



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**KIMBERLY PAIM ABEYTA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES Pt-WO<sub>3</sub>/MMT  
PARA A HIDROGENÓLISE DO GLICEROL A PROPANODIOL**

Salvador – BA

2024

**KIMBERLY PAIM ABEYTA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES Pt-WO<sub>3</sub>/MMT  
PARA A HIDROGENÓLISE DO GLICEROL A PROPANODIOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Coorientadores: Profa. Dra. Maria Luiza Andrade da Silva e Prof. Dr. Caio Luis Santos Silva

Salvador – BA

2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete  
Sinay Neves, Escola Politécnica – UFBA.

---

A147 Abeyta, Kimberly Paim.

Desenvolvimento de catalisadores PT-WO<sub>3</sub>/MMT para a hidrogenólise do glicerol a propanodiol/ Kimberly Paim Abeyta. – Salvador, 2024.

95f.: il. color.

Orientadores: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira.

Coorientadores: Prof. Dr. Caio Luis Santos e

Prof. Dra. Maria Luíza Andrade da Silva.

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. Glicerol. 2. 1,3-propanodiol. 3. 1,2-propanodiol. I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Santos, Caio Luis. III. Silva, Maria Luíza Andrade da. IV. Universidade Federal da Bahia. V. Título.

---

CDD: 547.031



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES Pt-WO<sub>3</sub>/MMT PARA A HIDROGENÓLISE DO GLICEROL A PROPANODIOL**” como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Salvador-BA, 16 de maio de 2024

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA**  
Data: 21/05/2024 11:07:42-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA, UFBA**  
Presidente (Orientador)

Documento assinado digitalmente  
 **CAIO LUIS SANTOS SILVA**  
Data: 17/05/2024 14:29:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. CAIO LUIS SANTOS, UFBA**  
Examinador Externo ao Programa (Coorientador)

Documento assinado digitalmente  
 **MARIA LUIZA ANDRADE DA SILVA**  
Data: 17/05/2024 14:38:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profª. Dra. MARIA LUIZA ANDRADE DA SILVA, UFBA**  
Examinadora Externa (Coorientadora)

Documento assinado digitalmente  
 **LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES**  
Data: 21/05/2024 16:44:27-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. LUIZ ANTONIO MAGALHÃES PONTES, UFBA**  
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente  
 **ALEXANDRE BARROS GASPAR**  
Data: 17/05/2024 16:12:08-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. ALEXANDRE BARROS GASPAR, INT**  
Examinador Externo a Instituição

Dedico a conquista desse desafio à minha mãe, que sempre acreditou em mim e, como apoio, me presenteou com meu primeiro “laboratório” e um sonho de construir um mundo melhor através da ciência.

## Agradecimentos

No crepúsculo dessa etapa da minha jornada acadêmica, sinto que concluir esta dissertação é mais do que marcar o término de um capítulo, é testemunhar o florescer de ideias e o início de um novo ciclo. Neste palco da aprendizagem, expresso minha profunda gratidão a todo que fizeram parte da minha caminhada e contribuíram para que esse trabalho fosse possível.

Agradeço à minha família, Magna e Victor Hegas, meus exemplos de vida, amor e companheirismo, que me apoiam e me inspiram em qualquer caminho que eu decida percorrer. Também agradeço aos meus amigos que me incentivaram e me apoiaram incondicionalmente durante todo o tempo do projeto. Aos meus colegas e amigos do Grupo de Catálise e Ambiente (CATAM) pela companhia nos altos e baixos do projeto, em especial a Carol e Ana Luiza que presenciaram toda a mistura do cotidiano do laboratório. Sou grata aos meus coorientadores Profa. Dra. Maria Luiza e Prof. Dr. Caio Luis por terem guiado meus passos ao longo desse caminho intrincado e ao Prof. Dr. Luiz Pontes, por estar presente e auxiliando cada etapa do projeto. Agradeço também ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Sena pela disponibilidade

Deixo também meus agradecimentos ao Laboratório de Peneiras Moleculares (Labpemol), pelas análises de FRX, ao Instituto Federal da Bahia (IFBA) pelas análises de MEV, à Universidade de Córdoba, pelas análises de FTIR de piridina. Agradeço também ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pela realização dos testes catalíticos. Por fim, meus agradecimentos à Universidade Federal da Bahia (UFBA), à Universidade de Salvador (UNIFACS), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ), à FAPESB e ao CAPES/CNPQ por proporcionarem a estrutura e o apoio financeiro necessário para a conclusão desse projeto.

## RESUMO

O aumento da produção de glicerol, obtido no processo de transesterificação para formação do biodiesel, provocou a desvalorização desse coproduto devido à sua grande oferta no mercado mundial. Entretanto, a utilização do glicerol, como matéria-prima na geração de produtos de maior valor agregado pode aumentar a economicidade da indústria de biocombustíveis. A hidrogenólise catalítica mostrou-se uma alternativa promissora para síntese do 1,3-propanodiol, um álcool muito utilizado em reações de polimerização, particularmente na produção do tereftalato de polítrimetileno e do poliuretano, e o 1,2-propanodiol, molécula muito utilizada na fabricação de resinas. Sendo assim, esse trabalho tem por objetivo transformar o glicerol em propanodiol, em especial o 1,3-propanodiol (1,3-PDO), como forma de valorizar a cadeia do biodiesel. Uma argila do tipo montmorilonita (pilarizada com Zr e sem pilarizar) foi impregnada com Pt (2%, m/m) e  $WO_3$  (0, 5, 10 e 15%, m/m), e avaliada na reação de transformação do glicerol. O teste teve como objetivo avaliar a influência da modificação da estrutura, quantidade e força de sítios ácidos do catalisador através da atividade catalítica e seletividade para os propanodióis. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria (TG), fluorescência de raios-X (FRX), fisissorção de  $N_2$ , difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e FTIR com adsorção de piridina (FTIR-Py). A avaliação catalítica foi realizada em um reator batelada tipo Parr agitado sob pressão de hidrogênio a 5 Mpa e temperatura de 200 °C por 6 h. Os materiais sintetizados apresentaram estrutura micro e mesoporosa de agregado de placas e poros tipo fenda, característica de argilas com camadas desagregadas. A adição de platina e tungstênio não alteraram essa estrutura, formando apenas sítios de platina e uma mistura de  $WO_3$  cristalino e espécies amorfas de mono e politungstato. Apesar de não alterarem a estrutura, a acidez dos materiais foi modificada, com a redução dos sítios ácidos totais após a impregnação, além da alteração da razão Brønsted/Lewis (B/L) em todas as amostras, que antes do tratamento tinham mais sítios de Brønsted e após o tratamento apresentou mais sítios de Lewis. Uma vez que o suporte utilizado já se encontrava bastante desorganizado, a entrada do agente pilarizante nos espaços entre camadas foi reduzida. Dos catalisadores analisados, o Pt-10 $WO_3$ /MMT apresentou 17% de seletividade para 1,2-PDO e 17% para o 1,3-PDO, o melhor resultado dentre os materiais avaliados. O catalisador Pt-MMT apresentou maior seletividade para a formação do 1,2-PDO (53,5%). Tendo em vista os resultados dos ensaios catalíticos, o catalisador com 10% de tungstênio se mostrou o mais promissor para a reação de hidrogenólise do glicerol com foco na formação do 1,3-PDO e o catalisador apenas com platina foi eficiente para a formação do 1,2-PDO.

**Palavras-chave:** 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, hidrogenólise do glicerol, argilas, montmorilonita, pilarização

## ABSTRACT

The increase in glycerol production, which is obtained during transesterification to produce biodiesel, has led to a devaluation of this by-product due to the supply on the global market. However, the use of glycerol as a feedstock to produce higher value-added products can improve the economic viability of the biofuels industry. Catalytic hydrogenolysis has emerged as a promising alternative for the synthesis of 1,3-propanediol, an alcohol commonly used in polymerization reactions, especially in the production of polytrimethylene terephthalate and polyurethane, and 1,2-propanediol, a molecule widely used in resins production. The aim of this work is therefore to convert glycerol into its derivatives, especially 1,3-propanediol, in order to increase the value of the biodiesel chain. A montmorillonite clay (pillared with Zr and unpillared) was impregnated with Pt (2% m/m) and WO<sub>3</sub> (0, 5, 10 and 15% m/m) and evaluated in the glycerol conversion reaction. The aim of the test was to evaluate the influence of the modification of the catalyst structure, the amount and the strength of the acidic sites on the catalytic activity and the selectivity for propanediols. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray fluorescence (XRF), N<sub>2</sub>-physisorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Raman, scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy with pyridine (FTIR-Py). The catalytic evaluation was carried out in a stirred batch Parr reactor under a hydrogen pressure of 5 MPa at a temperature of 200°C for 6 h. The synthesized materials showed a micro- and mesoporous structure of plate-like aggregates and slit-like pores characteristic of clays with disaggregated layers. The addition of platinum and tungsten did not alter this structure, forming only platinum sites and a mixture of crystalline WO<sub>3</sub> and amorphous mono- and polytungstate species. Although the structure remained unchanged, the acidity of the materials was modified, with a reduction in total acidic sites after impregnation, along with the alteration of the Brønsted/Lewis (B/L) ratio in all samples. Prior to treatment, they had more Brønsted sites, whereas after treatment, they showed more Lewis sites. Clay pillaring was not efficient, as the support used was already quite disorganized, hindering the entry of the pillaring agent into the interlayer spaces. Among the catalysts analyzed, Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT exhibited 17% selectivity for 1,2-PDO and 17% for 1,3-PDO, the best result among the evaluated materials. Pt-MMT catalyst showed the highest selectivity for 1,2-PDO formation (53.5%). Considering the results of catalytic tests, the catalyst with 10% tungsten showed the most promising performance for glycerol hydrogenolysis reaction with a focus on 1,3-PDO formation, while the catalyst with platinum alone was efficient for 1,2-PDO formation.

**Keywords:** 1,3-propanediol, 1,2-propanediol, glycerol hydrogenolysis, clays, montmorillonite, pillarization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mercado brasileiro de glicerol entre 2012 e 2023. ....	18
<b>Figura 2.</b> Diagrama de transformações químicas do glicerol. ....	20
<b>Figura 3.</b> Mercado dos propanodióis por aplicações. ....	21
<b>Figura 4.</b> O comércio do grupo HS6 290539 e o 1,2-PDO na última década. ....	22
<b>Figura 5.</b> Esquema dos mecanismos de hidrogenação do glicerol. ....	24
<b>Figura 6.</b> Mecanismo de desidratação-hidrogenação do glicerol. ....	25
<b>Figura 7.</b> Mecanismo desidrogenação-desidratação-hidrogenação do glicerol. ....	26
<b>Figura 8.</b> Mecanismo hidrogenólise direta do glicerol com hidreto na presença do catalisador Ir-ReOx. ....	28
<b>Figura 9.</b> Mecanismo hidrogenólise direta do glicerol na presença do catalisador Pt-WOx. ....	29
<b>Figura 10.</b> Formação de sítios ácidos de Brønsted in situ no óxido de tungstênio na presença de H <sub>2</sub> . ....	38
<b>Figura 11.</b> Diagrama esquemático das camadas das argilas (a) camada tetraédrica; (b) camada octaédrica; (c) arranjo 1:1; (d) arranjo 2:1. ....	40
<b>Figura 12.</b> Espaçamento entre camadas das argilas (a) sem expandir e (b) expandida. ....	43
<b>Figura 13.</b> Representação esquemática de agregações e orientações das camadas de argilas. ....	46
<b>Figura 14.</b> Representação esquemática do processo de pilarização de argilas. ....	47
<b>Figura 15.</b> Complexo tetramérico de zircônio na intercamada da montmorilonita. ....	48
<b>Figura 16.</b> Fluxograma do procedimento de pilarização da montmorilonita. ....	53
<b>Figura 17.</b> Fluxograma do procedimento de impregnação de platina e tungstênio em montmorilonita. ....	54
<b>Figura 18.</b> Sistema de reação batelada a alta pressão para realização dos testes catalíticos de hidrogenólise do glicerol. ....	58
<b>Figura 19.</b> Curvas TGA/DTG em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> da amostra 5WO <sub>3</sub> /MMT sem calcinar. ...	59
<b>Figura 20.</b> Curvas DTA em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> da amostra 5WO <sub>3</sub> /MMT sem calcinar. ....	60
<b>Figura 21.</b> Difratoograma de Raios X a alto ângulo dos catalisadores a base de montmorilonita com varredura de 2°.min <sup>-1</sup> . ....	62
<b>Figura 22.</b> Difratoograma de Raios X a baixo ângulo das amostras Zr-MMT e MMT. ....	63
<b>Figura 23.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores: MMT; Pt/MMT; Pt-5WO <sub>3</sub> /MMT; Pt-10WO <sub>3</sub> /MMT; Pt-15WO <sub>3</sub> /MMT; Zr-MMT, a 77K. ....	65
<b>Figura 24.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores a base de montmorilonita a 77K. ....	66

<b>Figura 25.</b> Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores a base de montmorilonita. ....	68
<b>Figura 26.</b> Espectro FTIR dos catalisadores na faixa de comprimento de onda 4000-400 cm <sup>-1</sup> . ....	69
<b>Figura 27.</b> Imagens de MEV da morfologia dos catalisadores (a) MMT; (b) Pt/MMT; (c) Pt-5WO <sub>3</sub> /MMT; (d) Pt-10WO <sub>3</sub> /MMT; (e) Pt-15WO <sub>3</sub> /MMT e (f) Zr-MMT, com magnificação 10.000x. ....	70
<b>Figura 28.</b> Espectroscopia Raman dos catalisadores Pt-5WO <sub>3</sub> /MMT, Pt-10WO <sub>3</sub> /MMT e Pt-15WO <sub>3</sub> /MMT. ....	71
<b>Figura 29.</b> Espectro FTIR de piridina dos catalisadores a base de montmorilonita. ....	72
<b>Figura 30.</b> Espectro FTIR de piridina dos catalisadores a 200°C. ....	74
<b>Figura 31.</b> Conversão global de glicerol. Condições reacionais: 500 mg de catalisador, 200 °C, 5 MPa, solução de glicerol a 10% (v/v). ....	76
<b>Figura 32.</b> Seletividade para (a) 1,3-PDO e (b) 1,2-PDO. Condições reacionais: 500 mg de catalisador, 200° C, 5 MPa, solução de glicerol a 10% (v/v). ....	77
<b>Figura 33.</b> Seletividade dos catalisadores para os maiores produtos formados em 6h de reação. Condições reacionais: 500 mg de catalisador, 200° C, 5 MPa, solução de glicerol a 10% (v/v). ....	79

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Condições de reações de hidrogenólise do glicerol em 1,2-PDO sobre catalisadores heterogêneos.....	30
<b>Tabela 2.</b> Condições de reações de hidrogenólise do glicerol em 1,3-PDO sobre catalisadores heterogêneos.....	32
<b>Tabela 3.</b> Catalisadores heterogêneos com melhor rendimento para 1,3-PDO.....	35
<b>Tabela 4.</b> Propriedades físicas e classificação das principais argilas.....	42
<b>Tabela 5.</b> Reagentes utilizados para síntese dos catalisadores a base de montmorilonita. ....	52
<b>Tabela 6.</b> Composição química dos catalisadores a base de montmorilonita, em porcentagem mássica, sob atmosfera de He. ....	60
<b>Tabela 7.</b> Espaçamento basal dos catalisadores a base de montmorilonita.....	64
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros texturais dos catalisadores a base de montmorilonita .....	67
<b>Tabela 9.</b> Distribuição de acidez dos catalisadores a 200°C.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>1,2-PDO</b>	1,2-propanodiol
<b>1,3-PDO</b>	1,3-propanodiol
<b>3-HPA</b>	3-hidroxipropaldeido
<b>CTC</b>	Capacidade de Troca Catiônica
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>EG</b>	Etilenoglicol
<b>FID</b>	Detector de Ionização de Chama
<b>FRX</b>	Fluorescência de Raios-X
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MMT</b>	Montmorilonita
<b>PILC</b>	Pillared Interlayered Clays
<b>PTT</b>	Politrimetileno
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>TCD</b>	Detector de Condutividade Térmica
<b>TG</b>	Análise Termogravimétrica
<b>TMGL</b>	1,1,3,3-tetrametilguanidina lactato

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1 VALORIZAÇÃO DO GLICEROL .....	17
2.1.1 <i>Análise de Mercado do Glicerol.....</i>	17
2.1.2 <i>Glicerol como molécula plataforma .....</i>	19
2.1.3 <i>Análise de mercado dos propanodióis .....</i>	20
2.1.4 <i>Rotas tradicionais de obtenção dos propanodióis .....</i>	23
2.2 REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE.....	24
2.2.1 <i>Mecanismos de reação .....</i>	24
2.2.2 <i>Catalisadores utilizados na hidrogenólise do glicerol .....</i>	29
2.2.3 <i>Propriedades do Pt-WOx.....</i>	36
2.3 ARGILAS CATIÔNICAS.....	39
2.3.1 <i>Estrutura e propriedades .....</i>	39
2.3.2 <i>Modificação de argilas.....</i>	44
2.3.3 <i>Argilas como suportes catalíticos em reações de hidrogenólise do glicerol .....</i>	50
<b>3. OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>52</b>
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	52
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>52</b>
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	52
4.1.1 <i>Pilarização da montmorilonita com zircônia .....</i>	53
4.1.2 <i>Impregnação das fases ativas Pt-WOx .....</i>	54
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	55
4.2.1 <i>Análise termogravimétrica – TG .....</i>	55
4.2.2 <i>Análise química por Fluorescência de Raios X – FRX.....</i>	55
4.2.3 <i>Difração de Raios X – DRX.....</i>	55
4.2.4 <i>Análise textural por Fisissorção de N<sub>2</sub>.....</i>	55
4.2.5 <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....</i>	56
4.2.6 <i>Espectroscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....</i>	56
4.2.7 <i>Espectroscopia Raman.....</i>	56
4.2.8 <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com adsorção de piridina - FTIR-Piridina</i>	56
4.3 TESTE CATALÍTICO .....	57
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG .....	58
5.2 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – FRX.....	60
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX.....	61
5.4 ANÁLISE TEXTURAL POR FISSORÇÃO DE N <sub>2</sub> .....	64
5.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR .....	68
5.6 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV .....	70
5.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	71
5.8 ANÁLISE DE ACIDEZ POR FTIR-PIRIDINA.....	72
5.9 AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	75
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>

<b>7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE I- DADOS DE CROMATOGRAFIA .....</b>	<b>92</b>
<b>APÊNDICE II- TABELA DE CONVERSÃO, SELETIVIDADE (6H).....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE III- REAÇÕES DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL .....</b>	<b>94</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir o consumo de combustíveis fósseis está transformando a matriz energética e, nesse contexto, diversos recursos alternativos ganharam espaço no mercado mundial como forma de mitigar impactos ambientais e a dependência da cadeia do petróleo. Os biocombustíveis oriundos da biomassa são destaques nessa nova onda tecnológica, em particular o biodiesel, cuja produção aumentou substancialmente nas últimas décadas e desempenha um papel importante na cadeia produtiva brasileira (Chiosso *et al.*, 2021 e Rodrigues, 2021).

O glicerol é um coproduto da transesterificação de óleos e gorduras. Estima-se que para cada 10 toneladas de biodiesel, 1 tonelada de glicerol é produzida no processo de transesterificação (Wang, Yang e Wang, 2020). Sua elevada oferta no mercado e consequente valor agregado reduzido dificultam o estoque e descarte do produto bruto, ocasionando contaminação e danos ambientais (Numpilai *et al.*, 2021). Além disso, o baixo valor de mercado influencia negativamente na competitividade do biodiesel frente ao seu principal concorrente, o óleo diesel, oriundo de combustível fóssil. Portanto, encontrar novos seguimentos para o glicerol é essencial para contornar seu problema de excedente e continuar a expansão no setor de recursos renováveis de maneira cada vez mais atrativa economicamente.

O glicerol possui mais de 1500 utilidades para a indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, além de possuir a capacidade de derivar diferentes substâncias com alto valor agregado por ser considerada uma molécula plataforma (El Doukkali, Iriondo e Gandarias, 2020). Várias pesquisas têm sido desenvolvidas visando a conversão desse triálcool por diversas vias catalíticas como, por exemplo, a reforma a vapor (Dou *et al.*, 2021), desidratação para formação de acroleína (Wang e Liu, 2021), esterificação para produção de ésteres (Chiosso, 2021), hidrogenólise na obtenção de 1,2-propanodiol (1,2-PDO) e 1,3-propanodiol (1,3-PDO) (Azri *et al.*, 2021; Cheng *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020), entre outros.

Os produtos da hidrogenólise são bastante utilizados na produção de polímeros, alimentos, tintas, fármacos, cosméticos, resinas, anticongelantes, entre outros (Alashek, *et al.*, 2022). O 1,2-propanodiol é uma molécula utilizada na indústria de alimentos e fármacos, além de ser utilizado na produção de polímeros. Industrialmente ele pode ser produzido a partir do óxido de propileno ou álcoois via hidrogenólise catalítica. O 1,3-propanodiol é um químico largamente utilizado na produção de polímeros biodegradáveis como forma de substituir os de origem petroquímica como, por exemplo, o polítrimetileno tereftalato (PTT) e o polipropileno tereftalato (PPT), que são matérias-primas para obtenção de fibras biodegradáveis de poliéster, filmes e plásticos (Numpilai *et al.*, 2021). O 1,3-PDO ainda pode ser utilizado como solvente ou intermediário na indústria farmacêutica,

alimentícia e têxtil e sua produção a partir de biomassa emite menos gases de efeito estufa e consome menos energia para a produção do que o oriundo do petróleo (Urban e Bakshi, 2009). Atualmente, esse monômero é obtido industrialmente por fermentação da glucose, no entanto, essa transformação não apresenta alta eficiência e ainda tem um custo elevado de separação das enzimas utilizadas no processo (Wang, Yang e Wang, 2020).

A hidrogenólise do glicerol é feita a partir da desidratação da molécula para formação do 3-hidroxi-propanal (3-HPA) seguida por uma hidrogenação do intermediário. Nesse mecanismo, há a formação do 1,2-PDO e 1,3-PDO com a retirada dos grupos hidroxila do primeiro e segundo carbono, respectivamente. A continuação do processo de hidrogenólise em contato com os sítios ativos também forma uma gama de produtos, entre eles o 1-propanol, 2-propanol, propano, entre outros. Por possuir maior valor agregado que os outros produtos da reação, vários trabalhos foram desenvolvidos no sentido de aumentar a seletividade para os propanodióis, já que, em alguns casos, a seletividade para outros coprodutos é superior (Chanklang *et al.*, 2022; Liang, Shi e Jin 2020). Desse modo, os estudos sobre catalisadores que aumentem a conversão e a seletividade da reação ganharam força nos últimos anos (Zhao *et al.*, 2023). Para direcionar a formação dos produtos de interesse, é importante que o catalisador apresente sítios metálicos para a formação de espécies ativas de hidrogênio, e sítios ácidos, que têm papel fundamental nessa transformação, pois promovem a quebra da ligação C-O e libera as hidroxilas primárias e secundária. Os sítios ácidos de Brønsted facilitam a formação do 1,3-PDO, enquanto os sítios ácidos de Lewis favorecem a formação do 1,2-PDO. No entanto, deve haver um equilíbrio entre número de sítios de Brønsted e de Lewis, pois ambos possuem papel fundamental na conversão do glicerol (da Silva Ruy *et al.*, 2020).

Devido à complexidade no mecanismo de formação do 1,3-PDO, os catalisadores utilizados nessa reação são bifuncionais e apresentam, normalmente, um metal nobre como sítio promotor do hidrogênio e um óxido oxofílico como sítio ácido. Os catalisadores mais relevantes para essa finalidade são as combinações de Ir-ReOx (Liu *et al.*, 2019; Wan *et al.*, 2019; Ren *et al.*, 2022) e Pt-WOx (Cheng *et al.*, 2021; Yang L. *et al.*, 2022; Yang M. *et al.*, 2022) devido à interação cooperativa favorável entre os dois centros ativos. Enquanto os metais Ir e Pt decompõem o hidrogênio, os sítios de ácidos de ReOx e WOx ligam-se fortemente à hidroxila terminal da molécula, enquanto protonam a hidroxila secundária (Wan *et al.*, 2019). Para a produção do 1,2-PDO, normalmente são utilizados catalisadores a base de Cu ou Ni que auxiliam na ruptura da ligação C-O do carbono primário (Kashif, *et al.*, 2022).

Um fator importante na conversão e seletividade da reação é o tamanho dos poros do catalisador. Em um estudo realizado por Numpilai *et al.* (2021), avaliou-se o efeito do tamanho de poros da alumina na reação de hidrogenólise e os resultados apontaram que poros muito pequenos

podem apresentar limite de difusão, de forma que o transporte se torna lento e o contato dos reagentes com os sítios ativos é prolongado, promovendo a hidrogenólise excessiva e degradação dos propanodióis em propanol. Diversos suportes porosos já são utilizados nessa reação. A alumina (Saelee *et al.*, 2022) e a zircônia (Fan *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2019) são os suportes mais utilizados para este fim. Entretanto, em um estudo conduzido por Samudrala *et. al* (2018), utilizou-se a argila como suporte das fases ativas e também verificou-se um excelente desempenho na formação de propanodiol apesar de não ser um material tão recorrente na literatura.

A montmorilonita é um tipo de argila do grupo das esmectitas abundante na natureza e composta por camadas de alumínio-silicato. Apesar de ser um bom adsorvente, a argila sem tratamento não possui porosidade permanente, sua estrutura pode se decompor e suas camadas intermediárias podem ficar inacessíveis em determinadas condições (Najafi *et al.*, 2021). A troca iônica em sua estrutura permite a formação de pilares de óxidos metálicos (Cu, Cr, Zr, Zn, Fe, Al) que modificam o espaço interlamelar e a estabilidade do material ao criar poros permanentes que podem direcionar a seletividade de uma reação. Os suportes de argila pilarizada possuem elevada área superficial e tamanho de poros variáveis de acordo com o agente pilarizante utilizado, podendo ser adaptados de acordo com a necessidade do processo reacional em estudo (Chauhan, Saini e Suthar, 2020; Reimbaeva, Massalimova e Kalmakhanova, 2020). O zircônio (Zr) é um dos metais de transição largamente aplicado como agente precursor de pilares estruturais por sua facilidade em introduzir seus tetrâmeros na estrutura interlamelar das argilas à temperatura ambiente. Após o tratamento térmico, esse precursor transforma-se em  $ZrO_2$ , atuando como um suporte entre as camadas lamelares da argila, evitando seu colapso (Najafi *et al.*, 2021).

A maior aplicação das argilas pilarizadas, atualmente, é na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos através da adsorção física e química dos poluentes, mas nos últimos anos alguns trabalhos surgiram com o foco na agregação de valor na cadeia produtiva dos biocombustíveis, como é o caso da eterificação (Sajid *et al.*, 2020) e a oxidação (Mendonza *et al.*, 2020). No entanto, a aplicação de argilas na hidrogenólise do glicerol com objetivo de formação dos propanodióis, em especial o 1,3-PDO, ainda não está consolidada apesar de alguns trabalhos reportados na literatura, pois, o maior desafio nessa reação é avaliar a influência do beneficiamento desse material e sua interação com o catalisador Pt- $WO_3$  na seletividade do produto de interesse.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 VALORIZAÇÃO DO GLICEROL**

Após a crise do petróleo na década de 70, a busca por combustíveis alternativos aumentou significativamente por conta da necessidade de romper a dependência mundial dos combustíveis fósseis, que além de serem recursos limitados também têm elevada pegada ecológica. Para direcionar o desenvolvimento de energias alternativas, alguns fatores precisam ser levados em consideração: os biocombustíveis precisam ser produzidos de matéria-prima renovável, possuir menor impacto ambiental do que as fontes tradicionais do petróleo e seu ciclo de vida precisa ser equilibrado, de modo a produzir mais energia ao final do processo do que recursos utilizados para transformar os insumos (Salgado, *et al.* 2021). É nesse contexto que, ao longo das últimas décadas, diversos programas de incentivo ao desenvolvimento de combustíveis renováveis surgiram no Brasil, como o Programa Nacional do Alcool (Proálcool - 1975), Programa de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-Óleo – 1975), Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (Pró-Biodiesel – 2002), Programada Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB – 2005), RenovaBio (2016) e, mais recentemente, o Programa Combustível do Futuro (2021) (EPE, 2021).

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel no mundo, com 58 usinas produtoras autorizadas e mais de 14 bilhões de litros em capacidade instalada em 2022 (EPE, 2023). Com o aumento significativo na produção do biocombustível também houve aumento na geração de coprodutos da reação. Na cadeia do biodiesel, o glicerol corresponde a cerca de 10% da massa produzida no processo, sendo o principal coproduto da transesterificação de óleos e ácidos graxos. Hoje, o maior interesse nesse segmento é incentivar o uso do glicerol residual na produção de materiais com maior valor agregado e assim tornar a produção de biodiesel cada vez mais competitiva e com menos entraves no gerenciamento de resíduos.

