Si≡ das folhas tetraédricas (LUNA, 1999). Cátions alumínio (III) ou magnésio (II) parcialmente coordenados na superfície das camadas e cátions de compensação de cargas com características ácidas conferem acidez de Lewis ao material.

Nas argilas pilarizadas temos, além das camadas do suporte, a contribuição dos pilares de óxidos metálicos para com a acidez do material, levando a formação de estruturas que apresentam tanto acidez de Bronsted quanto de Lewis (FIGUERAS, 1988) e (OCCELLI e TINDWA 1983), e estas são superiores às das argilas originais.

A acidez de Brönsted está relacionada com os grupos hidroxilas (SHELDON, 1994 e PONCELET, 1986). Com o aumento da temperatura, tem lugar uma diminuição da acidez de Brönsted. Entre 573 e 779 K ocorre praticamente o desaparecimento da mesma (TICHIT et al., 1985), isso pode ser devido à desidroxilação da superfície e/ou à perda total das moléculas de água. Em relação à acidez de Lewis, geralmente se admite que os pilares são a maior fonte (BRADLEY, 1993 e MING-YUAN, ZHONGHUI e ENZE 1988). BAGSHAW & COONEY, 1993 e AUER & HOFMANN, 1993 observaram que a acidez de Lewis varia significativamente com o tipo de hidroxicátion utilizado. Materiais pilarizados com diferentes hidróxidos mostraram a seguinte ordem decrescente de acidez de Lewis: Ti>Zr>Al>Fe,Ni, além disso, o número de centros ácidos aumenta com a quantidade de pilares, mas decresce com o aumento da temperatura de calcinação.

Portanto, esse aumento no caráter ácido das argilas pilarizadas foi atribuído a dois fatores: o crescimento na área específica em relação à argila não pilarizada e o surgimento de novos sítios ácidos nos pilares e nos sítios de ligação entre os pilares e as camadas da argila.

Diversos métodos podem ser utilizados para investigar as propriedades ácidas superficiais de argilas, dentre os quais temos a espectroscopia na região do infravermelho com moléculas sonda (BROWN e RHODES, 1997) e a dessorção térmica de bases como a

butilamina, a cicloexilamina e a piridina (MORISHIGE et al., 1982). A técnica de dessorção à temperatura programada (TPD) de amônia (ABELLO, VELASCO e GOMEZ, 1997) e de piridina (BORADE e CLEARFIELD, 1992) é bastante utilizada e permite obter informações tanto em relação à concentração quanto à força dos sítios ácidos presentes.

1.5. Natureza dos Sais Precursores

Os sais precursores utilizados na preparação dos catalisadores influenciam tanto na seletividade do produto desejado quanto na atividade catalítica da reação. O sal precursor, mesmo após as etapas de calcinação e ativação (redução), pode deixar contaminantes no catalisador, os quais poderão influenciar positiva ou negativamente o desempenho catalítico do sólido. Catalisadores preparados a partir de precursores clorados podem apresentar teores de cloro na amostra. O cloreto remanescente pode interferir na atividade e seletividade dos catalisadores, influenciando a dispersão metálica e a quantidade de hidrogênio adsorvido (NUNES & ALMEIDA, 1990).

Em geral, os catalisadores preparados a partir de precursores clorados mostram-se mais seletivos que os não clorados. MILONE *et al.* (1996) investigaram o papel do precursor no desempenho catalítico de catalisadores de Ru/Al_2O_3. Resultados mostraram que catalisadores obtidos de $RuCl_3$ são mais seletivos que os sólidos preparados de Ru $(acac)_3$ ou de Ru $(NO)(NO_3)_3$. É provável, segundo os autores, que o melhor desempenho catalítico das amostras de $RuCl_3$ seja devido ao cloro residual presente na superfície do catalisador.

Não se sabe precisamente qual é o papel do cloro remanescente nos catalisadores de rutênio, mas aparentemente, espécies Cl^- são retidas na interface suporte-rutênio ou na própria partícula metálica de Ru.

Estudos realizados por WHERLI *et al.* (1990) evidenciaram que a atividade e enantiosseletividade dos catalisadores de platina modificados pela cinconidina foram fortemente dependentes do tipo de sal de platina utilizado na impregnação. Os melhores resultados de enantiosseletividade (ee>80%) foram obtidos com catalisadores de platina preparados por impregnação a partir de sais clorados.

1.6. Influência da Temperatura

A influência da temperatura na reação de hidrogenólise do glicerol foi estudada por DASARI *et al.* (2005), utilizando-se 20% em peso de catalisador (crometo de cobre), 80% de solução de glicerol, 13,8 bar de pressão de hidrogênio durante 24 h. As reações foram conduzidas a 423, 453, 473, 503 e 533 K. Os resultados permitiram observar que à medida que a temperatura aumenta (423 a 533 K), ocorre um aumento uniforme na conversão de glicerol de 7,2 a 87%. Contudo, o rendimento de propilenoglicol aumenta até 473 K e acima desse valor começa a diminuir com o aumento da temperatura. Uma tendência similar é observada na seletividade do propilenoglicol. Tais resultados permitiram concluir que acima de 473 K, ocorre uma hidrogenólise excessiva, convertendo propanodióis a alcoóis menores como metanol e etanol que podem ser degradados em produtos gasosos como metano, etano e CO_2.

Em estudos realizados por SUPPES e SUTTERLIN (2006) utilizando catalisadores de crometo de cobre a 1 bar de pressão e temperatura variando de 493 a 513 K no método de produção de álcoois de cadeia pequena a partir do glicerol, observaram que o impacto da temperatura sobre a taxa de formação de acetol e propilenoglicol para uma reação em um tempo de permanência um pouco maior do que o necessário para reagir completamente todo o glicerol, influencia na formação dos produtos desejados. A conversão máxima a acetol (29,7%) foi obtida a 513 K.

BALARAJU *et. al.* (2008), a partir de experimentos, mostraram que a temperatura de reação teve efeito significante na conversão total do glicerol. A influência da temperatura foi estudada em catalisadores de Cu/ZnO (50:50) sob condições reacionais de 20% em peso de solução aquosa de glicerol, 20 bar de pressão de H_2, 1,2 g de catalisador, tempo de reação de 16 h e temperatura de 393 a 473 K. Os resultados obtidos permitiram concluir que à medida que aumenta a temperatura, ocorre um aumento da conversão, apresentando a 473 K conversão de 98%. Contudo, a seletividade a 1,2-propanodiol diminui com o aumento da temperatura.

HUANG *et al.* (2009) estudaram a influência da temperatura na conversão direta de glicerol a 1,3-propanodiol sobre Cu-$H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ em fase vapor. As condições reacionais foram as seguintes: 3,6 bar, H_2/glicerol = 140:1 (razão molar) e temperatura de

453 a 503 K. Os estudos mostraram que com o aumento da temperatura de 453 a 483 K, a conversão máxima foi de 73,2% a 483 K, enquanto que a seletividade a 1,3-propanodiol e 1,2-propanodiol diminuiu. Em temperatura de 503 K a quantidade de produtos resultantes da degradação como metano, etanol e etilenoglicol aumentou consideravelmente.

1.7. Influência da Pressão

DASARI *et al.* (2005) investigaram o efeito da pressão de hidrogênio na hidrogenólise do glicerol a propilenoglicol, sob condições de 80% de glicerol, 473 K, 24 h de reação, catalisador de crometo de cobre (20% em peso) e pressão de hidrogênio variando de 3,44 a 20,7 bar. Os resultados mostraram que a conversão de glicerol e seletividade a propilenoglicol aumentaram à medida que a pressão foi de 3,44 a 20,7 bar. Os valores máximos de conversão e seletividade encontrados, a uma pressão de 20,7 bar, foram respectivamente 65,3% e 89,6%. As pressões utilizadas foram significantemente menores do que as encontradas na literatura. Pressões baixas podem ser importantes para maximizar a utilidade dos equipamentos existentes para a realização de hidrogenólise.

Estudos realizados também por BALARAJU *et al.* (2008) a 473 K, 20% de solução aquosa de glicerol, 1,2 g de catalisador de Cu:ZnO (50:50) e pressão variando de 20 a 60 bar permitiram observar que a conversão de glicerol aumenta de 9 a 37% quando a pressão de H_2 varia de 10 a 20 bar. Porém, quando aumenta-se a pressão de 40 a 60 bar não há um considerável aumento na conversão. Portanto, concluiu-se que os catalisadores de Cu-ZnO são ativos na hidrogenólise do glicerol a pressões baixas de H_2.

LAN, DEHUA e ZHANPING (2008) estudaram a hidrogenólise de glicerol para propanodiol com catalisador de $Ru/Al_2O_3 + Re(CO)_{10}$ como aditivo. A reação em estudo foi realizada sob as condições de 433 K, pressão de hidrogênio de 4-10 bar e 8 h de reação. Os resultados permitiram concluir que além de outros fatores, a pressão de hidrogênio tem forte influência na conversão do glicerol e na seletividade a propanodióis. Os autores observaram que a conversão do glicerol aumenta à medida que a pressão aumenta de 4 para 10 bar. Quando as pressões de hidrogênio foram inferiores a 6 bar, a conversão de glicerol foi inferior a 33,9%. Porém em pressões mais elevadas (8-10 bar) o aumento na conversão de glicerol não foi muito significativo atingindo respectivamente, 53,4 e 56,3%.

HUANG *et al.* (2009), em estudos realizados a respeito da conversão direta de glicerol a 1,3-propanodiol utilizando Cu-$H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ em fase vapor, mostraram a influência da pressão na hidrogenólise do glicerol sob condições reacionais de H_2/glicerol = 140:1 (razão molar), temperatura de 463 K e pressões de 1; 2,4 e 3,6 bar. Os resultados permitiram concluir que a seletividade a 1,3 e 1,2-propanodiol aumenta à medida que a pressão aumenta, e que a produção de 1,2-propanodiol é favorecida em elevadas pressões de hidrogênio. A 463 K e 3,6 bar de pressão de H_2 a seletividade a 1,2 e 1,3-propanodiol foram de 27,2 e 20,2%, respectivamente, com conversão de 56,9%.

MARINOIU *et al.* (2009) utilizaram catalisador de níquel na hidrogenólise do glicerol a propilenoglicol sob condições de hidrogenação moderada a uma temperatura de reação de 473 K, 20-25 bar de pressão de hidrogênio, 5% em peso de catalisador e tempo de reação de 8 h. Tal catalisador mostrou uma considerável seletividade para propilenoglicol (até 98%) e 30% de conversão de glicerol, a uma pressão de 25 bar.

1.8. Influência da Quantidade de Catalisador

Diversos estudos têm mostrado a influência da quantidade de catalisador na reação de hidrogenólise do glicerol. Os resultados mais expressivos, tornando-se como parâmetro o rendimento dos produtos principais foram obtidos com quantidades maiores de catalisadores, uma vez que com o aumento da concentração de catalisadores tem-se uma maior área superficial disponível para a reação de hidrogenólise.

DASARI *et al.* (2005) estudaram o efeito da quantidade de catalisador na conversão total, rendimento e seletividade do glicerol a propilenoglicol utilizando catalisador de crometo de cobre a 473 K, 13,8 bar de pressão de hidrogênio, 80% de solução de glicerol durante 24 h de reação. As quantidades de catalisadores analisadas foram 1; 2,5; 5; 10; 15 e 20 % em peso de catalisador. Observaram que a razão entre a conversão de glicerol e formação de propilenoglicol é proporcional ao aumento da quantidade de catalisador no meio reacional, atingindo valores máximos de conversão e rendimento (78,5% e 49,7%, respectivamente) com 20% em peso de catalisador.

Estudos realizados por DEMIREL-GULEN, LUCAS e CLAUS (2005) na oxidação do glicerol em fase líquida com catalisador de ouro suportado em carvão mostraram a

influência da quantidade de catalisador no meio reacional. Com 100 mL de solução de glicerol 1,5 M, relação molar NaOH/glicerol igual a 2, pO_2 = 80 bar, temperatura de 333 K, 1500 rpm e quantidade de catalisador variando de 0,25 a 3,0 g observaram que a oxidação do glicerol é dependente da quantidade de catalisador.

MIYAZAWA *et al.* (2006) em estudos realizados sobre a influência da quantidade de catalisador (Ru/C) na hidrogenólise do glicerol a 393 K, 80 bar de pressão de H_2, 20 mL de solução aquosa de glicerol, 300 mg de Amberlyst e quantidade de catalisador 0, 75, 150 e 300 mg concluíram que sem catalisador a reação praticamente não ocorreu, implicando que a Amberlyst por si só não pode catalisar as reações de desidratação e hidrogenólise. Os autores observaram também que o rendimento e a conversão de glicerol são proporcionais à quantidade de catalisador na faixa de 0-150 mg. Porém, quando são testados 300 mg de Ru/C, o rendimento dos produtos de degradação aumentam consideravelmente. Com 150 mg de Ru/C o rendimento total dos produtos da hidrogenólise do glicerol atingiu 9,7%, enquanto o rendimento total dos produtos de degradação foi de 3,2%. Já para 300 mg de Ru/C temos respectivamente, 5,9 e 9,0%.

Estudos realizados por BALARAJU *et al.* (2008) com catalisadores de Cu-ZnO sob condições reacionais de 473 K, 20 bar de pressão de hidrogênio, 20% de solução aquosa de glicerol, tempo de reação de 8 h e massa de catalisador variando de 0,6 g a 2,4 g, mostraram que o catalisador analisado é altamente seletivo durante a hidrogenólise do glicerol e que a conversão de glicerol aumenta com o aumento no peso de catalisador. Foi observado também que com alta concentração de catalisador ocorre a chamada hidrogenólise excessiva onde o propilenoglicol é convertido a alcoóis menores.

1.9. Adição de Amberlyst no Meio Reacional

Uma das principais dificuldades da utilização de sistemas ácidos heterogêneos é que no meio sólido, usualmente, é necessário um esforço adicional para incrementar e estabilizar a acidez superficial. A superfície da sílica (SiO_2), por exemplo, praticamente não produz sítios ácidos de Lewis, pois forma com facilidade silanóis (Si–OH) que são considerados sítios ácidos de Brønsted, e estes cobrem a superfície interna e externa do sólido. No entanto, em termos de força, a acidez dos silanóis é normalmente fraca ou no

máximo moderada (CRÉPEAU *et. al.*, 2006). Sendo assim, uma maneira de tornar o meio reacional mais ácido, uma vez que acredita-se que assim as reações de desidratação e hidrogenação do glicerol sejam favorecidas, é inserir uma resina ácida no meio, no caso desse trabalho foi utilizada a Amberlyst.

CHAMINAND *et al.* (2004) estudaram a hidrogenólise do glicerol a 453 K, sob pressão de 80 bar de H_2 na presença de catalisadores metálicos (Cu, Pd e Rh) suportados em ZnO, C e Al_2O_3 em uma tentativa de produzir 1,2 e 1,3-propanodiol com alta seletividade. Foram testados diferentes solventes (H_2O, dioxano e sulfolano) e aditivo (H_2WO_4) para melhorar a velocidade e seletividade da reação. Segundo os autores, a adição de H_2WO_4 no meio reacional foi efetiva para promover a formação de 1,3-propanodiol. A melhor seletividade (100%) a 1,2-propanodiol foi obtida com solução aquosa de glicerol na presença do catalisador CuO/ZnO. Os melhores resultados em termos de conversão e seletividade a 1,3-propanodiol foram obtidos utilizando sulfolano como solvente.

KUSUNOKI e colaboradores (2005) relataram que o uso combinado de catalisador de Ru suportado em carvão ativo e resina ácida Amberlyst-15 melhora a atividade para a hidrogenólise de solução aquosa de glicerol a 393 K e 40 bar de pressão, reforçando a hipótese de um mecanismo reacional envolvendo etapa de desidratação do glicerol.

Estudos realizados por MIYAZAWA *et al.* (2007 (b)) a respeito da hidrogenólise do glicerol a 1,2-propanodiol catalisado por resina de troca iônica resistente ao calor, combinada com Ru/C mostraram que a combinação de Ru/C + Amberlyst foi efetiva, contudo, a atividade diminui significantemente em temperaturas altas de reação, temperatura superiores ao funcionamento da resina. Tal fato pode ser explicado pelo envenenamento do catalisador de Ru/C com compostos de enxofre, como SO_2 e H_2S que são formados pela decomposição térmica da resina. Foi demonstrado que Ru/C com a Amberlyst 70, cuja temperatura máxima de funcionamento é 463 K, apresentou alta conversão e seletividade a 1,2-propanodiol e estabilidade na hidrogenólise do glicerol.

Portanto, um ponto fraco em sistemas com adição da resina de troca iônica, é que a temperatura da reação é limitada pela temperatura máxima de funcionamento da resina de troca iônica como estudado por BANAVALI (2006) e BRINGUÉ *et al.* (2006). Estudos recentes permitiram a utilização de uma resina de troca iônica com maior resistência ao calor do que a Amberlyst 15 (temperatura máxima de operação de 393 K), a Amberlyst 70,

levando a sistemas ainda mais ativos na hidrogenólise de glicerol. Os resultados obtidos mostraram que a Amberlyst 70 é termicamente estável até 473 K e quando comparada com outras resinas apresentou maior rendimento e conversão para os sistemas estudados.

