

Produção de Propilenoglicol via Hidrogenólise de Glicerol: Efeito da Basicidade do Suporte em Catalisadores de Ni-Cu

Monique L. Almeida¹, Thiago M. Rossi¹, Robinson L. Manfro¹, Mariana M.V.M. Souza^{1*}

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Bloco E, Sala 206, 21941-909 Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

*mmattos@eq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Foram sintetizados dois catalisadores bimetálicos de Ni-Cu suportados em Al_2O_3 e $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e avaliados na hidrogenólise de glicerol à 250 °C e 40 bar por 6 h, sem adição de hidrogênio externo. Suas caracterizações mostraram que o catalisador contendo promotor básico (Ni-Cu/ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) apresentou maior dispersão metálica, menor tamanho de cristalito e maior grau de redução (98,9%) em relação ao catalisador sem promotor (89,1%). Durante os testes catalíticos, o catalisador Ni-Cu/ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ obteve conversão de glicerol de 72% e rendimento de propilenoglicol de 45%, superiores aos 51% e 16%, respectivamente, do Ni-Cu/ Al_2O_3 . A presença de sítios básicos de CaO favoreceu a produção de ácido láctico em baixos teores. Os resultados indicam que o uso de suporte básico melhora a atividade e seletividade do catalisador para propilenoglicol.

Palavras-chave: hidrogenólise de glicerol, propilenoglicol, catalisador bimetálico, suporte básico, Ni-Cu.

ABSTRACT - Two bimetallic Ni-Cu catalysts supported on Al_2O_3 and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ were synthesized and evaluated in the glycerol hydrogenolysis at 250 °C and 40 bar for 6 h, without external hydrogen addition. Their characterizations showed that the catalyst containing a basic promoter (Ni-Cu/ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) presented higher metal dispersion, smaller crystallite size, and a higher reduction degree (98.9%) compared to the catalyst without promoter (89.1%). During the catalytic tests, the Ni-Cu/ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst achieved a glycerol conversion of 72% and a 1,2-propanediol yield of 45%, both higher than the 51% and 16% obtained with Ni-Cu/ Al_2O_3 , respectively. The presence of basic sites from CaO favored the formation of lactic acid in low amounts. The results indicate that using a basic support improves both the catalytic activity and selectivity toward 1,2-propanediol.

Keywords: glycerol hydrogenolysis, 1,2-propanediol, bimetallic catalyst, basic support, Ni-Cu.

Introdução

Apesar de serem fontes de energia amplamente utilizadas em todo o mundo, o uso de combustíveis fósseis tem impactos ambientais significativos, contribuindo para as mudanças climáticas já sentidas por nós e pelo nosso planeta. Dentro das alternativas ao uso de combustíveis fósseis encontramos o biodiesel, derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Esse biocombustível substitui total ou parcialmente o óleo diesel fóssil, em motores de caminhões, tratores, automóveis e máquinas que geram energia (1).

De acordo com a ANP, a produção de biodiesel no Brasil atingiu cerca de 6,3 milhões de m^3 em 2022, gerando 594 mil m^3 de glicerina (2). A razão do forte crescimento da produção de biodiesel no Brasil é a adição obrigatória de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel desde 2008.

A glicerina resultante da produção de biodiesel tem características diferentes da que é utilizada na indústria farmacêutica e de higiene, com impurezas e colorações que dificultam o seu aproveitamento nas aplicações tradicionais. No Brasil existe legislação para descarte de efluentes industriais em geral, porém não há legislação específica sobre a forma de descarte dessa glicerina. As usinas de biodiesel em operação estão, de uma forma geral,

armazenando a glicerina até encontrarem uma possível destinação, ou exportando para a China, a preços irrisórios (3).

O excedente de glicerol no mercado pode torná-lo um efluente e não um produto com valor econômico. Convertê-lo a produtos de alto valor agregado pode minimizar o problema. Com isso, é de suma importância que se desenvolvam pesquisas que aproveitem esse excedente de glicerol para a produção de compostos de maior valor agregado, como o propilenoglicol.