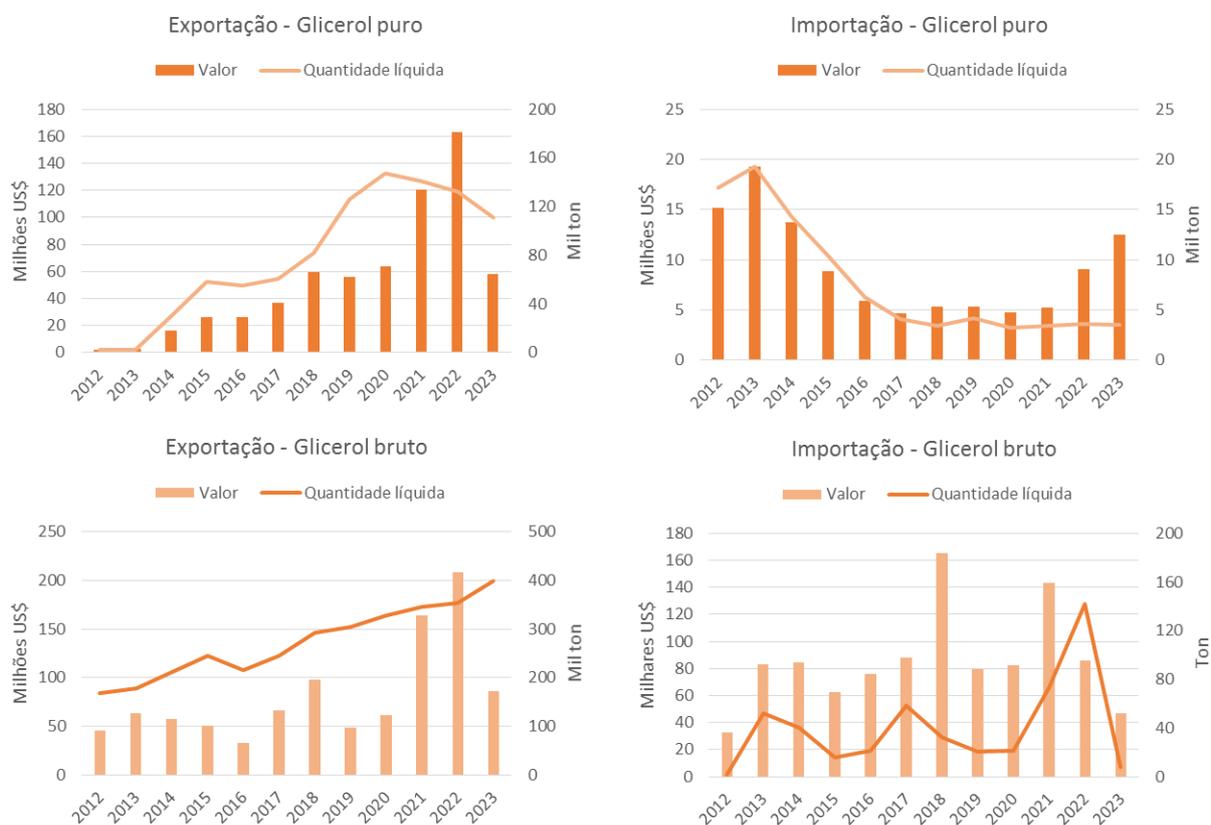
#### **2.1.1 Análise de Mercado do Glicerol**

O mercado global do glicerol foi avaliado em USD 4,9 bilhões em 2022 e há previsão de aumento em uma taxa de 1,9% até 2030, que é considerado um incremento significativo impulsionado principalmente pelo aumento na produção de biodiesel (Grand View Research, 2023). Em 2020, a maior parte do glicerol produzido mundialmente foi obtido a partir do biodiesel, cerca de 59,5%, com previsão de crescimento de 6,3% até 2027. A procura por glicerol de biomassa deve-se ao baixo custo de produção e ao aumento no segmento dos biocombustíveis; porém, também é possível encontrar o produto gerado da hidrólise de ácidos e álcoois graxos e a saponificação (Grand View Research,

2021). Ao longo da última década, o preço do glicerol bruto variou de 200-400 USD/ton e, em 2021, chegou ao preço de 480 USD/ton com o aumento da demanda durante a pandemia (Gatti, *et al.*, 2022).

Os principais mercados do glicerol são as indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, que utilizam a molécula como umectante, solvente, lubrificante, emulsificante, e diversas outras aplicações minoritárias. Hoje o setor de cuidados pessoais e cosméticos concentra a maior fatia do mercado do glicerol com 40,9% em 2022, número atribuído ao aumento da demanda por esses produtos em economias emergentes, em particular a Ásia com 36% da demanda mundial (Grand View Research, 2023). A China lidera as importações mundiais de glicerol bruto e puro, com um mercado total de USD 612 milhões, seguindo por Estados Unidos com USD 389 milhões. A Europa possui a segunda maior demanda por região, com potencial para crescimento de mercado de consumo e produção de glicerol a partir do biodiesel. Os países que mais exportam glicerol puro (HS6 290545) são Indonésia, Malásia e Alemanha, com valores de importações de USD 935 milhões, USD 578 milhões, e USD 471 milhões, respectivamente (International Trade Center, 2023). O Brasil também tem importância significativa na exportação mundial de glicerol destilado, com USD 104 milhões em 2022, e de glicerol bruto, com USD 116 milhões em 2022, conforme Figura 1 (Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, 2023).

**Figura 1.** Mercado brasileiro de glicerol entre 2012 e 2023.



Fonte: Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (2023)

No Brasil, existe uma tendência de crescimento do mercado do glicerol, tanto na importação quanto na exportação, decorrente, em partes, do aumento da produção de biodiesel no país. Porém, mesmo com a queda do mercado do biodiesel durante a pandemia de Covid-19, em 2021 e 2022 ocorreu aumento significativo no valor de exportação, tanto para o glicerol bruto quanto o destilado, o que pode estar associado à elevada demanda pela molécula na produção de produtos de cuidado pessoal e fármacos, setores que se destacaram durante a pandemia. É importante ressaltar que a importação do glicerol bruto é muito menor do que o glicerol puro por conta das limitações na sua aplicação na indústria do país.

As empresas que possuem maior relevância na produção de glicerol são a BASF, Cargill, Procter & Gamble Chemicals e Dow Chemical (Grand View Research, 2023). Com o aquecimento do mercado nos últimos anos, principalmente durante a pandemia e seu uso na produção de sanitizantes, diversas empresas estão expandindo a capacidade das plantas e desenvolvendo novas rotas para obtenção e transformação do glicerol para produtos com elevado valor agregado.

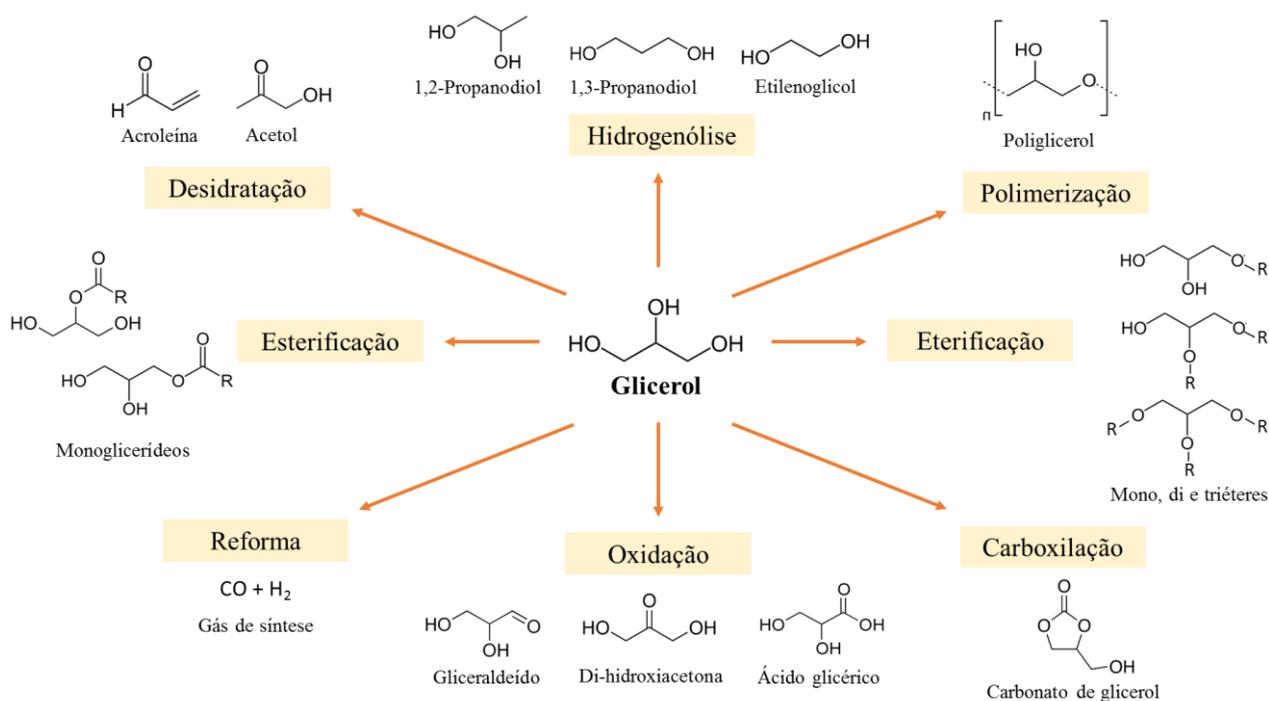
### **2.1.2 Glicerol como molécula plataforma**

Apesar de possuir inúmeras aplicações diretas na indústria, o glicerol possui baixo valor de mercado quando comparado com alguns de seus derivados. Nesse contexto, o glicerol obtido da biomassa tem sido bastante estudado para ser utilizado como molécula plataforma na fabricação de uma série de compostos com alto valor agregado como forma de promover a competitividade do biodiesel frente a outros combustíveis, bem como produzir moléculas tradicionalmente atreladas à cadeia do petróleo a partir de fontes mais limpas (Kashif, *et al.*, 2022; Smith, *et al.*, 2022).

Na literatura, é possível encontrar uma enorme variedade de rotas de transformação do glicerol, desde processos biológicos com enzimas e microrganismos, aos processos químicos envolvendo catalisadores homogêneos e heterogêneos. O glicerol pode ser utilizado como substrato orgânico na produção de dióis C2-C5 e poligliceróis por rota biológica, no entanto, algumas moléculas isômeras dos dióis ainda são difíceis de ser reproduzidas já que não apresentam mecanismos biosintéticos naturais (Vivek *et al.*, 2021). A conversão catalítica do glicerol pode ser feita por hidrogenólise (da Silva Ruy *et al.*, 2020), reforma a vapor (Qureshi *et al.*, 2022), oxidação (Yang *et al.*, 2019), desidratação (Abdullah *et al.*, 2022), esterificação (Molinero *et al.*, 2022), eterificação (Chong *et al.*, 2020), carboxilação (OKOYE, HAMEED, 2016) e polimerização (Ying *et al.*, 2022), produzindo uma grande variedade de produtos com absorção no mercado (Figura 2).

**Figura 2.**

**Figura 2.** Diagrama de transformações químicas do glicerol.



Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2019)

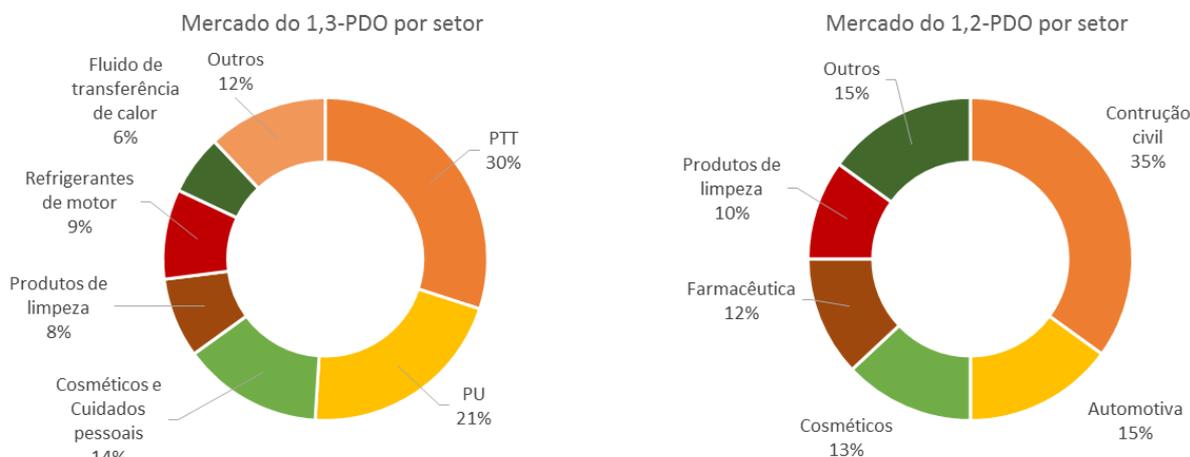
A hidrogenólise do glicerol é uma rota de transformação que permite a formação de diferentes produtos utilizados como matéria-prima na indústria química em geral, como o é caso do 1,2-PDO, 1,3-PDO e o etileno glicol (EG). Os propanodióis são bastante utilizados na produção de polímeros, alimentos, tintas, fármacos, cosméticos, resinas, entre outros, com perspectiva de crescimento de mercado nos próximos anos. Atualmente, tais produtos são sintetizados a partir de combustíveis fósseis, sendo a hidrogenólise do glicerol de biomassa uma oportunidade de produzi-los de forma mais sustentável (Alashek *et al.*, 2022).

### 2.1.3 Análise de mercado dos propanodióis

O valor do mercado do 1,3-PDO é de USD 450 milhões e o do 1,2-PDO é de USD 3,97 bilhões em 2020. Esse valor ainda tende a subir já que existe previsão de crescimento de 8,3% ao ano até o final de 2075 para o 1,3-PDO e 5% ao ano até o final de 2028 para o 1,2-PDO (Global Markets Insight, 2021). O 1,3-PDO é um composto orgânico muito utilizado em reações de polimerização devido às hidroxilas terminais, tornando-o mais valioso do que seu isômero 1,2-PDO. Sua principal aplicação é a produção de tereftalato de polítrimetileno (PTT) e poliuretano (PU), mas também pode ser utilizado como matéria-prima para adesivos, tintas e resinas (Figura 3). O 1,2-PDO, por sua vez, é aplicado, principalmente, na fabricação de resinas insaturadas de poliésteres, anticogelantes,

detergente, adesivos, entre outros, funcionando também como solvente e umectante para as indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêutica (Market Research Future, 2021).

**Figura 3.** Mercado dos propanodióis por aplicações.



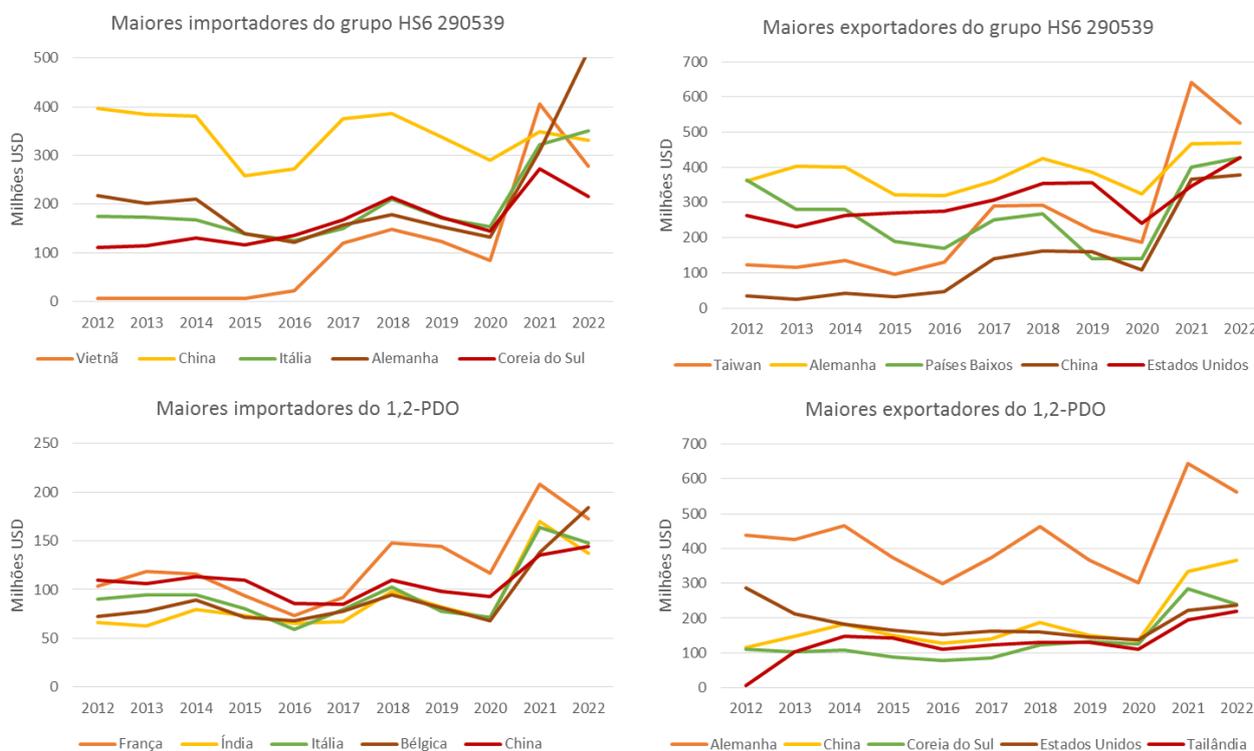
Fonte: Market Research Future (2021)

Em decorrência do aumento do poder de compra da população na região Ásia-Pacífico, principalmente China e Índia, o consumo e a produção de cosméticos, produtos de cuidados pessoais e da indústria automotiva cresceu ao longo dos anos, impulsionando o mercado do 1,3-PDO (Global Markets Insight, 2021). O 1,3-PDO se insere no grupo dos “dióis exceto etileno e propileno glicol” (HS6 290539) nos dados do comércio de troca entre países de acordo com o Sistema Harmonizado de classificação de 6 dígitos. Vale ressaltar que como essa não é a única molécula do grupo de classificação, os dados podem não representar com precisão o mercado do 1,3-PDO. Para esse grupo, os maiores exportadores são Taiwan (USD 525 milhões), Alemanha (USD 469 milhões), e os Países Baixos (USD 427 milhões), e os maiores importadores são Alemanha (USD 515 milhões), China (USD 332 milhões) e Itália (350 milhões) (International Trade Center, 2023). Nota-se que a Alemanha, como país mais industrializado a Europa e líder no segmento automobilístico e na indústria química, realiza tanto a compra quanto a venda desse grupo de moléculas.

O aumento nos investimentos em construção civil nos países de economia emergente impulsionou o mercado do 1,2-PDO, principalmente em sua aplicação como resina insaturada, matéria-prima também utilizada na indústria automotiva e de transporte. A região da Ásia-Pacífico tem a maior fatia no mercado para esse produto, tanto pelo volume de investimentos em infraestrutura nos países, tanto pela população crescente da região (Maximize Markets Research, 2021). De acordo com os gráficos da Figura 4, os maiores exportadores de 1,2-PDO (HS6 290532) são Alemanha (USD 562 milhões), China (USD 365 milhões), Coreia do Sul (USD 239 milhões) e Estados Unidos (USD 237 milhões), e os maiores importadores são França (USD 173 milhões), Bélgica (USD 184 milhões),

Índia (USD 136 milhões), Itália (USD 148 milhões) e China (USD 144 milhões) (International Trade Center, 2023).

**Figura 4.** O comércio do grupo HS6 290539 e o 1,2-PDO na última década.



Fonte: Internacional Trade Center (2023)

O Brasil não aparece entre os primeiros colocados no ranking de comércio dos propanodióis, ocupando a 12ª posição como exportador e 17ª posição como importador do grupo HS6 290539, e a 12ª posição como exportador e a 20ª posição como importador de 1,2-PDO. Cerca de 16 toneladas de produtos do grupo ao qual o 1,3-PDO pertence foram exportados e aproximadamente 21 toneladas foram importadas do Brasil em 2022. No mesmo ano, o Brasil exportou cerca de 21 toneladas de 1,2-PDO, aproximadamente 77% do volume apenas para a Argentina, e importou mais de 20 toneladas, majoritariamente dos Estados Unidos (International Trade Center, 2023). Esses dados indicam que o Brasil ainda não possui expressividade no mercado mundial dos propanodióis, um setor no qual investimentos podem ser realizados visando suprir a demanda de produtos derivados de biomassa utilizando a elevada capacidade de produção de glicerol de biodiesel.

O principal produtor de 1,3-PDO atualmente é a DuPont Tate & Lyle Company, que em 2018 anunciou planos para aumentar a capacidade de produzir 1,3-PDO de biomassa na unidade de Loudon (EUA). Já em 2023, a empresa lançou no mercado um novo produto composto por 1,3-PDO com alta pureza e de fonte renovável. Em 2019, a empresa DSM anunciou uma aliança com a METEX NØØVISTA para a produção de cosméticos com 1,3-PDO de biomassa em sua composição. Outras

empresas que têm papel chave nesse mercado são Haihang Industry Co., Ltd, METabolic Explorer, Zouping Mingxing Chemical Co., Ltd, Zhangjiagang Huamei Biomaterial Co (Global Markets Insight, 2021). A Dow Chemical Company é a principal produtora de 1,2-PDO, seguida pela LyondellBasell Industries N.V. e BASF SE. A Ashland, também produtora de 1,2-PDO, opera uma planta *bio-based* desde 2011, assim como a ADM, que aproveitou sorbitol e dextrose residual de suas plantas para produção de 1,2-PDO. A BASF SE implantou em 2012 uma planta na Bélgica que utiliza glicerol de biomassa como matéria-prima (Markets and Markets, 2020).

#### 2.1.4 Rotas tradicionais de obtenção dos propanodióis

A produção tradicional de 1,3-PDO pode ser realizada por dois mecanismos: (i) a partir da hidratação da acroleína, seguida de hidrogenação do intermediário 3-hidroxiopropanal sobre catalisador de níquel (Degussa– DuPont); ou (ii) partindo da hidroformilação do óxido de etileno e do gás de síntese para a formação intermediário 3-HPA, seguido da hidrogenação até a formação do 1,3-PDO na presença de catalisadores de rutênio, ródio ou cobalto (Shell). Também existem rotas biotecnológicas que utilizam bactérias para obter 1,3-PDO a partir da fermentação da glicose de milho com a *Escherichia coli* (*E. coli*) para formação do intermediário 3-HPA, que é então reduzido para formar o 1,3-PDO (DuPont) (Da Silva Ruy, *et al.*, 2020). Nessa rota biológica, ocorre grande formação de outros coprodutos como etanol, etil acetato, butirato e CO<sub>2</sub> (Gatti *et al.*, 2022). A rota baseada em derivados do petróleo apresenta limites de seletividade e alto custo operacional. Já a rota biológica, apesar de utilizar matéria-prima renovável, apresenta problemas na eficiência da produção. Nesse contexto, diversos estudos caminham na direção da utilização do bio-glicerol como molécula plataforma na obtenção dos propanodióis por via catalítica, em especial a hidrogenólise (Sun *et al.*, 2016).

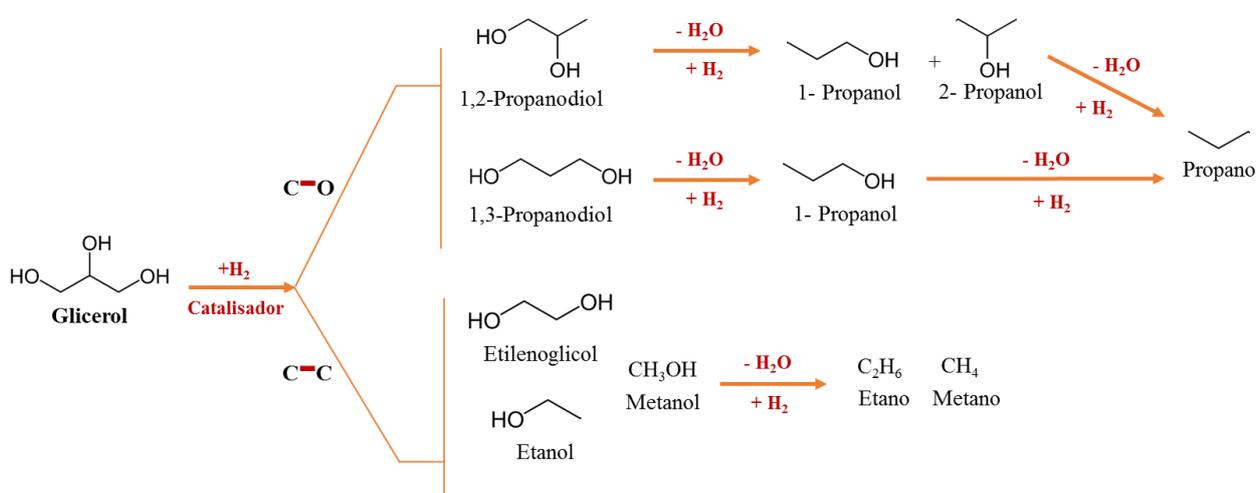
O 1,2-PDO também é produzido industrialmente por duas rotas: (i) a partir do processo de cloridrina ou peroxidação do propileno de origem fóssil para formação do óxido de etileno, seguida de hidratação desse intermediário para a formação do 1,2-PDO; (ii) utilizando açúcares (sorbitol, xilitol, dextrina, entre outros) ou álcoois (glicerol) na reação de hidrogenólise na presença de um catalisador de níquel ou cobre (Marinas *et al.*, 2015). Essa última rota *bio-based* já é bastante consolidada indústria, e diversas empresas já possuem ou estão desenvolvendo tecnologias com esse mecanismo para aumentar a porcentagem de 1,2-PDO de origem renovável. Tendo em vista a existência sólida de processos industriais de hidrogenólise do glicerol para formação do 1,2-PDO, esse estudo terá foco em catalisadores heterogêneos para a formação do 1,3-PDO, a fim de esclarecer os gargalos desse mecanismo para possíveis aplicações industriais.

## 2.2 REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE

A hidrogenólise do glicerol é baseada em etapas de desidratação, hidrogenação e desidrogenação da molécula, conforme mostrado na Figura 5. Dependendo das condições de reação e do catalisador, diferentes mecanismos podem ser desenvolvidos, levando à formação de espécie variadas. Existem casos em que ocorre a quebra na ligação C-O para retirada das hidroxilas, ou casos nos quais a ligação C-C é rompida para formar produtos com cadeia carbônica menor (Wang *et al.*, 2015).

Figura 5.

Figura 5. Esquema dos mecanismos de hidrogenação do glicerol.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2015)

As várias etapas de desidratação e hidrogenação formam cadeias mais leves com cada vez menos grupos hidroxila, como o 1-propanol e 2-propanol e propano. Também é possível que haja a formação de álcoois com menos de 3 carbonos como etileno glicerol, etanol e metanol, e ainda hidrocarbonetos leves como etano e metano. Os mecanismos de reação mais citados na literatura são (i) desidratação-hidrogenação, (ii) desidrogenação-desidratação-hidrogenação e (iii) hidrólise direta (Gatti *et al.*, 2022, Smith *et al.*, 2022).

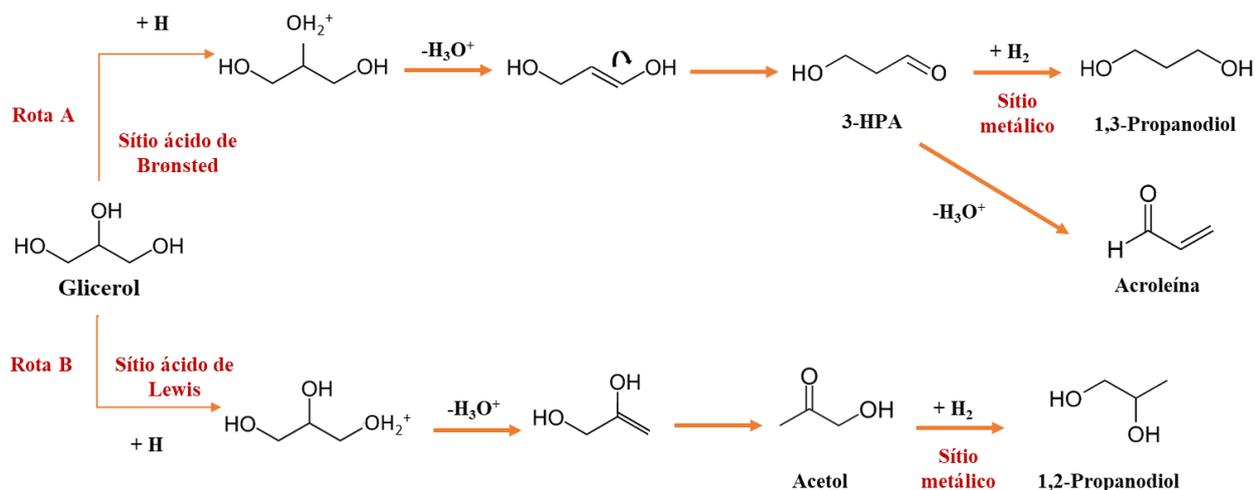
### 2.2.1 Mecanismos de reação

#### (i) Desidratação-hidrogenação

A rota via desidratação-hidrogenação se inicia com a reação de desidratação do glicerol, catalisada por sítios ácidos, para formar um intermediário que depende da natureza desses sítios, classificados como sítios de Brønsted (Rota A) e Lewis (Rota B), conforme mostrado na Figura 6. Na Rota A, a desidratação do glicerol forma o 3-HPA com a retirada da hidroxila secundária do glicerol. Esse intermediário é então hidrogenado nos sítios metálicos do catalisador para formação do

1,3-PDO. Caso a hidrogenação não seja interrompida, ainda pode haver mais ciclos de desidratação e hidrogenação levando ao 1-propanol e ao propano. Na Rota B, a hidroxila terminal é retirada do glicerol nos sítios de Lewis do catalisador e o intermediário formado é o acetol, que após ser hidrogenado nos sítios metálicos é transformado em 1,2-PDO. Assim como no primeiro caso, a desidratação e hidrogenação descontrolada leva à formação do 1-propanol, 2-propanol e propano (Wang *et al.*, 2015).