CAPÍTULO 2
PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Catalisadores

2.1.1. Método de Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação em soluções aquosas, de modo a obter um catalisador com teor nominal de 2% em peso de platina (Pt), paládio (Pd) ou rutênio (Ru).

O suporte utilizado foi argila pilarizada com alumínio Aℓ-Pilc (Fluka, CAS 139264-88-3) que de acordo com o fabricante apresenta 12 a 19% de perda ao fogo, 4 a 8% de umidade e área superficial de 250 m^2/g. Os sais precursores empregados na preparação dos catalisadores de Pt, Pd e Ru foram respectivamente, Pt $(NH_3)_4Cl_2.0,68H_2O$ (Aldrich, 98%), $PdCl_2$ (Aldrich; 99,999%) e $RuCl_3.1,37H_2O$ (Aldrich; 99,98%).

A impregnação úmida foi feita através da adição de 20 g de suporte em contato com uma solução aquosa contendo o precursor metálico (0,7396 g do sal de platina, 0,6802 g do sal de Pd e 0,9374 g do sal de rutênio) até completa dissolução. Em seguida, a solução foi colocada em um balão no evaporador rotativo (ONDA® CIENTÍFICA LTDA), com banho a 333 K, rotação de 12 rpm e vácuo durante 5 h. Em seguida, os catalisadores foram levados à estufa por 12 h, a uma temperatura de 393 K. O material depois de seco foi triturado em gral de ágata.

2.1.2. Modificação dos Catalisadores

As características ácidas do suporte e, por conseqüência dos catalisadores, podem ser modificadas mediante alguns tratamentos. No caso deste trabalho, com o objetivo de diminuir a acidez do suporte utilizou-se um procedimento que consiste na deposição de Ba (II) na superfície da argila pilarizada, que já continha o metal ativo impregnado.

Foram adicionados 200 mL de uma solução 0,1 mol/L de $Ba(NO_3)_2$ para cada 2 g de catalisador. O sistema foi submetido à agitação magnética constante, a temperatura ambiente, durante 2 h. Em seguida, o material sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada, até ausência de cátions bário (que foi verificado

através de teste com $Na_2SO_{4(aq)}$). Os sólidos foram secos em estufa a 383 K por 6 h e identificados como Pt/Aℓ-PILC Ba e Ru/Aℓ-PILC Ba.

2.1.3. Tratamento Térmico dos Catalisadores

Após impregnação do agente ativo, na forma de sais metálicos ou de complexos, os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas geralmente não apresentam os sítios ativos. Sendo assim, a redução é realizada com o intuito de obter o elemento ativo na forma metálica, pois assim, é capaz de realizar a sua função hidrogenante/desidrogenante.

2.1.3.1. Redução dos Catalisadores

Os catalisadores de Pt, Pd e Ru suportados em argilas pilarizadas foram submetidos a uma redução em atmosfera de H_2 puro com uma vazão de 40 mL/min na temperatura de 673 K, durante 2 h com uma taxa de aquecimento de 10 K/min (JORDÃO, FIGUEIREDO e CARVALHO, 2008).

A redução dos catalisadores foi realizada em uma célula de vidro. Esta célula foi inserida em um forno cilíndrico vertical equipado com um programador-controlador de temperatura, onde foram estabelecidas as condições de tratamento. O gás foi admitido pela parte inferior da célula. A Figura 2.1 ilustra o equipamento utilizado.

Figura 2.1 – Equipamento usado para tratamento térmico.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

A caracterização de um catalisador fornece informações de três naturezas distintas, porém interrelacionadas, que são:

1. Composição e estrutura química, englobando composição, estrutura e proporções das fases e grupos funcionais presentes, tanto na superfície quanto no interior da partícula;
2. Propriedades texturais, como estrutura dos poros, área superficial e volume poroso, e propriedades mecânicas, como resistência térmica ao atrito e à abrasão;
3. Atividade e seletividade catalítica, ou seja, uma medida da capacidade de um catalisador em promover uma determinada reação química, maximizando a produção de uma determinada substância.

Em princípio, pode-se considerar que praticamente qualquer método de análise relacionado à ciência dos materiais tem potencial para ser usado na caracterização de catalisadores, assim como diversos métodos analíticos utilizados em outros ramos da química. Entretanto, a experiência tem demonstrado que apenas um número relativamente restrito de técnicas tem real importância na ciência da catálise. Ainda assim, o campo é muito vasto, e existem situações em que há mais de uma alternativa técnica disponível para a avaliação de uma determinada propriedade.

Os métodos de caracterização empregados neste trabalho foram os seguintes:

1. Área Superficial Específica – B.E.T.;
2. Redução à Temperatura Programada;
3. Difração de Raios X;
4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) de Piridina Adsorvida;
5. Dessorção de Piridina a Temperatura Programada

2.2.1. Área Superficial Específica – B.E.T.

A completa caracterização de um catalisador metálico suportado inclui a determinação, tanto da área metálica superficial, quanto da área superficial total. Nesses

catalisadores, a área superficial total, assim como o volume poroso, é função, exclusivamente, do suporte utilizado.

Muitos trabalhos utilizam o método de B.E.T. para determinar a área superficial específica dos catalisadores, ou seja, a área total (metal + suporte) e, eventualmente uma distribuição do tamanho dos poros. Neste trabalho, o método B.E.T. foi empregado para determinar a área superficial dos suportes, ou seja, a área acessível para impregnação dos sais precursores.

A principal técnica de determinação da área superficial total de materiais porosos é a da adsorção de moléculas de um gás ou de um líquido sobre a superfície. No caso de catalisadores usa-se normalmente a adsorção de um gás cuja molécula seja suficientemente pequena para penetrar em interstícios de até poucas dezenas de nanômetros. A área superficial total é dada diretamente pela quantidade de gás adsorvido numa monocamada, conhecendo-se a área coberta por cada molécula do gás. A medição da área superficial total exige que a adsorção seja física, o que não é totalmente possível uma vez que não existe adsorbato para o qual o calor de adsorção não seja função, pelo menos em parte, da natureza do adsorvente. As moléculas simples e não polares como as dos gases nobres e do nitrogênio (N_2), são aquelas cujo comportamento mais se aproxima do ideal. Dentre esses gases, o nitrogênio é o mais largamente utilizado.

O método de B.E.T., desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller, é o mais utilizado na determinação da área superficial total, e consiste, em linhas gerais, em uma extensão da isoterma de Langmuir para adsorção em multicamada.

Neste método, o volume de gás adsorvido numa monocamada é calculado através da Equação 2.1, a partir da determinação experimental de diversos pares de dados de volume total de gás adsorvido e pressão total, à temperatura de condensação do referido gás. A Equação 2.1 é conhecida como a equação de B.E.T (FIGUEIREDO, 1987).

$$\frac{P}{V.(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C-1)}{C.V_m}.\frac{P}{P_0} \qquad (2.1)$$

onde:

V = volume de gás adsorvido à pressão P;

V_m = volume de gás adsorvido na monocamada;

P_0 = pressão de saturação do gás adsorvido na temperatura do experimento;

P = pressão do gás adsorvido na temperatura do experimento;

C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada adsorvida e com o calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de V. Desta forma, é possível construir um gráfico de $\frac{P}{V.(P_0 - P)}$ em função de P, ou de P/P_0, e assim obter a equação da reta $y = a.x + b$, com constantes a e b dependentes de V_m *e* C.

$$a = \frac{C-1}{C.V_m} \tag{2.2}$$

$$b = \frac{1}{C.V_m} \tag{2.3}$$

Então, determina-se a constante V_m e, o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) é obtido facilmente pela equação dos gases ideais. A área superficial total pode ser obtida pela Equação 2.4:

$$S_g = s_m.N_m \tag{2.4}$$

onde:

S_g = área superficial específica;

s_m = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada (N_2) = 0,162nm^2;

N_m = número de moléculas adsorvidas na monocamada.

Os catalisadores foram analisados em um aparelho ASAP 2010 da Micromeritics (Figura 2.2), no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP.

Figura 2.2 - Equipamento usado para análise de área superficial específica

A técnica consiste em adicionar N_2 a um tubo padrão e a outro tubo de mesmo volume, contendo a amostra. A seguir, ambos os tubos são resfriados até a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), até atingirem a mesma pressão desejada, num dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N_2 e, com isso, é necessária a injeção de certa quantidade de N_2, até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

A superfície específica total foi calculada segundo o método B.E.T. e o volume total de poros foi calculado a uma pressão parcial P/P_0 = 0,98. A superfície externa (diferença entre as superfícies B.E.T. e de microporos, e compreende a contribuição de meso e macroporos) e o volume de microporos foram calculados pelo método t-plot. Já o volume de mesoporos foi calculado pelo método BJH (BARRET, JOYNER E HALENDA, 1951). As curvas de distribuição de tamanhos de poros são importantes para o estudo da estrutura porosa, estando relacionadas à área total do sólido e à homogeneidade do material obtido. Entre os métodos que podem ser usados para a determinação da distribuição de tamanho de poros, o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) é o mais indicado para a caracterização de sólidos microporosos e mesoporosos com diâmetro de poro de até 400 Å. O método BJH

utiliza a equação de Kelvin (TEIXEIRA, COUTINHO E GOMES, 2001) e assume o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão.

Foram analisadas as propriedades texturais pela avaliação das isotermas de adsorção de nitrogênio das argilas pilarizadas utilizadas como suporte, bem como dos catalisadores contendo Pt, Pd e Ru suportados em argila pilarizada (Aℓ-Pilc - Fluka).

Foi avaliada a morfologia original do sólido e as alterações que poderiam ser ocasionadas pela impregnação dos metais. É interessante ressaltar que previamente, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo (da ordem de 10^{-6} torr) a 623 K.

2.2.2. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de catalisadores sólidos, pois permite analisar os efeitos da preparação, do suporte, dos promotores e tratamentos térmicos, na formação das fases ativas dos catalisadores metálicos suportados. A técnica tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio (agente redutor) associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mescla hidrogênio/gás inerte como agente redutor, o que possibilita a medida dos consumos de hidrogênio mediante um detector de termocondutividade.

O princípio de funcionamento, em essência é muito simples e envolve: um reator em forma de "U" em quartzo, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador para determinar a quantidade de H_2 consumido durante a reação. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando atráves da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido. No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da seguinte equação:

$$MO_{(s)} + H_2 \rightarrow M_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad (2.5)$$

Como o hidrogênio é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (mescla H_2/gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de hidrogênio no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de hidrogênio.

Normalmente, este perfil é composto de um ou mais picos de consumo de H_2, contendo informações qualitativas relativas ao estado de oxidação das espécies redutíveis, e, quantitativas, relacionadas com a concentração do componente do catalisador. Assim, qualquer deslocamento na escala de temperatura pode indicar uma possível interação entre metais ou formação de liga no caso de catalisadores bimetálicos.

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, a TPR pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, como para o estudo do próprio mecanismo da redução, sendo esta última, em muitos casos, uma etapa básica na geração do catalisador ativo a partir de seu precursor oxidado. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode ser estudada através da associação do esquema de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra.

A Figura 2.3 demonstra o esquema de funcionamento do aparelho de TPR utilizado.

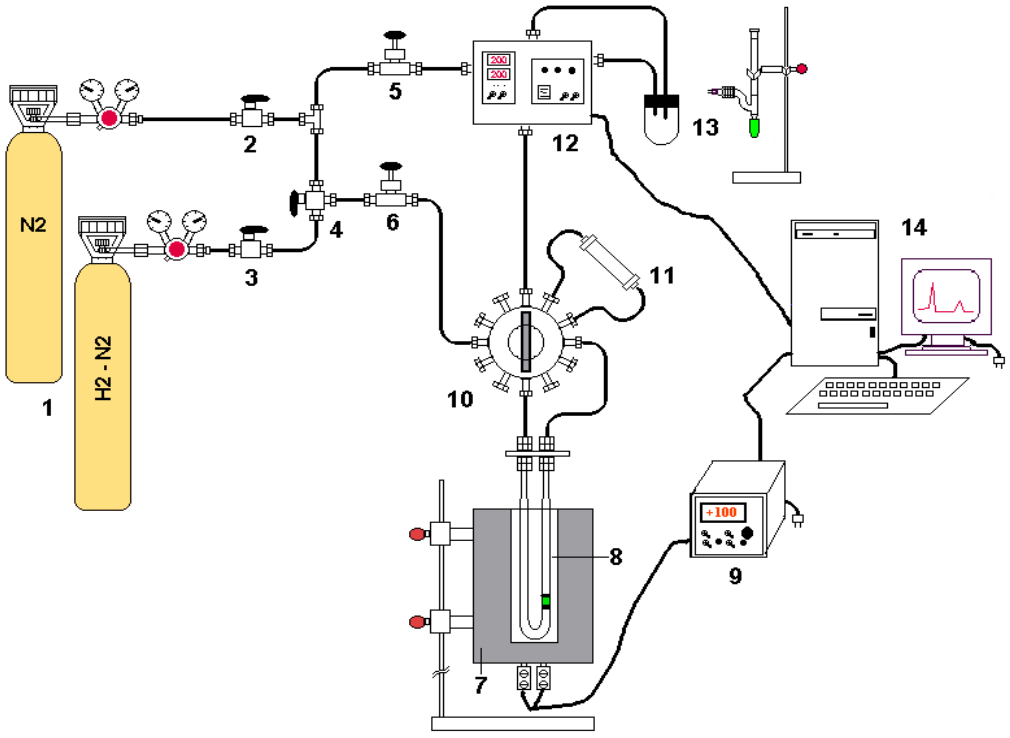


Figura 2.3 – Esquema da instalação experimental para TPR.

A Figura 2.3 (esquema de instalação experimental para o TPR) é constituída dos seguintes componentes: 1- Cilindros de gases para alimentação, 2- Válvula globo para controle do fluxo de nitrogênio, 3- Válvula globo para controle do fluxo da mistura hidrogênio-nitrogênio, 4- Válvula seletora de gás, 5- Válvula agulha para regular vazão do gás de referência (N_2), 6- Válvula agulha para regular vazão do gás de redução (H_2-N_2), 7- Forno, 8- Reator com amostra, 9- Controlador de temperatura, 10- Válvula de 12 vias, 11- Trapping com Zeólita, 12- Detector de condutividade térmica – TCD, 13- Sistema de purga e medida de vazão de gases, 14- Microcomputador para aquisição e tratamento de dados de redução.

Nos ensaios de TPR foram introduzidos 100 mg do catalisador no reator de quartzo em forma de U. Primeiramente, as amostras passaram por um processo de secagem em fluxo de N_2 até uma temperatura de 426 K por 30 minutos, a fim de remover qualquer umidade existente na superfície dos sólidos, evitando interferências no sinal elétrico ao longo da análise. Os catalisadores contendo paládio foram resfriados até a temperatura de

213 K, empregando-se um banho de gelo seco. Após a estabilidade da linha de base, o reator foi retirado lentamente do banho, deixando atingir a temperatura ambiente, e o processo de redução foi iniciado pela passagem de uma mistura de gás redutor, com uma vazão de 25 mL/min. A temperatura da análise foi programada até 1073 K, com uma taxa de aquecimento de 278 K/min.

2.2.3. Difração de Raios X – DRX

O método de DRX está baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos deste fenômeno determinou-se a relação entre a radiação utilizada, com o comprimento de onda λ, e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com a distância d funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg (Equação 2.6), que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n.\lambda = 2.d.sen(\theta) \qquad (2.6)$$

onde :

n = número inteiro

λ = comprimento de onda dos raios X incidentes

d = distância interplanar

θ = ângulo de difração

Com esta equação pode-se conhecer a distância entre os planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente, o tipo de átomo ou molécula responsável pelo espalhamento do feixe.

Na análise por difração de raios X, faz-se uma varredura de uma amostra do material, por uma variação contínua do ângulo de incidência do feixe monocromático de raios X. Os feixes, em ângulos onde a difração é construtiva, são detectados e os resultados são fornecidos em um difratograma, mostrando a intensidade do sinal difrata

do pela amostra em função do ângulo de incidência dos raios X. Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados. A análise química, portanto, não poderia ser utilizada para identificar fases polimórficas. A semelhança do comportamento térmico dos argilominerais também descarta a utilização isolada das técnicas termo-diferenciais. Por outro lado, na caracterização de argilas, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases.

O equipamento utilizado nesta análise foi um difratômetro Philips X'Pert PW3373 (Figura 2.4) equipado com monocromador de grafite, janelas automáticas com superfície total de varredura constante de 14 mm, porta-amostra giratório, temperatura ambiente e detector proporcional. Utilizou-se a radiação Kα do cobre (λ = 1,5418 Å), e uma potência de excitação de 2 kW (40 kV e 50 mA). A velocidade angular do goniômetro foi de 0,02º 2 θ e tempo de 0,4 s, e o intervalo usual de varredura foi de 2 θ = 2 a 35º.

Figura 2.4 – Equipamento utilizado para análise de DRX.

2.2.4.Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorvida

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas.