A reação de hidrogenólise é uma das possíveis rotas sintéticas que utilizam o glicerol como matéria prima para a produção de propilenoglicol. Para esta reação, a rota mais comum envolve uma primeira etapa de desidratação do glicerol à acetol, seguida de sua hidrogenação a propilenoglicol. Durante a reação de hidrogenólise é produzido hidrogênio *in situ*, através da reação de reforma a vapor do glicerol, que torna possível a hidrogenação do acetol à propilenoglicol e promove um processo mais sustentável, sem a necessidade de adição externa de uma corrente de hidrogênio (4).

Os catalisadores mais utilizados para a hidrogenólise de glicerol são os de metais nobres, como rutênio, platina, ródio e paládio. Esses metais promovem uma alta seletividade a

propilenoglicol e altas conversões (5). Porém esses metais apresentam custos elevados, enquanto que metais de transição como cobalto, níquel e cobre, apesar de não apresentarem atividade catalítica tão elevada quando comparados aos catalisadores de metais nobres, tem custos muito mais baixos. Logo, é de grande necessidade e relevância que se sintetize e teste novos catalisadores metálicos, para que se possa aliar boa estabilidade, seletividade e baixo custo.

Diversos estudos na literatura relatam que o mecanismo de hidrogenólise do glicerol é fortemente dependente do caráter ácido ou básico do meio (4-7). A γ - Al_2O_3 é frequentemente empregada como suporte em função de sua elevada área específica e boa resistência mecânica. Entretanto, esse óxido pode apresentar instabilidade hidrotérmica em meio aquoso sob altas pressões. Além disso, sua acidez contribui para a desativação por formação de coque. Para contornar essas limitações, óxidos básicos, como o CaO , podem ser adicionados como promotores para aumentar a estabilidade e reduzir a deposição de coque (7).

Dito isto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar catalisadores bimetálicos de Ni-Cu suportados em Al_2O_3 e $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, caracterizá-los e avaliar seu desempenho catalítico na reação de hidrogenólise do glicerol.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Utilizando-se a metodologia de impregnação úmida, foram sintetizados aproximadamente 10g de cada um dos seguintes catalisadores:

(i) Ni-Cu/ Al_2O_3 , contendo 20% em massa de NiO e 20% em massa de CuO;

(ii) Ni-Cu/ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, contendo 20% em massa de NiO, 20% em massa de CuO e 10% em massa de CaO .

Para o catalisador de Ni-Cu/ Al_2O_3 , a massa de γ -alumina foi pesada e transferida para um balão de fundo redondo de 1L. As massas de nitrato de níquel e de nitrato de cobre pesadas foram solubilizadas em 200mL de água mili-Q. A solução dos precursores foi vertida vagarosamente dentro do balão contendo a alumina. O balão foi acoplado ao rotaevaporador, sem aquecimento e sem vácuo, para impregnação sob agitação a 100 rpm por 2h. Terminada as 2h de impregnação, o sistema foi aquecido sob vácuo a 60°C, ainda com agitação de 100 rpm. Após a evaporação, o balão foi colocado em estufa a 100°C por 24h para a completa secagem do sólido formado. Tal sólido foi retirado do balão e calcinado a 500°C por 3h sob fluxo contínuo de ar com vazão de 60 mL/min. Toda a massa de catalisador produzida foi macerada em gral/pistilo e peneirada em peneira granulométrica de 140 mesh (ABNT) (abertura de 0,106 mm).

Para o catalisador de Ni-Cu/ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, primeiramente, foi feita a impregnação úmida do nitrato de cálcio em alumina seguindo a metodologia já descrita acima. Após a secagem/evaporação do solvente, o sólido foi retirado do

balão e calcinado a 700°C por 3h sob fluxo contínuo de ar com vazão de 60 mL/min. Uma pequena fração de suporte produzido foi separado para caracterização posterior. O restante do suporte foi então transferido para um balão de fundo redondo onde foi vertida uma solução contendo nitrato de níquel e nitrato de cobre. Novamente, prosseguiu-se a impregnação e a evaporação/secagem do solvente nas mesmas condições anteriores. Após a secagem em estufa, a amostra foi calcinada a 500°C por 3h sob fluxo contínuo de ar com vazão de 60 mL/min. Toda a massa de catalisador produzida foi macerada em gral/pistilo e peneirada em peneira granulométrica de 140 mesh (ABNT) (abertura de 0,106 mm).