**Figura 6.** Mecanismo de desidratação-hidrogenação do glicerol.



Fonte: Adaptado de Sun *et al.* (2016)

O grande desafio na produção de 1,3-PDO está na primeira etapa, que consiste na retirada da hidroxila secundária do carbono central do glicerol, que se encontra entre duas hidroxilas primárias e, portanto, pouco acessível para interagir com os sítios catalíticos. Além disso, a energia de ativação para a desidratação das hidroxilas primárias e secundárias são muito próximas,  $73,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $70,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente, o que dificulta a hidrólise seletiva do grupo secundário (El Doukkali *et al.*, 2020). Outro desafio é a baixa estabilidade do 3-HPA que, em contato com o catalisador ácido, pode seguir desidratando para formar espécies mais estáveis como a acroleína, por isso, é importante que a hidrogenação seja feita rapidamente (Wang, Yang e Wang, 2020).

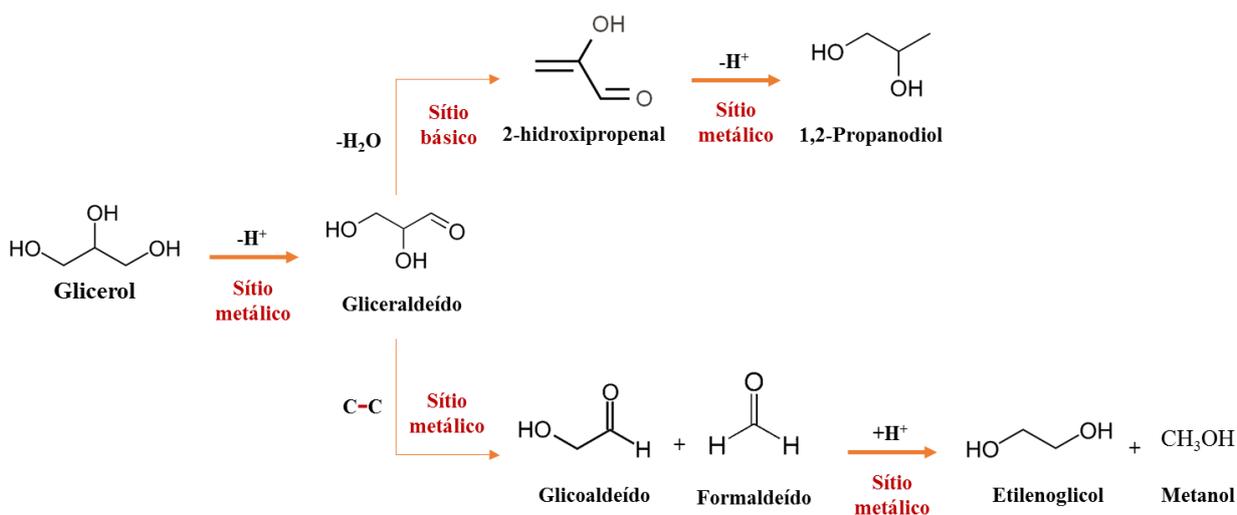
Para converter glicerol em 1,3-PDO de forma eficiente, diversos catalisadores bifuncionais foram desenvolvidos baseados na combinação ácido/metálico para as duas etapas da hidrogenólise. Ainda há a preocupação, não só com a força de sítios ácidos no material, mas também com a natureza desses sítios, de modo a alcançar a melhor proporção Brønsted/Lewis (B/L) que permita a formação do 3-HPA nos sítios de Brønsted e a adsorção da molécula de glicerol nos sítios de Lewis. Uma boa combinação entre esses sítios e as fases metálicas no catalisador pode aumentar tanto a conversão quanto a seletividade do produto desejado. Ademais, suportes ácidos como óxidos metálicos, zeólitas e argilas também intensificam a etapa de desidratação. Na literatura, os catalisadores que obtiveram

melhor performance na quebra da hidroxila secundária foram Pt/WO<sub>x</sub> e Ir/ReO<sub>x</sub>, enquanto os catalisadores baseados em Cu e Ni promoveram a quebra da hidroxila primária e posterior formação do 1,2-PDO (Checa *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2016).

(ii) *Desidrogenação-desidratação-hidrogenação*

A rota via desidrogenação-desidratação-hidrogenação se inicia com a desidrogenação do glicerol para formar gliceraldeído nos sítios metálicos do catalisador em condições alcalinas. A partir do gliceraldeído, dois mecanismos podem ser desenvolvidos dependendo da quebra das ligações C-O e C-C, conforme mostrado na Figura 7. Se não houver quebra entre carbonos, o gliceraldeído é desidratado em sítio básico para formar o intermediário 2-hidroxiacetaldeído, que em seguida é hidrogenado no sítio metálico para formação do 1,2-PDO. A partir do gliceraldeído também pode ocorrer o rompimento da ligação C-C em um sítio metálico, e a reação retro-aldol com formação de glicolaldeído e formaldeído em meio básico. Esses produtos podem ainda ser hidrogenados em sítio metálico para a formação de etileno glicol e metanol (Checa *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2015).

**Figura 7.** Mecanismo desidrogenação-desidratação-hidrogenação do glicerol.



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2015) e Checa et al. (2020)

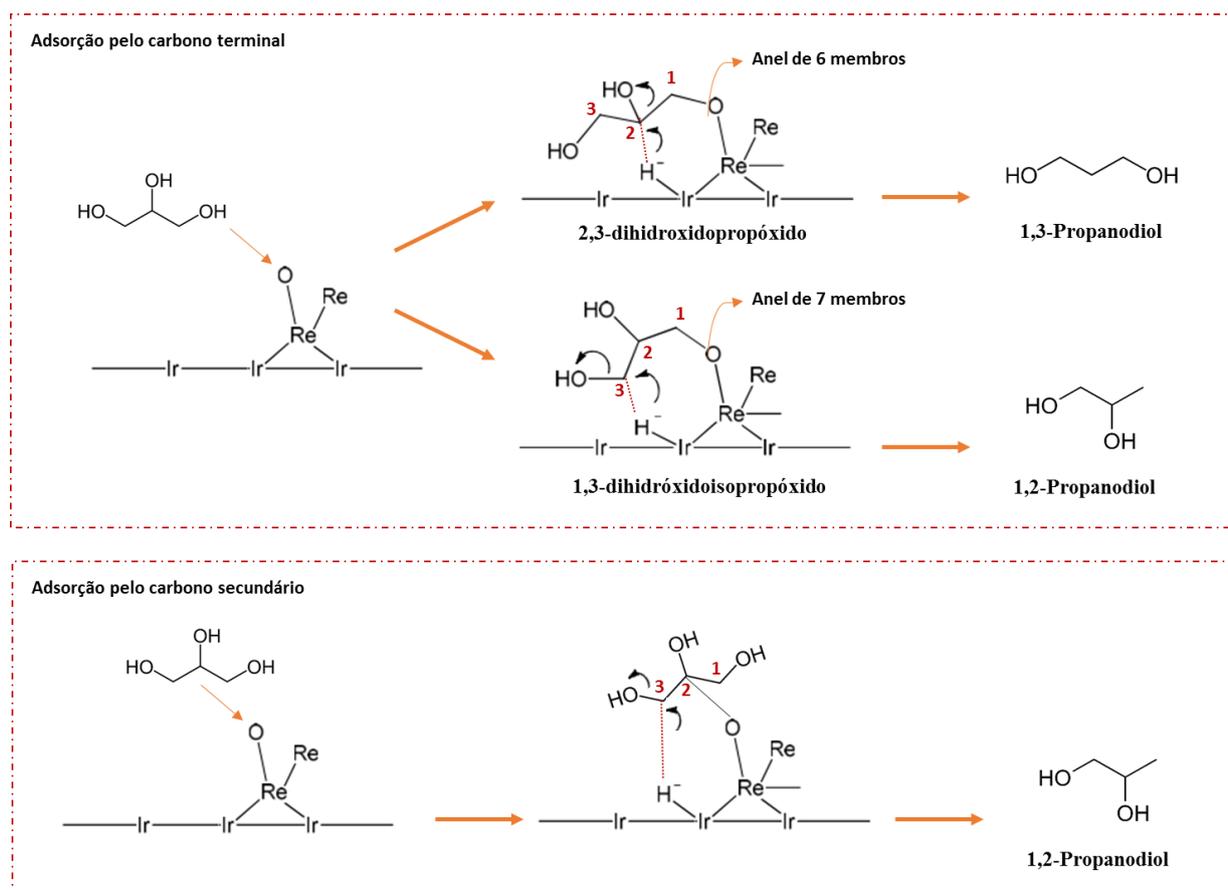
Esses mecanismos e a formação de alguns intermediários da reação variam de acordo com o tipo de catalisador utilizado. A etapa inicial de desidrogenação é termodinamicamente desfavorável já que, normalmente, a hidrogenólise ocorre com alta pressão de hidrogênio e, mesmo que o glicerol fosse desidrogenado, rapidamente ele seria hidrogenado novamente nessas condições. A formação do 1,3-PDO em meio básico é muito difícil já que o OH<sup>-</sup> ataca o carbono de maior acidez do gliceraldeído (o secundário), levando à expulsão da hidroxila primária (Feng e Xu 2014). Outro fator importante que afeta o mecanismo da reação é o tipo de sítio metálico, como por exemplo o Ru que é conhecido

na literatura por facilitar a clivagem da ligação C-C, favorecendo a formação de etileno glicol, metano e metanol (Salgado, *et al.*, 2021).

(iii) *Hidrogenação direta*

A hidrogenação direta foi proposta primeiramente sobre um catalisador de Ir-ReO<sub>x</sub> pelo grupo de Tomishige e colaboradores (Amada *et al.*, 2011; Shinmi *et al.*, 2010; Nakagawa *et al.*, 2010). Nesse mecanismo, a posição em que o glicerol é adsorvido no catalisador tem influência na formação de 1,2 ou 1,3-propanodiol, conforme mostrado na Figura 8. Quando o glicerol é adsorvido na posição terminal, o hidrogênio ativado na forma de hidreto no sítio metálico ataca a hidroxila do carbono na segunda posição para formar um estado de transição (2,3-dihidroxidopropóxido) que, após a protonação, forma o 1,3-PDO. Também pode acontecer a quebra da outra hidroxila terminal para formar 1,2-PDO. No entanto, a estrutura intermediária formada (1,3-dihidróxidoisopropóxido) é menos estável do que o estado de transição formado pelo ataque à hidroxila secundária (2,3-dihidroxidopropóxido). Quando o glicerol é adsorvido pela hidroxila secundária, o hidrogênio ataca o grupo ligado ao carbono terminal para formação do estado de transição e há a formação do 1,2-PDO, porém, essa adsorção no carbono secundário é mais difícil. Na hidrogenação direta, apenas moléculas com hidroxila da primeira e segunda posição são reativas e a seletividade é maior para 1,3-PDO por conta da maior estabilidade do estado de transição formado com a ligação na hidroxila terminal, gerando um “anel de 6 membros” (Wang, Yang e Wang, 2020).

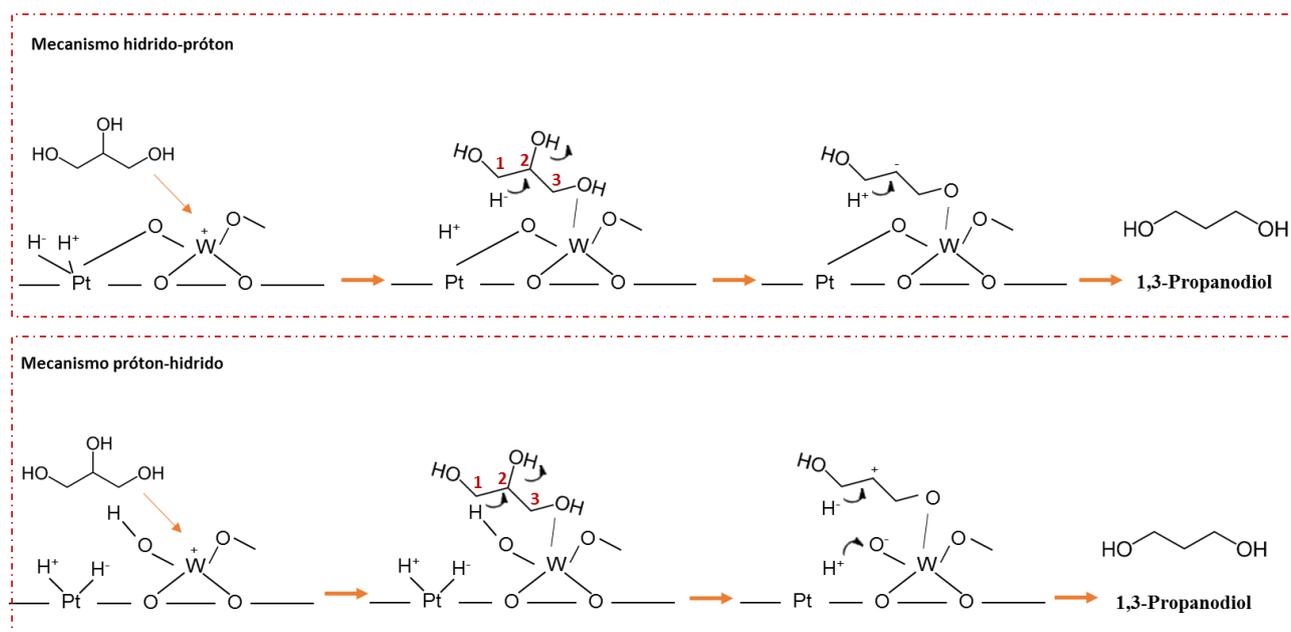
**Figura 8.** Mecanismo hidrogenólise direta do glicerol com hidreto na presença do catalisador Ir-ReOx.



Fonte: Adaptado de Wang, Yang e Wang (2020) e Wang et al. (2015)

O mecanismo proposto por Liu *et al.* (2012) sobre o catalisador de Pt-WOx também envolve o mecanismo direto com ataque de hidreto, seguido de protonação. A ligação forte entre a molécula de glicerol e o WOx e a natureza oxofílica desse óxido favorece a dissociação do hidrogênio na interface Pt-WOx nas formas de prótons H<sup>+</sup> e hidretos H<sup>-</sup>. O hidrogênio ativado no sítio metálico se desloca para a superfície do óxido em um processo chamado de “*spillover*”, causando a redução parcial de W<sup>6+</sup> para W<sup>5+</sup> e promovendo a protonação do grupo hidroxila no glicerol. Outro estudo publicado por Feng e Xu (2014) sugere um mecanismo onde os prótons formados atacam as hidroxilas primárias e secundárias do glicerol, formando intermediários carbocátions. O hidreto formado na dissociação funciona como um redutor, transformando os carbocátions intermediários em 1,2-PDO e 1,3-PDO conforme Figura 9.

**Figura 9.** Mecanismo hidrogenólise direta do glicerol na presença do catalisador Pt-WOx.



Fonte: Adaptado de Jarauta-Córdoba et al. (2021)

Diferentemente das outras duas rotas, esses mecanismos formam grande quantidade de propanodíóis e poucos produtos secundários, de modo que a geração dos produtos com alto valor agregado pela hidrogenação direta é um tema recorrente na literatura.

### 2.2.2 Catalisadores utilizados na hidrogenólise do glicerol

Os catalisadores bifuncionais são conhecidos por possuírem dois tipos de sítios ativos, exercendo ao mesmo tempo função ácida e hidro-desidrogenante. Os sítios metálicos presentes no catalisador são os maiores responsáveis pelo deslocamento de prótons na molécula, catalisando reações de hidrogenólise, hidrogenação, desidrogenação, isomerização, aromatização, entre outros. As espécies mais utilizadas para este fim são os metais de transição, sulfetos metálicos e óxidos metálicos. De forma paralela, os sítios ácidos do catalisador atuam no rearranjo dos carbocátions, podendo ser originados tanto do próprio suporte quanto pela introdução de ligantes na superfície. A atividade catalítica depende da interação entre a função ácida e metálica no sólido, que, atuando de forma associada, eleva o rendimento, a seletividade e a estabilidade do catalisador. Sendo assim, é ideal que haja equilíbrio da quantidade e força das duas espécies ativas distribuídas da superfície do material (Smith *et al.*, 2022). Na Tabela 1, são mostrados catalisadores utilizados na hidrogenólise do glicerol com seletividade para 1,2-PDO em trabalhos recentes.

**Tabela 1.** Condições de reações de hidrogenólise do glicerol em 1,2-PDO sobre catalisadores heterogêneos.

Catalisador	Reator	Condições	X (%)	S (%)	R (%)	Referência
NiCeZr	Leito Fixo	235 °C, WHSV = 12,0 h <sup>-1</sup> , 3,5 Mpa 10% (m/m)	75,3	52,8	29,7	Vera- Hincapie <i>et al.</i> (2024)
Cu(OH) <sub>2</sub> - Zn(OH) <sub>2</sub>	Leito Fixo	240 °C, WHSV = 3,0 h <sup>-1</sup> , 2,0 MPa, 10% (m/m)	100	92,3	92,3	Liu <i>et al.</i> (2023)
Cu/ZrO <sub>2</sub>	Batelada (2-PO)	220 °C, 4h, 2 Mpa 80% (m/m)	96	84	80	Colmenares -Zerpa <i>et al.</i> (2023)
Cu/Si-Beta-HT	Batelada	240 °C, 3h, 5 Mpa	96	99,9	95	Huang <i>et al.</i> (2023)
Cu <sub>0.45</sub> Zn <sub>0.15</sub> Mg <sub>5.4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Batelada	210°C, 12 h, 4,5 MPa, 20% (m/m)	100	93,7	93,7	Meena <i>et al.</i> (2022)
Cu-Zn/MgO- La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batelada	210 °C, 12h, 4,5 Mpa, 20% (m/m)	100	93,4	93,4	Mondal e Biswas (2022)
Cu-Ni/MgO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Leito Fixo	250 °C, WHSV = 2,0 h <sup>-1</sup> , 4,0 MPa, 10% (m/m)	80	50	25	Mendonça <i>et al.</i> (2022)
MgO/Ni <sub>3</sub> C	Batelada	240 °C, 4h, 10% (m/m)	74	67	50	Ramesh <i>et al.</i> (2022)
Cu-Zn-Al	Batelada (Etanol)	200 °C, 16 h, 3,0 MPa, 10% (m/m)	43	69	30	Mishra <i>et al.</i> (2021)
Cu/Dol	Batelada	200°C, 10h, 4 MPa, 20 % (m/m)	78,5	79	62	Azri <i>et al.</i> (2021)
Ba-Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Leito Fixo	200 °C, 135 kg <sub>cat</sub> .s.mol <sup>-1</sup> , 7,5 MPa	15	96	14	Bouriakova <i>et al.</i> (2020)
Cu/Dol	Batelada	180°C, 6h, 2 MPa, 20 % (m/m)	100	92	92	Azri <i>et al.</i> (2020)

Liu *et al.* (2023) realizaram a síntese de uma fase cristalina Cu<sub>x</sub>C, na presença de ZnO como sítio ácido, e a dispersão do Cu foi um fator essencial no excelente desempenho para formação do 1,2-PDO. A distância entre os sítios ácidos e metálicos foi reportada como uma das principais influências na seletividade da reação, pois o ZnO disperso realiza a adsorção do glicerol no carbono terminal, acelerando a fase de desidratação, enquanto o acetol resultante é rapidamente hidrogenado nos sítios adjacentes de Cu<sub>x</sub>C. No trabalho de Meena *et al.* (2022), os autores realizaram uma análise cinética da reação de transformação do glicerol para 1,2-PDO e indicaram que o mecanismo de reação

é um processo com duas etapas, a desidratação do glicerol e a hidrogenação do intermediário hidroxiaçetona para o propanodiol. A coordenação dessas etapas na superfície do catalisador pode explicar a necessidade dos sítios adjacentes reportado por Liu *et al.* (2023). Outro fator citado como decisivo da reação de hidrogenólise, além da distribuição uniforme, é o tamanho das partículas dos sítios ativos. Bouriakova *et al.* (2020) testaram o efeito da adição de Ba, Ce, Cs e La no catalisador Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A adição do Ba e Ce aumentaram a atividade dos sítios metálicos e a seletividade para 1,2-PDO, além de estabilizarem o tamanho das partículas de Cu durante a reação.

Para Mishra *et al.* (2021), a acidez foi um fator importante para o resultado da reação. Os autores utilizaram um catalisador Cu-Zn-Al com diferentes razões (Cu+Zn)/Al para avaliar o efeito dessa variação na conversão do glicerol a 1,2-PDO. Vale ressaltar que essa reação foi conduzida com a produção de H<sub>2</sub> *in situ*, a partir da hidrogenação catalítica, na qual uma espécie é a doadora de hidrogênio e outra é a receptora. Nesse caso, como doador foi utilizado o etanol. Os resultados indicaram que o catalisador com maior acidez total apresentou mais atividade e maior seletividade para o produto de interesse. Mondal e Biswas (2022) realizaram a hidrogenólise do glicerol com Cu-Zn suportados em catalisadores básicos (MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e BaO<sub>2</sub>). Para os autores, o fator determinante na reação está associado com o balanço de sítios ácidos e básicos, pois o catalisador com melhor desempenho na reação apresentou maior quantidade tanto de sítios ácidos como básicos. Para Mendonça *et al.* (2022), a adição de MgO no catalisador Cu-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentou a dispersão metálica e, conseqüentemente, reduziu a temperatura de redução das espécies Ni e favoreceu o rendimento para 1,2-PDO.

Colmenares-Zerpa *et al.* (2023) também realizaram a transformação do glicerol na ausência de H<sub>2</sub> com catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub>, porém, os autores testaram diferentes espécie doadoras de hidrogênio, como etanol, metanol, butanol, acetona, ácido fórmico, 1-PO e 2-PO. O mecanismo de reação proposto foi a formação da hidroxiaçetona (HA), seguida da hidrogenação para 1,2-PDO a partir das espécies formadas *in situ*. Para a reação na presença de 2-PO, a proporção 1,2-PDO/HA foi maior, o que sugere que essa molécula doadora de hidrogênio foi mais eficiente na hidrogenação do intermediário. Vera-Hincapie *et al.* (2024) não utilizaram um doador de hidrogênio para a geração *in situ*, mas utilizaram o processo de reforma em fase aquosa do glicerol (APR). Nesse processo é necessária a adição de um metal que seja capaz de romper ligações C-C, porém com atividade moderada para não reduzir a seletividade para 1,2-PDO. Nesse caso, as fases utilizadas foram o níquel e o cério para promover a reação de deslocamento gás-água (WGS) e produção do H<sub>2</sub>. Huang *et al.* (2022) além de utilizarem o H<sub>2</sub> externo, adicionaram o butanol no meio reacional para aumentar a disponibilidade de hidrogênio e acelerar a reação.

Como o balanço de sítios ácidos e básicos é um ponto importante para na atividade e seletividade de um catalisador, a estabilidade desses sítios em meio aquoso pode ser determinante para o sucesso da reação. Sendo assim, catalisadores a base de  $ZrO_2$ , que possuem sítios de Lewis estáveis nessas condições, são os materiais mais utilizados na formação do 1,2-PDO em conjunto com o sítio metálico de Cu, que são conhecidos pela sua redutibilidade. Essa combinação é largamente estudada e bastante eficaz na formação do produto de interesse, com a vantagem de não necessitar do uso de metais nobres no processo. A reação com geração de  $H_2$  *in situ* é um ponto interessante que vem sendo abordado por diversos autores e os resultados apontam para a consolidação de uma alternativa que tem como objetivo reduzir os riscos associados ao processo.

Além das reações com foco na formação de 1,2-PDO, também é possível encontrar trabalhos que tem como objetivo obter o 1,3-PDO. Na Tabela 2, são mostrados catalisadores utilizados na hidrogenólise do glicerol com seletividade para 1,3-PDO em trabalhos recentes.

**Tabela 2.** Condições de reações de hidrogenólise do glicerol em 1,3-PDO sobre catalisadores heterogêneos.

Catalisador	Reator	Condições	X (%)	S (%)	R (%)	Referência
Pt/ $WO_3/\gamma-Al_2O_3$	Batelada	180 °C, 3 h, 5 MPa, 3% (m/m)	50	58	30	Zhao <i>et al.</i> (2023)
2Pt/ $WO_3/ZrO_2$	Batelada	180 °C, 4 h, 4 MPa, 10% (m/m)	76,3	33,1	25	Li e Liu (2022)
Re/Pt/ $WO_x/\gamma Al_2 O_3$	Batelada	140 °C, 6 h, 2 MPa, 3% (m/m)	48,8	43,1	21	Saelee <i>et al.</i> (2022)
Ir-ReOx/H-ZSM-5	Batelada	200 °C, 4 h, 4 MPa, 50% (m/m)	5,5	30	1,6	Chanklang <i>et al.</i> (2022)
Pt/0,1Al- $WO_x$	Batelada	160 °C, 30 h, 3 MPa, 5% (m/m)	79	40,6	32,1	Yang <i>et al.</i> (2022)
Ir-ReOx/SiO + Am15 <sup>a</sup>	Batelada	120 °C, 12 h, 8 MPa, 20% (m/m) glicerol	47,2	39,8	18,8	Ren <i>et al.</i> (2022)
2Pt-10 $WO_3/TiP^b$	Leito fixo	210 °C, 4 h, 0,1 MPa, 10% (m/m)	85	51	43	Ponnala <i>et al.</i> (2022)
Pt/W-S/Ti	Batelada	120 °C, 8 h, 4 MPa, 10% (m/m)	100	36	36	Zhou <i>et al.</i> (2021)
5Pt/15 $WO_3/\gamma-Al_2O_3$	Batelada	200 °C, 4 h, 5,5 MPa, 5% (m/m)	65	49	31	Jarauta-Córdoba <i>et al.</i> (2021)
Pt/W-1,5MCFs <sup>c</sup>	Batelada	150 °C, 12 h, 4 MPa, 30% (m/m)	97	65	63	Cheng <i>et al.</i> (2021)

Catalisador	Reator	Condições	X (%)	S (%)	R (%)	Referência
Pt-WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Leito fixo	160 °C, 1,02 h <sup>-1</sup> , 5 MPa, 10% (m/m)	75,2	44	33,1	Wen-feng <i>et al.</i> (2021)
Ni/CeO <sub>2</sub>	Batelada	230 °C, 1 h, 2 MPa, 10% (v/v)	54,3	52,7	19,5	Syuhada <i>et al.</i> (2021)
Pt/WO <sub>x</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Batelada	160 °C, 12 h, 5 MPa, 30% (m/m)	47,1	42	19,8	Zhao <i>et al.</i> (2021)
0.1Au-2Pt/7.5W/Al	Batelada	180 °C, 12 h, 5 MPa, 3% (m/m)	77,5	54,8	42,5	Wang <i>et al.</i> (2021)
Pt-WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Leito fixo	160 °C, 1,02 h <sup>-1</sup> , 5 MPa, 10% (m/m)	80,5	47,4	38,2	Xu <i>et al.</i> (2021)
2Pt-1Ru/30WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batelada	170 °C, 6 h, 9 MPa, 20% (m/m)	37,8	55,5	21	Wen <i>et al.</i> (2021)
Pt/W/Beta	Batelada	140 °C, 20 h, 5 MPa	84,2	46,1	38,9	Miao <i>et al.</i> (2020)
Pt/WO <sub>x</sub>	Batelada	140 °C, 12 h, 1 MPa, 5% (m/m)	37,4	35,1	13,1	Zhou <i>et al.</i> (2020)
2W4Pt/SiO <sub>2</sub>	Batelada	180 °C, 18 h, 8 MPa, 10% (m/m)	64,2	57,2	36,7	Zhou <i>et al.</i> (2020)
Pt/WO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Leito fixo	140 °C, 0,257 h <sup>-1</sup> , 5 MPa, 50% (m/m)	73,8	34,4	25,4	Xi, Jia, and Zhu (2020)
Pt-WO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batelada	210 °C, 50 h, 10% (m/m)	53	24,3	12,8	Liang, Shi, and Jin (2020)

<sup>a</sup> Amberlyst15; <sup>b</sup> Titânio fosfato; <sup>c</sup> Mesostructured Celular Foam.

Além de utilizar diferentes combinações de sítios metálicos e sítios ácidos, algumas modificações podem ser feitas com o objetivo de melhorar as propriedades catalíticas do material, como por exemplo, o uso de outros metais promotores associadas às fases ativas, variação do teor de metais e óxidos metálicos e variação do suporte catalítico. Saelee *et al.* (2022) estudaram o efeito de um terceiro metal (Re, Rh, Nb) na promoção da atividade catalítica e na vida útil do material. Os dados mostraram que a adição desses metais aumentou a atividade do catalisador; porém, apenas com a adição de Re, a seletividade para 1,3-PDO também aumentou. Outro efeito observado foi a maior estabilidade com os promotores Re e Rh, associado a menor sinterização, formação de coque e lixiviação da fase ativa. Yang *et al.* (2022) investigaram o efeito da dispersão de alumina do WO<sub>x</sub> e encontraram uma relação positiva com a maior formação de vacâncias de oxigênio na superfície do tungstênio, promovendo a formação de sítios de Brønsted *in situ*. De forma similar, Wen *et al.* (2021)

adicionou Ru ao catalisador de Pt/WOx e verificou que o metal introduzido reduziu a aglomeração de partículas de platina, além de promover o ciclo redox do tungstênio. Zhao *et al.* (2023) indicaram que o  $W^{5+}$  tetraédrico foi capaz de dispersar e estabilizar a platina mais do que na forma octaédrica  $W^{6+}$ . Em um trabalho publicado por Wang *et al.* (2021), a interação de Au com o WOx ajudou a enfraquecer a interação Pt e WOx que poderia causar a cobertura parcial da platina, diminuindo a superfície exposta e a capacidade de transportar hidrogênio. Ao mitigar o efeito de cobertura da platina, o ouro aumentou a atividade e a seletividade do catalisador.