A espectroscopia no infravermelho é a medição da intensidade da absorção/reflexão de luz infravermelha, em relação ao comprimento de onda, realizada pela amostra. Um dos seus principais objetivos é o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas.

O espectro de infravermelho de um composto é uma fonte poderosa de informação a respeito da estrutura.

Uma molécula está em constante vibração: as suas ligações distendem-se (e contraem-se) relativamente umas as outras. Modificações nas vibrações de uma molécula resultam de absorção de radiação infravermelha.

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a freqüência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma.

Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal o resultado é um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

Podem ser obtidos espectros de IV de amostras gasosas, líquidas e sólidas. As "janelas" das celas devem ser de material transparente no infravermelho. Sendo assim, como nesse trabalho foram utilizadas amostras sólidas, foi necessário misturar a certa quantidade da amostra um sal altamente purificado (geralmente brometo de potássio). Essa mistura foi triturada e prensada a altas pressões com o intuito de formar uma pastilha translúcida.

Pastilhas contendo 10 mg de catalisadores de platina suportados em argilas pilarizadas foram preparadas sob pressão de 10 ton/cm^2 por 15 min. As pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico a 673 K por 2 h, sob vácuo. Após serem resfriadas à temperatura ambiente, foram submetidas a um fluxo de nitrogênio (50 mL/min^1) saturado com vapores de piridina durante 2 h. O excesso de piridina que permeou as pastilhas foi removido sob vácuo por 1 h. Posteriormente as pastilhas foram submetidas a tratamentos térmicos de 1 h a 373, 473, 573, 673, 773 e 873 K, sob vácuo. Após cada etapa do tratamento, as pastilhas foram submetidas a espectroscopia de infravermelho em um espectrômeto Nicolet model Protegé 460 como ilustra a Figura 2.5, na Faculdade de Química da PUC-Campinas. Os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm-1.

Figura 2.5 – Equipamento utilizado para análise de FTIR.

2.2.5. Dessorção de Piridina a Temperatura Programada - TPD

Diversas técnicas são utilizadas para identificar e quantificar a força de sítios ácidos, sendo a dessorção a temperatura programada de moléculas padrão a mais utilizada. Esta técnica foi realizada através do acompanhamento da perda de massa das amostras impregnadas com piridina e submetidas ao FTIR. Foi feito um TG da amostra saturada com piridina. A perda de massa em piridina corresponde ao total que estava adsorvido. Considerando que cada sítio ácido adsorve uma molécula de piridina, calcula-se a perda de massa como mmols de piridina, que é igual a mmols de sítios ácidos. Foram subtraídos dos resultados de perda de massa de cada amostra contendo piridina, a perda de massa de uma amostra que não foi submetida ao procedimento de adsorção de piridina, de modo que o resultado traduza apenas o teor de base que está incorporado na amostra, em função da temperatura.

2.3.Testes Catalíticos

Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de hidrogenólise do glicerol, com o intuito de verificar o efeito da temperatura, pressão e quantidade de catalisador, sobre a seletividade e conversão do substrato em diálcoois.

2.3.1. Descrição do Equipamento Experimental

O esquema experimental utilizado na avaliação do desempenho dos catalisadores na hidrogenólise do glicerol catalisada por Pt, Pd e Ru suportados em argilas pilarizadas encontra-se detalhado na Figura 2.6. O equipamento é constituído, principalmente, de um sistema de alimentação de gases, modelo BRGDS da Autoclave Engineers, e um reator *Parr* de alta pressão, constituído de aço inoxidável 316, equipado com um eixo de agitação mecânica com regulagem de velocidade e um sistema de alimentação gasosa.

O sistema de alimentação de gases é composto de um reservatório, com capacidade máxima de 80 bar, e uma válvula pneumática que controla a saída do gás do reservatório. Este sistema tem o objetivo principal de liberar o gás reagente para o reator, onde ocorre a reação química, mantendo a pressão constante. A pressão do reator é mantida constante por meio de uma válvula reguladora de pressão manual. O sistema de

alimentação de gases permite também a purga do reator com nitrogênio, após a introdução do catalisador no reator, para que se inicie a etapa de ativação *in situ* realizada antes da reação.

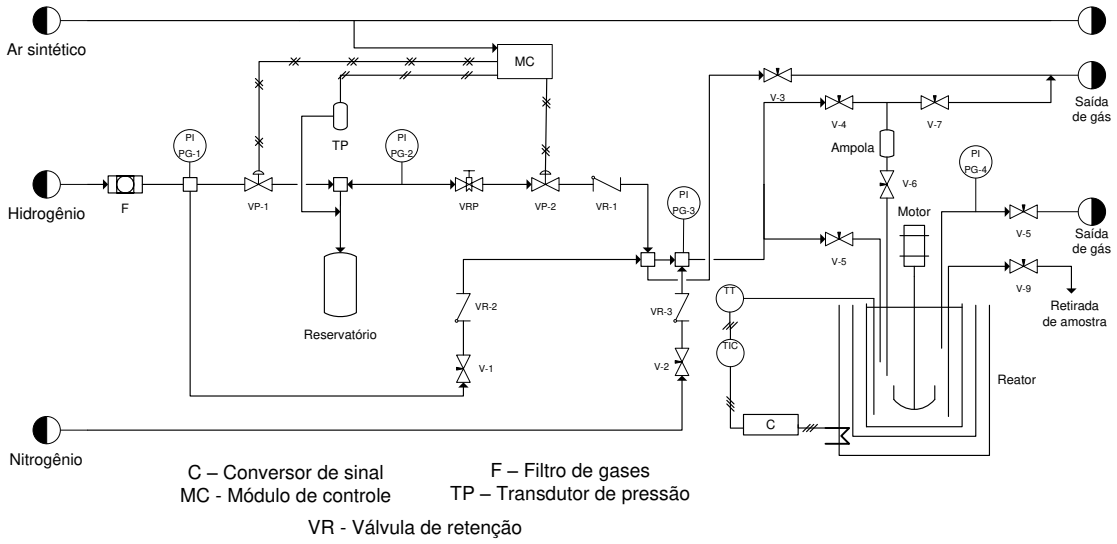


Figura 2.6 - Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos.

2.3.2. Condições Reacionais

Os primeiros testes catalíticos foram conduzidos de acordo com as condições apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Condições Típicas da Reação de Hidrogenólise do Glicerol.

Volume de Água (solvente)	80 mL
Volume de Glicerol	0,26 mol
Massa de Catalisador (2% de metal ativo)	0,75 g
Massa de Amberlyst 15	1,5 g
Taxa de Agitação	900 rpm
Pressão de Hidrogênio	50 bar
Temperatura da Reação	393 K
Pressão Inicial de H_2 no Tanque Pulmão	80 bar
Amostragem	1 mL

2.3.3. Ensaios Catalíticos

Uma solução contendo cerca de 0,26 mol de glicerol diluídos em 80 mL de água foi introduzida no reator Parr. A esta solução foram adicionados 0,75 g de catalisador contendo 2% de metal previamente reduzido e 1,5 g de Amberlyst 15 (concentração dos sítios ativos > 4,7 eq/Kg, temperatura máxima de operação = 393 K, diâmetro médio dos poros = 300 Å, área superficial = 53 m^2/g) junto com 80 mL de solvente (água). Em seguida o reator foi hermeticamente fechado.

O sistema foi purgado com nitrogênio e, em seguida com hidrogênio, para retirar totalmente o oxigênio. A pressão de hidrogênio no reator foi mantida constante no decorrer da reação. A temperatura dos testes catalíticos foi monitorada por um controlador de temperatura acoplado ao reator. Com o intuito de evitar a limitação da reação por transferência de massa, o sistema foi mantido sob agitação constante (900 rpm), a qual foi regulada por meio de um sistema de agitação mecânica. A função primária da agitação é a de aumentar as áreas interfaciais gás-líquido e líquido-líquido, aumentando dessa forma a taxa de transferência da massa do hidrogênio e do glicerol para a superfície do catalisador.

Após a purga do sistema, em intervalos regulares de tempo (10 s, 30 min e de 1 em 1 h até completar 10 h de reação) as amostras foram coletadas e, como a temperatura da reação era relativamente alta, os frascos foram resfriados durante esse processo visando evitar a perda de componentes voláteis.

Nos testes catalíticos foram realizadas reações sem o catalisador, somente com o suporte (argila pilarizada comercial) e só com a Amberlyst 15 como catalisadores com o intuito de realizar uma avaliação prévia da atividade proveniente do sistema reacional.

Alguns parâmetros como temperatura, pressão de H_2 e quantidade de catalisador no meio reacional foram variados com o objetivo de avaliar a influência de tais fatores na seletividade e rendimento da reação de hidrogenólise do glicerol. As temperaturas estudadas foram: 373, 393 e 453 K, enquanto as pressões de hidrogênio e quantidade de catalisador estudadas foram respectivamente, 30 e 50 bar e 0,5 e 0,75 g.

2.3.4.Análise Cromatográfica

As amostras do meio reacional foram quantificadas por cromatografia a gás. O equipamento utilizado foi um Cromatógrafo Thermoquest/Trace GC2000, equipado com

uma coluna capilar NST150 com estrutura química de éster de polietilenoglicol de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme, um detector por ionização em chama e o gás de arraste foi hélio.

As condições cromatográficas utilizadas durante esse trabalho foram as seguintes:

a) Temperatura do injetor: 523 K
b) Temperatura do detector: 573 K
c) Gás de arraste: He a uma vazão de 24 cm^3/min
d) Volume de amostra líquida injetado: 2 μL
e) Temperatura programada do forno: início em 313 K durante 0,5 min, aquecimento de 273 K/min até 393 K, aquecimento de 333 K/min até 523 K durante 8 min.

Os produtos da hidrogenólise foram quantificados empregando-se o método do padrão interno. As reações foram conduzidas em meio líquido, empregando-se água como solvente. As amostras recolhidas do meio reacional foram pesadas e a elas adicionadas uma solução de acetona em n-butanol (padrão interno) na proporção de 1:10 em massa.

A curva de calibração utilizada em todas as medidas foi confeccionada utilizando soluções-padrão com diferentes concentrações, na presença de n-butanol.

A Figura 2.7 ilustra um cromatograma típico dos principais produtos obtidos na hidrogenólise do glicerol.

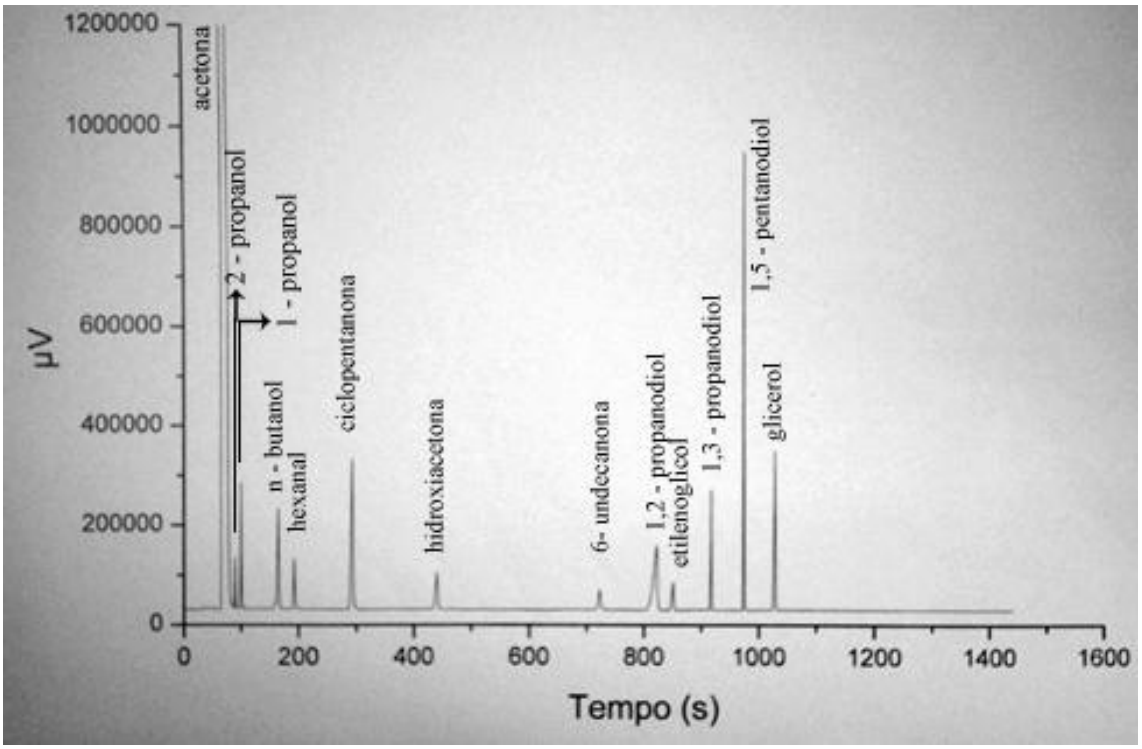


Figura 2.7 – Cromatograma característico da análise cromatográfica dos produtos obtidos na reação de hidrogenólise do glicerol.

2.3.5.Cálculo do Rendimento de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol

A conversão de glicerol foi representada apenas com base nos produtos que foram quantificados, enquanto que rendimento a 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol foi calculada tendo em conta a definição seguinte:

$$\text{Rendimento } (\%) = (C_{produto}/C_{inicial\ de\ glicerol}) \times 100 \qquad (2.7)$$

Onde: $C_{produto}$ = concentração do produto de interesse em mmol/L

$C_{inicial\ de\ glicerol}$ = concentração inicial de glicerol em mmol/L

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente Capítulo é destinado à apresentação e à discussão dos resultados experimentais obtidos no presente estudo. As caracterizações permitiram obter informações sobre a morfologia, composição química total e de superfície dos catalisadores preparados.

Em particular, os resultados dos testes catalíticos permitiram uma melhor compreensão dos efeitos da temperatura, pressão de H_2, quantidade de catalisador e acidez sobre os diversos catalisadores estudados, destinados à hidrogenólise do glicerol.

3.1.Caracterização dos Catalisadores

3.1.1. Área Superficial Específica – B.E.T.

As isotermas de adsorção para as argilas pilarizadas foram obtidas em trabalho anterior do grupo e correspondem a curvas do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (GREGG e SING, 1991), característica de materiais mesoporosos, podendo ou não conter microporos. Foi observado em trabalho realizado por Figueiredo (2009) nas isotermas das argilas pilarizadas um ciclo de histerese do tipo H4, caracterizado por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa, conforme a classificação da IUPAC, sem qualquer indicação de patamares em valores de P/P_0 elevados. SING *et al.* (1985) explicam que este comportamento pode ser obtido com partículas laminares agregadas, e corresponde a adsorção em poros do tipo fenda formados entre partículas com formato de lâminas. Neste tipo de poro, temos a formação de multicamadas durante o processo de adsorção, enquanto que a dessorção ocorre por evaporação capilar.

A partir das isotermas de adsorção foram determinados a área e volume de poros presentes na argila pilarizada e nos catalisadores de Pt, Pd e Ru suportados em Aℓ-Pilc. Os resultados obtidos encontram-se detalhados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Área e volume dos poros dos materiais utilizados neste trabalho.

	Área (m^2/g)		***Volume (mL/g)***		
Catalisador	**Microporos**	**Total**	**Microporos**	**Macroporos**	**Total**
Aℓ-Pilc	131,5	225,2	0,0697	0,1803	0,25
Pt/Aℓ-Pilc	95,5	160,5	0,0500	0,1500	0,20
Pd/Aℓ-Pilc	21,3	63,3	0,0116	0,0984	0,11
Ru/Aℓ-Pilc	94,1	158,2	0,0502	0,1198	0,17

De acordo com a Tabela 3.1 podemos observar que no caso do Pt/Aℓ-Pilc houve uma redução de 28,3% no volume de microporos quando comparado com Aℓ-Pilc. Considerando que o volume de mesoporos pode ser estimado pela diferença entre o volume de microporos e o volume total de poros (GIL *et al.*, 2001), é possível avaliar que para o catalisador de platina houve uma redução de 17,4% em relação ao volume de macroporos. Já para o Pd/Aℓ-Pilc a redução foi de 83,4% nos microporos e de 43,5% nos macro e mesoporos, quando comparados com a argila pilarizada. Para Ru/Aℓ-Pilc, quando comparado com a argila, observou-se que a redução no volume de microporos foi de 28,0% e de 32,1% nos macro e mesoporos. Contudo, podemos notar que a incorporação dos metais no suporte provoca uma perda de área superficial B.E.T. e diminuição no volume total de poros. Estas perdas são ocasionadas principalmente pela diminuição da microporosidade nos materiais, evidenciada pela redução do volume de microporos. Este efeito é menor no catalisador de Ru/Aℓ-Pilc, o que indica que em tal catalisador ocorreu menor dispersão metálica. Diante de tais fatores podemos notar que as partículas dos metais estudados afetam predominantemente os microporos.

A incorporação de paládio leva a uma redução no volume total de poros, impedindo assim o acesso aos poros com diâmetro inferior a 100 Å. Após a calcinação os poros são preservados, sugerindo que a morfologia não é alterada, e os poros com diâmetros menores do que 100 Å voltam a ser acessíveis como mostrado em estudos realizados por FIGUEIREDO (2009) no LDPC da Unicamp. Os demais materiais analisados não apresentaram alterações significativas no comportamento quando os metais foram incorporados.