Caracterização dos catalisadores

A composição química dos catalisadores e do suporte de $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ foi determinada por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro modelo Primini, da Rigaku, dotado de tubo gerador de raios X de paládio.

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$, utilizando um tempo de contagem de 4 segundos por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

Utilizando os difratogramas dos catalisadores reduzidos *ex-situ* - a 550°C por 30 min, sob fluxo de 30 mL/min de H_2 e de 60 mL/min de N_2 - foi possível determinar o diâmetro médio do cristal de cobre e níquel utilizando a equação de Scherrer (6) (Equação 1):

$$D_{\text{hkl}} = (k \lambda) / (\beta \cos(\theta)) \quad (1)$$

A dispersão da fase ativa dos catalisadores foi estimada de acordo com a seguinte equação (6) (Equação 2):

$$D = (6 V_m) / (D_{\text{hkl}} A_m) \quad (2)$$

Onde, D_{hkl} é o tamanho médio de cristalito (nm), k é a constante que depende da forma das partículas (para cristais cúbicos, $k = 0,89$), λ é o comprimento de onda da fonte de raios X (para $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15488$ nm), β é a largura do pico à meia altura em radianos, θ é o ângulo de difração, D é a dispersão do Ni ou do Cu, V_m é o volume atômico do Ni ($0,0109$ nm³) ou do Cu ($0,0118$ nm³), A_m é a área superficial de um átomo de Ni ($0,0649$ nm²) ou de Cu ($0,068$ nm²).

As propriedades texturais das amostras foram determinadas por fisissorção de N_2 , num analisador de porosimetria e área superficial modelo TriStar 3000, da Micromeritics. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller), e o volume específico de poros e o diâmetro médio de poros pelo método BJH a partir da isoterma de dessorção. As amostras foram primeiramente pesadas e submetidas à secagem a 300°C sob vácuo de 5×10^{-3} torr, por um período de 24h. Em seguida, as amostras foram novamente pesadas para ser analisadas à temperatura de -196°C, obtendo assim as

isotermas de adsorção e dessorção de N₂, em diferentes pressões parciais.

As análises de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas em equipamento convencional equipado com espectrômetro de massas Pfeiffer QMG-220. Para as análises, foram utilizadas massas de amostras suficientes para que se tivesse 10 mg da fase ativa. Todas as amostras foram pré-tratadas durante 30 minutos a 150 °C sob fluxo de argônio de 30 mL/min. Depois de resfriadas foram então aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma vazão de 30 mL/min de 2,0% H₂/Ar.

Reações de hidrogenólise

A hidrogenólise do glicerol foi realizada em um reator contínuo de leito fixo, de Inconel 625. Os catalisadores, em forma de pastilhas, foram feitos em uma prensa utilizando uma pressão em torno de 5 ton, depois foram quebrados de forma que não passassem da peneira de 35 mesh. Após essa etapa, aproximadamente 1,25g de catalisador foram reduzidos in-situ com mistura 33% H₂/N₂ (30 mL/min de H₂ e 60 mL/min de N₂) a temperatura de 550°C por 30 minutos.

Após a etapa de redução, uma bomba Eldex modelo 1SM foi utilizada para alimentar a unidade reacional com solução de glicerol 10% (v/v) a uma vazão de 0,041 mL/min. As reações foram realizadas a 250 °C e com pressão de aproximadamente 40-45 bar, durante 8 h. A cada hora de reação foi coletada a alíquota da corrente de saída do reator. As duas primeiras alíquotas foram descartadas e as seis alíquotas recolhidas posteriormente foram analisadas em cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC) Shimadzu, modelo LC-20A Prominence. A solução de glicerol usada para alimentar o reator também foi analisada em cromatógrafo para conferência da sua concentração real. Foi utilizada uma coluna da Bio-Rad modelo Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm).