Ponnala *et al.* (2022) avaliaram a influência do tungstênio na atividade do catalisador variando os teores em 5, 10, 15 e 20% (m/m) e da platina em 0,5, 1, 2 e 3% (m/m). O aumento do teor de tungstênio promoveu acidez de Brønsted na estrutura do suporte, atingindo maior atividade e seletividade na proporção de 10%. O teor ótimo de platina encontrado foi 2%, pois acima desse valor as partículas metálicas bloquearam os sítios ácidos, diminuindo a atividade do catalisador. Miao *et al.* (2020) variaram os teores de tungstênio em valores mais baixos (0,5, 1, 2, 3 e 10% m/m) e constataram que o aumento nesse teor causou aglomerações do óxido, diminuindo a atividade do material em concentrações maiores que 1%. Jarauta-Córdoba *et al.* (2021), além de variarem os teores de platina e tungstênio, também avaliaram o efeito do pH da etapa de impregnação nas propriedades do material. O pH não apresentou muita influência na impregnação da platina, porém teve papel fundamental para limitar a agregação de espécies de óxido de tungstênio bem dispersas.

Alguns trabalhos modificam o suporte das fases ativas para avaliar a correlação entre eles. Zhou *et al.* (2021) adicionaram sulfatos aos suportes  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZrO_2$  e  $Al_2O_3$  que aumentaram a atividade e a estabilidade do catalisador, efeito associado com a melhor dispersão tanto da platina quanto do tungstênio e do consequente aumento dos sítios ácidos de Brønsted. Para o  $TiO_2$ , o efeito foi relevante, porém para os outros suportes a mudança foi menos perceptível. Xu *et al.* (2021) fizeram a avaliação de diferentes propriedades texturais de uma alumina tipo bastão, floco e fusiforme. O material com estrutura de flocos apresentou maior atividade, fator atribuído à maior acessibilidade de poros; no entanto, a seletividade a 1,3-PDO não foi favorecida uma vez que esse acesso facilitado aos poros causou a hidrogenólise excessiva e aumentou a quantidade de 1-propanol formado. O trabalho publicado por Xi *et al.* (2020) mostrou a relação da temperatura de calcinação do suporte de  $ZrO_2$  e a adição de  $TiO_2$  nas propriedades do catalisador. Houve aumento da acidez do material com temperaturas de calcinação até  $600^\circ C$ , porém acima desse valor a acidez começa a decair, reduzindo a eficiência do catalisador. A adição de Ti aumentou a atividade do catalisador, devido aos novos centros ácidos gerados por ligação de heteroátomos como a combinação de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$ . Tal relação também foi observada por Liang *et al.* (2020) ao adicionar  $Al_2O_3$  no suporte de  $SiO_2$ .

É possível notar que existem diversos catalisadores empregados na reação de interesse, dentre eles o já citado Ir-ReOx. Porém, na última década, a maioria dos trabalhos focaram na relação Pt-WOx para a formação do 1,3-PDO. Na Tabela 3, são mostrados os trabalhos com maior rendimento para 1,3-PDO na última década.

**Tabela 3.** Catalisadores heterogêneos com melhor rendimento para 1,3-PDO

<b>Catalisador</b>	<b>Reator</b>	<b>Condições</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referência</b>
Pt-AlOx/WO <sub>3</sub>	Batelada	180 °C, 10 h, 3 MPa, 0,6% (m/m)	90	44	40	Mizugaki <i>et al.</i> (2012)
0,1AuPt/WOx	Batelada	140 °C, 12 h 1 MPa, 5% (m/m)	81,4	51,6	42	Zhao <i>et al.</i> (2017)
0,1Au-2Pt/7.5W/Al	Batelada	180 °C, 12 h, 5 MPa, 3% (m/m)	77,5	54,8	42,5	Wang <i>et al.</i> (2021)
Pt-10WOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Leito fixo	160 °C, 0,09 h <sup>-1</sup> , 5 MPa, 10% (m/m)	64,2	66,1	42,4	Zhu <i>et al.</i> (2015)
2Pt-10WO <sub>3</sub> /TiP <sup>a</sup>	Leito fixo	210 °C, 4 h, 0,1 MPa, 10% (m/m)	85	51	43	Ponnala <i>et al.</i> (2022)
2Pt/H-HM <sup>b</sup>	Leito fixo	225 °C, 1,02 h <sup>-1</sup> , 0.1 MPa, 10% (m/m)	94,9	48,6	46	Priya <i>et al.</i> (2016)
Pt-WOx/t-ZrO <sub>2</sub>	Batelada	140 °C, 24 h, 8 MPa, 30% (m/m)	78,3	64,8	50,7	Fan <i>et al.</i> (2017)
Pt-5Cu/Mor	Leito fixo	215 °C, 1,02 h <sup>-1</sup> , 0,1 MPa, 10% (m/m)	90	58,5	52,6	Priya <i>et al.</i> , (2016)
2Pt/S-MMT	Leito fixo	200 °C, 1,02 h <sup>-1</sup> , 0,1 MPa, 10% (m/m)	94	62	58	Samudrala <i>et al.</i> (2018)
Pt/W-SBA-15	Batelada	150 °C, 30 h, 4 MPa, 30% (m/m)	86,8	70,8	61,4	Fan <i>et al.</i> (2017)
<b>Catalisador</b>	<b>Reator</b>	<b>Condições</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referência</b>
Pt/W-1,5MCFs <sup>c</sup>	Batelada	150 °C, 12 h, 4 MPa, 30% (m/m)	97	65	63	Cheng <i>et al.</i> (2021)
Pt/WOx/AlOOH	Batelada	180 °C, 12 h, 5 MPa, 0,6% (m/m)	100	66	66	Arundhathi <i>et al.</i> (2013)

<sup>a</sup> Titânio fosfato; <sup>b</sup> Modernita; <sup>c</sup> Mesostructured Cellular Foam.

Arundhathi *et al.* (2013) utilizaram a boemita como suporte das fases ativas (Pt/WO<sub>x</sub>/AlOOH) e encontraram o maior rendimento para formação do 1,3-PDO da literatura. Tal resultado foi atribuído ao mecanismo próton-hidreto e da forte interação entre a hidroxila primária e a superfície da boemita (Al-OH), direcionando o ataque do sítio ácido do tungstênio ao carbono secundário. Em um estudo publicado por Cheng *et al.* (2021), o excelente desempenho do catalisador está associado com a eficiência em reduzir a ligação W=O a H-W-OH, garantindo a formação do carbocátion secundário e sua sequencial hidrogenação de forma rápida. Esse efeito está relacionado a maior facilidade em acessar os sítios ativos em espécies W<sup>5+</sup> formadas que possuem apenas uma ligação W=O, diferente das espécies W<sup>6+</sup> que possuem duas ligações W=O, portanto, maior impedimento estérico. Fan *et al.* (2017) e Zhu *et al.* (2015) também concluíram que a redução da ligação W=O para gerar sítios de Brønsted *in situ* é essencial na seletividade para 1,3-PDO.

Os trabalhos do grupo de Samudrala utilizam apenas a platina como sítio metálico sob suportes de aluminossilicato que fornecem os sítios ácidos necessários para a reação. O mecanismo proposto para esses trabalhos é a desidratação-hidrogenação, iniciando com a adsorção do glicerol pela hidroxila secundária nos grupos OH do suporte, seguido da formação de alcóxido por desidratação. Essa espécie é desorvida e adsorvida novamente pela hidroxila primária, formando o 3-HPA que é rapidamente hidrogenado nos sítios metálicos para formação do 1,3-PDO. Nesse caso, o elevado rendimento não está relacionado com a formação de sítios de Brønsted *in situ* com a adição do óxido de tungstênio, mas sim a própria acidez de Brønsted do material (Priya *et al.*, 2016; Priya *et al.*, 2016; Samudrala *et al.* 2018).

### 2.2.3 Propriedades do Pt-WO<sub>x</sub>

Para hidrogenólise do glicerol, catalisadores a base de Pt-WO<sub>x</sub> apresentam elevada atividade catalítica e seletividade para 1,3-PDO, conforme avaliado anteriormente. Nessa configuração, o centro metálico da platina ativa o hidrogênio através da dissociação de suas moléculas em pares de H<sup>+</sup> e H<sup>-</sup> que interagem com a superfície do óxido de tungstênio, formando o sítio ácido responsável por desidratar e hidrogenar o glicerol adsorvido (Chen *et al.*, 2020; Shi *et al.*, 2018). As vacâncias de oxigênio no WO<sub>x</sub> podem fornecer grande quantidade de sítios de Brønsted que desempenham papel determinante na formação do produto de interesse (1,3-PDO), atuando na protonação direta do carbocátion secundário. Como a etapa de dissociação nos sítios metálicos ocorre sem barreiras, é razoável assumir que a aderência do glicerol na superfície do WO<sub>x</sub> é a etapa determinante do mecanismo da reação (Fan *et al.*, 2017).

#### (i) Platina

A platina é um metal de transição considerado nobre devido às suas propriedades químicas, em especial a sua baixa reatividade. Normalmente, é encontrada nos estados de oxidação +2 e +4, formando compostos como haletos e óxidos que podem ser utilizados como precursores de platina ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) ou como catalisadores ( $\text{PtO}_2$  e  $\text{PtO}$ ). Uma das principais reações catalisadas por catalisadores de platina é a hidrogenação de ligações C-C e C-O, uma vez que sob a superfície do metal, moléculas de hidrogênio são dissociadas e formam espécie altamente reativas que podem atuar no craqueamento de moléculas orgânicas (Martinez-Saavedra *et al.*, 2021) e na retirada de grupos funcionais, como é o caso da hidrogenólise do glicerol (Samudrala *et al.*, 2018).

É importante ressaltar que, para a reação de hidrogenólise é necessária a presença de sítios metálicos para a etapa de hidrogenação, sendo assim, os catalisadores precisam passar pelo processo de redução com  $\text{H}_2$ , processo no qual as espécies oxidadas de platina são reduzidas à sua forma metálica. A redução das espécies  $\text{PtO}_x$  ocorrem na faixa de 100-300 °C sob fluxo de  $\text{N}_2$  (Wen-Feng *et al.*, 2021; García-Fernandez *et al.*, 2015).

#### (ii) Óxido de tungstênio

O tungstênio é um metal de transição que possui orbitais *d* semipreenchidos que conferem a esse material propriedades eletrônicas únicas que influenciam em seu potencial catalítico. Em seus diferentes estados de oxidação (-2 a +6), o tungstênio pode formar óxidos com estequiometria e estrutura distintas. O arranjo estequiométrico do  $\text{WO}_3$  é conhecido por possuir vacâncias de oxigênio que modificam a estrutura eletrônica do material e criam novas camadas de energia que alteram a condutividade do catalisador. O óxido de tungstênio também pode ser não estequiométrico ( $\text{WO}_x$ ), onde a rede também suporta vacâncias de oxigênio e o tungstênio se encontra em diversos estados de oxidação ( $\text{W}^{3+}$ ,  $\text{W}^{4+}$ ,  $\text{W}^{5+}$  e  $\text{W}^{6+}$ ). Essas vacâncias de oxigênio aumentam a atividade eletrônica do material, aumentando a densidade de espécies como  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  na superfície, promovendo maior ativação ao catalisador (Guntida *et al.*, 2020).

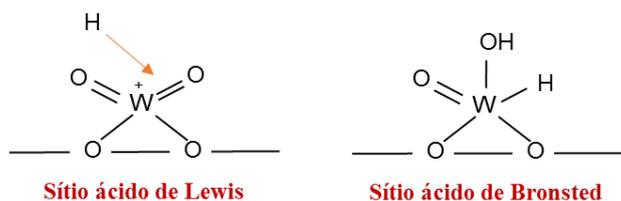
A temperatura de formação do óxido de tungstênio é fundamental na arrumação da estrutura cristalina que pode ser dos tipos: triclínica, hexagonal, monoclínica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica. A fase triclínica ( $\delta\text{-WO}_3$ ) é formada de -50 a 17 °C, a hexagonal ( $\text{hex-WO}_3$ ) normalmente se forma a temperatura ambiente, mas logo é convertida na fase monoclínica ( $\gamma\text{-WO}_3$ ) que abrange de 17 a 330 °C. As fases ortorrômbica ( $\beta\text{-WO}_3$ ) e tetragonal ( $\alpha\text{-WO}_3$ ) são formadas em temperaturas elevadas, na faixa de 330 a 740 °C e acima de 740 °C, respectivamente. A diferenciação entre as fases é resultado da substituição de oxigênios do octaedro por moléculas de água ou a intercalação dessas moléculas entre as camadas octaédricas que resultam na distorção da estrutura cristalina. Essa

distorção modifica o comprimento da ligação W-O e como consequência as propriedades eletrônicas do material são alteradas (Chacón *et al.*, 2015; Migas *et al.*, 2010).

Dentre as fases cristalinas existentes do WO<sub>3</sub>, a fase monoclínica é a mais estável e, portanto, a mais recorrente na literatura. No entanto, também é possível encontrar esse material nas formas de espécies amorfas isoladas (monotungstato) e espécies poliméricas (politungstato). Quando disperso sobre um outro material, o tungstênio pode apresentar diferentes arranjos dependendo do teor de tungstênio. Pequenas quantidades favorecem a formação do mono e politungstato, enquanto que maiores quantidades podem resultar em cristalitos (Jarauta-Córdoba *et al.*, 2021). Os politungstatos possuem maior quantidade dos chamados “sítios de borda” e, portanto, possuem maior acidez que o monotungstato e o WO<sub>x</sub> cristalino, o que pode favorecer a reação de hidrogenólise do glicerol (Liang *et al.*, 2020).

O óxido de tungstênio apresenta acidez de Lewis devido aos orbitais *d* semipreenchidos e também apresenta acidez de Brønsted quando associado a outros metais. Na presença de espécies ativas de hidrogênio formadas nos sítios metálicos, o W<sup>6+</sup> ganha elétrons e reduz para a fase W<sup>5+</sup>, propiciando a formação de sítios de Brønsted. Nesse processo, também ocorre a redução dos sítios de Lewis, uma vez que as ligações W=O são substituídas por ligações H-W-OH, conforme Figura 10 (Xu *et al.*, 2021). Em uma análise feita por Jarauta-Córdoba *et al.* (2021), indicou-se que a redução ocorre em espécies de politungstato, no entanto, o monotungstato e os cristais de WO<sub>x</sub> não têm capacidade de descolar a carga necessária para estabilizar a espécie ativa de hidrogênio. Entretanto, um estudo realizado por Guntida *et al.* (2020) mostrou que tanto o WO<sub>x</sub> cristalino quanto o politungstato octaédrico podem reduzir e formar os sítios de Lewis.

**Figura 10.** Formação de sítios ácidos de Brønsted *in situ* no óxido de tungstênio na presença de H<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Xu *et al.* (2022)

De acordo com Cheng *et al.* (2021), Fan *et al.* (2017) e Zhu *et al.* (2015), na hidrogenólise do glicerol para formação do 1,3-PDO em catalisadores Pt-WO<sub>x</sub>, essa propriedade de formação de sítios ácidos *in situ* é um dos principais fatores para um bom desempenho da reação, uma vez que a etapa de desidratação depende diretamente da retirada seletiva da hidroxila secundária que acontece nos sítios de Brønsted.

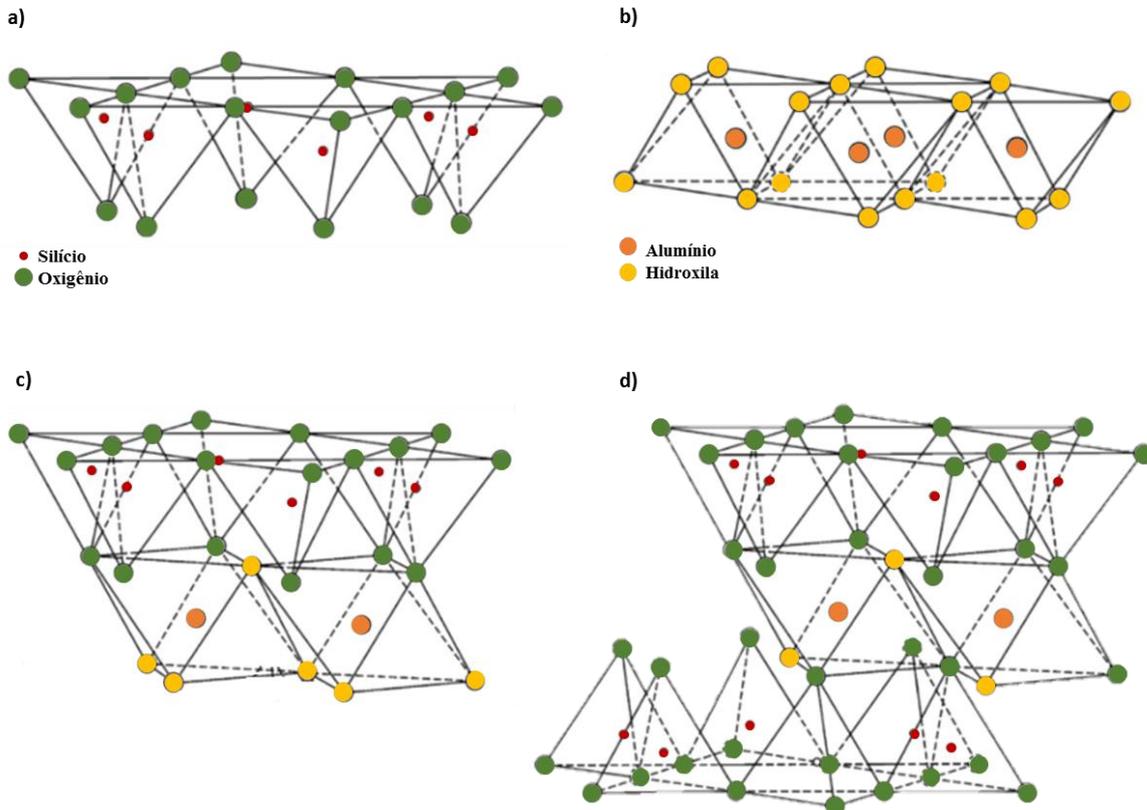
## 2.3 ARGILAS CATIÔNICAS

Há milhares de anos, as argilas estão presentes do dia a dia dos seres humanos por serem materiais naturais e abundantes no meio ambiente. Por se tratar de minerais provenientes da desagregação de rochas, as argilas podem ser encontradas misturadas a outras espécies como o quartzo, dolomita, calcita, aluminita, pirita, entre outros, e apresenta partículas com diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Em decorrência de suas propriedades únicas, as argilas são bem versáteis e possuem diversas aplicações na construção civil, indústrias de cerâmica, papel, fármacos, têxtil e ainda podem atuar como trocadores catiônicos, catalisadores e suportes catalíticos (Cecilia *et al.*, 2013; Schwanke e Pergher, 2013).

### 2.3.1 Estrutura e propriedades

As argilas minerais lamelares também são conhecidas como filossilicatos, palavra derivada do grego *phylon* (folha), pois sua estrutura é formada por monocamadas nanométricas empilhadas que lembram lâminas (Kumari e Mohan, 2021). Essas lamelas são compostas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e octaedros de  $\text{AlO}_4$  conectados por átomos de oxigênio compartilhado por ligação covalente, conforme apresentado da Figura 11. Os tetraedros de silício estão ligados por 3 pontas com os tetraedros vizinhos (oxigênio basal) e compartilham um oxigênio apical com os octaedros de  $\text{AlO}_4$ . Nos octaedros, o íon central de alumínio está cercado por 6 ligações com oxigênio ou hidroxilas. Quando todos os sítios do octaedro são ocupados por cátions, o material é chamado de trioctaédrico e, quando apenas dois terços são ocupados por cátions, o material pode ser chamado de dioctaédrico. Por conta disso, a fórmula estrutural do tetraedro pode ser descrita como  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$  e a do octaedro é  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , uma vez que seu cátion  $\text{Al}^{3+}$  está ligado aos ânions  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  (Zou *et al.*, 2022).

**Figura 11.** Diagrama esquemático das camadas das argilas (a) camada tetraédrica; (b) camada octaédrica; (c) arranjo 1:1; (d) arranjo 2:1.



Fonte: Adaptado de Zou et al., (2022)

A depender do arranjo dessas camadas, sólidos com propriedades diferentes são formados, sendo este um fator para definir diferentes grupos de argilas. Nas argilas do tipo 1:1, a unidade cristalina da camada é formada por uma monocamada de  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$  e uma monocamada de  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  conectados por um oxigênio compartilhado e suas unidades cristalinas são ligadas fortemente umas às outras por ligação de hidrogênio. Os materiais desse tipo possuem boa área superficial e grupos hidroxila disponíveis; no entanto, não tem boa mobilidade e a troca catiônica em sua estrutura é dificultada pela forte ligação entre as camadas. As argilas do grupo caulinita e haloisita são exemplos de arranjo 1:1 (Awad *et al.*, 2019; Zou *et al.*, 2022).

As argilas do tipo 2:1 possuem duas monocamadas de  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$  para cada monocamada de  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  ligados por dois oxigênios compartilhados em duas direções, formando uma tri-camada. As ligações entre os átomos dentro das folhas tetraédricas e octaédricas são fortes do tipo covalente. No entanto, as ligações entre as estruturas lamelares são forças fracas de van der Waals, possibilitando o cisalhamento do material quando aplicada alguma força ou na presença de meio aquoso. Diferentemente dos materiais tipo 1:1, o tipo 2:1 é constituído por tri-camadas relativamente independentes que não são ligadas por hidrogênio, conferindo ao sólido propriedade de expansão e

elevada área superficial, além de possibilitar a troca iônica em sua estrutura, com exceção da illita, que não é expansível. Ainda pode haver sólidos em que existe uma camada de octaedros entre as camadas 2:1, sendo chamados de 2:1:1. Os principais grupos de argilas que fazem parte do tipo 2:1 são as esmectitas, mica e vermiculita (Kumari e Mohan, 2021).

Os íons centrais da estrutura das argilas podem ser substituídos de forma isomórfica por outros metais com valência diferente, gerando um desbalanço de cargas de resultante negativa. As substituições mais comuns são  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no octaedro, mas ocasionalmente pode ocorrer substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  no tetraedro. O déficit de carga positiva causado por essa troca é compensado pela acomodação de cátions alcalinos ou alcalinos terrosos e água no espaço entre camadas. Esse fenômeno está diretamente ligado com a capacidade de troca catiônica e de expansão do espaço interlamelar das argilas, já que os cátions de compensação atuam também como espécies trocáveis com outros compostos iônicos presentes em solução. Por isso, alguns tipos de argilas são chamadas de catiônicas (Lopes *et al.*, 2014).

Ocasionalmente a folha tetraédrica pode apresentar não só o  $Si^{4+}$ , como também íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , e a octaédrica pode apresentar o próprio  $Al^{3+}$ , mas também outras espécies como  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Li^{+}$ . Esses materiais ainda podem ser agrupados de acordo com os tipos de empilhamento das camadas, carga da célula unitária e algumas características como a capacidade e expansão e a capacidade de troca catiônica (CTC), conforme indicado na Tabela 4 (Guerra, 2006; Orta *et al.*, 2020).

**Tabela 4.** Propriedades físicas e classificação das principais argilas.

Grupo	Arranjo de camadas	CTC (mEq/100g) <sup>a</sup>	Carga da fórmula	Características	Camada octaédrica	Argilas
Caulins	1:1	3-15	0	Não expansivas	Dioctaédrica Trioctaédrica	caulinita, haloisita, lizardita, crisolita
Micas	2:1	10-40	1-2	Não expansivas	Dioctaédrica	ilita, celadonita, glauconita, biotita, muscovita
Vermiculitas	2:1	100-150	0,2-0,6	Expansão limitada	Dioctaédrica Trioctaédrica	vermiculita
Esmectitas	2:1	80-120	0,2-0,6	Altamente expansivas	Dioctaédrica Trioctaédrica	montmorilonita, beidelita, hectorita, saponita, sauconita
Pirofilita/talco	2:1	1-4	0	Não expansivas	Dioctaédrica Trioctaédrica	pirofilita, talco
Cloritas	2:1:1	10-40	Variável	Não expansivas	Dioctaédrica Trioctaédrica	donbasita, chamosita, sudoita
Fibrosas	2:1	3-20	Variável	Expansivas	Trioctaédrica	sepiolita, paligorskita

<sup>a</sup> valores de referência para pH 7.

Fonte: Adaptado de Orta et al., 2020 e Kumari e Mohan, 2021.

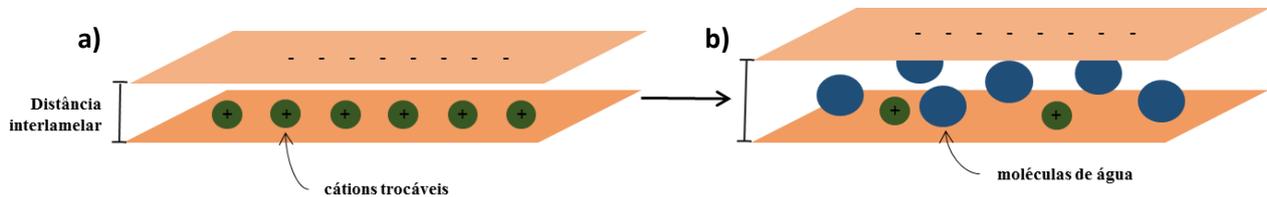
Em decorrência de sua alta capacidade de adsorção, substituição isomórfica e área superficial ativa, o grupo das esmectitas é amplamente citado na literatura e sua fórmula estrutural geral é conhecida como  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ . A montmorilonita (MMT), argila mais famosa desse grupo, possui estrutura carregada negativamente devido a substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  e requer cátions de compensação alcalinos ou alcalinos terrosos. Dessa forma, possui sítios carregados negativamente (oxigênios do siloxano) e sítios carregados positivamente (cátions de compensação) que agem no mecanismo de adsorção (Li *et al.*, 2021).

(i) *Expansão das camadas*

A capacidade de expansão, também conhecida como inchamento, é a propriedade que as argilas possuem de adsorver água nos espaços entre camadas, causando a expansão do seu volume. Esse fenômeno decorre do poder de hidratação dos cátions anexados que, ao serem hidratados, afastam as monocamadas e diminuem a força de atração entre elas, como pode ser observado na Figura 12. A

hidratação dos íons resulta no inchaço osmótico onde as moléculas de água fluem em direção as camadas mais internas com alta concentração de íons. Durante esse processo, a estrutura cristalina é deformada e pode haver a esfoliação de suas lamelas, de modo que a resistência do material é alterada (Kumari e Mohan, 2021).

**Figura 12.** Espaçamento entre camadas das argilas (a) sem expandir e (b) expandida.



Fonte: Adaptado de Kumari e Mohan (2021)

Os principais fatores que influenciam no inchaço das argilas são: espécie e concentração dos cátions agregados, área superficial, distribuição de carga nas camadas e quantidade de íons presentes na solução circundante. Argilas que possuem cátions de menor valência conseguem adsorver mais moléculas de água, formando mais camadas de hidratação ao seu redor. No entanto, a maior diferença entre as argilas que determina se elas podem ou não expandir é o tamanho do espaço entre as camadas, sendo as argilas do tipo 2:1 mais passíveis de inchar, como mostrado na Tabela 3. Existe um fator de classificação que determina que materiais com inchamentos inferiores a  $2,0 \text{ mL.g}^{-1}$  não são considerados expansivos, de  $3,0$  a  $5,0 \text{ mL.g}^{-1}$  expansão baixa,  $6,0$  a  $8,0 \text{ mL.g}^{-1}$  expansão média e acima de  $8,0 \text{ mL.g}^{-1}$  alta expansão (Callegaro, 2017). Essa propriedade de expandir o espaço entre camadas permite a movimentação de íons da estrutura do material para a solução e vice-versa, facilitando a troca catiônica, o desarranjo de camadas e alguns tratamentos para a modificação da argila, como por exemplo a pilarização.

(i) *Troca catiônica*

A capacidade de troca catiônica é uma medida quantitativa da carga negativa do material gerado pela substituição isomórfica ou pela quebra de ligações na borda do cristalito, podendo ser avaliada a partir dos cátions retidos na superfície ou no espaço interlamelar que tem capacidade de trocar de posição com outros cátions da solução. Essa medida é influenciada pelo pH, tamanho de partícula, cristalinidade e espécies adsorvidas na estrutura e é expressa em miliequivalente por 100 gramas de argila seca ( $\text{mEq.100g}^{-1}$ ). Quando a argila está seca, os cátions de compensação se encontram na estrutura hexagonal das camadas de silício. No entanto, em contato com água, esses cátions migram para a região interlamelar e realizam a mudança de posição com outros cátions metálicos e não metálicos de forma estequiométrica, ou seja, cada cátion adsorvido libera um outro cátion na solução (Kurian e Kavitha, 2016).