3.1.2. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A análise dos perfis de TPR dos sistemas catalíticos permite estudar a redutibilidade do catalisador e as possíveis interações metálicas.

Os valores teóricos de consumo de hidrogênio podem ser obtidos a partir de equações balanceadas de redução dos metais. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Consumo de H_2 para os catalisadores de Pt, Pd e Ru suportados em argila pilarizada comercial.

Catalisador	***Redução***	***Consumo teórico (µmol H_2/mg metal)***	***Consumo calculado (µmol H_2/mg metal)***
Pt/Aℓ-PILC	Pt(II) -- Pt(0)	5,1	4,9
Pd/Aℓ-PILC	Pd(II) -- Pd(0)	9,7	7,1
Ru/Aℓ-PILC	Ru (III) -- Ru(0)	14,8	16,7

Podemos observar que os valores de consumo de H_2 teórico e calculado são próximos. Apenas no caso do Pd o consumo real é inferior ao teórico, o que deve estar relacionado à baixa dispersão do metal no suporte. Assim, partículas grandes dificultam a redução das espécies metálicas presente no seu interior.

3.1.3. Difração de Raios X

Os resultados obtidos durante a análise para a argila comercial utilizada como suporte (Aℓ-PILC) encontram-se detalhados na Figura 3.1.

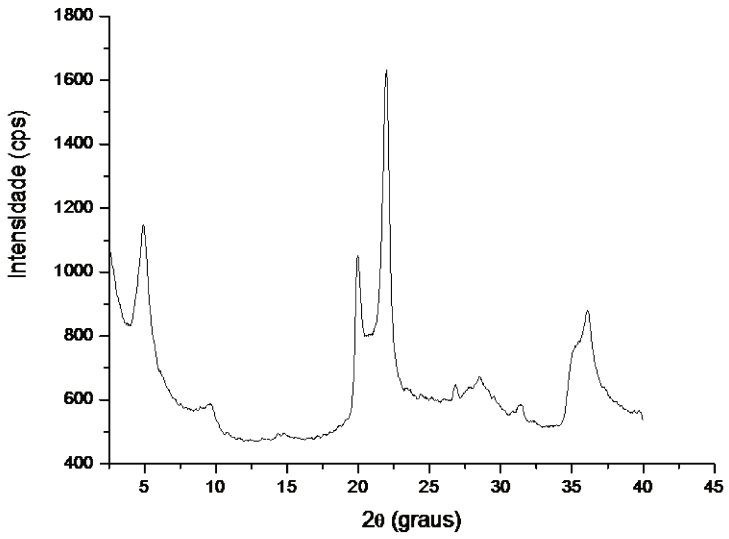


Figura 3.1 – Difratograma da Aℓ-PILC.

Como podemos observar no difratograma acima, o pico 001 está deslocado para uma angulação baixa (2 θ = 4,92º), o que corresponde a um espaçamento entre as camadas do material de d = 18,0 Å.

Foi observado também que a deposição dos metais na superfície da argila pilarizada não causou mudanças significativas na distância interlaminar, sendo os valores de $d_{(001)}$ para Pt/Aℓ-PILC, Pd/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC foram respectivamente, 17,5; 17,0 e 17,5 Å, portanto, podemos concluir que a estrutura da argila pilarizada se mantém estável em relação à deposição de metais.

3.1.4. Acidez

O espectro vibracional da piridina adsorvida numa superfície ácida sofre modificações de acordo com o tipo de sítio ácido em que se encontra ligada. Através da mudança na freqüência de certas vibrações no espectro da piridina adsorvida a uma superfície ácida, é possível determinar a proporção entre os sítios ácidos de Brönsted e os de Lewis existentes.

As camadas do suporte e os pilares de óxidos metálicos contribuem com a acidez das argilas pilarizadas, levando a estruturas que apresentam acidez tanto do tipo de Brönsted quanto de Lewis (FIGUERAS, 1988). A acidez de Brönsted está associada às hidroxilas estruturais expostas na superfície, nas extremidades das camadas ou em defeitos

na estrutura cristalina, enquanto os sítios de Lewis estão presentes principalmente nos óxidos metálicos que formam os pilares (BRADLEY e KIDD, 1993). Contudo, BODOARDO, FIGUERAS E GARRONE (1994) têm demonstrado que os pilares também podem contribuir significativamente com sítios ácidos de Brönsted. Sendo assim, de acordo com a Figura 3.2, observamos que a banda A está relacionada com a interação da piridina com os sítios ácidos de Brönsted. Já a banda C está relacionada com os sítios ácidos de Lewis e a banda B é onde ocorre a contribuição dos dois tipos de sítios ácidos presentes na amostra.

Os espectros na região do infravermelho do catalisador Pt/Aℓ-PILC impregnado com piridina e submetido a tratamentos térmicos estão detalhados na Figura 3.2.

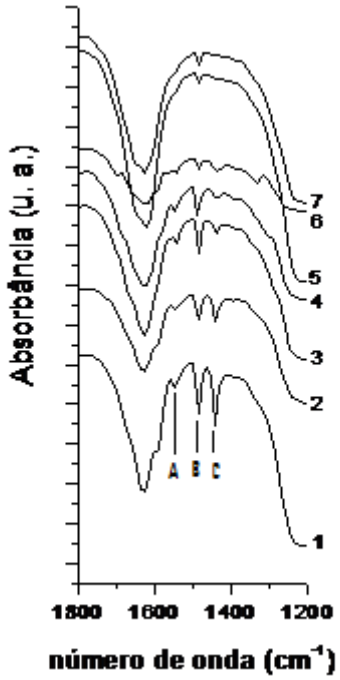


Figura 3.2 – Espectros de FTIR da amostra de Pt/Aℓ-PILC impregnada com piridina após tratamentos térmicos a 1) temperatura ambiente, 2) 373 K, 3) 473 K, 4) 573 K, 5) 673 K, 6) 773 K e 7) 873 K.

Verificou-se que a banda A e C diminuem com o aquecimento, até o desaparecimento total acima de 773 K. Tal redução na acidez está relacionada com a

desidroxilação da superfície e/ou à perda total das moléculas de água (TICHIT *et al.*, 1985). Portanto, dependendo da aplicação do catalisador, podem ser obtidos catalisadores com diferentes tipos de acidez.

É interessante salientar que os sítios ácidos podem ser facilmente regenerados uma vez que a reação de desidratação é reversível a temperatura ambiente, sendo os pilares reidratados em poucos minutos (LAMBERT e PONCELET, 1997).

3.1.5. Caracterizações realizadas para os catalisadores modificados com bário

Estudos realizados por FIGUEIREDO, JORDÃO e CARVALHO (2009) mostraram que neste processo temos o recobrimento parcial da superfície do catalisador com Ba(II) resultando em duas alterações importantes: diminuição do parâmetro de dispersão obtido por análise de quimissorção e redução da acidez de Lewis. Em relação à dispersão, que no caso da platina é reduzida de 69% para 60%, supõe-se que está ocorrendo um recobrimento parcial das partículas metálicas pelo óxido de bário. Os resultados das análises de FTIR para os catalisadores de Pt/Aℓ-PILC e Pt/Aℓ-PILC Ba encontram-se detalhados na Figura 3.3.

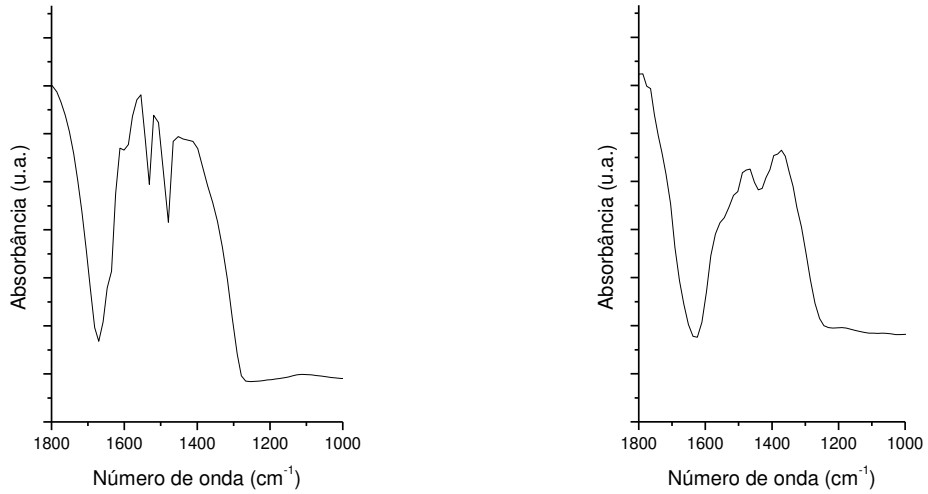


Figura 3.3 – Espectros de FTIR das amostras de Pt/Aℓ-PILC (esquerda) e Pt/Aℓ-PILC Ba (direita) impregnadas com piridina e submetidas a tratamento térmico a temperatura ambiente.

A análise de FTIR das amostras com piridina mostrou que o tratamento com Ba(II) permitiu reduzir significativamente a intensidade das bandas relacionadas com os sítios ácidos.

Após essa análise qualitativa, foi realizada a quantificação dos sítios ácidos mediante perda de massa nas amostras. Os resultados encontram-se detalhados na Figura 3.4.

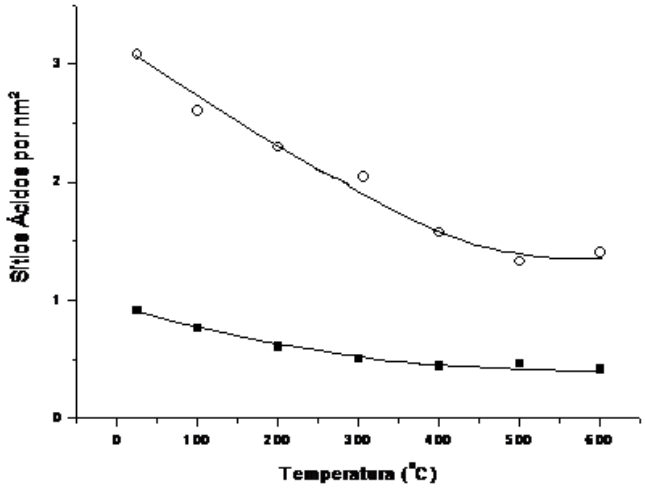


Figura 3.4 – Número de sítios ácidos por nm^2 de área superficial das amostras Pt/Aℓ-PILC (o) e Pt/Aℓ-PILC Ba (■), impregnadas com piridina em função da temperatura.

Podemos observar na figura acima que o tratamento com bário realmente foi eficiente, uma vez que houve uma redução considerável de sítios ácidos no catalisador modificado. É notável também a influência da temperatura, uma vez que os sítios foram reduzidos pela metade se compararmos as condições ambientais com aquelas obtidas após tratamento térmico a 873 K. Estes valores estão de acordo com dados da literatura para argilas pilarizadas (NARAYANAN e DESHPANDE, 2000) E (SINGH *et al.*, 2007).

Durante a análise de B.E.T. foi possível observar que a modificação do catalisador alterou a área e a porosidade do material. No caso da platina, por exemplo, houve uma redução no volume de microporos de 35,0% e na área superficial total de 22,1% que está relacionada com a diminuição no volume de poros ocasionada pelo preenchimento com bário. Estudos realizados por CORBOS *et al.* (2007) demonstraram que a adição de bário em catalisadores de platina suportados em alumina e sílica provocam uma redução na área

superficial, sendo este efeito mais pronunciado com o aumento na quantidade de bário incorporado.

Portanto, os resultados demonstram que o tratamento com bário foi eficiente, uma vez que alterou significativamente a acidez do sólido.

3.2. Desempenho Catalítico na Reação de Hidrogenólise do Glicerol

Avaliações prévias das atividades provenientes do sistema reacional foram realizadas, promovendo-se a reação de hidrogenólise do glicerol conforme descrito no item 2.3.2., utilizando primeiramente como catalisador somente a argila pilarizada comercial (suporte) e posteriormente somente a Amberlyst 15. Os resultados obtidos permitiram concluir que na reação com ausência dos catalisadores Pt/Aℓ-PILC, Pd/Aℓ-PILC ou Ru/Aℓ-PILC não houve formação dos produtos de interesse, implicando que somente a Amberlyst 15 ou mesmo o suporte (argila pilarizada comercial) não podem catalisar a reação de hidrogenólise do glicerol. Contudo, quando 0,75 g de catalisador de Ru/Aℓ-PILC foi utilizado sem a Amberlyst 15 houve a formação de pequena quantidade de etilenoglicol (0,4 mmol/L). A Figura 3.5 mostra o acompanhamento cinético da formação dos produtos.

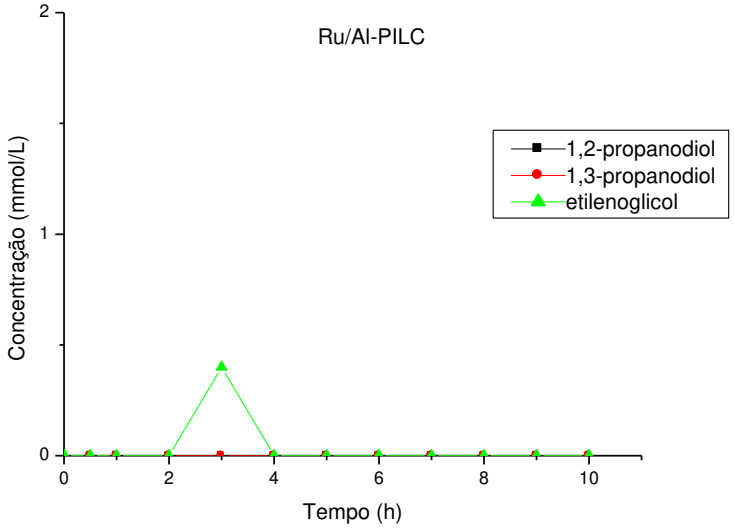


Figura 3.5 – Gráfico da Concentração (mmol/L) dos produtos obtidos na hidrogenólise do glicerol em função do tempo (h) utilizando o catalisador de rutênio sem a Amberlyst 15.

Não foi detectado nessa reação 1,2-propanodiol nem 1,3-propanodiol, sugerindo que o etilenoglicol é formado diretamente a partir do glicerol, como produto da degradação do mesmo. Estudos realizados por MIYAZAWA *et al.* (2007 (a)) sugerem um esquema de reação de degradação do glicerol como o da Figura 3.6.

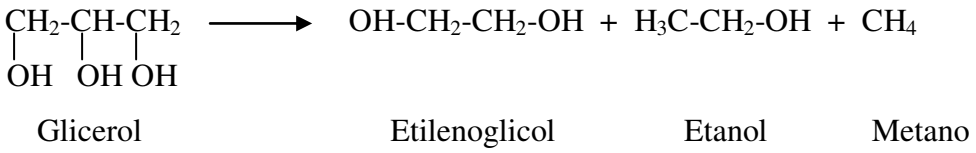


Figura 3.6 – Esquema da Reação de Degradação do Glicerol.

O comportamento observado é indicativo da capacidade do rutênio em promover a quebra de ligações C-C nas condições de reação utilizadas. No entanto, este mesmo metal já demonstrou a maior capacidade hidrogenante dentre os metais anteriormente testados pelo grupo (platina, paládio e rutênio) (FIGUEIREDO, 2009). Assim, sistemas compostos por Pt/Aℓ-PILC, Pd/Aℓ-PILC ou Ru/Aℓ-PILC em conjunto com a Amberlyst 15 aliam a capacidade hidrogenante dos metais com a acidez da resina, podendo ser promissores nas reações de hidrogenólise do glicerol a diálcoois, como estudado por MIYAZAWA *et al.* (2006).

Portanto, verificou-se a necessidade da utilização da Amberlyst 15 associada ao catalisador suportado em argila pilarizada, mesmo esta apresentando elevada acidez, uma vez que a hidrofobicidade ou o tipo de acidez presente em cada material pode estar influenciando os resultados iniciais obtidos. Foi verificado através dos espectros de FTIR que as camadas do suporte e os pilares de óxidos metálicos contribuem com a acidez das argilas pilarizadas, levando a estruturas que apresentam acidez tanto do tipo de Brönsted quanto de Lewis (FIGUERAS, 1988). A acidez de Brönsted está associada às hidroxilas estruturais expostas na superfície, nas extremidades das camadas ou em defeitos na estrutura cristalina, enquanto os sítios de Lewis estão presentes principalmente nos óxidos metálicos que formam os pilares (BRADLEY e KIDD, 1993). Já a Amberlyst 15 é um copolímero de estireno-divinilbenzeno, cuja acidez está associada à presença de grupos sulfônicos (-SO_3H) como mostrado na Figura 3.7, portanto a resina apresenta sítios ácidos

de Brönsted. A concentração de sítios ácidos na Amberlyst 15 é de 3,8 mmol/g (SAMPAIO, 2008). Além disso, esse material possui uma estrutura polimérica macroporosa e seu diâmetro médio de poro é de cerca de 300 Å (HARMER e SUN, 2001). Sua estrutura polimérica é altamente organizada e sua composição química indica uma elevada hidrofobicidade, que pode fornecer uma melhor interação entre os reagentes e o sítio ácido (SO_3H). Estudos realizados por GONÇALVES (2006) revelam que a resina possui também um estado de transição para transferência de prótons bastante polarizado, que pode estar associado à acidez do grupo ($-SO_3H$), com características ácidas similares a do ácido sulfúrico.