O desempenho dos catalisadores foi avaliado ao final das 6h de reação em termos da conversão global de glicerol, conversão a líquidos, seletividade e rendimento dos produtos líquidos, conforme apresentado nas equações a seguir:

$$C_{gli} = \{[(mols_A) - (mols_t)] / (mols_A)\} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde C_{gli} é a conversão de glicerol (%), mols_A é o número de mols de glicerol alimentado (mol) e mols_t é o número de mols de glicerol no tempo t (mol).

$$C_{liq} = [(mols_T) / (mols_A)] \cdot 100 \quad (4)$$

Onde C_{liq} é a conversão a líquidos (%) e mols_T é o somatório do número de mols de carbono dos produtos formados em fase líquida (mol).

$$S_p = [mols_p / mols_T] \cdot 100 \quad (5)$$

Onde S_p é a seletividade do produto (acetol, ácido láctico, propilenoglicol ou etanol) e mols_p é o número de mols de carbono do produto formado (acetol, ácido láctico, propilenoglicol ou etanol) (mol).

$$R_p = C_{liq} \cdot S_p \quad (6)$$

Onde R_p é o rendimento do produto líquido (acetol, ácido láctico, propilenoglicol ou etanol) (%).

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Na Tabela 1 encontra-se a composição química real dos catalisadores bimetalicos e do suporte de CaO-Al₂O₃ sintetizados para as reações de hidrogenólise. Os teores obtidos estão próximos aos valores nominais.

Tabela 1. Composição mássica dos catalisadores determinada por fluorescência de raios X.

Amostra	Composição (% m/m)			
	Al ₂ O ₃	NiO	CuO	CaO
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	62,2	19,8	18,0	-
CaO-Al ₂ O ₃	92,0	-	-	8,0
Ni-Cu/CaO-Al ₂ O ₃	46,1	20,2	23,8	9,8

Foram feitas análises de difratometria de raios X para a γ -alumina pura, o suporte de CaO-Al₂O₃, os catalisadores bimetalicos calcinados e os catalisadores bimetalicos reduzidos. Para os catalisadores calcinados e suportes (Figura 1), é possível observar os seguintes picos característicos:

(i) NiO (busenite) (JCPDS 47-1049): picos em 2 θ = 37°, 43°, 62,7° e 75°.

(ii) CuO (tenorite) (JCPDS 48-1548): picos em 2 θ = 35,5°, 38,7°, 48,8° e 61,6°.

(iii) alumina (JCPDS 10-0425): picos em 2 θ = 19,5°, 31,8°, 37,5°, 39,4°, 45,8°, 60,8°, 67,0° e 85,0°.

No caso do suporte de CaO-Al₂O₃, não foi possível observar os picos característicos do CaO, indicando uma boa dispersão do promotor sobre a alumina.

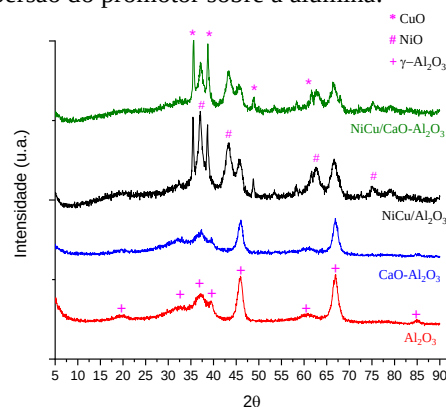


Figura 1. Difratogramas dos suportes e dos catalisadores bimetalicos calcinados.

A redução dos catalisadores bimetalicos a 550°C por 30 minutos, condição essa usada nas reações de hidrogenólise e escolhida através das análises de TPR detalhadas a seguir, resultou na formação de Cu⁰ (JCPDS 04-0836) e de uma liga Ni-Cu, com picos intermediários entre os picos

característicos do Cu^0 e do Ni^0 (JCPDS 04-0850) (Figura 2) (6,7).

A composição da liga $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ foi calculada através da equação de Vegard (Tabela 2):

$$a_{\text{liga}} = x \cdot a_{\text{Ni}} + (1-x) \cdot a_{\text{Cu}} \quad (7)$$

Onde a_{liga} é o parâmetro de rede da liga, a_{Ni} é o parâmetro de rede do Ni^0 (3,524 Å), a_{Cu} é o parâmetro de rede do Cu^0 (3,615 Å), e x é o teor de Ni^0 na liga.