A troca iônica modifica características físico-químicas do sólido, porém não altera sua estrutura do retículo cristalino, pois a interação dos cátions da solução ocorre apenas na superfície da lamela onde as forças de ligação são mais fracas. Para diferentes espécies de cátions, quanto maior a valência, maior o potencial de troca catiônica, e entre cátions de mesma valência, quanto maior a hidratação, menor será a capacidade de troca pois ele terá menor mobilidade (Schwanke e Pergher, 2013).

As diversas argilas encontradas na natureza apresentam variados valores de CTC, pois esses sólidos apresentam arranjos de camadas e substituições na camada octaédrica diferentes, conforme a Tabela 3. A vermiculita e montmorilonita possuem as maiores capacidades de troca entre as argilas e essa característica pode estar relacionada com a distância interlamelar flexível do empilhamento 2:1 e alta área superficial, fatores que permitem uma melhor difusão de espécies da solução e melhor acesso aos sítios negativos onde ocorre a troca. Quando a argila não tem boa CTC, é possível realizar a troca dos íons bi e trivalentes por cátions monovalentes com maior capacidade de substituição (Callegaro, 2017).

#### (ii) *Formação de sítios ácidos*

A acidez superficial de um sólido é uma característica essencial para a catálise heterogênea, pois os sítios ácidos atuam diretamente na transformação de componentes orgânicos. Os aluminossilicatos porosos como zeólitas e argilas apresentam acidez natural devido a compensação de cargas com prótons resultante da substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na rede. A acidez nas argilas é mais complexa do que nas zeólitas, pois, além da substituição do  $\text{Si}^{4+}$ , também existe a troca catiônica nas camadas octaédricas que influenciam na acidez do sólido (Hart e Brown, 2004).

Na estrutura da argila, é possível encontrar sítios ácidos de Brønsted, que estão associados à dissociação da água coordenada com cátions de compensação na superfície e à presença de silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) formado com o rompimento das ligações Si-O-Si da folha tetraédrica. As características dos sítios de Brønsted dependem do grau de hidratação da argila e da natureza do cátion coordenado, sendo que quanto maior a polarização e o tamanho do íon, menor a força do sítio ácido. Os cátions metálicos trocáveis localizados no espaço interlamelar e no interior da estrutura das camadas ( $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) atuam como ácido de Lewis, podendo realizar ligações com espécie básicas de Lewis que estejam em solução a fim de completar a esfera de coordenação desses metais (Schwanke e Pergher, 2013).

### **2.3.2 Modificação de argilas**

Atualmente, diversos métodos de modificação de argilas têm sido empregados a fim de melhorar suas propriedades catalíticas e de adsorção, como é o caso da adição de polímeros, surfactantes, aminas

e dopagem com metais, porém os métodos mais utilizados são: (i) tratamento ácido e (ii) pilarização (Awad *et al.*, 2019).

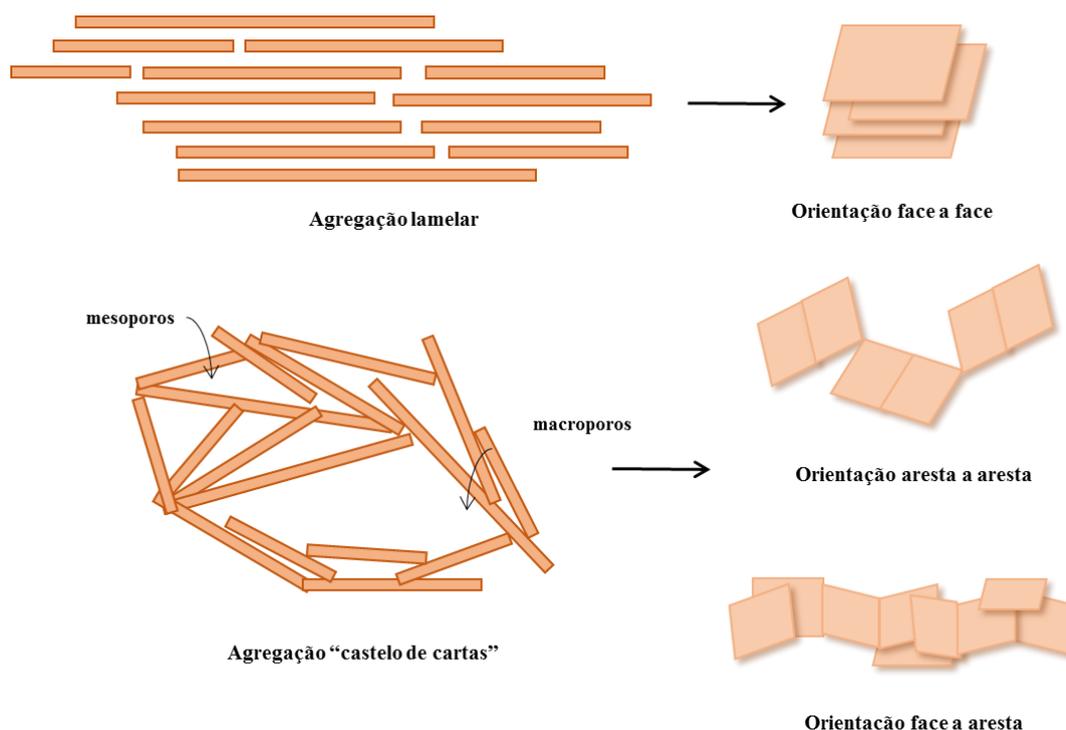
(i) *Tratamento ácido*

Apesar de possuírem acidez em sua estrutura, os sítios ácidos das argilas naturais têm força leve ou moderada. No entanto, essa propriedade pode ser melhorada através de tratamento ácido com HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nesse processo, o ácido tem o papel de dissolver parcialmente a estrutura cristalina do sólido e lixiviar alguns cátions da camada octaédrica como Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Como consequência, a acidez total aumenta, bem como a porosidade e a área superficial, que, uma vez livre de possíveis impurezas, ficam disponíveis para agir como superfícies ativas (Sarkar *et al.*, 2018).

Durante o tratamento com ácido, alguns parâmetros precisam ser controlados, como pH, concentração da solução ácida, tempo e temperatura de reação. Um estudo realizado por Sheng (1999) sugere que a acidez das argilas tratadas com ácido está associada com prótons dissociados da molécula da água que estão coordenadas aos íons metálicos da estrutura. Desse modo, para manter os sítios ácidos da estrutura, é aconselhável realizar o procedimento em temperaturas mais baixas. Temperaturas até 200 °C podem favorecer a formação de sítios de Brønsted, porém valores superiores a 200 °C podem ocasionar deformações na estrutura lamelar da argila. Outra forma de colapsar as camadas é a lixiviação excessiva em alta concentração de ácido que pode retirar íons que estabilizam a folha octaédrica (Guerra, 2006; Nascimento *et al.*, 2015).

A argila comercial K-10 é um tipo de montmorilonita comercial que passou por tratamento com ácido mineral em altas temperaturas e como consequência sua estrutura é parcialmente destruída e ocorre a extração de ferro e magnésio das camadas octaédricas. Normalmente, após esse tratamento, a argila apresenta maior área superficial e pode ocorrer formação de mesoporos e macroporos pelo processo de delaminação das camadas, formando uma estrutura chamada de “castelo de cartas”, como pode ser observado na Figura 13 (Cseri *et al.*, 1995).

**Figura 13.** Representação esquemática de agregações e orientações das camadas de argilas.



Fonte: Adaptado de Bertella (2014)

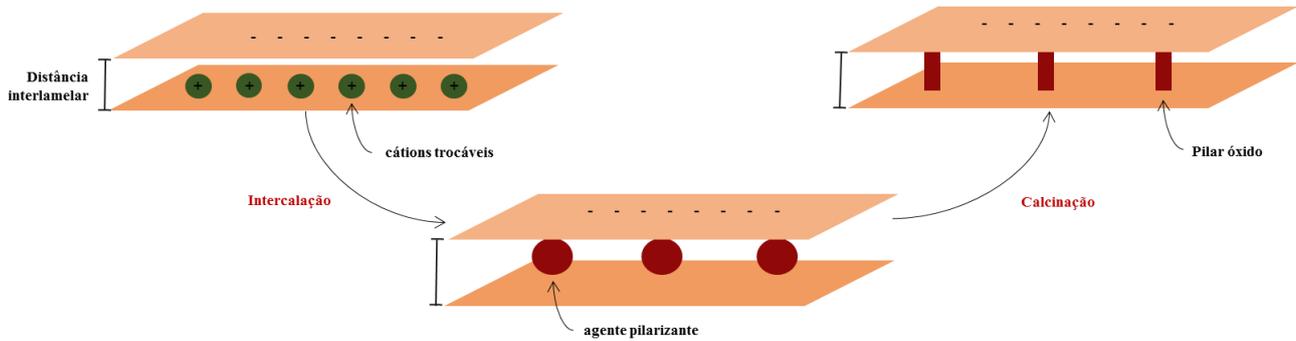
Um estudo publicado por Flessner *et al.* (2001) avaliou as propriedades de diferentes tipos de argilas ácidas comerciais (K5, K10, K20 e K30), as chamadas *K-catalysts*. Os resultados indicaram que o tratamento ácido reduz a acidez de Lewis por conta da dissolução parcial da camada octaédrica e redução da carga entre camadas, o que facilita o acesso das moléculas aos sítios protônicos internos e aumenta a acidez de Brønsted. Hart e Brown (2004) também avaliaram argilas K5 e K10 e concluíram que o maior tempo de tratamento aumenta a delaminação da argila e como consequência torna os sítios ácidos de Brønsted mais acessíveis. Também foi possível concluir que a força desses sítios está ligada ao grau de hidratação da argila, uma vez que são formados na hidrólise da água em ligação com o  $\text{Al}^{3+}$  interlamelar. A acidez de Lewis também está associada a esses cátions interlamelares, porém sua força é mais expressiva na ausência de água.

## (ii) Pilarização

O tratamento com agentes pilarizantes foi reportado pela primeira vez em 1955 por Barrer e Macleod (1955) e tem por objetivo transformar materiais lamelares em estruturas altamente porosas, bidimensionais e estáveis, também conhecidos como PILCs (*Pillared interlayered clays*). O processo se inicia na troca catiônica entre espécies da solução, que podem ser cátions orgânicos, organometálicos, *clusters* metálicos e polioxicátions, e os cátions nas entre camadas da argila, conforme Figura 14. Esse material passa por um tratamento térmico para a desidratação e desidroxilação das espécies incorporadas, formando colunas de óxido metálico estáveis que separam as camadas e formam espaços

intersticiais, que podem possuir dimensões moleculares. Esse tratamento aumenta o tamanho dos poros, formando materiais micro e mesoporosos que influenciam na seletividade à determinadas espécies através da difusão em seus canais. A modificação dos materiais também aumenta a área superficial, distância basal e altera a acidez e as propriedades redox das argilas (Bahranowski *et al.*, 2015; Najafi *et al.*, 2021).

**Figura 14.** Representação esquemática do processo de pilarização de argilas.

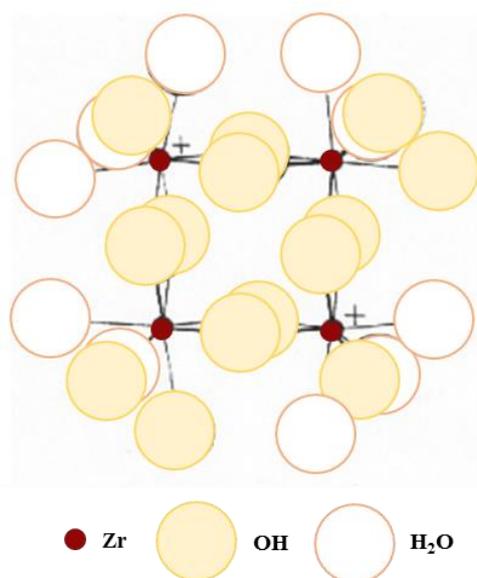


Fonte: Adaptado de Sartor e Azevedo (2014)

Diversos agentes pilarizantes podem ser utilizados nesse processo, como por exemplo Al, Fe, Zr, Cr, Ti, Ga, materiais relativamente estáveis que também podem agir como sítios ácidos em reações catalíticas. Na literatura, o Al é o pilarizante mais utilizado e a formação dos pilares com esse cátion metálico ilustra bem as etapas de formação das argilas pilarizadas como um todo.

Um estudo publicado por Yamanaka e Brindley (1979) indicou que em solução aquosa, o complexo tetramérico do oxiclreto de zircônia ( $ZrOCl_2$ ) é do tipo  $[Zr_4(OH)_{16-n}(H_2O)_{n+8}]^{n+}$  e a função da carga por átomo de zircônio intercalado seria  $n/4$ . O valor encontrado no estudo foi  $n/4=0,5$ , correspondente ao complexo  $[Zr_4(OH)_{14}(H_2O)_{10}]^{2+}$  ilustrado na Figura 15. Nessa configuração, seria possível encaixar duas camadas planas de tetrâmeros no espaço interlamelar da montmorilonita expandida ou uma camada perpendicular às camadas. Em ambos os casos, o espaço basal da argila intercalada seria em torno de  $19\text{Å}$ . Após a calcinação, ocorre a formação do pilar de  $ZrO_2$ , caracterizado por uma estrutura rígida que aumenta a estabilidade das camadas.

**Figura 15.** Complexo tetramérico de zircônio na intercâmara da montmorilonita.



Fonte: Adaptado de Yamanaka e Brindley (1979)

A pilarização forma uma mistura de micro e mesoporos na estrutura, sendo que a razão entre eles depende do espaço entre os pilares e a distância entre as camadas. O espaço entre os pilares é controlado pela capacidade catiônica do material, pois a quantidade de cátions na estrutura dependerá da quantidade de sítios negativos a serem compensados. Sendo assim, uma maior CTC implica em densidade de pilares alta. Por outro lado, a distância entre camadas é regulada pela natureza do agente pilarizante utilizado, seguindo a relação de quanto maior o volume do cátion pilarizante, mais afastadas ficarão as camadas (MOKAYA, 2000).

É importante salientar que o espaço basal também depende da quantidade de reagentes e das temperaturas de secagem e calcinação. A agregação das camadas é feita durante a secagem, que pode ser feita devagar (ar) ou rápida (micro-ondas e liofilização). No primeiro caso, a agregação normalmente é feita face a face e resulta em ordem lamelar e tamanhos de poro regulares. Por outro lado, o segundo caso pode apresentar duas conformações: face a aresta ou aresta a aresta, e em ambos os casos as camadas são agregadas de forma menos ordenada e com maior variedade de tamanho de poros. No caso da calcinação, valores entre 400 e 500 °C causam contração irreversível no espaço basal e impossibilita a expansão do material, mas formam pilares estáveis e estrutura bidimensional. Valores acima de 700 °C podem causar colapso da estrutura (Mokaya, 2000; Najafi *et al.*, 2021).

A zircônia é um agente pilarizante bastante empregado na melhoria das propriedades catalíticas e adsorptivas e, juntamente com o Ti, apresenta os melhores resultados no quesito estabilidade dos pilares. Um estudo realizado por Colín *et al.* (2005) mostrou que a incorporação de pilares de Zr em MMT aumentou em cerca de 40% o espaço basal e em 6 vezes a área superficial específica, que saiu de 32 para 220 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Nesse processo, a estrutura da argila sofreu delaminação parcial e, por conta disso,

apresentou menor ordenamento da estrutura com a formação do “castelo de cartas” com macro e mesoporos. Saboya *et al.* (2016) também reportaram a formação de “castelo de cartas” e aumento de acidez em Si/Zr-PILCs até uma razão molar Si/Zr de 5. Valores maiores de Zr implicaram na redução a acidez por conta da perda de micro e mesoporos.

O trabalho realizado por Bachir *et al.* (2011) analisou o comportamento dos pilares de Zr com o aumento da temperatura de calcinação. Foi possível observar que a área superficial e o volume de poros do material diminuíram com o aumento da temperatura, principalmente o volume de microporos, o que indica baixa estabilidade térmica a partir de 500 °C. Em trabalho de Chauhan *et al.* (2020), a calcinação a 350 °C levou a maior formação de microporos, sendo que a porosidade e a área superficial no geral aumentaram, mas os poros intersticiais e a estrutura externa da argila não foram modificados, o que sugere que o aumento basal foi o principal fator nessa modificação. A expansão da distância basal de 1,05 nm para 1,78 nm foi atribuída às camadas unitárias dos tetrâmeros hidrolisados de Zr no espaço entre camadas com aproximadamente 0,8 nm após a desidratação.

Os pilares óxidos formados têm influência direta na acidez total da argila pilarizada, pois essas estruturas também funcionam como sítios ácidos de Lewis e sua força depende do agente pilarizante utilizado. Esses agentes também podem conferir acidez de Brønsted em argilas não calcinadas através da hidrólise e liberação de prótons. Entretanto, na calcinação acima de 400 °C pode ocorrer transferência de prótons da interface das camadas para o interior da estrutura, onde as cargas negativas são neutralizadas e assim alguns sítios ácidos de Brønsted são desativados (Clearfield *et al.*, 2013).

Os resultados alcançados por Chmielarz *et al.* (2018) mostraram que a incorporação da zircônia diminuiu o tamanho dos poros, fenômeno que pode ser relacionado à obstrução parcial pelo óxido metálico agregado. Mesmo com a obstrução, a acidez do material aumentou e a proporção de sítios de Brønsted e Lewis foi 1:1, o melhor dentre os catalisadores avaliados. Esse resultado indica que o Zr induz a formação de sítios de Brønsted, contrariando a expectativa da maior formação de sítios de Lewis durante a pilarização que foi observado para os pilares de Al do mesmo estudo. Um resultado semelhante foi encontrado em Castro *et al.* (2020) em que se analisou a influência da zircônia em Al/Zr-PILCs. Nesse estudo, a acidez total do sólido aumentou com o aumento de Zr e essa melhoria foi atribuída à presença de OH associado ao metal. Assim como no trabalho anterior, a proporção de sítios Brønsted/Lewis aumentou com o aumento do teor de Zr. De modo similar, no trabalho de Timofeeva *et al.* (2011), a presença da zircônia aumentou a quantidade e a força dos sítios de Brønsted.

### 2.3.3 Argilas como suportes catalíticos em reações de hidrogenólise do glicerol

Sabe-se que para realizar a reação de hidrogenólise do glicerol são necessários sítios ácidos e sítios metálicos, conforme indicado na Figura 6. Normalmente, esses sítios são dispersados em um material com elevada área superficial, boa estabilidade e interações com as fases ativas benéficas para a seletividade da reação. Além disso, o suporte também pode fornecer sítios ativos, como é o caso da argila, que possui tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted. Nesse sentido, alguns trabalhos foram publicados utilizando esses materiais como suporte para formação de 1,2-PDO e 1,3-PDO (Azri *et al.*, 2020, Samudrala *et al.*, 2018).

Jiang *et al.* (2009) estudaram catalisadores de Cu e Ru suportados em bentonita, tratados e não tratados com o líquido iônico 1,1,3,3-tetrametilguanidina lactato (TMGL) para formação do 1,2-PDO. Os autores encontraram 100% de conversão empregando os dois catalisadores (tratado e não tratado), porém a seletividade para 1,2-PDO aumentou de 76,1% para 86,4% com a adição dos cátions iônicos (TMGL) na superfície. Os autores associaram esse resultado à maior dispersão e estabilização dos metais sobre a superfície da bentonita com a introdução dos cátions TMGL. Em ambos os casos, a performance dos catalisadores foi elevada devido à forte interação Ru-Cu. Um resultado similar foi encontrado por Hamzah *et al.* (2019), trabalho no qual foram avaliados catalisadores de Os e Ru suportado em bentonita e TiO<sub>2</sub> para formação do 1,2-PDO. Os testes catalíticos indicaram que a bentonita apresentou maior atividade e melhor resultado para as duas fases metálicas, com conversão de 79,6% para Ru e 63,3% para o Os, com seletividade para 1,2-PDO de 83,7% e 82,7%, respectivamente. Para os autores, apesar de apresentar menor acidez total, o catalisador suportado em argila obteve melhores resultados na hidrogenólise, pois essa reação demanda sítios ácidos fortes para a formação do 1,2-PDO, além disso, apresentou maior área superficial específica, o que favorece a dispersão das fases metálicas no suporte.

Azri *et al.* (2021) compararam o desempenho de catalisadores de Cu suportados em diferentes materiais (dolomita, montmorilonita, talco, alumina e bentonita). Das argilas analisadas, a bentonita apresentou o melhor resultado na hidrogenólise, com 68,8% de conversão do glicerol. Porém, em comparação com a dolomita e a alumina, a argila apresentou baixa seletividade para 1,2-PDO, formando majoritariamente metanol. Esse resultado foi atribuído à menor acidez desse material, principalmente se tratando de sítios ácidos fortes, impactando na capacidade de adsorver as moléculas de glicerol nos sítios ácidos para realizar a desidratação. O resultado obtido corrobora a interpretação apresentada por Hamzah *et al.* (2019) na qual a força do sítio tem mais impacto na reação do que a quantidade.

O balanço entre o tipo, força e a quantidade de sítios ácidos são variáveis essenciais no rendimento da reação e podem ser observados em diversos experimentos. Em 2015, Zanin *et al.*

utilizaram a montmorilonita pilarizada com alumínio como suporte para as fases metálicas Pt, Pd e Ru. Os autores realizaram uma mistura de MMT, fornecedora dos sítios de Lewis associados aos pilares óxidos, e *Amberlyst 15*, fornecedora dos sítios de Brønsted associados aos grupos sulfônicos superficiais. Os resultados indicaram elevada acidez do catalisador por conta da hidrogenólise excessiva com elevada formação de propanol. O catalisador que apresentou melhor resultado foi o Ru/Al-PILC com 75,2% de seletividade e 9,3% de rendimento para 1,2-PDO nas primeiras 2h de reação. Após esse período, a seletividade para o propanodiol foi reduzindo com sua transformação em 1-propanol. A produção do 1,3-PDO não foi significativa, com menos de 1% de rendimento na maioria dos testes.

Em um estudo realizado por Samudrala *et. al* (2018), a montmorilonita tratada com ácido sulfúrico (S-MMT) foi utilizada como suporte de Pt para a formação de 1,3-PDO. Após o tratamento, a S-MMT apresentou maior quantidade de sítios ácidos, principalmente sítios fracos e moderados do tipo Brønsted. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que o tratamento favoreceu a atividade do catalisador, pois inicialmente obteve-se 36% de conversão para produtos variados (1,2-PDO, acroleína, acetaldeído, 1-propanol e 2-propanol) e após o tratamento converteu 70% do glicerol. Apesar de ativo, o catalisador S-MMT não foi seletivo para propanodióis, formando majoritariamente acroleína, com 84% de seletividade. Após a adição da Pt como sítio ativo, a seletividade para 1,3-PDO alcançou o valor de 62%, com conversão do glicerol de 94%. Quando comparado ao estudo de Zanin *et al.* (2015), o tratamento com ácido foi mais eficiente em promover os sítios ácidos de interesse.

Devido à complexidade estrutural das argilas e aos parâmetros específicos dos catalisadores bifuncionais de hidrogenólise, estudos mais aprofundados ainda precisam ser desenvolvidos a fim de atingir o potencial máximo desses materiais. Os resultados obtidos na literatura demonstram que as propriedades desejadas de um catalisador para a reação de interesse podem ser obtidas via tratamentos diferentes, como por exemplo o tratamento ácido, pilarização e troca catiônica com outras espécies. O fator que está associado à eficiência do processo é o equilíbrio entre a quantidade e a força dos sítios ácidos que são formados nesses tratamentos. Apesar de promissores, os catalisadores com argilas ainda são pouco utilizados nas reações de hidrogenólise do glicerol, especialmente para reações que tem por objetivo formar o 1,3-PDO. Quando estão associados aos sítios metálicos de hidrogenação e aos tratamentos físico-químicos que melhorem as propriedades desses materiais, esses aluminossilicatos lamelares podem ser uma excelente alternativa de suporte com características ácidas para auxiliar na etapa da desidratação seletiva do glicerol.

Nesse contexto, esse trabalho tem como propósito a aplicação desses materiais na transformação do glicerol, potencializando sua performance catalítica com a adição das fases ativas de Pt e WO<sub>x</sub> e através da modificação por pilarização, para aumentar a seletividade para os propanodióis, produtos esses que podem agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel, em especial o 1,3-PDO.

### 3. OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores bifuncionais ativos na reação de hidrogenólise do glicerol que apresente propriedades estruturais e texturais que favoreçam a seletividade para formação de propanodióis, em especial o 1,3-propanodiol, utilizando Pt/WO<sub>3</sub> como fase metálica/ácida suportada em montmorilonita comercial e montmorilonita pilarizada com zircônia. Além disso, pretende-se agregar valor à cadeia do biodiesel através da aplicação desses materiais na transformação do glicerol em moléculas de maior valor comercial.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da impregnação das fases ativas nas propriedades do material modificados a partir do método de impregnação incipiente nos teores mássicos de 2% m/m de Pt e 5, 10 e 15% m/m de WO<sub>3</sub>;
- Promover uma maior área superficial específica do suporte e criar sítios ácidos de Bronsted através da pilarização da argila com uma solução de zircônia;
- Avaliar as propriedades das amostras por análise termogravimétrica (TG), fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e análise de acidez por adsorção de piridina (FTIR-Py);
- Analisar a atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores na reação de hidrogenação do glicerol, para a obtenção de propanodióis, em especial o 1,3-propanodiol.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram sintetizados em duas etapas: (1) pilarização do suporte com zircônia e (2) impregnação sequencial das fases ativas de platina e tungstênio. Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 5.

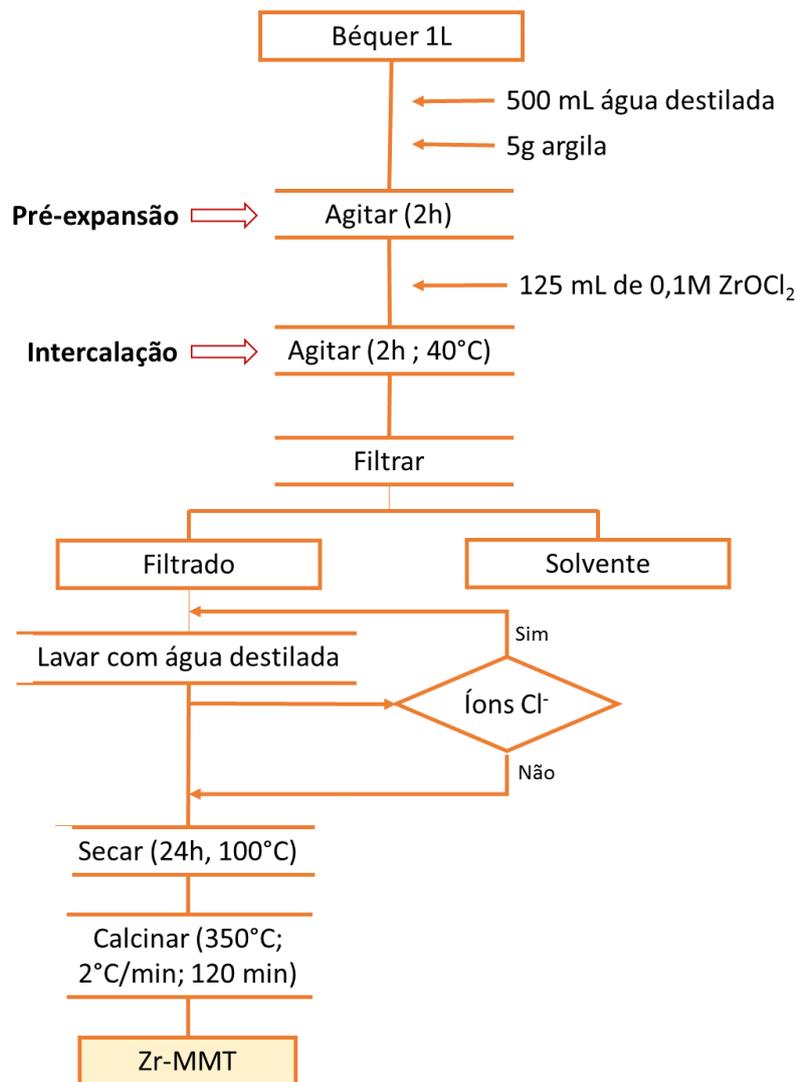
**Tabela 5.** Reagentes utilizados para síntese dos catalisadores a base de montmorilonita.

Nomenclatura	Fórmula química	Pureza	Fabricante
Montmorilonita (K-10)	-	-	Sigma-Aldrich
Metatungstato de amônio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	>85%	Sigma-Aldrich
Ácido hexacloroplatínico	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	99,9%	Sigma-Aldrich
Oxicloreto de zircônia	ZrOCl <sub>2</sub>	99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de prata	AgNO <sub>3</sub>	P.A	Sigma-Aldrich

#### 4.1.1 Pilarização da montmorilonita com zircônia

A pilarização da argila foi realizada com base na metodologia apresentada por Chauhan *et al.* (2020). Inicialmente, a K-10 pura passou por uma etapa de pré-expansão, na qual 5g de material foram adicionados a 500 mL de água destilada sob agitação por 2h em temperatura ambiente (Figura 16). Nessa etapa inicial, os cátions interlamelares foram hidratados para expandir o espaço entre camadas. Em paralelo, 125 mL da solução pilarizante na concentração de 0,1 M foi preparada utilizando oxicloreto de zircônia  $ZrOCl_2$  e foi envelhecida por 2h sob agitação constante e temperatura ambiente.

Figura 16. Fluxograma do procedimento de pilarização da montmorilonita.