Quando comparamos a acidez presente nos materiais em questão, observamos que tanto a argila pilarizada como a Amberlyst 15 apresentam acidez de Brönsted e em relação à intensidade dos sítios ácidos notamos uma diferença significativa entre os materiais, uma vez que de acordo com as caracterizações realizadas encontramos que a concentração de sítios ácidos na argila pilarizada é igual a 0,7 mmol/g e na Amberlyst 15 é de 3,8 mmol/L o que justificaria o comportamento até o momento observado. Contudo a outra hipótese que explicaria os resultados obtidos estaria relacionada com a composição química da Amberlyst 15 que indica uma elevada hidrofobicidade, que pode fornecer uma melhor interação entre os reagentes e o sítio ácido (SO_3H). Já a argila pilarizada é bastante hidrofílica, e retém muita água em sua estrutura, comprometendo assim a condução da reação.

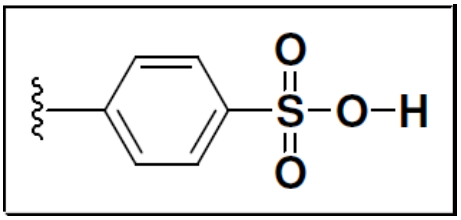


Figura 3.7 – Sítio Ácido da Amberlyst 15

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para os desempenhos dos sólidos Ru/Aℓ-PILC, Pt/Aℓ-PILC ou Pd/Aℓ-PILC na presença de Amberlyst 15, na reação de hidrogenólise do glicerol. A Figura 3.8 apresenta o rendimento de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etilenoglicol e 1-propanol ao longo da reação para os catalisadores de Pd/Aℓ-PILC, Pt/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC, respectivamente.

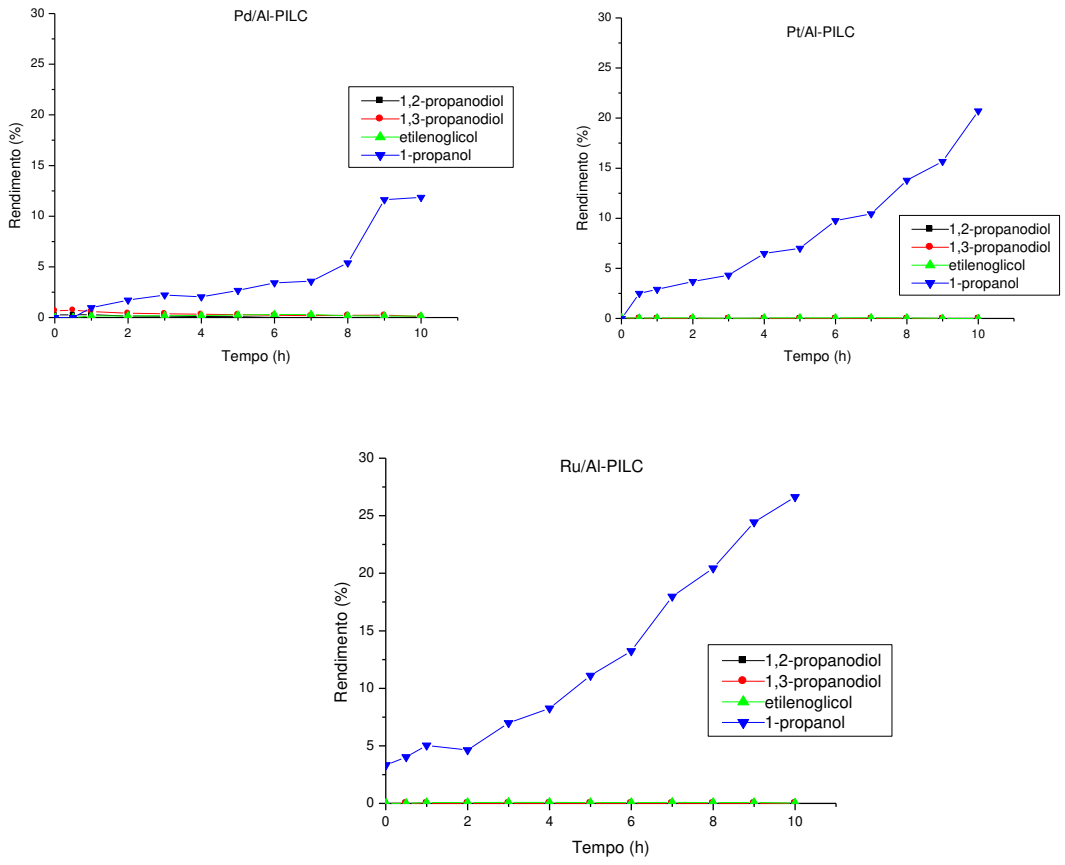


Figura 3.8 – Rendimento (%) pelo tempo (h) dos principais produtos formados na reação de hidrogenólise do glicerol. A reação foi conduzida a 50 bar de pressão de H_2, 393 K, 20 mL de glicerol, 80 mL de água, 0,75 g de catalisador e 1,5 g de Amberlyst 15.

De acordo com os resultados obtidos, podemos concluir que para o catalisador Pd/Aℓ-PILC ocorre a formação dos produtos de interesse (1,2 e 1,3-propanodiol), embora em quantidades pequenas. O máximo de produção de 1,2-propanodiol ocorreu após 30 min de reação. Em relação ao 1,3-propanodiol, observa-se um máximo de produção após 10 segundos de reação, medidos a partir do momento em que as condições reacionais (temperatura e pressão) foram atingidas, o que indica que a formação do 1,3-propanodiol estava ocorrendo antes mesmo da temperatura e pressão serem atingidos. A seletividade a 1,2-propanodiol atingiu 25,8 % e o rendimento 0,27 % em 30 min de reação e a conversão foi de 1,0 %. Já a seletividade a 1,3-propanodiol em 10 segundos de reação foi de 67%, com conversão de 1,0% e o rendimento de 0,67%. Outro produto formado foi o 1,5-

pentanodiol, atingindo seletividade de 7,9% e rendimento de 0,079%. Para os catalisadores Pt/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC não houve formação de 1,2-propanodiol. Já o 1,3-propanodiol é observado para o catalisador de platina em 10 segundos de reação a seletividade de 46% e rendimento de 0,05% e conversão de 0,1%.

Outro fator observado é que nas condições analisadas ocorre formação de etilenoglicol para os três catalisadores em estudo, porém em quantidade pequena, que provavelmente é proveniente da degradação do glicerol. Já o 1-propanol está presente nas reações estudadas em quantidade elevada, sua formação aumenta à medida que o tempo de reação aumenta. Para os catalisadores Pd/Aℓ-PILC, Pt/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC após 10 h de reação observou-se seletividade a 1-propanol iguais a 97,4; 96,3 e 99,4%, respectivamente. A conversão para os catalisadores de paládio, platina e rutênio em 10 h de reação foi igual a 12,2; 21,5 e 26,8% e o rendimento de 11,86; 20,7 e 26,6%.

Portanto, após análise dos resultados, é possível concluir que nas condições analisadas nesta primeira etapa, provavelmente a reação de hidrogenólise do glicerol está ocorrendo rapidamente, principalmente para os catalisadores Pt/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC , não sendo possível observar a formação dos produtos de interesse. Tal fato pode ser confirmado pela presença de grande quantidade de 1-propanol no meio reacional, formado a partir do 1,3-propanodiol. O esquema reacional proposto por Miyazawa *et al.* (2007) ilustrado na Figura 3.9 pode representar as prováveis etapas das reações ocorridas, uma vez que foram obtidos alguns produtos neste trabalho.

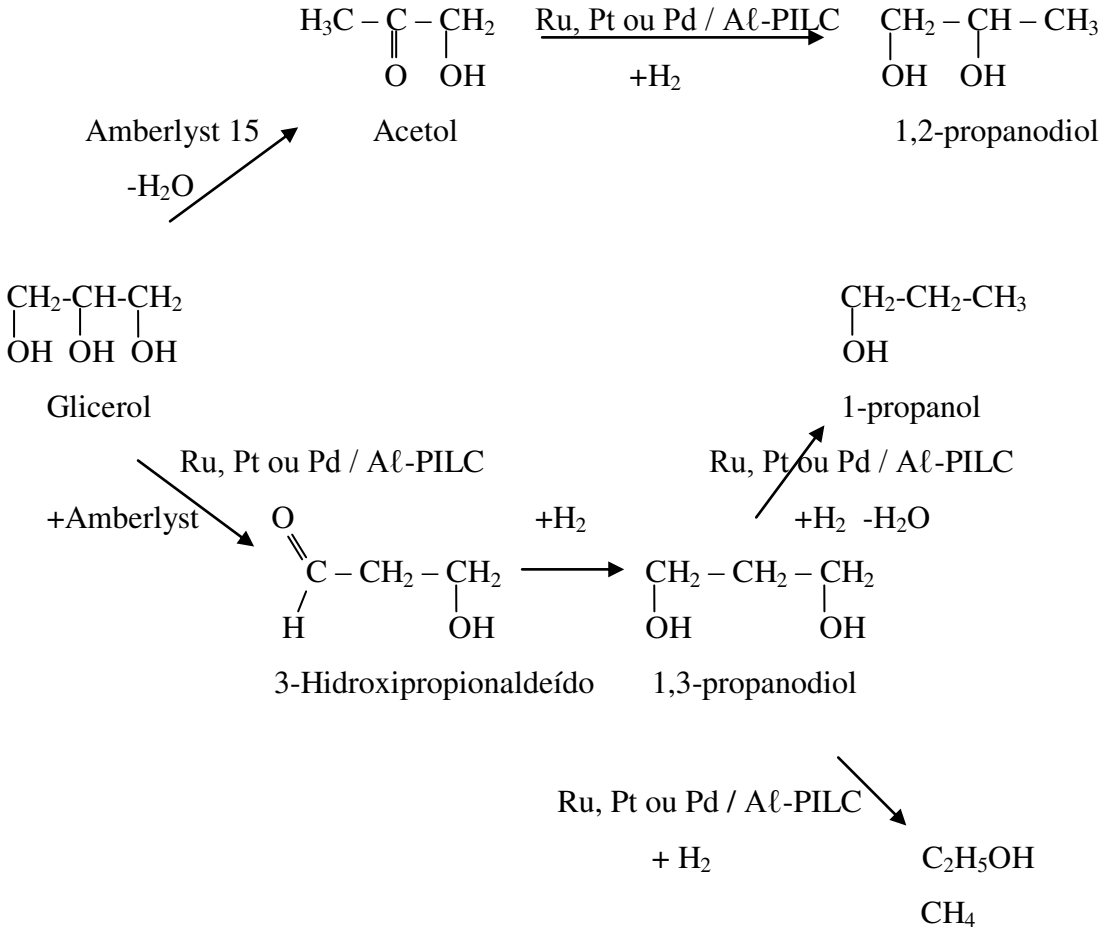


Figura 3.9 – Esquema da Reação de Hidrogenólise do Glicerol.

De acordo com KUSUNOKI *et al.*, (2005) a acidez é fundamental para a melhoria na atividade catalítica e a hidrogenólise de glicerol para 1,2-propanodiol ocorreria pela desidratação de glicerol para acetol na resina de troca iônica, com subseqüente hidrogenação para 1,2-propanodiol. No entanto, os resultados indicam que os sistemas catalíticos estudados apresentam elevada acidez, já que o processo de hidrogenólise está atingindo a formação do álcool primário. Os resultados da caracterização dos catalisadores por análise de FTIR indicaram elevada acidez para os sólidos analisados, sendo possível observar tanto acidez de Lewis quanto de Brönsted. A adição da Amberlyst 15 contribuiu significativamente para o aumento da acidez no meio reacional.

Como as características ácidas do suporte e, por conseqüência dos catalisadores, podem ser modificadas mediantes alguns tratamentos, como deposição de Ba (II) na

superfície da argila pilarizada, que já continha o metal ativo impregnado, utilizou-se o catalisador de Ru/Aℓ-PILC tratado com bário, identificado com Ru/Aℓ-PILC Ba para fazer uma reação de hidrogenólise do glicerol, nas mesmas condições iniciais, com o intuito de avaliar a influência da acidez nos resultados obtidos anteriormente. Os resultados obtidos encontram-se detalhados na Figura 3.10.

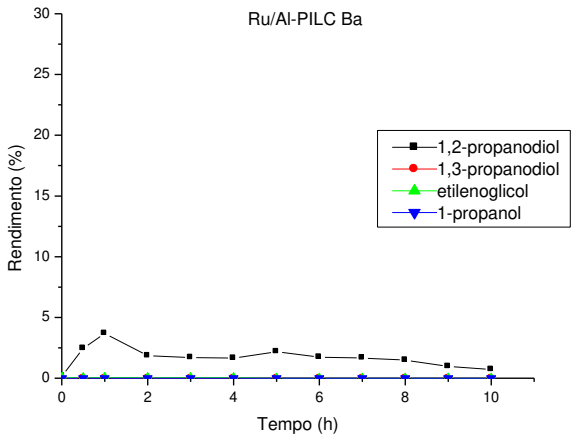


Figura 3.10 – Gráfico do rendimento (%) dos produtos obtidos na hidrogenólise do glicerol em função do tempo (h). A reação foi conduzida a 50 bar de pressão de H_2, 393 K, 20 mL de glicerol, 80 mL de água, 0,75 g de Ru/Aℓ-PILC Ba e 1,5 g de Amberlyst.

Como podemos observar, com o catalisador Ru/Aℓ-PILC Ba houve a formação de 1,2-propanodiol, em quantidades apreciáveis, atingindo o máximo de produção em 1h de reação. A seletividade para o 1,2-propanodiol foi de 98,1% e o rendimento de 3.7%. A conversão máxima para tal catalisador foi de 3,8% após 1 h de reação. Os resultados mostram que a acidez do meio reacional influencia na atividade do catalisador, uma vez que nas mesmas condições reacionais foi possível observar formação do produto de interesse para o catalisador Ru/Aℓ-PILC Ba, fato que não ocorreu com o catalisador Ru/Aℓ-PILC.

Contudo, diversos estudos como aqueles realizados por MIYAZAWA *et al.* (2007 (b)) mostraram que a acidez do suporte é fundamental para a melhoria na atividade catalítica, portanto os resultados encontrados podem estar relacionados com o fato do tratamento com bário, além de reduzir os sítios ácidos conforme mostrado na Figura 3.4, ter

diminuído também o número de sítios do metal disponíveis para ligação, conseqüentemente ocorre uma diminuição em sua atividade, uma vez que a reação se processa mais lentamente. Se tais fatos ocorrerem, temos que com a diminuição da atividade do catalisador conseguimos observar os produtos de interesse, sendo assim, podemos supor que para os catalisadores sem tratamento com bário, principalmente os catalisadores de platina e rutênio, o sistema é tão ativo que não estamos observando 1,2 nem 1,3-propanodiol como esperado e sim etapas posteriores.

3.2.1. Influência da Temperatura

O efeito da temperatura sobre o desempenho dos catalisadores na reação de hidrogenólise do glicerol foi estudado para os catalisadores de Pd/Aℓ-PILC, Pt/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC na presença de Amberlyst 15. Basicamente três temperaturas foram estudadas: 373, 393 e 453 K. Os resultados do rendimento (%) de 1,2, 1,3-propanodiol, etilenoglicol e 1-propanol obtidos para os catalisadores de Pd/Aℓ-PILC, Pt/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC se encontram detalhados na Figura 3.11, 3.12 e 3.13, respectivamente.