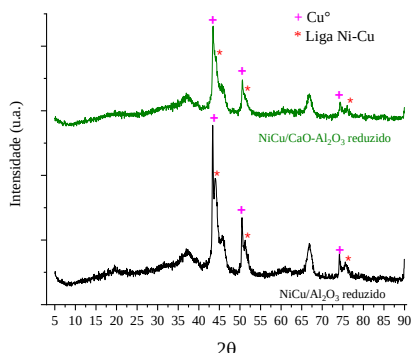


Figura 2. Difratomogramas dos catalisadores bimetálicos reduzidos.

Tabela 2. Parâmetro de rede e composição da liga Ni-Cu para os catalisadores produzidos.

Amostra	a_{liga} (Å)	Teor de níquel (%)	Teor de cobre (%)
Ni-Cu/ Al_2O_3	3,555	66,3	33,7
Ni-Cu/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	3,561	59,2	40,8

A Tabela 3 destaca o tamanho médio de cristalito e a dispersão da liga Ni-Cu e do Cu^0 nos catalisadores reduzidos. O tamanho de cristalito foi calculado utilizando o pico de maior intensidade da liga no difratograma (Figura 2, $2\theta = 44,0^\circ$) e o pico de maior intensidade do Cu^0 (Figura 2, $2\theta = 43,3^\circ$). Para o cálculo da dispersão da liga, foi levando em conta o teor de Ni e Cu na mistura, ou seja:

$$D_{\text{liga}} = x \cdot D_{\text{Ni}} + (1-x) \cdot D_{\text{Cu}} \quad (8)$$

Onde D_{liga} é a dispersão média dos cristalitos da liga, D_{Ni} é a dispersão calculada para os cristais de níquel e D_{Cu} é a dispersão calculada para os cristais de cobre.

Tabela 3. Tamanho de cristalito e dispersão da liga Ni-Cu e do Cu^0 nos catalisadores bimetálicos reduzidos.

Amostra	D_{hkl} (nm) liga Ni-Cu	D_{hkl} (nm) Cu^0	D_{liga} (%)	D_{Cu} (%)
Ni-Cu/ Al_2O_3	$7,6 \pm 0,4$	$50,4 \pm 3,9$	13,41	2,07
Ni-Cu/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	$6,9 \pm 0,8$	$33,5 \pm 5,3$	14,80	3,11

Comparativamente, a amostra de Ni-Cu/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ apresenta um menor tamanho de cristalito e maior dispersão, o que sugere uma maior interação das espécies metálicas com o suporte contendo o promotor básico.

Quanto às propriedades texturais das amostras, constatou-se que todas elas exibiram isotermas padrão tipo IV com histerese do tipo H1, que é característico de materiais mesoporosos. Ao impregnar a alumina com o promotor básico de CaO, observa-se diminuição da área, do volume e do tamanho de poros. O mesmo acontece quando os metais

Ni e Cu são adicionados ao suporte, devido à deposição das espécies nos poros do suporte (Tabela 4).

Tabela 4. Propriedades texturais das amostras analisadas.

Amostra	Área (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)	Tamanho de poro (Å)
γ - Al_2O_3	127	0,90	269
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	101	0,76	307
Ni-Cu/ Al_2O_3	85	0,47	214
Ni-Cu/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	48	0,19	150

A Figura 3 apresenta os perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores bimetálicos. Não foram observados picos de redução para a γ -alumina e o suporte $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, como esperado.

Para o catalisador Ni-Cu/ Al_2O_3 , observa-se a presença de três picos de redução sobrepostos, em 241°C , 272°C e 372°C . Já para a amostra de Ni-Cu/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, observa-se apenas um pico de redução em 386°C , demonstrando que a presença de CaO promove uma maior homogeneização à amostra. Isso corrobora com os resultados de menor tamanho de cristalito e maior dispersão para o catalisador com promotor básico.

A partir dos perfis de redução característicos de cada amostra, foi estabelecido que a redução dos catalisadores antes das reações de hidrogenólise aconteceria na temperatura de 550°C por 30 minutos.