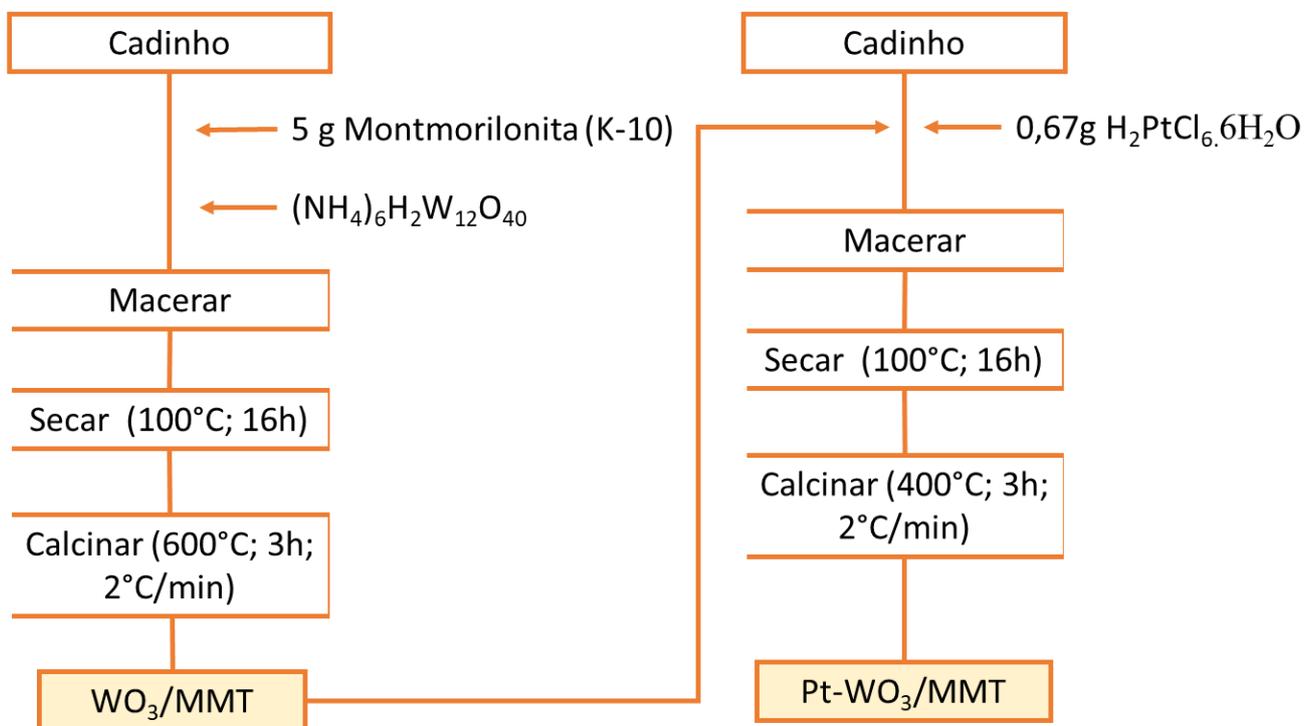
A etapa de intercalação foi feita gotejando lentamente a solução pilarizante direto na suspensão aquosa com a argila pré-expandida, deixando em agitação por 2h a 40 °C para ocorrer a troca catiônica com os tetrâmeros de zircônia da solução. Nessa etapa, o pH caiu de 5 para 1 ao final do processo de adição da solução de oxicloreto. Após a intercalação, o material foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até a retirada de íons  $Cl^-$ , utilizando uma solução de nitrato de prata 0,1M na água residual

para verificar formação de precipitado, indicando a presença de cloreto. Por fim, a argila foi seca em estufa a 100 °C por 24 h e calcinada a 350 °C por 2 h em rampa de 2 °C.min<sup>-1</sup>, gerando a amostra Zr-MMT.

#### 4.1.2 Impregnação das fases ativas Pt-WO<sub>x</sub>

A impregnação foi realizada a volume de poros, ou também chamada de impregnação incipiente. Para determinar o volume necessário para preencher os poros da argila K-10, 1 g de material foi seco em estufa a 100 °C por 2 h para retirar umidade residual. A água destilada foi gotejada sobre o suporte argiloso aos poucos para umidificar sem excesso de líquido. O valor encontrado (0,5 mL.g<sup>-1</sup>) foi utilizado como referência para o preparo das soluções precursoras na impregnação, como descrito na Figura 17.

Figura 17. Fluxograma do procedimento de impregnação de platina e tungstênio em montmorilonita.



O tungstênio foi impregnado de forma incipiente no suporte (K-10) a partir de uma solução de metatungstato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] nos teores de 5, 10 e 15% (m/m) em relação ao suporte (0,352, 0,705 e 1,057 g). O material foi seco na estufa a 100 °C por aproximadamente 16h e calcinado em fluxo de ar atmosférico a 600 °C por 3 h em rampa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup>, originando as amostras 5WO<sub>3</sub>/MMT, 10WO<sub>3</sub>/MMT e 15WO<sub>3</sub>/MMT. De forma sequencial, a platina foi impregnada no material utilizando uma solução precursora de ácido hexacloroplatínico H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> no teor de 2% (m/m) em relação ao suporte. O material foi seco na estufa a 100 °C por 16 h e calcinado com fluxo de ar atmosférico a 400 °C por 3 h em rampa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup>, originando as amostras Pt-5WO<sub>3</sub>/MMT, Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT e Pt-15WO<sub>3</sub>/MMT.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.2.1 Análise termogravimétrica – TG

A fim de avaliar a decomposição térmica dos agentes precursores das fases ativas do catalisador, a perda de massa do material com aquecimento foi analisada por um equipamento de termogravimetria DTG-60 Shimadzu do Laboratório de Catálise e Meio Ambiente (CATAM) na (UFBA/UNIFACS). A faixa de temperatura utilizada foi de 25-1000 °C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera inerte de nitrogênio (100 mL.min<sup>-1</sup>).

### 4.2.2 Análise química por Fluorescência de Raios X – FRX

Com objetivo de avaliar a composição química da montmorilonita e avaliar a influência da pilarização da impregnação, as amostras foram analisadas em um equipamento Bruker S2 Ranger disponibilizado pelo Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento utiliza ânodo de Pd com potência máxima 50 W, tensão 50 kV e corrente 2 mA sob atmosfera de He.

### 4.2.3 Difração de Raios X – DRX

Para estudar a rede estrutural do suporte de argila e as fases ativas do catalisador, análises difratométricas das amostras foram feitas em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6100, disponível no Laboratório Meio Ambiente (CATAM) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). O ângulo de varredura utilizado foi de 5° a 70°, com velocidade de 2°.min<sup>-1</sup>, usando a radiação de CuK $\alpha$  de 40 kv e 30 mA. As análises de DRX a baixo ângulo foram realizadas em um equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye disponibilizado pelo Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), utilizando radiação de cobre (CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV ao passo de 0,01° com tempo de 0,2s.

O espaçamento basal do plano 001 (d) foi calculado a partir da Lei de Bragg, na qual  $\lambda$  é a frequência de onda CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1,54\text{\AA}$  e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin \theta}$$

### 3.2.3 Análise textural por Fisissorção de N<sub>2</sub>

A fim de verificar os parâmetros texturais do material, as amostras foram submetidas a uma fisissorção de gás N<sub>2</sub> à -196 °C no equipamento Nova Quantachrome 2200e disponível no Laboratório

de Caracterização de Catalisadores (CATAM) localizado na Universidade Federal da Bahia (UFBA). Antes de iniciar a análise, os materiais passaram por pré-tratamento sob vácuo (100 °C durante 15 min, 200 °C por 15 min e 350 °C por 30 min) para retirada de umidade e voláteis aderidos à superfície do catalisador. A faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) analisada foi de 0,003 até 0,99 e os resultados obtidos foram calculados pelos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para área superficial, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para volume de mesoporos e t-plot para microporos.

#### **4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR**

Com objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores, as amostras foram submetidas à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando o equipamento IRPrestige-21 da Shimadzu da Universidade Federal da Bahia (UFBA), utilizando a varredura na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para realização do procedimento, as amostras foram misturadas a 120 mg de KBr e prensadas em pastilhas a 60 bar.

#### **4.2.5 Espectroscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

Para analisar os aspectos morfológicos da K-10 utilizada e investigar a influência da impregnação do suporte com as fases ativas, a Espectroscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um equipamento VEGA 3 LMU da Tescan no Grupo de Pesquisa de Processamento e Caracterização de Materiais (GPCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA). As imagens foram obtidas a 20 kV, com magnificação de 1.000, 3.000 e 10.000 X.

#### **4.2.6 Espectroscopia Raman**

Com objetivo de estudar a interação entre o suporte de argila e as espécies de tungstênio, a espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento LabRam Evolution com detector CCD, utilizando laser edge 532 nm como fonte de energia, com potência de 100 MW e 6,2 mW. As análises foram feitas no pelo Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), nos comprimentos de onda de 200 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com adsorção de piridina - FTIR-Piridina**

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier de refletância difusa (DRIFT) com adsorção de piridina foram realizados em um instrumento IR modelo Perkin-Elmer Spectrum 3 equipado com um PIKE Technologies DiffusIR (PIKE Technologies, Madison, WI, EUA) do Instituto de Química Orgânica na Universidade de Córdoba, na Espanha. Para realizar o experimento,

primeiramente, a superfície do catalisador/amostra foi limpa a 300°C por 1 hora com fluxo de N<sub>2</sub> de 5 mL/min e o espectro de fundo foi coletado. Posteriormente, a piridina foi adsorvida à temperatura ambiente por um determinado período de tempo (20 min) para garantir uma saturação completa dos sítios ácidos no catalisador e então os espectros foram registrados em diferentes temperaturas (100, 150, 200 e 300 °C). Com este propósito, os diferentes tipos de sítios ácidos nos materiais (Brønsted e Lewis) puderam ser medidos e quantificados.

O cálculo da quantidade de sítios ácidos foi realizado utilizando as áreas dos picos localizados em torno dos números de onda 1545 cm<sup>-1</sup> e 1450 cm<sup>-1</sup>, referentes aos sítios de Brønsted e de Lewis, respectivamente, a partir da seguinte equação:

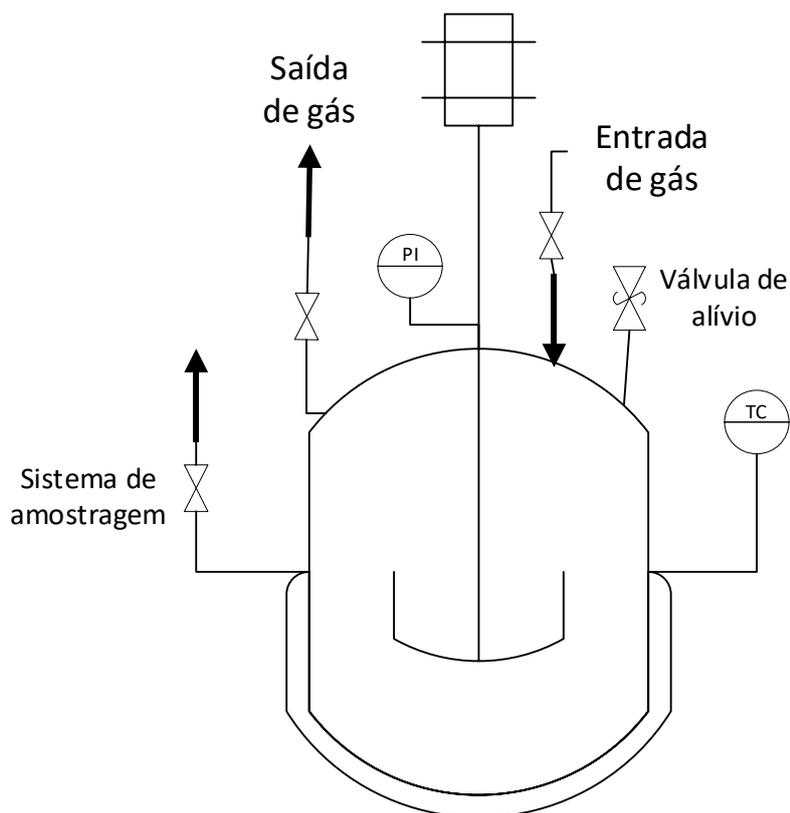
$$[PyH] \text{ ou } [PyL] = \frac{S A}{m \varepsilon}$$

Na qual, [PyH] é a concentração de sítios ácidos de Bronsted e [PyL] dos sítios de Lewis em μmol g<sup>-1</sup>, A é a área do pico correspondente às bandas correspondentes a cada sítio ácido, S é a área da pastilha, m o peso da amostra e ε é o coeficiente de adsorção molar integrado.

#### 4.3 TESTE CATALÍTICO

O teste catalítico foi conduzido no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), em um reator batelada *PARR Instruments* com capacidade de 300 mL. Para cada reação, foram utilizados 500 mg de catalisador, que foi previamente reduzido *in situ* à 150 °C por 30 minutos sob o fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. Após a redução, o sistema foi resfriado sob o fluxo de N<sub>2</sub> até temperatura ambiente. Em seguida, foram introduzidos 100 mL de uma solução aquosa 10% (v/v) de glicerol da Vetec, mantendo a porcentagem de massa (g) de catalisador em relação ao volume reacional (mL) em 0,5%. Na Figura 18, é mostrado o esquema do sistema de reação batelada.

**Figura 18.** Sistema de reação batelada a alta pressão para realização dos testes catalíticos de hidrogenólise do glicerol.



A reação foi realizada a 200 °C sob pressão de 5 MPa de H<sub>2</sub> e agitação de 600 rpm durante 6 h. Alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de 2 h e analisadas em cromatógrafo a gás com detectores de ionização de chama (FID) e detector de condutividade térmica (TCD) (Apêndice I). A conversão e a seletividade foram calculadas conforme as seguintes equações:

$$C(\%) = \frac{(mols\ Gl_i - mols\ Gl_f) \times 100}{mols\ Gl_i} \quad \text{Equação 1}$$

$$S(\%) = \frac{(mols_p) \times 100}{(mols\ Gl_i - mols\ Gl_f)} \quad \text{Equação 2}$$

$$Y(\%) = C \cdot S \quad \text{Equação 3}$$

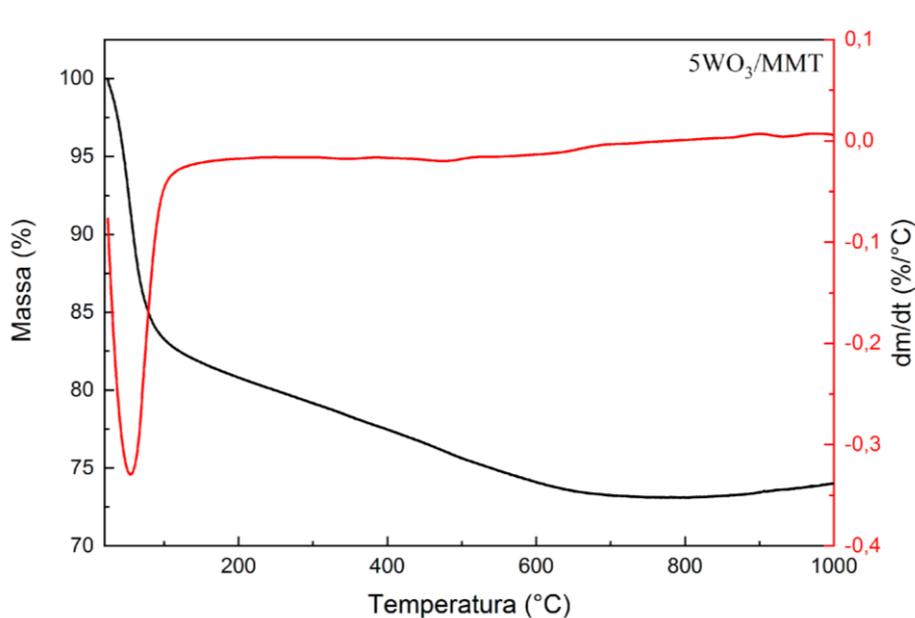
Nas quais C é a conversão em porcentagem,  $mols_{Gl_i}$  e  $mols_{Gl_f}$  correspondem a mols de glicerol inicial e final, respectivamente, S é a seletividade em porcentagem e  $mols_p$  é a quantidade de mols de cada produto gerado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG

A decomposição do precursor de tungstênio foi analisada de acordo com as curvas de perda de massa (Figura 19).

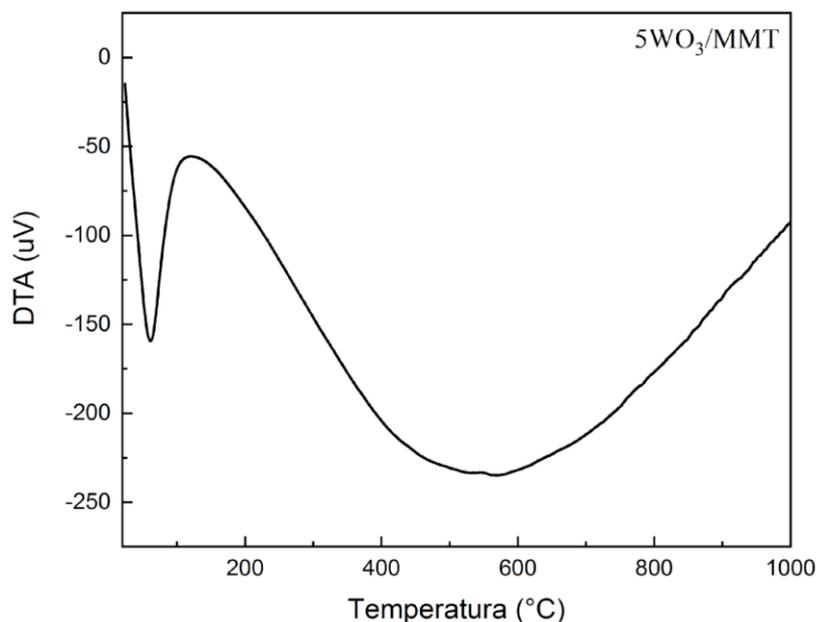
**Figura 19.** Curvas TGA/DTG em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> da amostra 5WO<sub>3</sub>/MMT sem calcinar.



Das curvas obtidas por termogravimetria é possível observar perda de massa a baixas temperaturas (até 150 °C) referente à perda de água do material, evidenciado pelo pico endotérmico do DTG em torno de 70 °C. Nesse primeiro evento, a perda de massa fica em torno de 16%. O segundo evento a temperaturas mais elevadas (a partir de 150 °C) pode estar associada à dessorção de água da rede cristalina do suporte e a dehidroxilação dos grupos hidroxila da superfície da argila (Baloyi, Ntho, and Moma 2019). Como a amostra contém o precursor do óxido de tungstênio, a perda de massa em temperaturas mais elevadas também pode ser atribuída à decomposição desse precursor com liberação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> entre 250 e 500 °C (Hunyadi *et al.*, 2013). A curva de DTG indica o início da estabilização do patamar a partir dos 600 °C com perda de massa total de 26%.

Uma banda larga pode ser observada entre 200 e 1000 °C na curva de DTA da Figura 20. Yu *et al.* (2017) associa picos endotérmicos em 215, 270 e 294 °C à decomposição do metatungstato de amônio e em 559 °C à perda dos grupos hidroxila da montmorilonita, logo, a banda encontrada pode ser a sobreposição de alguns desses picos.

**Figura 20.** Curvas DTA em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> da amostra 5WO<sub>3</sub>/MMT sem calcinar.



Boyse e Ko, (1997) e Scholz *et al.* (1999) observaram que a temperatura influencia na espécie formada do óxido de tungstênio. Em temperaturas mais brandas (< 900 °C) ocorre a formação de espécies amorfas de monotungstato e politungstato, porém, ao aumentar a temperatura (> 900 °C) os cristais de WO<sub>x</sub> começam a surgir na superfície do suporte. A partir das informações obtidas pelo TGA e sabendo que a reação de hidrogenólise do glicerol é favorecida com a formação de politungstato, a temperatura escolhida para calcinação foi 600 °C.

## 5.2 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – FRX

A partir dos dados da Fluorescência de Raios X foi possível analisar a composição química das amostras sintetizadas. Os resultados obtidos para a composição são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Composição química dos catalisadores a base de montmorilonita, em porcentagem mássica, sob atmosfera de He.

Amostras	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	K (%)	Ca (%)	Na (%)	Mg (%)	S (%)	Zr (%)	Pt (%)	W (%)	Si/Al
MMT	37,0	6,8	2,9	2,0	0,2	1,6	1,1	0,4	0,1	0,0	0,0	5,4
Pt/MMT	33,3	6,2	2,6	2,0	0,2	1,6	1,1	0,4	0,1	1,9	0	5,4
Pt-5WO <sub>3</sub> /MMT	30,1	5,8	2,3	1,9	0,1	1,4	0,9	0,2	0,0	1,6	3,4	5,2
Pt-10WO <sub>3</sub> /MMT	23,6	4,9	2,2	1,7	0,1	1,6	0,6	0,2	0,1	2,4	9,1	4,8
Pt-15WO <sub>3</sub> /MMT	18,8	4,3	2,3	1,8	0,1	1,6	0,1	0,2	0,1	2,1	14,6	4,4
Zr-MMT	33,3	6,2	2,1	1,9	0,0	1,5	1,3	0,1	3,7	0,0	0,0	5,4

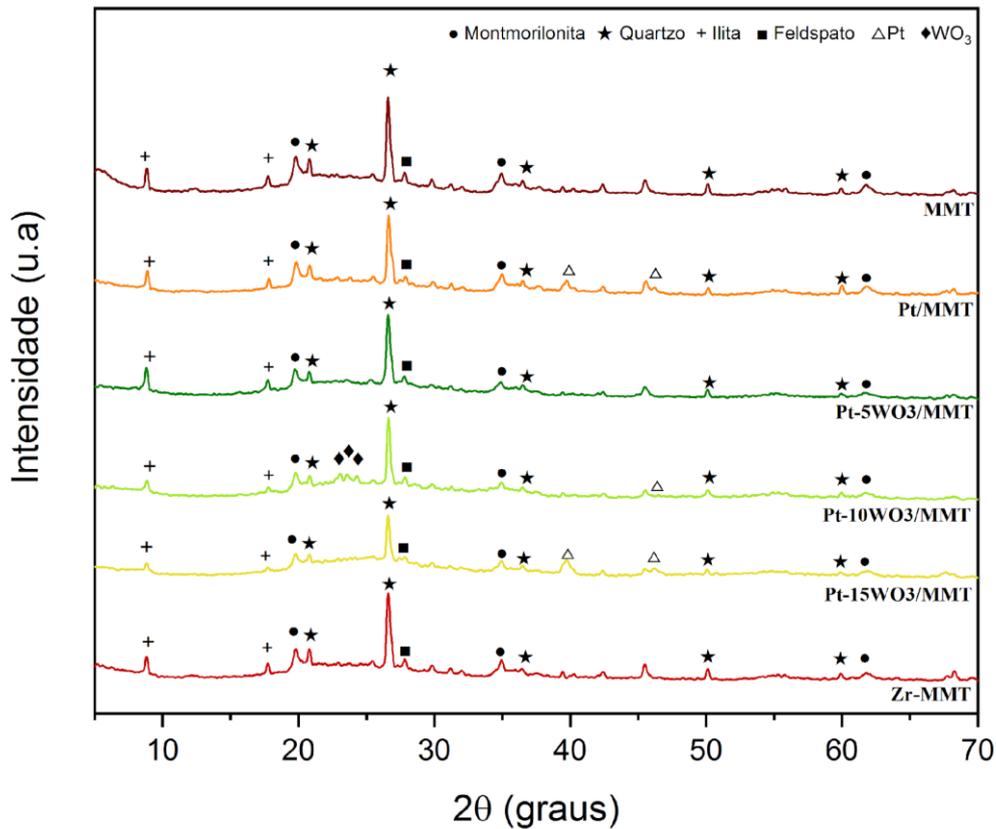
Os resultados apresentados indicam que a argila K-10 tem razão Si/Al de 5,4 e apresentou diversos minerais como Fe, K, Ca, Na e Mg, possivelmente como impurezas, substituições isomórficas na estrutura da montmorilonita e cátions interlamelares. Esses minerais, em especial sódio e cálcio, podem ser associados aos íons trocáveis disponíveis da argila, de modo que os valores relativamente estáveis dos elementos analisados podem ser um indício da menor carga negativa das camadas e baixa capacidade de troca catiônica (Callegaro, 2017). As porcentagens de Si e Al encontradas por Cseri *et al.* (1995) foram de 31,54% e 7,71% e por Hart e Brown (2004) foi 34,1% e 7,4%, respectivamente, valores coerentes com o resultado da Tabela 6 para a K-10.

A adição das fases ativas alterou os teores de Si e Al, porém os demais cátions não apresentaram grande modificação. O processo de pilarização substituiu os cátions interlamelares pelos tetrâmeros da solução pilarizante, reduzindo os íons disponíveis consideravelmente. Analisando os dados da Tabela 6, verifica-se que na amostra Zr-MMT não houve redução significativa dos íons Na, Ca, Mg e K, mesmo com o aumento do Zr de 0,1% para 3,7%. Sendo assim, é provável que a zircônia tenha se fixado apenas na parte superficial da argila e a troca catiônica não tenha ocorrido.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

A estrutura cristalina das amostras foi analisada de acordo com os difratogramas apresentados na Figura 21.

**Figura 21.** Difratoograma de Raios X a alto ângulo dos catalisadores a base de montmorilonita com varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .



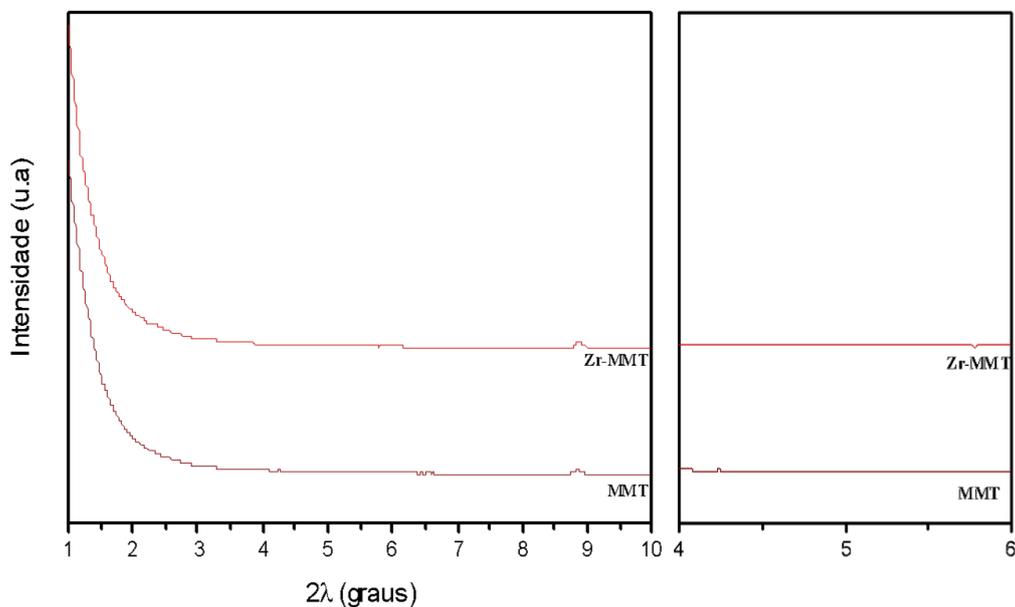
Os difratogramas de raios X a alto ângulo mostrou picos correspondentes à montmorilonita em  $19,8^\circ$ ,  $34,9^\circ$  e  $61,8^\circ$ , associados aos planos (101), (107) e (060), respectivamente, bem como um ombro próximo de  $5^\circ$  que pode estar associado ao plano basal (001) da montmorilonita (JCPDS 29-1499). Como a argila é uma mistura de minerais, algumas impurezas aparecem no difratograma, com picos do quartzo em  $20,8^\circ$ ,  $26,6^\circ$ ,  $36,5^\circ$  e  $50,2^\circ$  correspondentes aos planos (100), (101), (110) e (112), respectivamente (JCPDS 46-1045). Também foi possível identificar picos em  $8,8^\circ$  e  $17,7^\circ$  referente aos planos (002) e (004) da illita (JCPDS 26-0911) e pico em  $27,8^\circ$  associado ao feldspato (JCPDS 84-0710). Os picos referentes ao quartzo e a illita apresentaram maior intensidade do que a própria montmorilonita, mostrando que essas impurezas apresentam maior resistência a tratamentos ácidos (Horri *et al.*, 2020, Temuujin *et al.*, 2004).

Após a impregnação, os difratogramas não apresentaram deslocamento em relação aos picos do suporte (MMT), sendo observado apenas a redução da intensidade desses picos, devido à perda de cristalinidade, e a presença sutil de espécie oxidas e metálicas das fases ativas. Os picos em  $39,7^\circ$  e  $46,2^\circ$  estão associados aos planos (111) e (200) da platina metálica de estrutura cúbica de face centrada (JCPDS 04-0802) e os picos do  $\text{WO}_3$  monoclinico em  $23,1^\circ$ ,  $23,5^\circ$  e  $24,3^\circ$  correspondem aos planos (002), (020) e (200), respectivamente (JCPDS 72-1465), em concordância com os trabalhos de Sungpanich *et al.* (2014) e Zhu *et al.* (2021). A ausência ou menor intensidade dos picos de platina e

tungstênio podem estar relacionados com a elevada dispersão das fases sobre o suporte e a formação de espécies amorfas de monotungstato e politungstato, não sendo observado relação entre a intensidade dos picos e o teor de tungstênio impregnado (Yu *et al.*, 2017).