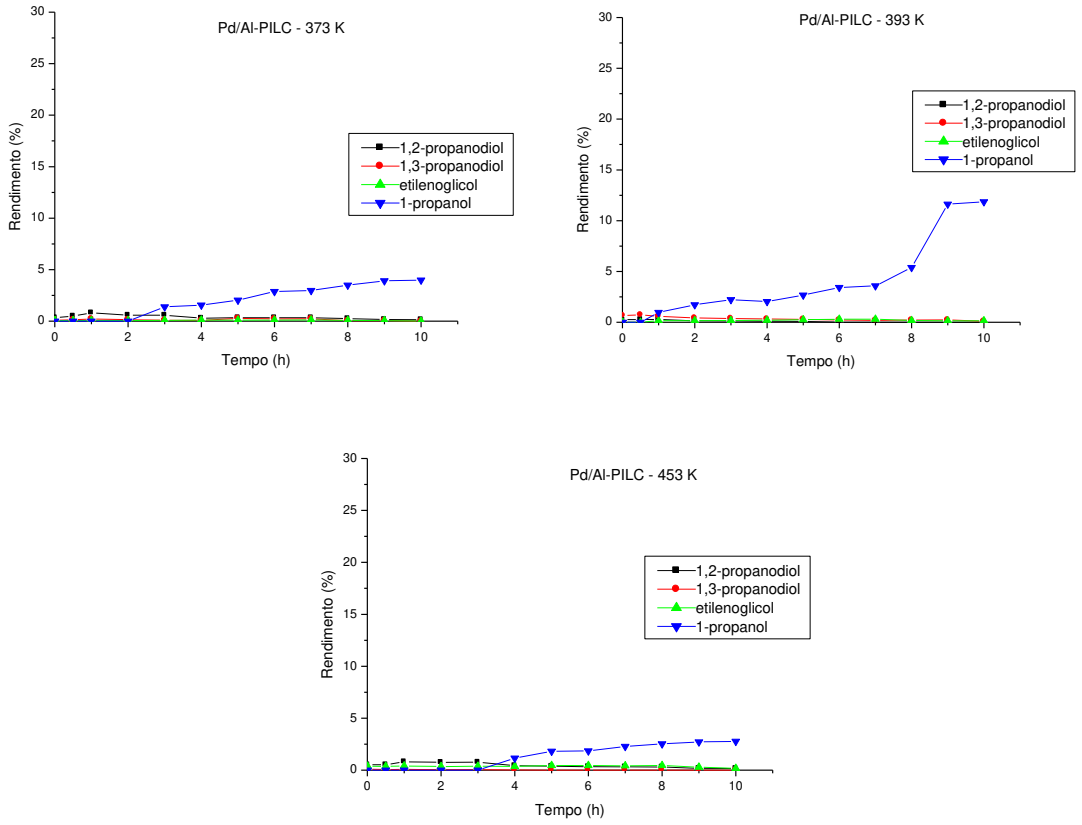


Figura 3.11- Gráfico do Rendimento (%) dos principais produtos obtidos em função do tempo (h) para as diferentes temperaturas estudadas. A reação foi conduzida a 50 bar de pressão de H_2, 20 mL de glicerol, 80 mL de água, 0,75 g Pd/Aℓ-PILC e 1,5 g de Amberlyst 15.

Podemos observar que para o catalisador Pd/Aℓ-PILC a 373 K tivemos uma produção máxima de 1,2-propanodiol (21,0 mmol/L) em 1 h de reação. O rendimento foi de 0,8%. A seletividade e conversão após 1 h de reação foram de 72,6 e 1,1%, respectivamente. No caso do 1,3-propanodiol a produção máxima (7,04 mmol/L) foi após 5 h de reação. A seletividade e conversão após 5 h foram 9,7 e 2,7%, respectivamente. O rendimento foi de 0,27%. Nessas condições também foram identificados 6-undecanona e 1,5-pentanodiol (seletividades de 0,6% e 4,9%, respectivamente). Já a 393 K foi possível observar após 1 h de reação produção máxima (6,90 mmol/L) de 1,2-propanodiol. Após 1 h a seletividade foi de 13,1%, conversão de 2,0% e rendimento de 0,27%. Para o 1,3-propanodiol, a produção máxima (17,0 mmol/L) foi observada 10 segundos após a

temperatura e pressão serem atingidas. A seletividade neste tempo foi de 67,0 %, a conversão de 1% e rendimento de 0,67%. Em relação à temperatura de 453 K, foi observado produção máxima (22,1 mmol/L) de 1,2-propanodiol em 1 h de reação. A seletividade após 1 h foi de 57,2 %, a conversão de 1,4% e o rendimento de 0,8%. Para o 1,3-propanodiol, a produção máxima (2,64 mmol/L) se deu 10 segundos após temperatura e pressão serem atingidos (453 K e 50 bar). A seletividade, conversão e rendimento neste tempo foram de 9,2, 1 e 0,1%, respectivamente. Outros produtos observados foram 6-undecanona e 1,5-pentanodiol (seletividades de 5,0% e 4,7%, respctivamente).

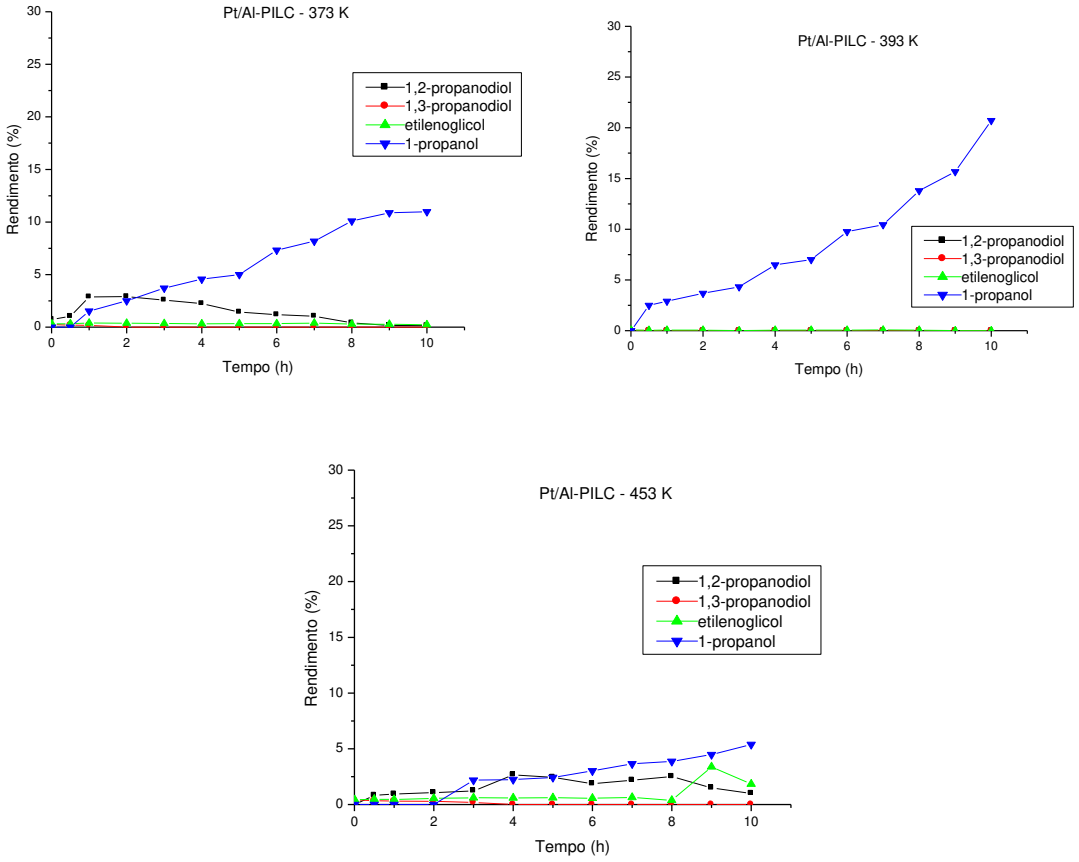


Figura 3.12- Gráfico do Rendimento (%) dos principais produtos obtidos em função do tempo (h) em diferentes temperaturas. A reação foi conduzida a 50 bar de pressão de H_2, 20 mL de glicerol, 80 mL de água, 0,75 g de Pt/Aℓ-PILC e 1,5 g de Amberlyst 15.

Para o catalisador Pt/Aℓ-PILC a 373 K a produção máxima (79,56 mmol/L) de 1,2-propanodiol ocorreu após 2 h de reação. A seletividade, conversão e rendimento após essas 2h foram respectivamente de 50,1, 5,7 e 3,0%. No caso do 1,3-propanodiol foi possível observar maior produção (6,91 mmol/L) após 10 segundos do início da reação. A seletividade após este tempo foi de 19,3%, a conversão foi de 1,0% e o rendimento de 0,25%. Foi observado também 1,5-pentanodiol (seletividade de 3,4%). Já a 393 K não foi possível observar formação de 1,2-propanodiol. No caso do 1,3-propanodiol foi observado após 10 segundos de reação pequena quantidade (1,35 mmol/L). A seletividade, conversão e rendimento foram de 46, 0,1 e 0,05%. Para a temperatura de 453 K foi observado maior produção de 1,2-propanodiol (71,48 mmol/L) após 4 h de reação. A seletividade foi de 46,2% e a conversão de 5,7% e o rendimento de 2,7 após 4 h. O 1,3-propanodiol apareceu em maior quantidade (11,12 mmol/L) também nos 10 segundos iniciais, atingindo seletividade, conversão e rendimento neste tempo de 49,7; 0,8 e 0,4 %.

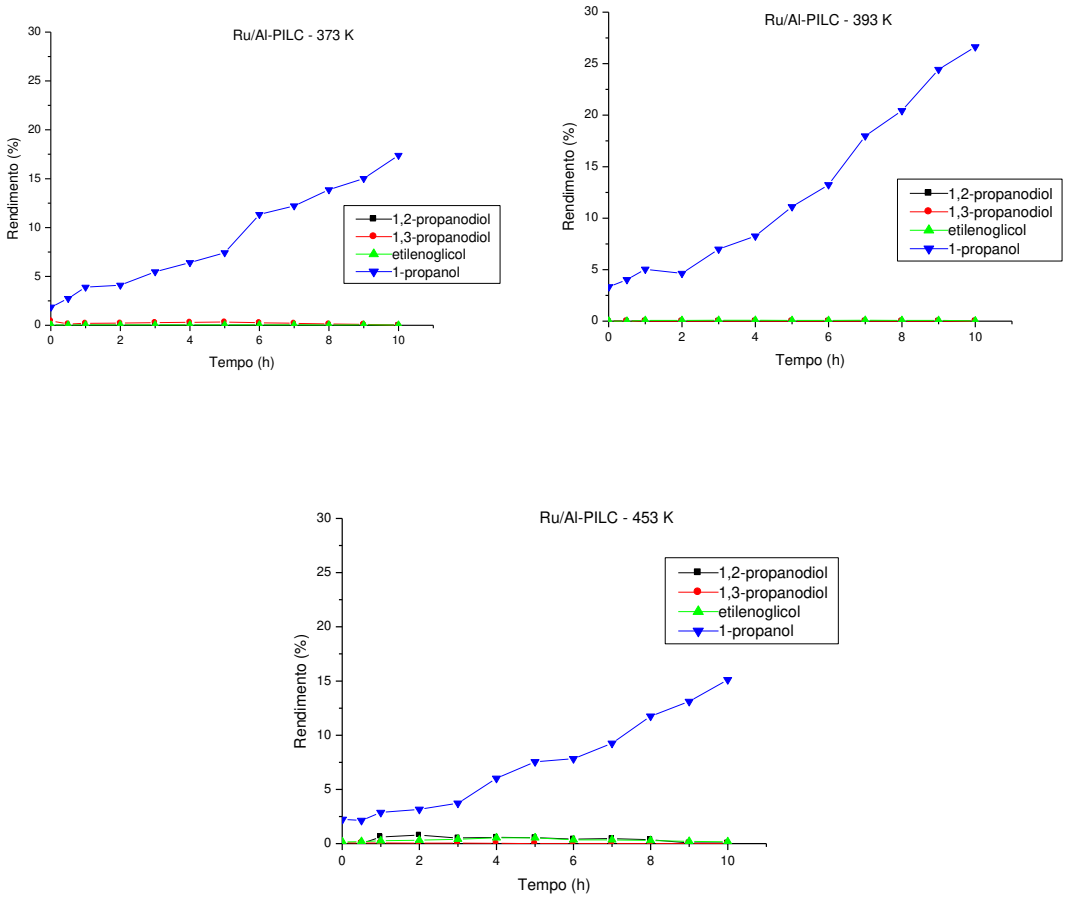


Figura 3.13- Gráfico do Rendimento (%) dos principais produtos obtidos em função do tempo (h) para as temperaturas em estudo. A reação foi conduzida a 50 bar de pressão de H_2, 20 mL de glicerol, 80 mL de água, 0,75 g de Ru/ Aℓ-PILC e 1,5 g de Amberlyst 15.

No caso do catalisador Ru/Aℓ-PILC a 373 K, não foi possível observar produção de 1,2-propanodiol, já para o 1,3-propanodiol a produção máxima (12,23%) se deu após 10 segundos do início da reação. A seletividade neste tempo foi de 18,7%, a conversão de 2,4% e o rendimento de 0,45 %. A esta temperatura foi possível observar também formação de 1,5-pentanodiol cuja seletividade máxima foi de 5,0% em 30 min. Para a temperatura de 393 K não foi possível observar produção dos dióis de interesse. A 453 K, foi obtido produção máxima de 1,2-propanodiol (20,44 mmol/L) em 2 h de reação. A seletividade, conversão e rendimento foram de 18,0, 4,3 e 0,78%, respectivamente, após

2 h. O 1,3-propanodiol foi produzido em maior quantidade (1,78 mmol/L) também nos 10 segundos iniciais. A seletividade neste tempo foi de 2,7% , a conversão de 2,5% e o rendimento de 0,07%. Outro produto observado foi 1,5-pentanodiol (seletividade máxima de 1,4% em 30 min).

A ausência de 1,3-propanodiol ou mesmo sua formação nos primeiros segundos após terem sido atingidos a temperatura e pressão esperadas pode ser justificada pela formação em grande quantidade de 1-propanol, uma vez que de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.9, o 1-propanol pode ser produzido principalmente via 1,3-propanodiol na hidrogenólise do glicerol. Sendo assim, a Figura 3.13 ilustra a seletividade (%) do 1-propanol em função do tempo para os catalisadores em diferentes temperaturas.

De acordo com os resultados obtidos para o 1-propanol, podemos concluir que a temperatura tem forte influência na seletividade dos principais produtos formados na reação em estudo.

Estudos realizados por DASARI *et al.* (2005) permitiram observar que à medida que a temperatura aumenta na faixa de 423 a 533 K, ocorre um aumento uniforme na conversão de glicerol. Contudo, o rendimento em propilenoglicol aumenta até 473 K e acima desse valor começa a diminuir com o aumento da temperatura. Uma tendência similar é observada na seletividade a propilenoglicol.

Podemos observar que reações com Pd/Aℓ-PILC e com Pt/Aℓ-PILC a 373 K permitem as maiores conversões para reduzidos tempos de reação, por volta de 2 h. Porém, os resultados encontrados se diferem dos encontrados na literatura. Tais resultados permitem supor que o sistema é tão ativo que está ocorrendo em minutos de reação, havendo a formação de 1,2 e/ou 1,3-propanodiol que seriam rapidamente convertidos a propanol. O mesmo pode ocorrer para o etilenoglicol, sendo formado no início da reação e rapidamente convertido a metano.

Foi observado também que quando a temperatura da reação foi igual a 453 K, a quantidade de outros produtos formados, provavelmente provenientes da degradação do glicerol, como etilenoglicol aumentou consideravelmente para os três catalisadores em estudo, como podemos observar na Figura 3.14. No caso do catalisador Pd/Aℓ-PILC, a produção máxima de etilenoglicol foi observada após 6 h de reação. A seletividade e conversão foram de 16,9 e 2,7%, respectivamente. Para o catalisador Pt/Aℓ-PILC, a

produção máxima de etilenoglicol se deu após 7 h de reação com seletividade e conversão iguais a 8,9 e 7,1%. Já o catalisador de Ru/Aℓ-PILC, o etilenoglicol foi produzido em maior quantidade a após 5 h de reação. A seletividade e conversão foram de 6,2 e 8,7%.

Os resultados indicam que a 453 K ocorre a hidrogenólise excessiva do glicerol, convertendo propanodióis a alcoóis menores como metanol, etanol, que com a degradação formam produtos gasosos como metano, etano e CO_2. Estes produtos gasosos não puderam ser quantificados nas condições reacionais utilizadas neste trabalho. Outro fator importante a ser considerado é que a máxima temperatura de operação da Amberlyst 15 é 393 K, sendo assim, acima desse valor pode ter ocorrido a desativação da mesma. Estudos realizados por MIYAZAWA *et al*. (2006) mostraram a formação de produtos gasosos, como o SO_2, H_2S, SO_3 resultantes da pirólise da resina em altas temperaturas de operação. Além disso, foi observado uma diminuição na acidez da resina, com a decomposição dos grupos sulfônicos ácidos.

3.2.2. Influência da Pressão de H_2

O efeito da pressão foi avaliado para os três catalisadores em estudo Pd/Aℓ-PILC, Pt/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC. Nas Figuras 3.14 e 3.15 estão apresentados os valores de rendimento (%) dos produtos dos produtos de interesse forrmados (1,2 e 1,3-propanodiol) em função do tempo (h), para as pressões de 30 e 50 bar.