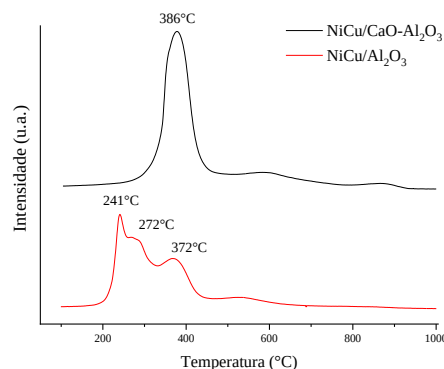


Figura 3. Picos de redução dos catalisadores bimetálicos.

A Tabela 5 apresenta o grau de redução das amostras, calculados pela integração dos picos obtidos pela análise do TPR. Para catalisadores bimetálicos, o grau de redução total foi calculado para a liga Ni-Cu, devido aos picos sobrepostos (6,7).

Observa-se que o catalisador Ni-Cu/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ apresenta um grau de redução maior que o Ni-Cu/ Al_2O_3 (cerca de 10% maior), denotando que as espécies metálicas interagem mais fortemente com o suporte quando este contém um promotor básico (neste caso, o CaO), o que corrobora com o seu maior grau de dispersão e menor tamanho de cristalito. Assim sendo, o catalisador Ni-Cu/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ é capaz de produzir

mais espécies reduzidas para atuar na reação de hidrogenólise (7).

Tabela 5. Grau de redução das amostras analisadas calculados pela integração dos picos de TPR.

Amostra	Grau de redução (%)
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	89,1
Ni-Cu/CaO-Al ₂ O ₃	98,9

Reações de hidrogenólise

A seguir, encontram-se os gráficos comparativos do desempenho dos catalisadores bimetalícos durante as reações de hidrogenólise. Em relação à conversão de glicerol (Figura 4), ao final das 6h de reação, o catalisador Ni-Cu/CaO-Al₂O₃ atingiu uma conversão de cerca de 72%, enquanto que o catalisador Ni-Cu/Al₂O₃ atingiu uma conversão de aproximadamente de 51%. Já para a conversão a líquidos (Figura 5), após as 6h de reação, o catalisador Ni-Cu/CaO-Al₂O₃ atingiu uma conversão de cerca de 53%, enquanto que o catalisador Ni-Cu/Al₂O₃ atingiu uma conversão de aproximadamente de 26%.

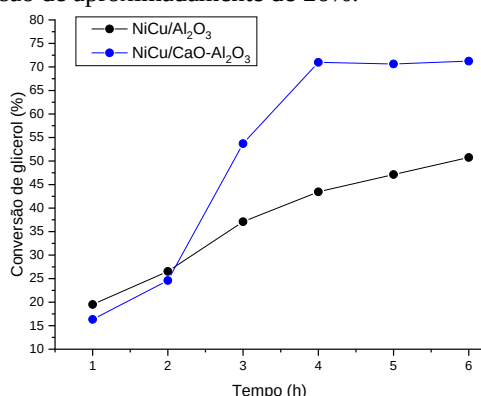


Figura 4. Conversão de glicerol para as reações de hidrogenólise utilizando os catalisadores bimetalícos.

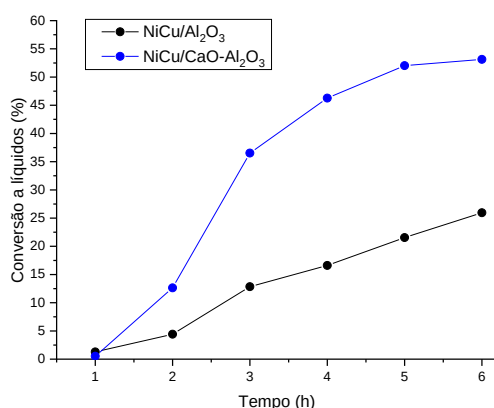


Figura 5. Conversão a líquidos para as reações de hidrogenólise utilizando os catalisadores bimetalícos.

Essa diferença observada entre a conversão do glicerol e a conversão a líquidos para ambos os catalisadores bimetalícos se deve à formação de hidrogênio e gás

carbônico no meio reacional, produtos obtidos na reação de reforma, que não são quantificados durante a reação (7). Como mencionado anteriormente na introdução deste trabalho, a produção de hidrogênio *in situ* é de suma importância para a hidrogenação do acetol à propilenoglicol na reação de hidrogenólise.