O processo de pilarização com zircônia não alterou a posição dos principais picos no DRX da montmorilonita, havendo apenas redução na intensidade desses picos, assim como nas amostras impregnadas. Foi observado apenas o surgimento de um pico em  $68,2^\circ$  que pode estar associado ao plano (112) do Zr metálico (JCPDS 05-0665). Na Figura 22, é mostrado o resultado da análise de DRX a baixo ângulo para o suporte (MMT) e a amostra que passou por um processo de pilarização (Zr-MMT).

**Figura 22.** Difratoograma de Raios X a baixo ângulo das amostras Zr-MMT e MMT.



Os resultados encontrados mostraram a ausência do pico do plano basal (001) que é encontrado próximo de  $5^\circ$ , sugerindo que a MMT comercial, tratada com ácido, perde sua organização nesse processo e, conseqüentemente, o pico se aproxima da linha de base, até desaparecer. Bahmanpour *et al.* (2018) também observaram esse efeito de abertura do pico comparando a montmorilonita pura com a argila K-10. Os autores observaram a redução do espaçamento basal, porém a estrutura bidimensional da argila foi mantida por conta dos picos em  $19,8^\circ$ ,  $34,9^\circ$  e  $61,8^\circ$ , assim como no presente estudo. Yu *et al.* (2022) associaram o efeito do tratamento ácido na delaminação da argila com a modificação do empilhamento de camadas do eixo *c*, mantendo a estrutura regular na direção do eixo *b*.

Na Tabela 7, são mostrados os valores do espaçamento basal das camadas de todas as amostras. Como esperado, não houve alteração significativa após a inserção da zircônia e nem após a adição de platina e tungstênio, mantendo valores próximos a 16 Å.

**Tabela 7.** Espaçamento basal dos catalisadores a base de montmorilonita.

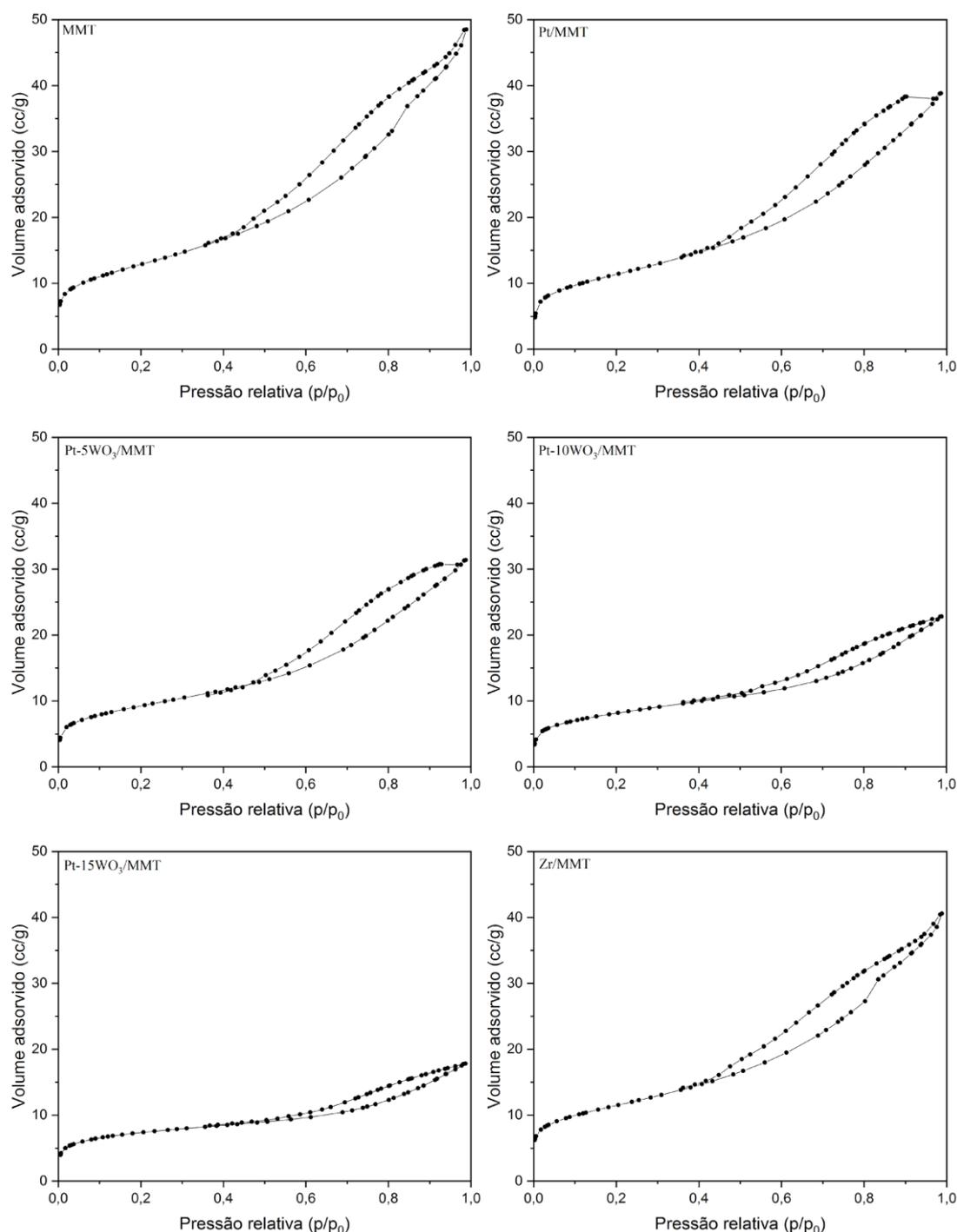
<b>Amostras</b>	<b>D<sub>001</sub> (Å)</b>
<b>MMT</b>	16,07
<b>Pt/MMT</b>	16,25
<b>Pt-5WO<sub>3</sub>/MMT</b>	15,89
<b>Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT</b>	15,89
<b>Pt-15WO<sub>3</sub>/MMT</b>	15,88
<b>Zr-MMT</b>	16,30

Diante dos resultados obtidos, não foi possível verificar o processo de pilarização e expansão do espaço basal do plano (001) para a MMT (K-10). Por conta da desagregação das camadas da argila, é possível que o tetrâmero de zircônia não tenha conseguido se posicionar entre as camadas da argila para formar os pilares óxidos, formando apenas aglomerados superficiais no material.

#### 5.4 ANÁLISE TEXTURAL POR FISISSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

As propriedades texturais das amostras, como porosidade e área superficial específica, foram avaliadas a partir do resultado das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> apresentadas na Figura 23.

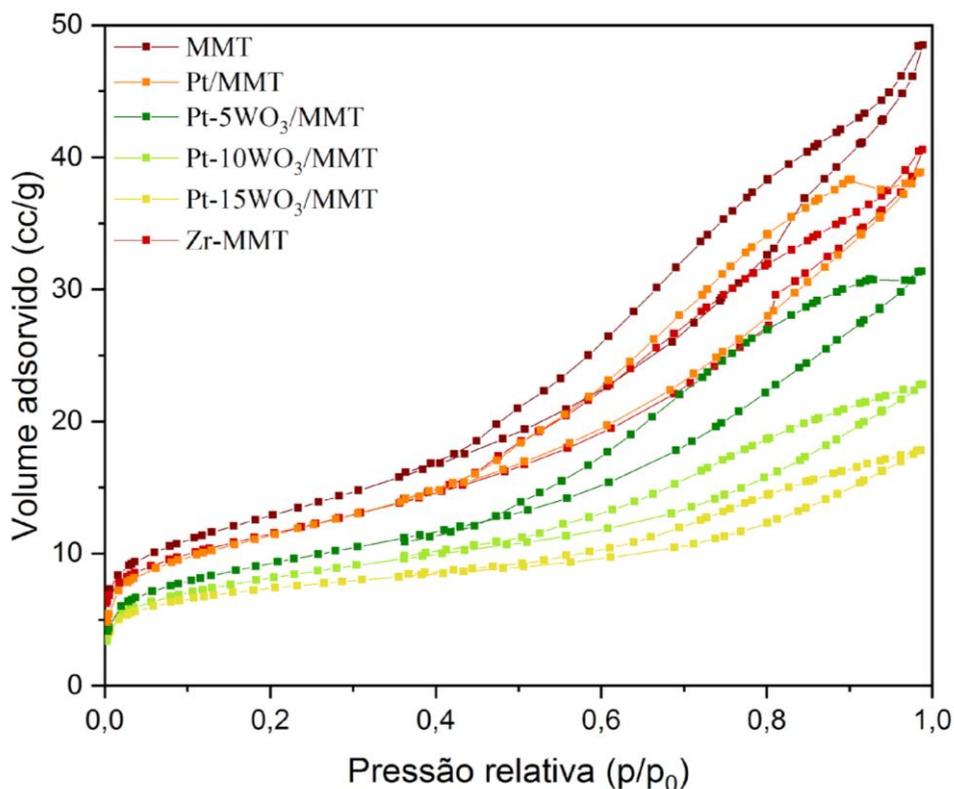
**Figura 23.** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores: MMT; Pt/MMT; Pt-5WO<sub>3</sub>/MMT; Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT; Pt-15WO<sub>3</sub>/MMT; Zr-MMT, a 77K.



As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores apresentaram perfil Tipo II e histerese H3, relacionado a materiais não porosos ou macroporosos com agregados de partículas tipo placas e poros em forma de fendas, de acordo com a classificação da IUPAC. Conforme os resultados alcançados, a presença de microporos pode ser associada à adsorção de N<sub>2</sub> em monocamada em pressões relativas mais baixas, enquanto que o preenchimento de mesoporos multicamada pode ser observado

em pressões relativas mais elevadas (Yu *et al.*, 2017). Como pode ser observado na Figura 24, a adição das fases ativas não alterou a estrutura superficial dos catalisadores, porém diminuiu a curva de histerese, o que pode indicar maior delaminação das camadas do material, ou até mesmo a redução da área superficial (Saboya *et al.*, 2016). Chauhan *et al.* (2020) associaram esse *loop* estreito à condensação capilar interparticular dentro de agregados não rígidos da argila, ou seja, os espaços interparticulares.

**Figura 24.** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores a base de montmorilonita a 77K.



De acordo com a Tabela 8, é possível verificar que a impregnação dos catalisadores diminuiu a área superficial específica e o volume total de poros do sólido, principalmente as amostras com tungstênio, as quais passaram por tratamentos térmicos sucessivos a altas temperaturas (600 °C). Essa redução pode estar atribuída tanto ao bloqueio de poros com a adição do óxido de tungstênio, quanto pelo colapso da estrutura lamelar da argila em elevadas temperaturas (Nascimento *et al.*, 2015). Um comportamento similar foi observado por Yu *et al.* (2017) ao adicionar diferentes teores de tungstênio sobre a montmorilonita. Na literatura, é possível encontrar valores de área superficial específica de 190-250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para a K-10, coerente com os dados obtidos nesse trabalho (230 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) (Ayoub e Abdullah, 2013; Chaari *et al.*, 2017; Hart e Brown, 2004).

O processo de pilarização provocou apenas uma pequena redução do valor da área superficial específica, que pode estar associada à degradação por tratamento térmico, indicando que o processo de criação de pilares não foi bem-sucedido.

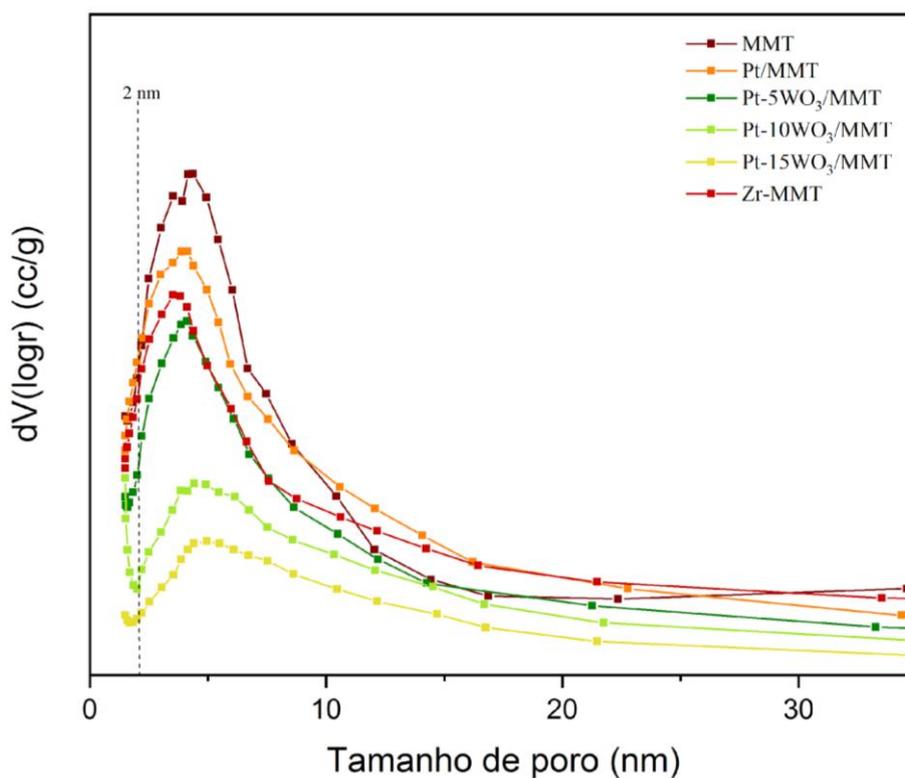
**Tabela 8.** Parâmetros texturais dos catalisadores a base de montmorilonita

<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub><sup>a</sup> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>Poros</sub><sup>b</sup> (nm)</b>	<b>V<sub>Total</sub><sup>b</sup> (ccg<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>microporos</sub><sup>c</sup> (ccg<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>mesoporos</sub><sup>d</sup> (ccg<sup>-1</sup>)</b>
<b>MMT</b>	230	4,17	0,38	0,016	0,36
<b>Pt/MMT</b>	222	1,51	0,33	0,014	0,32
<b>Pt-5WO<sub>3</sub>/MMT</b>	183	2,51	0,26	0,011	0,25
<b>Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT</b>	153	1,52	0,15	0,010	0,14
<b>Pt-15WO<sub>3</sub>/MMT</b>	144	1,51	0,11	0,009	0,10
<b>Zr-MMT</b>	225	5,49	0,34	0,014	0,32

<sup>a</sup>Calculado pelo método B.E.T. <sup>b</sup>Calculado pelo método B.J.H. <sup>c</sup>Calculado pelo método t-plot. <sup>d</sup>V<sub>mesoporos</sub> = V<sub>total</sub> - V<sub>microporos</sub>.

O volume de microporos dos materiais apresentou leve redução, porém a maior alteração foi observada no volume de mesoporos, mais um fator que corrobora a ideia de que a adição de metais e óxidos afetam principalmente a superfície externa e os espaços interparticulares da argila. Também é possível observar que o diâmetro médio de poros reduziu gradativamente com a adição das fases ativas. Na Figura 25, é mostrada a distribuição de tamanho dos poros dos catalisadores, com uma grande concentração de pontos na região de microporosidade (< 2 nm), mas também apresentou muitos pontos com diâmetros nas faixas de mesoporosidade (2-50 nm), de acordo com a IUPAC.

Figura 25. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores a base de montmorilonita.

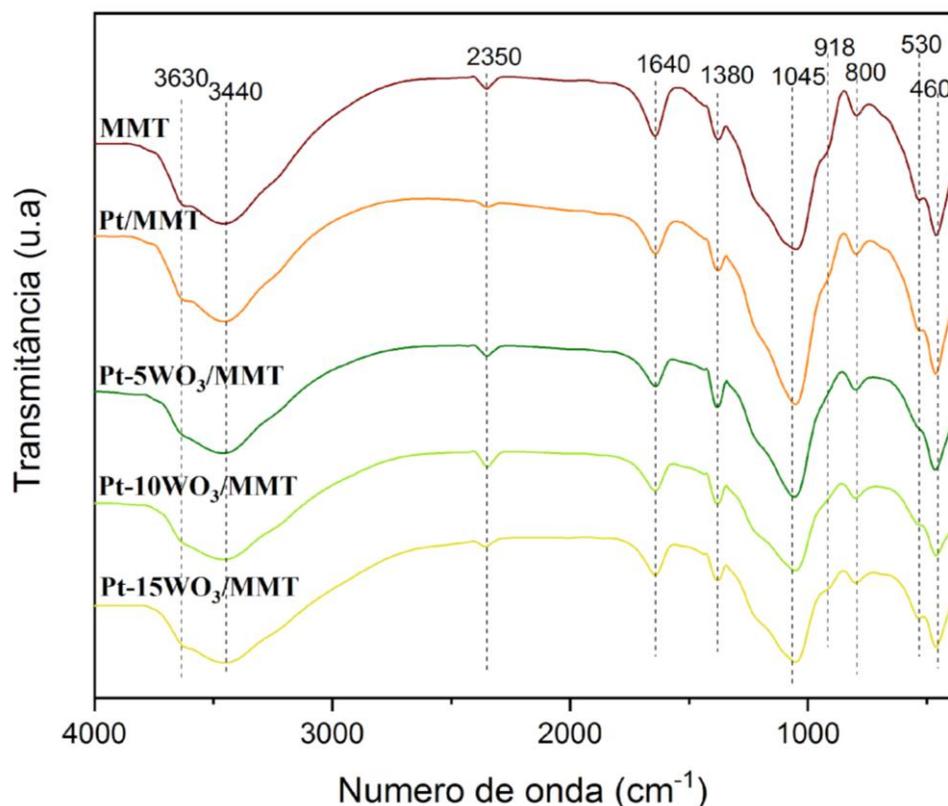


Os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  mostram que os catalisadores analisados apresentam estrutura complexa, com variação na superfície do material e nos tipos de poros de sua estrutura de acordo com o tratamento adotado.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

Os grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores foram avaliados conforme o espectro de FTIR mostrado na Figura 26.

**Figura 26.** Espectro FTIR dos catalisadores na faixa de comprimento de onda 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .



No espectro da amostra MMT, foi possível verificar a existência de uma banda em 3630  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação Al-OH no octaedro, bem como em 918  $\text{cm}^{-1}$ , referente às ligações Al-O-Al. As bandas 1045  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$  são associadas ao estiramento Si-O assimétrico e simétrico no tetraedro, respectivamente. Ainda no tetraedro, foram observadas bandas em 1640  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação Si-OH e em 460  $\text{cm}^{-1}$  correspondente às ligações Si-O-Si. Em 530  $\text{cm}^{-1}$ , foi possível identificar um ombro associado à ligação Si-O-Al na camada octaédrica. As bandas 3440  $\text{cm}^{-1}$  e 1340  $\text{cm}^{-1}$  podem ser relacionadas com a ligação -OH da água (Timofeeva et al. 2011; Yu et al. 2017; Shi et al. 2018).

Nos espectros de todas as amostras, foi possível observar as bandas referentes ao suporte MMT. Contudo, nas amostras contendo tungstênio, essas bandas apresentaram menor intensidade, possivelmente devido à formação de ligações W-O-Si e W-O-Al na superfície do material (Fan *et al.* 2017). Não foi possível verificar a presença de bandas associadas à vibração W-O-W (890  $\text{cm}^{-1}$ ), W-O (875  $\text{cm}^{-1}$ ) e W=O (920  $\text{cm}^{-1}$ ) na superfície dos catalisadores. Fan *et al.* (2017) associaram a ausência dessas bandas à formação de espécies monoméricas ao invés de poliméricas. Nenhuma banda associada às ligações N-H residuais do precursor de tungstênio foi identificada no espectro, mostrando que a calcinação foi eficiente na decomposição do metatungstato de amônio.

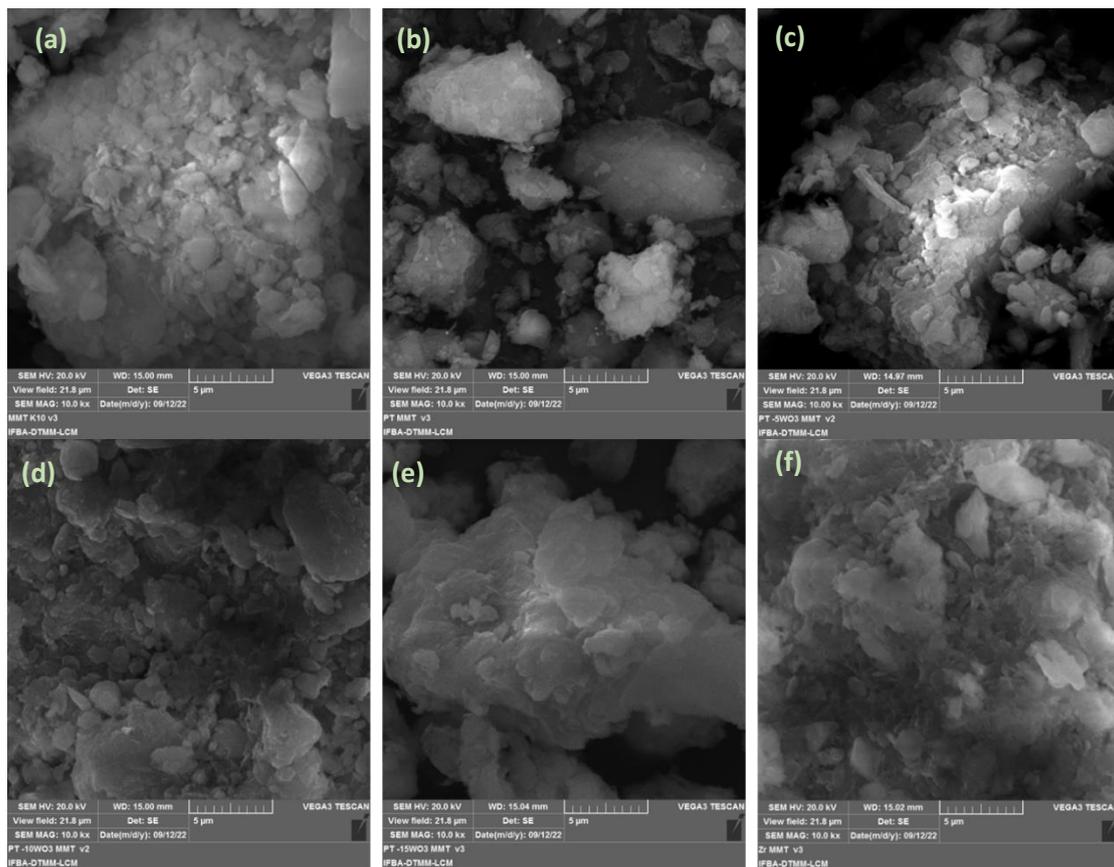
Na espectro da amostra Zr-MMT, as bandas referentes à estrutura da argila foram mantidas, porém foi observado o surgimento de uma pequena banda em 750  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento Zr-OH

(Fan *et al.*, 2017). Assim como nos dados obtidos no DRX e na análise textural, a presença dessas espécies na superfície sugere que o precursor da zircônia não foi capaz de se posicionar no espaço intercamadas da argila para a formação de pilares.

## 5.6 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A morfologia das amostras foi avaliada a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura presentes na Figura 27.

**Figura 27.** Imagens de MEV da morfologia dos catalisadores (a) MMT; (b) Pt/MMT; (c) Pt-5WO<sub>3</sub>/MMT; (d) Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT; (e) Pt-15WO<sub>3</sub>/MMT e (f) Zr-MMT, com magnificação 10.000x.



As imagens obtidas por MEV mostraram que todas as amostras apresentaram estrutura irregular floculada, característico de materiais lamelares com estrutura desorganizada (Cecilia *et al.*, 2013; Sajid *et al.*, 2020). Como a argila utilizada (K-10) passa por tratamento ácido e térmico para ser comercializada, é provável que tenha ocorrido o processo de delaminação de sua estrutura, formando o chamado “castelo de cartas”, exemplificado na Figura 13. Sendo assim, não é possível observar com clareza o empilhamento das camadas do material. Nota-se também que as etapas de impregnação das fases ativas e a pilarização não alterou a estrutura original da argila.

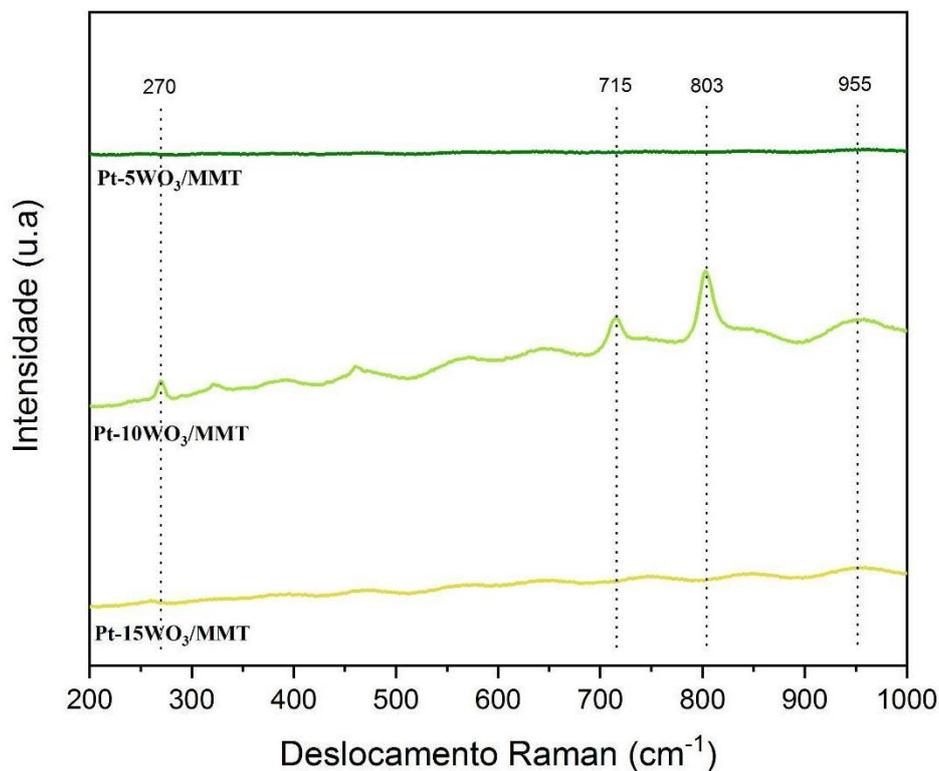
Os catalisadores apresentaram tamanho de partícula bastante irregular, com a maioria das partículas individuais < 5 µm, porém alguns agregados de partículas maiores que 10 µm puderam ser

observados em todas as amostras. O formato dessas partículas também é bastante irregular na MMT, porém a adição do tungstênio pareceu uniformizar as partículas para esférica. Esse efeito não foi observado nas amostras apenas com platina e zircônia.

## 5.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Com os dados obtidos pela espectroscopia Raman (Figura 28), foi possível analisar as espécies de tungstênio presentes nos catalisadores impregnados com o metatungstato de amônio.

**Figura 28.** Espectroscopia Raman dos catalisadores Pt-5WO<sub>3</sub>/MMT, Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT e Pt-15WO<sub>3</sub>/MMT.

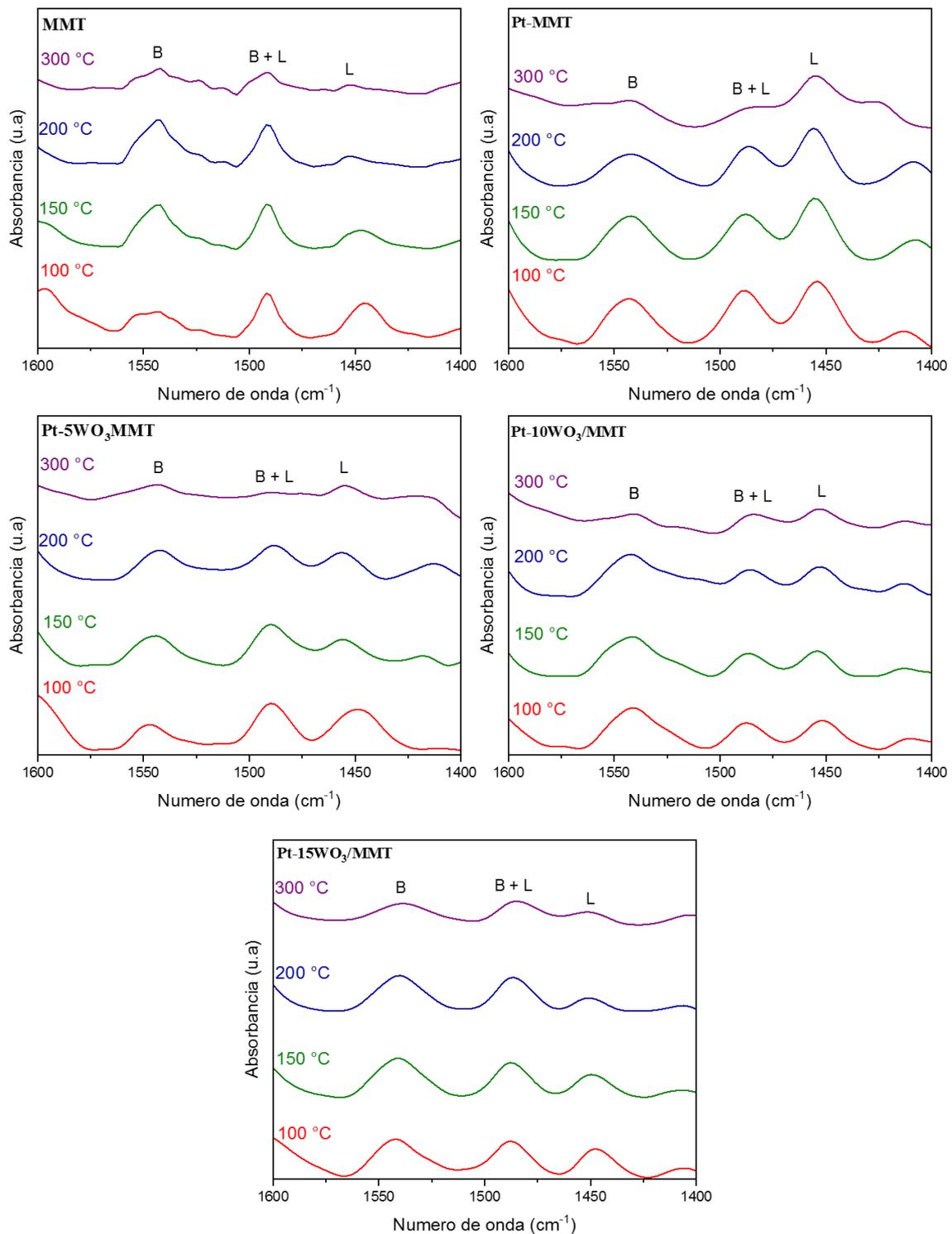


É possível observar que a amostra com 5% e 15% de tungstênio não apresentaram bandas de espalhamento bem definidas o que, segundo Xu *et al.* (2021), significa que as espécies amorfas estão bem dispersas e, portanto, apresentam maior interação com o suporte. A amostra com 10% de tungstênio apresentou bandas do tungstênio cristalino em 803 e 715 cm<sup>-1</sup>, atribuídos aos modos de estiramento e flexão, respectivamente, do W-O no octaedro WO<sub>6</sub>, e bandas em 270 e 321 cm<sup>-1</sup> associadas à deformação W-O-W (Saboya *et al.*, 2016). Também foi possível observar uma banda em 955 cm<sup>-1</sup> característico da vibração W=O de espécies de mono e politungstato altamente dispersos (Liang *et al.*, 2020).