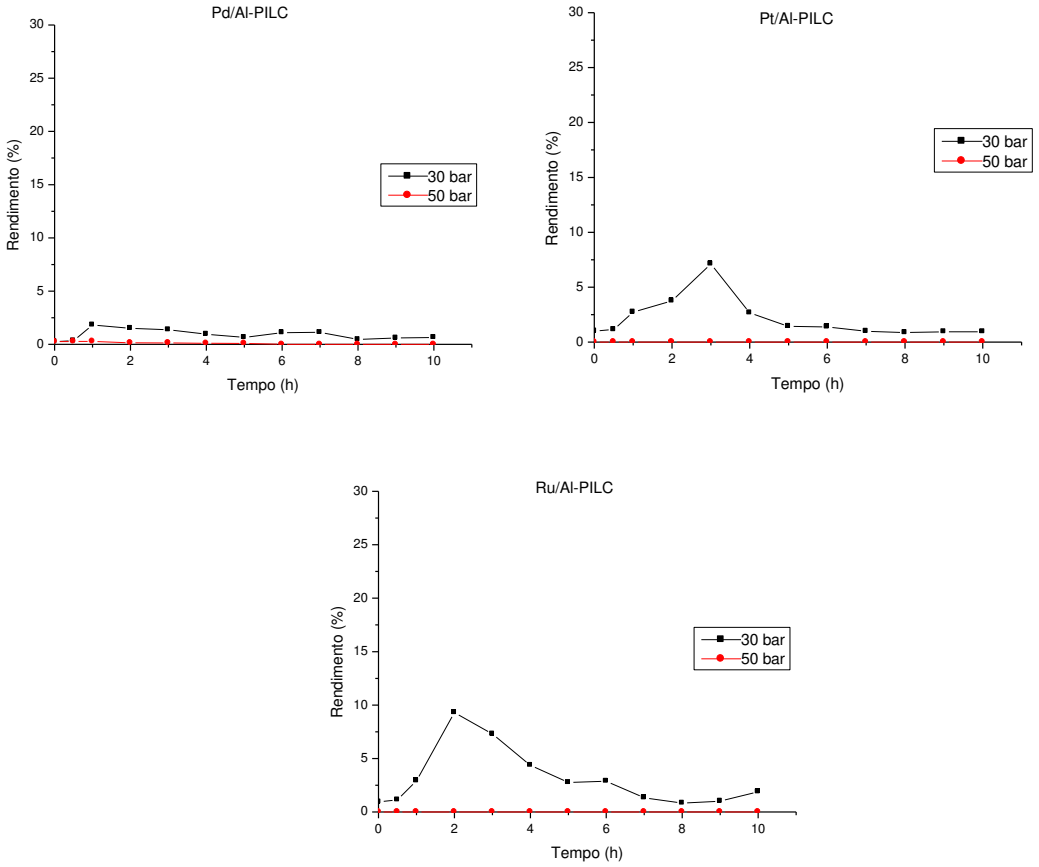


Figura 3.14 – Rendimento (%) de 1,2-propanodiol na reação de hidrogenólise do glicerol em função do tempo (h) para diferentes pressões estudadas. A reação foi conduzida a temperatura de 393 K , 20 mL de glicerol, 80 mL de água, 0,75 g de catalisador e 1,5 g de Amberlyst 15.

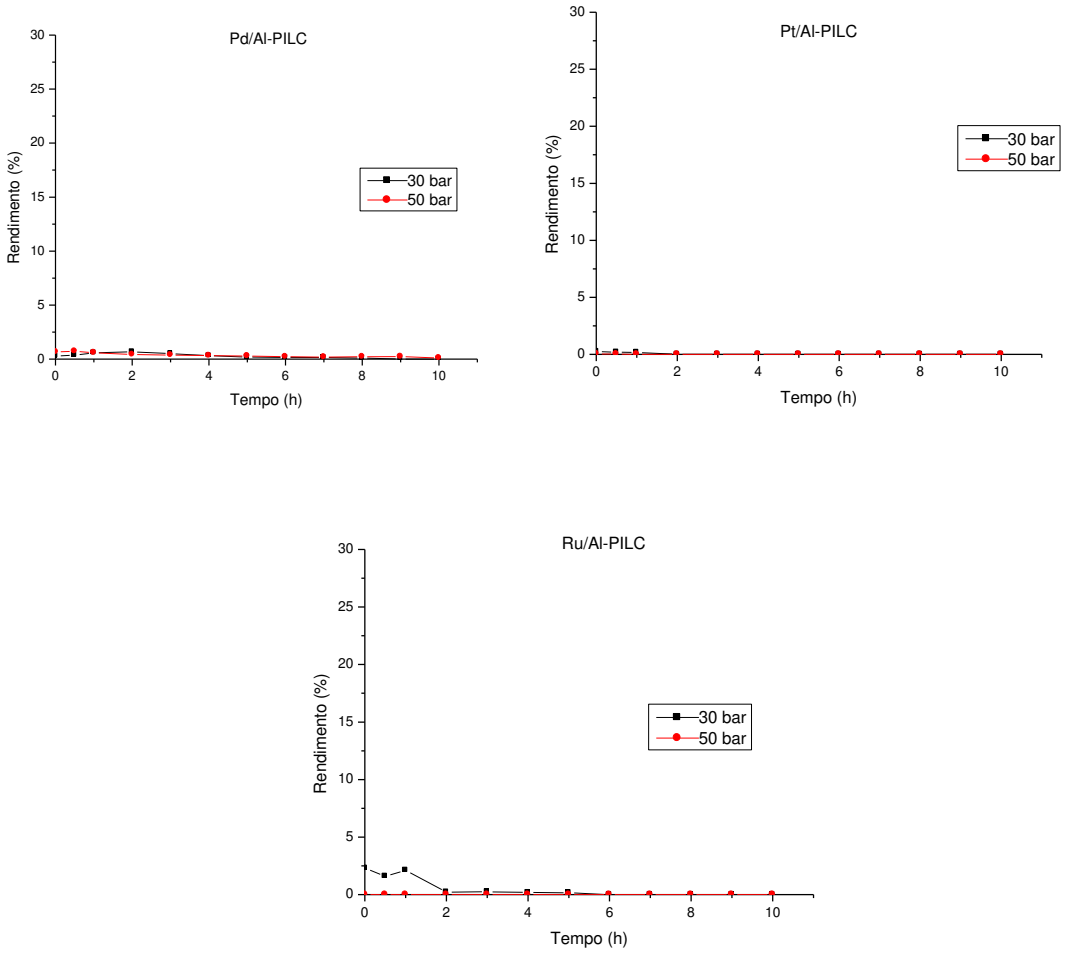


Figura 3.15 – Rendimento (%) de 1,3-propanodiol na reação de hidrogenólise do glicerol em função do tempo (h) para diferentes pressões estudadas. A reação foi conduzida a temperatura de 393 K , 20 mL de glicerol, 80 mL de água, 0,75 g de catalisador e 1,5 g de Amberlyst 15.

De acordo com os resultados obtidos, podemos observar que a pressão tem forte influência na reação de hidrogenólise do glicerol. Para os três catalisadores analisados, observamos que a seletividade (%) a 1,2 e 1,3-propanodiol é maior à pressão de 30 bar. No caso do Pd/Aℓ-PILC, observa-se uma produção máxima de 1,2-propanodiol de 50 mmol/L em 1 h de reação. A seletividade foi de 71,8%, a conversão de 2,5% e o rendimento de 1,8%. Em relação ao 1,3-propanodiol a produção máxima (18,5 mmol/L) ocorreu em 2 h de reação, atingindo seletividade de 29,7%, conversão de 2,8% e rendimento de 0,7%. Foi observada também pequena quantidade de 6-undecanona e 1,5-pentanodiol (seletividades

de 1,2% e 7,9%, respectivamente). Já para o catalisador Pt/Aℓ-PILC a produção máxima de 1,2-propanodiol (195,21 mmol/L) ocorreu em 3 h de reação e atingiu uma seletividade de 82,3%, conversão de 8,6% e rendimento de 7,1% após 3 h. Para o 1,3-propanodiol a produção máxima (53,1 mmol/L) ocorreu em 1 h de reação e a seletividade foi de 38,5 %, a conversão foi de 5% e o rendimento de 1,9%. O catalisador Ru/Aℓ-PILC atingiu uma produção máxima (254,5 mmol/L) de 1,2-propanodiol em 2 h de reação e a seletividade foi de 75,2%, a conversão foi de 12,4% e o rendimento de 9,3% após 2 h. Para o 1,3-propanodiol a produção máxima (62,9 mmol/L) em 10 segundos de reação e a seletividade foi de 55,4%, conversão de 4,1% e rendimento de 2,3% para este tempo considerado.

Estudos realizados por DASARI e*t al.* (2005) e HUANG *et al.* (2009) mostraram que a seletividade a 1,3 e 1,2-propanodiol aumenta à medida que a pressão aumenta, e que a produção de 1,2-propanodiol é favorecida em elevadas pressões de hidrogênio. Sendo assim, podemos confirmar a suposição de que nas condições iniciais testadas, os catalisadores em estudo são mais ativos. Quando submetidos a pressões menores, a reação se processa lentamente, permitindo a produção de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol com elevada seletividade para os três catalisadores. Outro fator importante é a ausência de 1-propanol à pressão de 30 bar e a presença de 1,3-propanodiol, o que corrobora o mecanismo proposto da reação, sendo o 1-propanol formado principalmente a partir do 1,3-propanodiol.

3.2.3.Influência da Quantidade de Catalisador

Neste tópico, além de avaliar a influência da quantidade de catalisador na hidrogenólise do glicerol, também foi verificada a possível ocorrência de reação antes dos valores nominais de temperatura e pressão serem atingidos, o que leva aproximadamente 15 minutos. Portanto, os tempos observados neste tópico são contados a partir do momento que o reator é pressurizado e não como foi feito nos itens anteriores quando a temperatura e pressão estavam nas condições reacionais que desejava-se testar.

O efeito da quantidade de catalisador foi testada para os três catalisadores em estudo, Pd/Aℓ-PILC, Pt/Aℓ-PILC e Ru/Aℓ-PILC. As quantidades de catalisadores testadas foram: 0; 0,5 e 0,75g. A Figura 3.16 ilustra o rendimento (%) dos principais produtos formados na reação, em função do tempo (h) para massa de catalisador igual a 0,5 g.

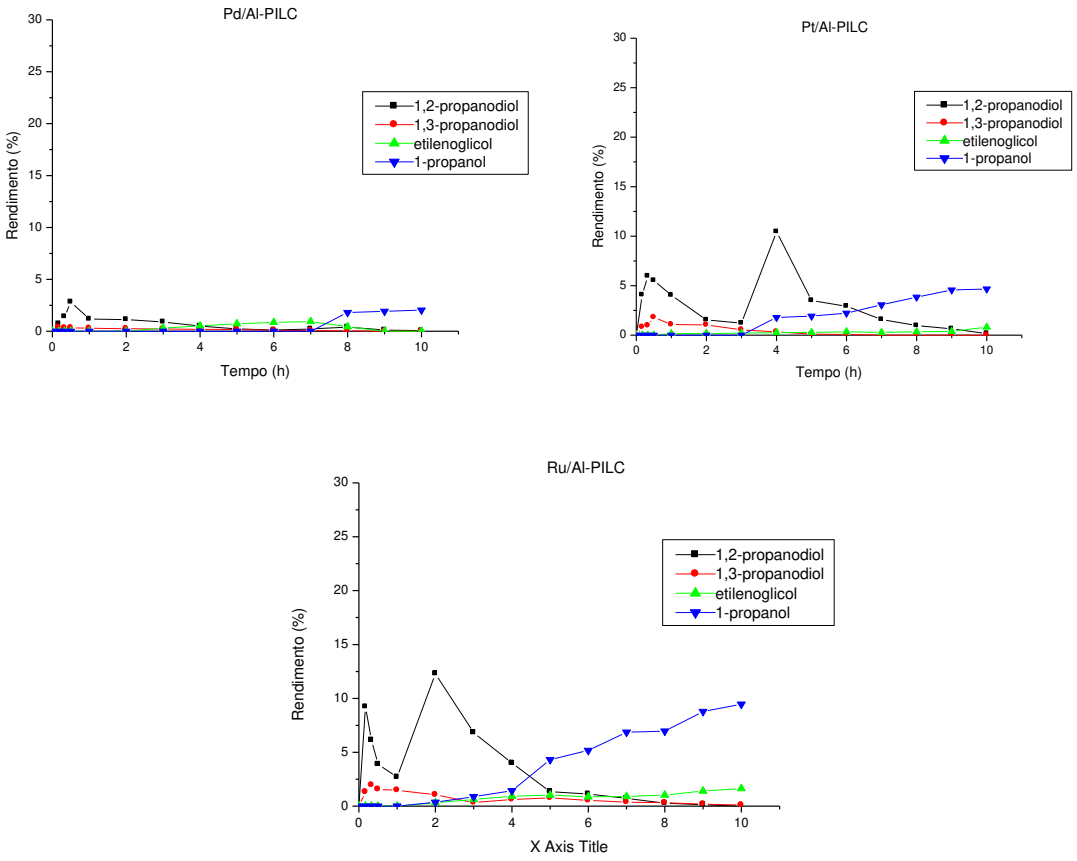


Figura 3.16 – Rendimento (%) dos principais produtos formados em função do tempo (h). A reação foi conduzida a temperatura de 393 K, 20 mL de glicerol, 80 mL de água, 50 bar de pressão de H_2, 0,5 g de catalisador e 1,5 g de Amberlyst 15.

De acordo com os resultados obtidos, podemos concluir que a suposição feita anteriormente, de que a reação estava se processando antes mesmo da temperatura e pressão serem atingidos foi confirmada, uma vez que observa-se formação de produtos logo depois de pressurizado o reator.

Foi possível observar também que para os três catalisadores estudados, o produto formado em maior quantidade foi o 1,2-propanodiol, seguido do 1,3-propanodiol. Para o Pd/Aℓ-PILC, a máxima produção de 1,2-propanodiol (76,54 mmol/L) ocorreu em 30 min. A seletividade, conversão e rendimento foram respectivamente de 89,6, 3,1 e 2,8%. Em relação ao 1,3-propanodiol, observa-se produção máxima (10,06 mmol/L) em 10 minutos de reação. A seletividade, conversãoe rendimento foram de 33,7, 1,1 e 0,37%. Também

foi identificada uma pequena quantidade de 1,5-pentanodiol (seletividade de 3,2%). No caso do Pt/Aℓ-PILC, a maior produção de 1,2-propanodiol (163,97 mmol/L) se deu após 20 minutos. A seletividade foi de 86,1%, a conversão de 6,9% e o rendimento de 6,0%. No caso do 1,3-propanodiol, temos máxima formação (49,68 mmol/L) em 0,5 h. A seletividade, conversão e rendimento obtidos foram respectivamente 24,7, 7,3 e 1,8%. Foi observado também 1,5-pentanodiol (seletividade de 9,6%). O catalisador de rutênio (Ru/Aℓ-PILC) teve máxima formação de 1,2-propanodiol (264,6 mmol/L) após 10 min. A seletividade foi de 87,5%, conversão de 10,5% e rendimento de 9,2%. Já o 1,3-propanodiol, obteve-se maior produção (56,16 mmol/L) em 20 min de reação. A seletividade, conversão e rendimento foram de 24,1, 8,1 e 2,0%. Sendo assim, podemos concluir que nessas condições, o catalisador de rutênio foi o mais ativo na hidrogenólise do glicerol. Tal resultado pode ser explicado se levarmos em consideração que o rutênio foi o metal que apresentou menor dispersão, formando partículas de maior tamanho e de acordo com estudos realizados por MIYAZAWA *et al.* (2007 (a)), os sistemas catalíticos mais eficientes correspondem aqueles nos quais o suporte favoreceu a aglomeração do metal ativo.

Outro fator de extrema importância observado é que à medida que 1,2-propanodiol diminui, o 1,3-propanodiol aumenta, supondo assim que 1,2-propanodiol vira 1,3-propanodiol. Depois essa reação pára e 1,3-propanodiol vira 1,-propanol preferencialmente. Porém quando 1,3-propanodiol acaba, 1.2-propanodiol vira 1-propanol. Contudo, o 1-propanol pode ser proveniente não só do 1,3-propanodiol como também do 1,2-propanodiol.

Em relação ao 1-propanol, observamos que sua quantidade diminuiu significativamente quando comparado com resultados anteriores. Concomitantemente, houve um aumento na produção de 1,3-propanodiol, confirmando mais uma vez que o 1-propanol é proveniente principalmente do 1,3-propanodiol.

De maneira geral, os três sistemas catalíticos são capazes de produzir 1,2-propanodiol. No entanto, podemos observar que também é produzido etilenoglicol, com diferenças significativas entre os catalisadores. Etilenoglicol também é produzido na reação, mas, é consumido em semelhança ao 1,2-propanodiol. Ambos os produtos podem

estar sendo convertidos, por hidrogenação excessiva, a etano ou metano que não foram quantificados nos testes, pois somente a fase líquida foi analisada.

Portanto, quando comparamos as quantidades de catalisadores utilizadas, observamos que esse fator tem influência significante na formação dos produtos. Quando não foi utilizado catalisador não houve formação de produtos de interesse. Quando 0,5 g de catalisador foi utilizado observamos formação de grande quantidade de produtos, principalmente os desejados (1,2- e 1,3-propanodiol), com maior seletividade e conversão para os três catalisadores do que quando comparado com 0,75 g. Sendo assim, o conjunto de dados encontrados até o momento permite afirmar novamente que com 0,75 g de catalisador, a reação se processou rapidamente, não sendo possível observar os produtos esperados. Tal hipótese pode ser confirmada se considerarmos estudos realizados por MIYAZAWA *et al.* (2006), os quais mostraram que o rendimento e a conversão de glicerol são proporcionais à quantidade de catalisador faixa de 0-150 mg, porém, quando foram testados 300 mg de Ru/C, o rendimento dos produtos de degradação aumentaram consideravelmente.