Para as reações de hidrogenólise, foram quantificados os seguintes compostos como produtos: propilenoglicol, acetol, etanol e ácido láctico. Nenhum outro possível subproduto foi detectado. Como sugerido por Andrade e colaboradores (8), o mecanismo proposto para a reação de hidrogenólise encontra-se na Figura 6.

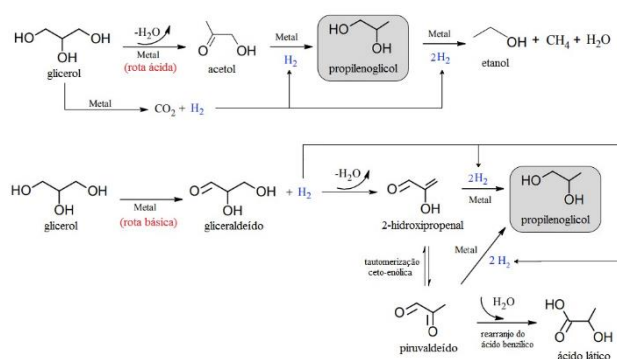


Figura 6. Mecanismo proposto por Andrade e colaboradores (8) para a reação de hidrogenólise.

Ao final das 6 h de reação, observa-se que o catalisador com promotor básico produz mais propilenoglicol, o produto de interesse, e menos acetol, o produto intermediário da reação, que o catalisador sem promotor, demonstrando maior eficiência. O rendimento de propilenoglicol (Figura 7) para a reação catalisada por Ni-Cu/CaO-Al₂O₃ foi de cerca de 45%, enquanto que para a reação catalisada por Ni-Cu/Al₂O₃ foi de aproximadamente 16%. Em contrapartida, a reação catalisada por Ni-Cu/CaO-Al₂O₃ produziu cerca de 3% de acetol (Figura 8), enquanto a reação catalisada por Ni-Cu/Al₂O₃ produziu aproximadamente 8% desse intermediário.

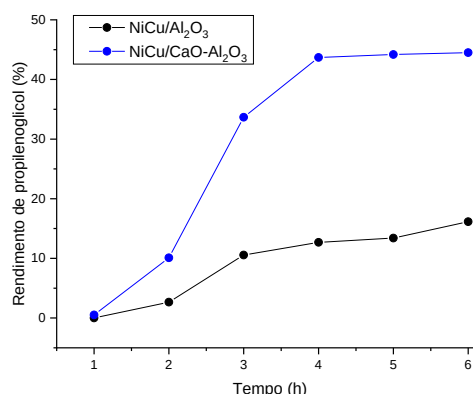


Figura 7. Rendimento de propilenoglicol para as reações de hidrogenólise utilizando os catalisadores bimetalícos.

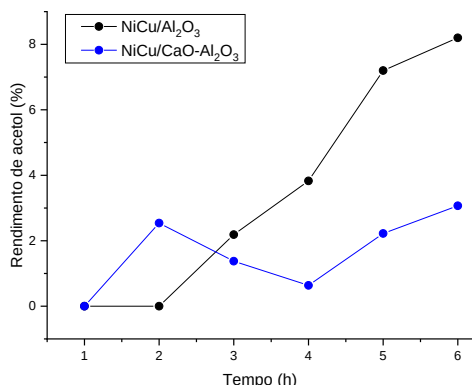


Figura 8. Rendimento de acetol para as reações de hidrogenólise utilizando os catalisadores bimetalicos.

A reação catalisada por Ni-Cu/CaO-Al₂O₃ produziu cerca de 1,5% de etanol, enquanto que, para reação catalisada por Ni-Cu/Al₂O₃, seu rendimento é praticamente desprezível (menos de 0,1%) (Figura 9). O etanol produzido pode ser resultado da reação de hidrogenólise do propilenoglicol ou da degradação do glicerol (6).