CONCLUSÕES

As caracterizações mostraram que a incorporação dos metais no suporte provoca uma perda de área superficial B.E.T. e diminuição no volume total de poros, que são ocasionadas pela diminuição da microporosidade nos materiais.

Também foi observada uma elevada dispersão no catalisador Pt/Aℓ-PILC. Já para o catalisador Pd/Aℓ-PILC a dispersão foi superior a 100% que está relacionada com a formação de hidretos. No caso de Ru/Aℓ-PILC, observamos baixa dispersão, devido à formação de partículas grandes (37,7nm) que poderiam reduzir a porosidade, dificultando o acesso ao espaço interlamelar.

Os perfis de TPR dos catalisadores analisados mostraram que houve redução total das espécies estudadas, porém em temperaturas mais elevadas que em estudos anteriores com outros suportes, o que representa que a interação entre o metal ativo e suporte é mais efetiva.

O método de DRX permitiu observar que a estrutura da argila pilarizada se manteve estável em relação à deposição de metais.

A facilidade do rutênio em quebrar ligações C-C não se mostrou como um impeditivo para o seu uso como metal ativo na hidrogenólise do glicerol a 1,2-propanodiol.

Nos testes catalíticos, a resina ácida Amberlyst 15, utilizada industrialmente, nas condições de reação empregadas no presente trabalho, apresentou melhor desempenho com o catalisador de Ru/AlPilc na formação dos produtos de interesse.

A temperatura tem forte influência sobre o desempenho dos catalisadores na reação de hidrogenólise. O uso da Amberlyst 15 permitiu utilizar temperaturas de até 393 K, mantendo a estabilidade da resina. A temperatura de 453 K observou-se hidrogenólise excessiva, convertendo propanodióis a alcoóis menores como metanol, etanol, que com a degradação formam produtos gasosos como metano, etano e CO_2.

A pressão também tem grande influência na seletividade dos produtos aumentando a seletividade a 1,2 e 1,3-propanodiol quando a pressão de hidrogênio foi reduzida de 50 para 30 bar. O mesmo vale para a quantidade de catalisador, sendo que a redução de 0,75 g para 0,5 g de catalisador favoreceu a formação dos propanodióis. Também foi observado que o 1,2-propanodiol pode estar virando 1,3-propanodiol. Com o término dessa reação 1,3-

propanodiol vira 1-propanol preferencialmente e quando 1,3-propanodiol acaba, 1,2-propanodiol vira 1-propanol. Portanto o 1-propanol não necessariamente pode ter sido proveniente somente do 1,3-propanodiol, como também do 1,2-propanodiol.

O conjunto de resultados permite supor que o sistema é muito ativo na hidrogenólise do glicerol, uma vez que em pressões maiores, maior quantidade de catalisador e maior temperatura (com exceção da 453 K) esperava-se encontrar maior seletividade e conversão para os produtos de interesse (1,2 e 1,3-propanodiol), porém os resultados foram contraditórios. Além disso, a formação de grande quantidade 1-propanol fortalece tal conclusão, uma vez que tal produto pode ser formado principalmente a partir do 1,3-propanodiol.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No decorrer do trabalho experimental observamos um comportamento que indica que a seleção inicial das condições reacionais não foi feita a contento. Assim, o trabalho poderá ser ampliado pela investigação de pressões de H_2 mais brandas, assim como temperatura e quantidade de catalisador. As cinéticas indicam que a reação pode se processar de maneira adequada para tempos menores (tipicamente inferiores a 2 h). No entanto, a conversão é baixa, o que merece novos estudos (inclusive em relação à água presente no meio reacional, que pode dificultar a ação do catalisador). Processos feitos em duas etapas, desidratação do glicerol a acetol e a posterior hidrogenação à diálcoois, também deverão ser testados, visando aumentar a conversão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELLO, M. C., VELASCO, A. P., GOMEZ, M.F., Rivarola, J.B., Temperature-Programmed Desorption of NH_3 on Na-Y Zeolite, **Langmuir**, v. 13, p. 2596-2599, 1997.

AUER, H.; HOFMANN, H., Pillared clays: characterization of acidity and catalytic properties and comparison with some zeolites, **Appl. Catal. A***: General,* v. 97, p. 23-38, 1993.

BAGSHAW, S. A., COONEY, R. P., FTIR surface site analysis of pillared clays using pyridine probe species, **Chem. Mat.**, v. 5, p.1101-1109, 1993.

BALARAJU, M.; REKHA, V.; SAI PRASAD, P. S.; PRASAD, R. B. N. e LINGAIAH, N. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2 propanediol over Cu-ZnO catalysts, **Catal. Lett.**, v. 126, p. 119-124, 2008.

BANAVALI, R., in: **Proceedings of the 5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT5)**. Presentation IO-A04, 2006.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BATISTA, F. Brasil não tem destino certo para a glicerina gerada por biodiesel. Disponível em: http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm. Acesso em março de 2009.

BODOARDO, S.; FIGUERAS, F.; GARRONE, E., IR Study of Bronsted Acidity of Al-Pillared Montmorillonite, **J. Catal.**, v.147, p.223-230, 1994.

BORADE, R. B., CLEARFIELD, A., Characterization of acid sites in Beta and ZSM-20 zeolites, **J. Phys. Chem.**, v. 96, p. 6729-6737, 1992.

BRADLEY, S. M.; KYDD, R. A., A Comparison of the Catalytic Activies of Ga^{13}-, Al^{13}-, $GaAl^{12}$-, and Chromium-Pillar Interlayered Clay Minerals and Ga-H-ZSM-5 Zeolite in the Dehydrocyclodimerization of Propane, **J. Catal.**, v.142, p.448-453, 1993.

BRINGUÉ, R.; IBORRA, M.; TEJERO, J.; IZQUIERDO, J. F.; CUNILL, F.; FITÉ, C.; CRUZ, V. J. Thermally stable ion-exchange resins as catalysts for the liquid-phase dehydration of 1-pentanol to di-n-pentyl ether (DNPE). **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 33-42, 15 de novembro de 2006.

BROWN, D. R., RHODES, C. N., Brønsted and Lewis acid catalysis with ion- exchanged clays, **Catal. Lett.**, v. 45, p. 35-40, 1997.

CASALE, B.; GOMEZ, A. M. **Method of hydrogenating glycerol.** United States Patent 5.214.219, 1993. CASALE, B.; GOMEZ, A. M. Catalytic method of hydrogenating glycerol. U. S. Patent 5.276.181, 1994.

CHAGAS, A. P. **Argilas: as essências da terra.** 1 ed., 54p., São Paulo, Editora Moderna Ltda, 1996.

CHAMINAND, J., DJAKOVITCH, L., GALLEZOT, P., MARION, P., PINEL, C., ROSIER, C., Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. **Green Chem.**, v. 6, n. 8, p. 359-361, 2004.

CHIU, C. W.; DASARI, M. A.; SUPPES G. J.; SUTTERLIN, W. R. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. **AIChE Journal**, v. 52, n. 10, p. 3543-3548, Outubro de 2006.

CHOPADE, S.; MILLER, D.; JACKSON, J.; WERPY, T.; FRYE, J. Jr.; ZACHER, A. **Catalysts and process for hydrogenolysis of sugar alcohols to polyols.** United States Patent 6.291.725, setembro de 2001.

CLARK, J. H.; KYBETT, A. P.; MACQUARRIE, D. J. **Supported Reagents Preparation, Analysis and Applications**, VCH Publishers, Nova Iorque, 1992.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades, **Química Nova**, v.30, p.146-152, 2007.

CORBOS, E. C.; COURTOIS, X.; BION, N.; MARECOT, P.; DUPREZ, D. Impact of support oxide and Ba loading on the NOx storage properties of Pt/Ba/support catalysts: CO_2 and H_2O effects, **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 76, p. 357-367, 2007.

CRÉPEAU, G.; MONTOUILLOUT, V.; VIMONT, A.; MARIEY, L.; CSERI, T.; MAUGÉ, F.; J**. Phys. Chem. B**, v.110, 15172, 2006.

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

DEMIREL-GULEN, S., LUCAS, M., CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, 102-103, p. 166-172, 2005.

FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. V. S.; RIANELLI, R. S.; SILVA, F. C.; ANTUNES, O. A. C. Em *Progress in Catalisys Research*; Bevy, L. P., ed.; **Nova Science Publishers**: New York, cap.7, 2005.

FIGUEIREDO, F. C. A. **A Hidrogenação do adipato de dimetila utilizando catalisadores suportados em argilas pilarizadas.** Campinas, SP, Fevereiro de 2009, Tese de Doutorado, 211 p.

FIGUEIREDO, Flávia Camargo Alves; JORDÃO, Elizabete; Landers, R.; CARVALHO, W. A. Acidity Control of Ruthenium Pillared Clay and its Application as a Catalyst in Hydrogenation Reactions. **Applied Catalysis. A, General**, v. 371, p. 131-141, 2009

FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, ed. Fundação Calouste, Lisboa, 1987.

FIGUERAS, F. Pillared Clays as Catalysts, **Catalysis Reviews**, v.30, p.457-499, 1988.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils** – paper from the symposium – 1983.

FURIKADO, I.; MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; SHIMAO, A.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Catalytic performance of Rh/SiO_2 in glycerol reaction under hydrogen. **Green Chem.**, v. 9, n. 6, p. 582-588, 2007.

GIL, A.; VICENTE, M. A.; LAMBERT, J.-F.; GANDÍA, L. M. Platinum catalysts supported on Al-pillared clays Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone, **Catal. Today**, v. 68, p. 41-51, 2001.

GONÇALVES, V. L. C. **Acidez de Brönsted de Sólidos Ácidos: Um Estudo de Correlação Linear de Energia Livre para Troca H/D**. Rio de Janeiro, tese de Mestrado, 122p., Maio de 2006

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity,** Academic Press, London, 1991.

HAAS, T.; JAEGER, B.; WEBER, R.; MITCHELL, S. F; KING, C. F. New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol. **Applied Catalysis A: General**, v. 280, n. 1, p. 83-88, 2005.

HARMER, M. A.; SUN, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins, **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 45–62, 2001.

HUANG, L.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; DING, G.; LI, Y. Direct Conversion of Glycerol into 1,3-Propanediol over Cu-H2SiW12O40/SiO2 in Vapor Phase. **Catal. Lett.**, v. 131, p. 312-320, março de 2009.

IUPAC. Nomenclature for thermal analysis – II and III. Pure **Appl. Chem.**, v. 52, p. 2385–2391, 1980.

JORDÃO, E.; FIGUEIREDO, F. C. A.; CARVALHO, W. A. Adipic Ester Hydrogenation Catalyzed by Platinum Supported in Alumina, Titania and Pillared Clays. **Applied Catalysis A General**, v. 351, p. 258-266, 2008.

JINGXIANG, L.; LIXIN, Y.; SHIUYING, G.; LIJUAN, H.; RENYUAN, T.; DONGBAI, L. Characterization of supported ruthenium catalysts by thermal analysis. **Termochimica Acta**, v. 123, p. 127, 1988.

KUSUNOKI, Y., MIYAZAWA, T. KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 10, p. 645-649, outubro de 2005.

LAN Ma, DEHUA He, ZHANPING Li, Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol, ***Catalysis Communications***, v. 9 2, p.489-2495, 2008.

LAMBERT, J. F., PONCELET, G., Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations, **Topics in Catalysis**, v. 4, p. 43-56, 1997.

LUDWIG, S.; MANFRED, E. **Preparation of 1,2-propaned.** U. S. Patent 5.616.817, 1997.

LUNA, J. F.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. **Química Nova**, Campinas, v. 22, n.1, p.104-109, 1999.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 70, n. 1, p.1-15, 1999.

MARÍN, F. L. M. **Efeito do tratamento térmico na hidrogenação seletiva do citral sobre Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, Julho de 2000, 116p.

MARINOIU, A.; IONITA, G.; GÁSPAR, C-L.; COBZARU, C.; OPREA, S. Hidrogenólise do Glycerol a Propilenoglicol, **Journal Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 97, n. 2, Agosto de 2009.

MILONE, C.; NERI, G.; DONATO, A.; MUSOLINO, M. G.; MERCADANTE, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/ γ-Al2O3. **Journal of Catalysis**, v. 159, o. 253, 1996.

MING-YUAN, H.; ZHONGHUI, L.; ENZE, M., Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay, **Catalysis Today**, v. 2, p. 321-338, 1988.

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, 20 February 2007.

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, outubro de 2007.

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

MORISHIGE, K., KITTAKA, S., KATSURAGI, S., MORIMOTO, T., Thermal desorption and infeared studies of ammonia, amines and pyridines chemisorbed on chromic oxide, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, v. 78, p. 2947-2957, 1982.

MOTT, C. J. B. Clay Minerals – An Introduction, **Catalysis Today**, v. 2, n. 2-3, p. 199-208, 1988.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NARAYANAN, S., DESHPANDE, K., Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation, **Appl. Catal. A**, v. 193, p. 17-27, 2000.

NUNES, P. P., ALMEIDA, V. C. Influência do sal precursor nas características dos catalisadores de Ru suportados em sílica e alumina. **12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, v. 19, p. 467, 1990.

OCCELLI, M. L.; TINDWA, R. M., Physicochemical Properties of Montmorillonite Interlayered with Cationic Oxyaluminum Pillars, **Clays and Clay Miner.**, v. 31, p. 22-28, 1983.

OTT, L.; BICKER, M.; VOGEL, H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production, **Green Chem**., v. 8, p. 214-220, 2006.

PINNAVAIA, T. J., Intercalated Clay Catalysts, **Science,** v. 220, p. 365-371, 1983.

PONCELET, G.; SCHULTZ, A.; **Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems**, v.165, 1986.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progresso n innovative and potential Technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987-1000, 2010.

SAMPAIO, M. J. F. **Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea.** 55 p. Dissertação de Mestrado, Bragança, 2008.

SARTORI, G.; MAGGI, R.; CONFORTI, M. L.; BIGI, F., Trialkylamine Controlled Phenol–Formaldehyde Reaction over Clay Catalysts: Selective and Environmentally Benign Synthesis of Salicylic Aldehydes, **Tetrahedron**, v.56, p.2709-2712, 2000;

SCHLAF, M. Selective deoxygenation of sugar polyols to α,ω-diols and other oxygen content reduced materials—a new challenge to homogeneous ionic hydrogenation and hydrogenolysis catalysis. **Dalton Transactions**, n. 39, p. 4645-4653, 2006.

SHELDON, R. A. e DAKKA, J., Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals, **Catalysis Today**, v.19, p. 215-245, 1994.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Apll. Chem.**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SINGH, V.; SAPEHIYIA, V.; KAD, G. L. Novel heterogeneously catalysed selective, solventless monotetrahydropyranylation of different symmetrical 1,n-diols and various alcohols using ZrO_2-pillared clay. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 8, p. 463-468, agosto de 2004.

SINGH, B., PATIAL, J., SHARMA, P., AGARWAL, S. G., QAZI, G. N., MAITY, S., Influence of acidity of montmorillonite and modified montmorillonite clay minerals for the conversion of longifolene to isolongifolene, **J. Molec. Catal. A**, v. 266, p. 215-220, 2007.

SOUZA FILHO, A. **Termoquímica da interação de piridina com argila modificada quimicamente.** Campinas, SP: UNICAMP, 1998, Dissertação de Mestrado, 79p.

SUPPES, G. Jr.; SUTTERLIN, W. R. **Method of Producing Lower Alcohols from Glycerol.** Patent: US2006/042707, outubro de 2006.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, novembro/dezembro de 2001.

TESSIE, C. **Production of propanediols.** U. S. Patent 4.642.394, 1987.

TICHIT, D.; FAJULA, F.; FIGUERAS, F.; BOUSQUET, J.; GUEGUEN, C.; **Catalysis by Acids and Bases.**, v. 351, 1985.

TYAGI, B., CHUDASAMA, C.D., JASRA, R.V., Characterization of surface acidity of na acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques, **Appl. Clay Sci.**, v.31, p.16-28, 2006.

YADAV, J. S.; REDDY, S.; KUMAR, G. M.; MERTHY, Ch. V. S. R.; Montmorillonite clay catalyzed in situ Prins-type cyclisation reaction, **Tetrahedron Lett.**, v.42, p.89-91, 2001.

WANG, J.; MERINO, J.; ARANDA, P.; GALVÁN, J. C.; RUIZ-HITZKY, E. Reactive nanocomposites based on pillared clays. **J. Mater. Chem.**, v.9, p.161-168, 1999.

WANG, S.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts. **Catalysis Letters**, v. 117, n. 1-2, p. 62-67, agosto de 2007.

WEHRLI, J. T.; BLASER, H. U.; MONTI, D. M.; BAIKER, A. Enantioselective hydrogenation of α-ketoesters: Preparation and catalytic behavior of different alumina-supported platinum catalysts modified with cinchonidine. **Journal Molecular Catalysis**, v. 61, n. 2, p. 207-226, 1990.