É importante destacar que a presença de sítios de maior basicidade no catalisador Ni-Cu/CaO-Al₂O₃ favorece a produção de ácido láctico como subproduto da reação (7). Para a reação com catalisador com promotor de CaO, óxido mais básico que a alumina pura, obteve-se 4% de ácido láctico ao final das 6h de reação. Já na reação com catalisador sem promotor, ao final das 6h, produziu-se apenas 1,5% desse mesmo ácido (Figura 9). De qualquer modo, a quantidade de ácido láctico produzido durante a reação com o catalisador contendo promotor básico foi baixa, o que não compromete a sua maior eficiência frente ao catalisador sem promotor.

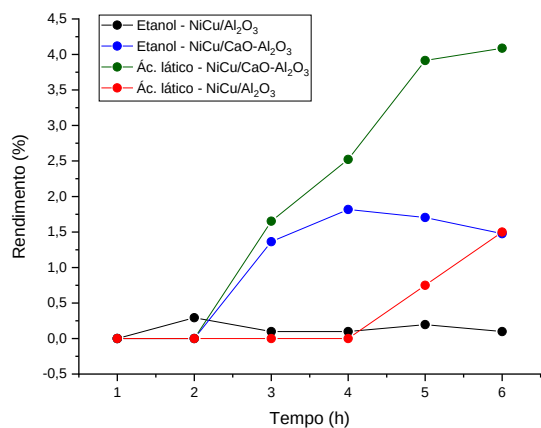


Figura 9. Rendimento de etanol e ácido láctico para as reações de hidrogenólise utilizando os catalisadores bimetalicos.

Conclusões

Dois catalisadores de Ni-Cu/Al₂O₃ e Ni-Cu/CaO-Al₂O₃ foram sintetizados para serem utilizados durante a reação de hidrogenólise do glicerol à propilenoglicol a temperatura de

250°C e pressão de 40 bar por 6 horas, sem adição de hidrogênio externo. As análises de caracterização evidenciaram que a adição do promotor básico de CaO ao suporte de alumina promoveu significativa melhoria nas propriedades do material, aumentando a dispersão metálica, reduzindo o tamanho de cristalito e elevando o grau de redução das espécies ativas, mesmo apresentando uma área específica comparativamente menor. Este resultado reforça a ideia de que a modificação da acidez/basicidade do suporte pode ser mais determinante para o bom desempenho catalítico do que sua área específica isoladamente.

Durante os testes reacionais, constatou-se que a adição do promotor básico de CaO ao suporte provocou um aumento de 20% na conversão de glicerol da reação, além de aumentar em cerca de 30% o rendimento de propilenoglicol, quando comparada à reação com catalisador sem promotor. Devido à presença de sítios básicos, a reação catalisada por Ni-Cu/CaO-Al₂O₃ produziu ácido láctico em baixa quantidade, mas isso não compromete sua maior eficiência frente ao catalisador sem promotor.

Como perspectivas futuras, sugere-se a realização de estudos de estabilidade catalítica em reações prolongadas, bem como a investigação do efeito de diferentes concentrações de promotor básico no suporte, visando otimizar o rendimento de propilenoglicol e a seletividade do sistema catalítico. A continuidade desse estudo poderá contribuir para o desenvolvimento de rotas mais eficientes e economicamente viáveis de aproveitamento do excedente de glicerol proveniente da indústria de biodiesel, agregando valor a esse coproduto e promovendo alternativas tecnológicas mais sustentáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec) pelas análises de fisiorção de N₂.

Referências

1. S. Adhikari; S.D. Fernando; A. Haryanto, *Renew. Energy*. **2008**, 33, 1097-1100.
2. ANP. Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **2023**.
3. C.A.G. Quispe; C.J.R. Coronado; J.A. Carvalho Jr, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 27, 475-493.
4. Y. Nakagawa; K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 179-190.
5. A. Kant; Y. He; A. Jawad; X. Li; F. Rezaei; J.D. Smith; A.A. Rownaghi, *Chem. Eng. J.* **2017**, 317, 1-8.
6. I.C. Freitas; R.L. Manfro; M.M.V.M. Souza. *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, 220, 31-41.
7. V.G.S. Mendonça; I.C. Freitas; R.L. Manfro; M.M.V.M. Souza, *Appl. Catal. A Gen.* **2022**, 645, 1-9.
8. T.S. Andrade; M.M.V.M. Souza; R.L. Manfro. *Renew. Energy* **2020**, 160, 919-930.