## 5.8 ANÁLISE DE ACIDEZ POR FTIR-Piridina

A análise de FTIR de piridina foi realizada para estudar a acidez dos materiais sintetizados nas temperaturas de 100 °C, 150 °C e 200 °C e 300 °C. Os espectros obtidos através dessa análise estão apresentados na Figura 29.

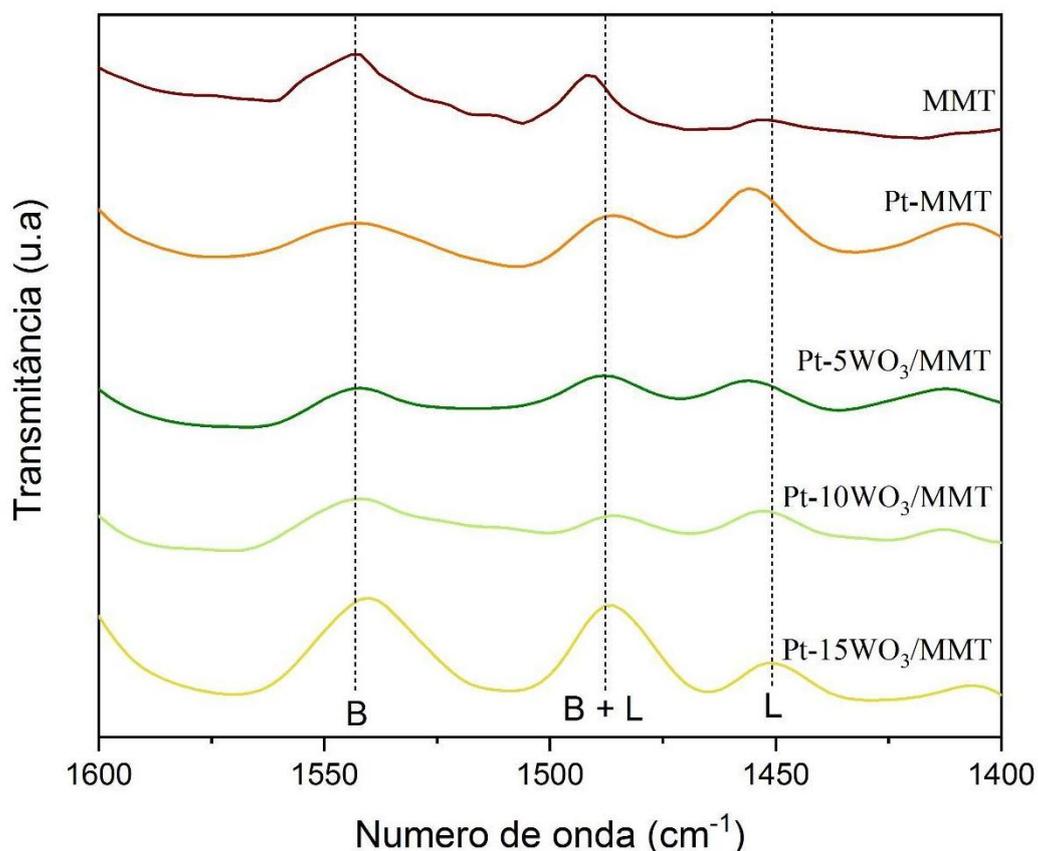
**Figura 29.** Espectro FTIR de piridina dos catalisadores a base de montmorilonita.



A partir dos espectros de todas as amostras sintetizadas, é possível observar a presença de modos vibracionais da molécula de piridina adsorvidas em sítios ácidos. As bandas associadas aos sítios de Brønsted estão localizadas em  $1540\text{ cm}^{-1}$  e os sítios de Lewis corresponde ao comprimento  $1450\text{ cm}^{-1}$ . A banda de comprimento  $1490\text{ cm}^{-1}$  corresponde à combinação entre os dois sítios ácidos (Yang *et al.* 2022). O aquecimento de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  não apresentou resultado significativo na acidez dos materiais; no entanto, a partir de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  é possível verificar a redução das bandas características dos dois sítios analisados. A  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as bandas já estão bem mais atenuadas, em especial as bandas associadas aos sítios de Brønsted. Segundo Liu *et al.* (2021), essa redução com aumento da temperatura indica que os sítios ácidos em questão são, em sua maioria, fracos a moderados.

Comparado os catalisadores na temperatura de reação ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), presente na Figura 30, é válido afirmar que o material com maior acidez total é a MMT, material sem impregnação de fases. É importante salientar que a montmorilonita K-10 é uma argila ácida e, por isso, apresentou acidez de Brønsted e de Lewis. Esse resultado está em concordância com os resultados de Samudrala *et al.* (2018) que, ao aumentar o teor de platina, obtiveram os menores valores no quesito acidez. As etapas de calcinação podem ter eliminado alguns desses sítios que são formados no tratamento com ácido sulfúrico (espécies sulfônicas), o que justifica sua redução na amostra Pt-MMT. Além disso, a deposição de fases pode bloquear os sítios ácidos do material.

Figura 30. Espectro FTIR de piridina dos catalisadores a 200°C.



Com esse gráfico, também é possível fazer uma relação com a dispersão das fases ativas na superfície do material. A amostra com 10% de tungstênio apresentou menor quantidade de sítios ácidos totais, o que pode estar atrelado à possibilidade da menor dispersão das duas fases ativas indicada na espectroscopia Raman e no DRX. Aboul-Gheit *et al.* (2010) indicam que o aumento na dispersão das fases ativas é acompanhado pelo aumento dos sítios ativos. Visto que o aumento do teor de óxido pode causar aglomeração dos metais impregnados, existe um equilíbrio entre a quantidade e a dispersão dessas fases para atingir um valor de acidez desejado. Na Tabela 9, são mostrados os valores encontrados para cada material.

**Tabela 9.** Distribuição de acidez dos catalisadores a 200°C.

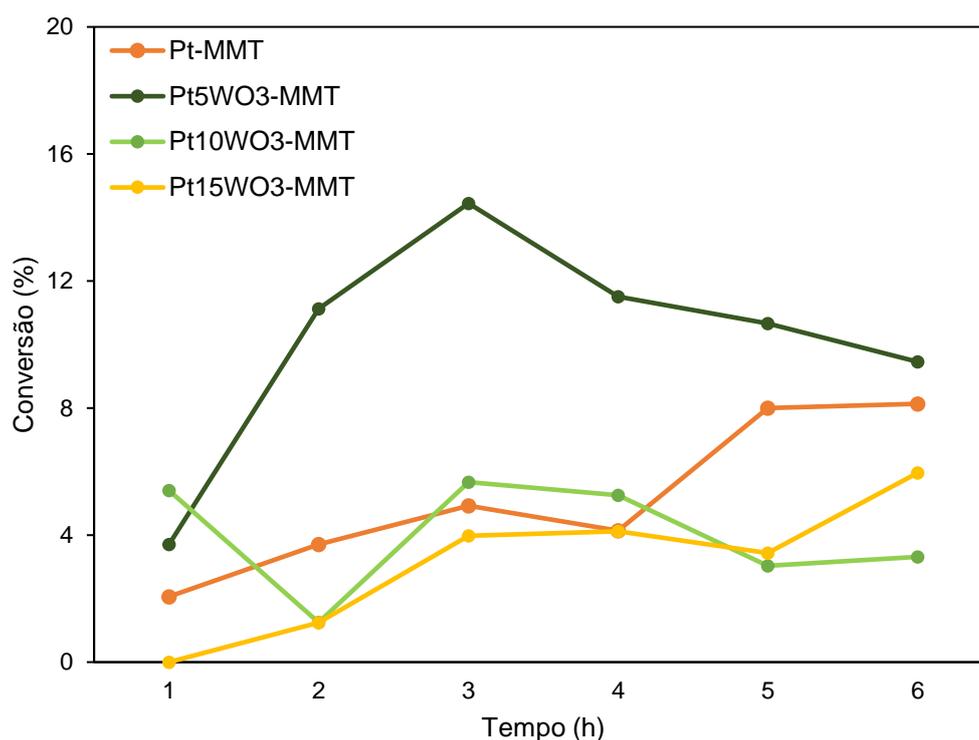
<b>Amostras</b>	<b>Acidez de Brønsted (<math>\mu\text{mol.g}^{-1}</math>)</b>	<b>Acidez de Lewis (<math>\mu\text{mol.g}^{-1}</math>)</b>	<b>B/L</b>
<b>MMT</b>	216	145	1,50
<b>Pt/MMT</b>	100	67	1,50
<b>Pt-5WO<sub>3</sub>/MMT</b>	16	33	0,50
<b>Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT</b>	4	14	0,25
<b>Pt-15WO<sub>3</sub>/MMT</b>	111	23	4,75

A razão entre os sítios de Brønsted e Lewis (B/L) é um fator importante para atingir o produto de interesse pois a retirada seletiva da hidroxila secundária acontece nos sítios de Brønsted. A adição da platina e do tungstênio diminuíram a quantidade desses sítios, diminuindo a razão B/L. Deste modo, os valores de acidez indicam que os materiais sintetizados podem seguir a rota de hidrogenólise da molécula de glicerol por duas vias, possivelmente com maior formação do 1,2-PDO por conta da maior presença de sítios de Lewis, conforme indicado na Figura 6.

## 5.9 AVALIAÇÃO CATALITICA

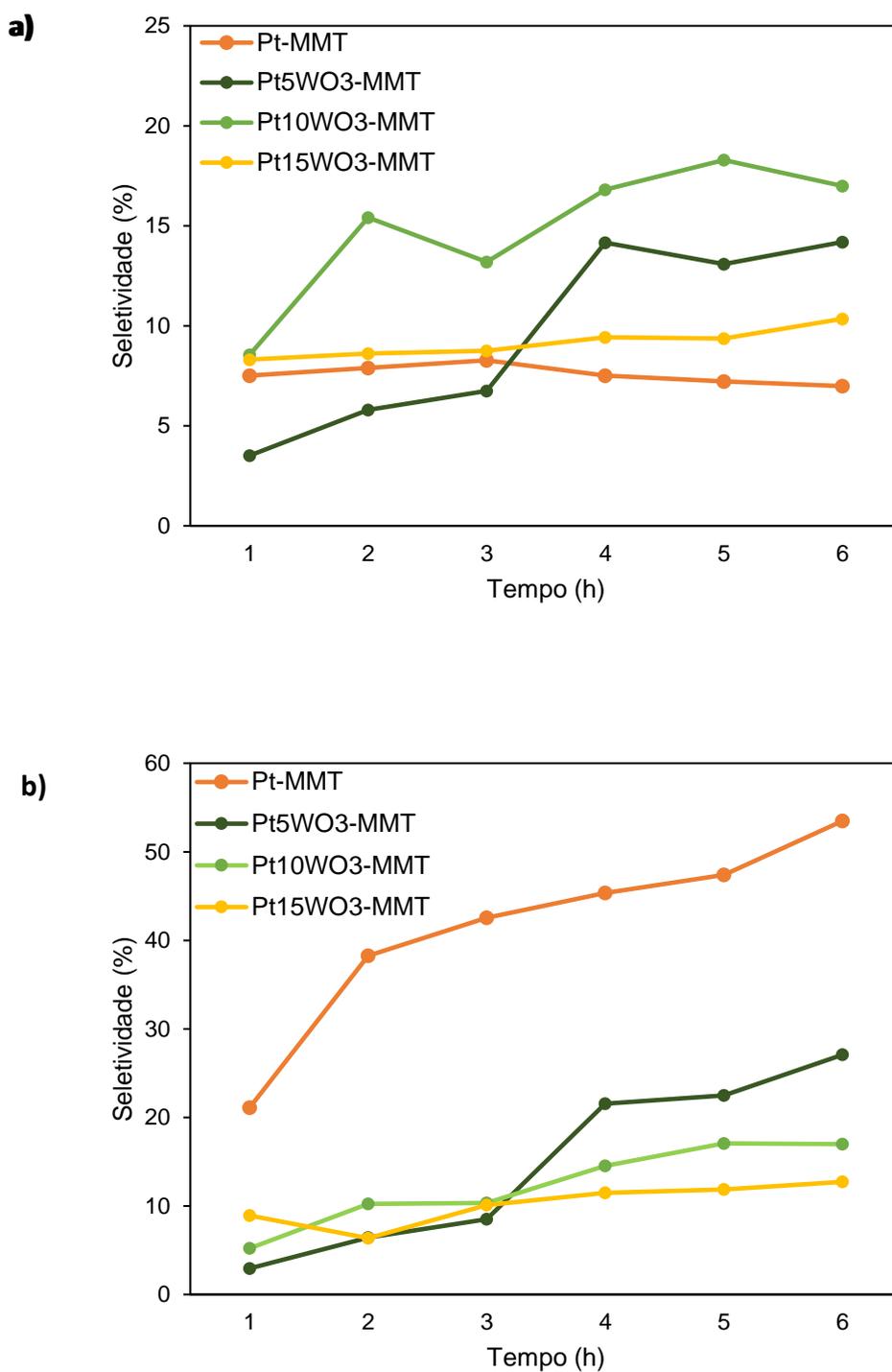
A partir dos testes catalíticos de hidrogenólise em reator batelada, foi possível observar o comportamento do meio reacional ao longo do tempo, conforme apresentado na Figura 31. Nas condições analisadas, a conversão do glicerol foi baixa, mesmo em períodos de reação mais longos. Além disso, a variação na concentração do glicerol ao longo do tempo não foi constante, portanto, não foi possível indicar o tempo necessário para alcançar a estabilidade reacional. Todos os ensaios estão apresentados no Apêndice II.

**Figura 31.** Conversão global de glicerol. Condições reacionais: 500 mg de catalisador, 200 °C, 5 MPa, solução de glicerol a 10% (v/v).



Comparando a conversão dos diferentes catalisadores, ao final das 6h de reação, o material que apresentou maior atividade foi o impregnado com o menor teor de tungstênio (5%), apresentando 9,5% de conversão global do glicerol. Diferente do que é normalmente reportado na literatura, a quantidade de sítios ácidos não foi o principal fator na atividade do catalisador, uma vez que a amostra Pt-MMT não apresentou maiores valores de conversão, mesmo apresentando maior quantidade de sítios ácidos. É possível que, devido à natureza dos sítios ácidos das argilas, os grupos sulfônicos tenham sido lixiviados no meio aquoso, sendo assim, a acidez total do material pode ter reduzido *in situ*. Ao analisar a Figura 32a, observa-se que os catalisadores com as espécies  $WO_x$  apresentaram maior seletividade para o produto de interesse (1,3-PDO) quando comparados com a argila comercial, conforme esperado, com valor máximo (18,3%) para a amostra Pt-10 $WO_3$ /MMT em 5 h de reação. Entretanto, a quantidade de 1,2-PDO formado ainda foi superior ao 1,3-PDO, o que pode ser explicado pela baixa proporção B/L indicada na Tabela 9. Nota-se também que, ao longo do tempo de reação, a seletividade para o 1,3-PDO aumenta para os catalisadores impregnados com  $WO_x$ .

**Figura 32.** Seletividade para (a) 1,3-PDO e (b) 1,2-PDO. Condições reacionais: 500 mg de catalisador, 200° C, 5 MPa, solução de glicerol a 10% (v/v).



Avaliando a formação de 1,2-PDO também é possível observar aumento ao longo do tempo, porém esse valor é mais expressivo na amostra contendo apenas com platina. De acordo com os mecanismos propostos na Figura 6, a reação segue por duas vias de quebra da ligação C-O, iniciando tanto nos sítios de Brønsted quanto de Lewis. Nas condições operacionais utilizadas, houve maior

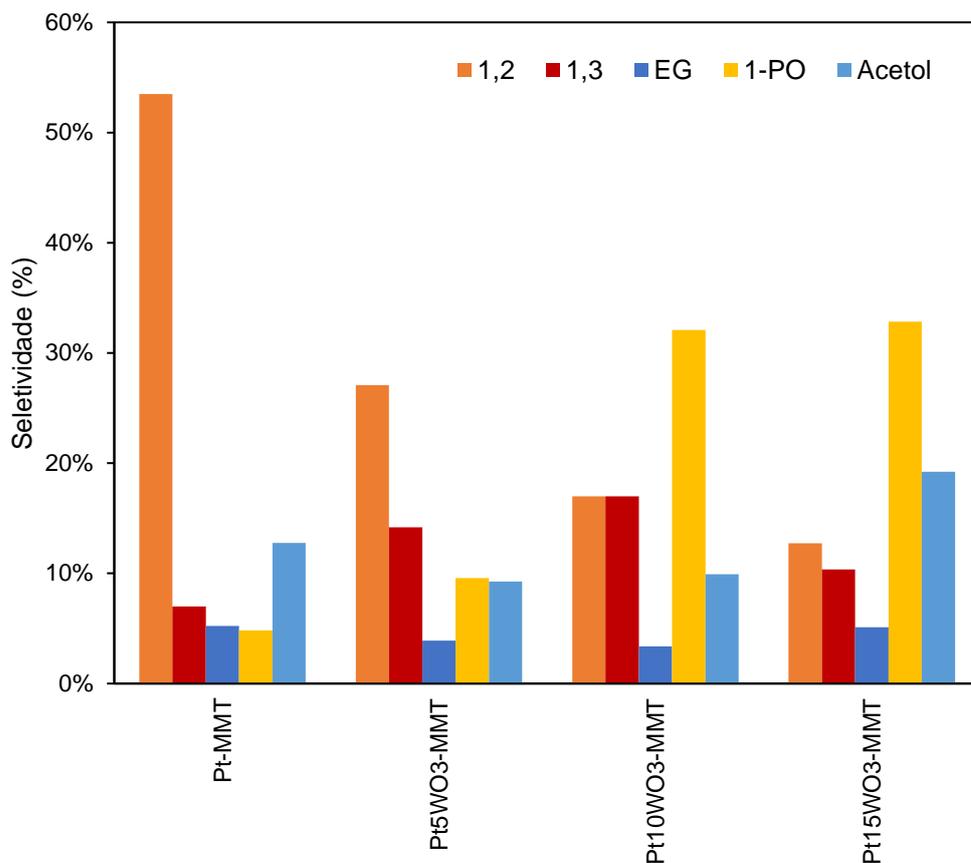
formação de 1,2-PDO para todos os materiais analisados, porém a incorporação do tungstênio aumentou a seletividade para o 1,3-PDO. Nesse caso, as espécies  $WO_x$  podem ter formados os sítios de Brønsted *in situ*, conforme indicados na Figura 10 (Cheng, *et al.* 2021). Bhowmik e Darbha (2020) fazem a correlação entre a transformação desses sítios *in situ* com a espécie de tungstênio impregnada, sendo que a forma cristalina apresentou maior formação dos sítios de Brønsted do que os politungstatos. Ao analisar a estrutura dos materiais sintetizados, a amostra Pt-10 $WO_3$ /MMT foi a única a apresentar picos de fase cristalina, o que pode explicar a melhor seletividade para o 1,3-PDO do ponto de vista da formação dos sítios *in situ*.

Mesmo com a menor quantidade de sítio ácidos e menor proporção B/L, os catalisadores bimetalícos apresentaram resultados melhores na hidrogenólise do glicerol, confirmando que a combinação da Pt, associado à dissociação das moléculas de hidrogênio, com o óxido de tungstênio é essencial no “*spillover*” dos átomos de hidrogênio para os sítios ácidos de Lewis. O hidrogênio disponível reduz a superfície do  $WO_3$ , criando vacâncias de oxigênio que facilitam a adsorção do hidrogênio em sua superfície (Guntida, *et al.* 2020). Zhao *et al.* (2023) também encontraram um resultado similar com o catalisador Pt- $WO_3/Al_2O_3$ . Dentre os catalisadores avaliados, o que apresentou maior quantidade de sítios de Lewis também apresentou maior seletividade para 1,3-PDO, um indício de que a transformação dos sítios de Lewis em sítios de Brønsted podem ocorrer na redução do catalisador.

Por conta da maior atividade do catalisador Pt-5 $WO_3$ /MMT, o seu rendimento para 1,3-PDO foi maior que os demais catalisadores, o que mostra que o aumento do teor do óxido impregnado pode inibir a atividade do catalisador. Jarauta-Córdoba *et al.* (2021) também reportaram que o aumento do teor de tungstênio de 10% para 20% reduziu a seletividade do catalisador, mesmo que o material com maior teor tenha apresentado maior quantidade de sítios ácidos. Esse efeito foi associado ao recobrimento da superfície do suporte catalítico. Miao *et al.* (2020) também reportaram um ponto ótimo (0,3-0,5% m/m) para o teor de tungstênio impregnado a fim de evitar a agregação do excesso de  $WO_x$ . A amostra Pt/MMT não apresentou rendimento expressivo para o 1,3-PDO.

Além dos produtos de interesse, a reação também produziu coprodutos como o acetol, 1-propanol e etileno glicol, além de metanol, etanol, em menor proporção. Na Figura 33, é mostrada a seletividade de cada catalisador para os principais produtos da reação. É possível observar a formação de acetol, coerente com o mecanismo de reação no qual ocorre a quebra da ligação C-O nos sítios ácidos de Lewis da argila. A adição da platina metálica na amostra Pt/MMT realiza a etapa necessária de protonação no sítio metálico para formação do 1,2-PDO. A impregnação do tungstênio favorece a formação dos propanodióis e de moléculas mais leves como o 1-PO e o EG, o que mostra que além do rompimento C-O, o catalisador promoveu a quebra C-C e a superhidrogenólise, ou seja, os propanodióis formados passaram por etapas de desidratação e hidrogenação em excesso.

Figura 33. Seletividade dos catalisadores para os maiores produtos formados em 6h de reação. Condições reacionais: 500 mg de catalisador, 200° C, 5 MPa, solução de glicerol a 10% (v/v).



Avaliar os produtos de reação também permite inferir que o mecanismo de transformação do glicerol. Nesse caso, possivelmente, a rota mais conhecida na literatura de desidratação-hidrogenação foi a via seguida. A presença de alguns coprodutos da reação descarta a rota de hidrogenólise direta sugerida por Liu *et al.* (2012) e Feng e Xu (2014), já que essa seria uma via na qual as reações secundárias seriam suprimidas e a seletividade para o 1,3-PDO seria elevada. Devido a maior formação de 1,2-PDO e acetol, entende-se que a primeira etapa do mecanismo de reação, a desidratação no sítio ácido, ocorre preferencialmente nos sítios de Lewis, sendo essa a etapa decisiva na formação do 1,2-PDO ou o 1,3-PDO. Quando ocorre maior formação de 1,2-PDO, há menor presença de acetol, indicando que essa última molécula está sendo hidrogenada, de acordo com o mecanismo proposto.

Com o catalisador Pt/MMT, a seletividade para 1,2-PDO foi elevada (54%), o que indica que a etapa limitante para formação desse propanodiol é a protonação da molécula de glicerol. A amostra Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT apresentou maior seletividade para 1,2-PDO (17%) e 1,3-PDO (17%), porém o rendimento ficou na faixa de 0,6% para cada um dos propanodióis. O maior rendimento foi do Pt-5WO<sub>3</sub>/MMT, com 2,6% para 1,2-PDO e 1,3% para 1,3-PDO. A presença do maior teor de tungstênio

(15%) não levou a um aumento da conversão nem da seletividade do material, pois, a formação de 1-PO e acetol foram favorecidas, especialmente em períodos mais longos de reação (Apêndice II).

Chanklang *et al.* (2022) reportaram que o aumento de temperatura pode aumentar a conversão do glicerol, porém a seletividade para os propanodióis é reduzida e a formação de álcoois leves é favorecida. Com a reação empregando o catalisador Ir-ReO<sub>x</sub>/H-ZSM-5 a 200°C a 4 MPa por 4 h, obteve-se 5,5% de conversão e seletividade para 1,2-PDO de 13% e 1,3-PDO de 30%. Ao aumentar a temperatura para 240°C, a conversão aumentou para 9%, no entanto, a seletividade caiu para 16% (1,2-PDO) e 14% (1,3-PDO). De maneira similar, nas condições de reação utilizadas, a temperatura pode ser um fator limitante na seletividade dos produtos de interesse, sendo necessária uma análise termodinâmica das reações para entender se esse fator pode estar favorecendo a formação de coprodutos.

Avaliando o resultado apresentado pelos catalisadores, nota-se as rotas de desidratação e hidrogenação não são simples e nem ocorrem de forma direta, como sugerido por alguns autores. Pequenas mudanças entre os materiais utilizados podem resultar na formação de diferentes produtos majoritários e, nesse caso, o teor de tungstênio afetou diretamente a acidez total do catalisador, que por sua vez é uma propriedade chave na seletividade para 1,2-PDO ou 1,3-PDO.

## 6. CONCLUSÕES

A montmorilonita utilizada (K-10) apresentou estrutura irregular, floculada e desorganizada, com o arranjo “castelo de cartas”, no qual as camadas do material já estão tão delaminadas que dificulta o processo de pilarização. Sendo assim, essa etapa não foi possível posicionar os tetrâmeros de zircônia nos espaços interlamelares para a expansão das camadas, ficando restrito apenas à superfície do catalisador.

A síntese dos catalisadores por impregnação da montmorilonita a volume de poros foi eficaz, com formação da platina metálica de estrutura cúbica de face centrada e uma possível mistura de WO<sub>3</sub> monoclínico, monotungstato e politungstato, com todas as fases bem dispersas no suporte. Dentre os catalisadores sintetizados, apenas a amostra com 10% de tungstênio apresentou picos significativos para o WO<sub>x</sub> no difratograma de raios X e no espectro Raman, o que demonstra que apenas nesse caso o óxido formou fase cristalina, fase essa que favoreceu a seletividade para 1,3-PDO na hidrogenólise do glicerol. No geral, a adição das fases ativas não alterou a estrutura da argila, mantendo-se agregados de partículas tipo placas e poros de fendas, havendo apenas redução da área superficial específica e do volume de poros.

A acidez dos materiais impregnado com a platina e tungstênio reduziu após as etapas de calcinação a 400°C e 600°C, possivelmente por conta da decomposição das espécies sulfônicas que

conferem o caráter ácido da argila sulfatada (K-10). A incorporação dos metais também modificou a razão B/L que, na montmorilonita comercial foi 1,5, para valores menores que 0,5, ou seja, após a impregnação o catalisador apresentou mais sítios de Lewis, o que, em teoria, não favorece a formação do 1,3-PDO.

Na reação de hidrogenólise do glicerol batelada, a adição da platina favoreceu a geração do 1,2-PDO em contato com os sítios ácidos da argila, porém, ao adicionar o óxido de tungstênio, a seletividade para 1,3-PDO aumentou. Esse comportamento indica que a sinergia entre as duas fases ativas é essencial para a formação do produto de interesse, especialmente por conta do *spillover* de hidrogênio que ocorre na interface dessas duas fases, processo no qual ocorre a formação de sítios de Brønsted *in situ*.

Dos catalisadores analisados, o Pt-10WO<sub>3</sub>/MMT apresentou 17% de seletividade para 1,2-PDO e 17% para o 1,3-PDO, o melhor resultado para esse produto, por outro lado, o Pt/MMT apresentou 53,5% de seletividade para o 1,2-PDO e apenas 7% para o 1,3-PDO. O aumento do teor de tungstênio acima de 10% não conferiu ao catalisador maior conversão ou seletividade para propanodióis, formando majoritariamente 1-PO e acetol. Analisando as propriedades físico-químicas do material, é possível afirmar que esse resultado está associado com a fase de WO<sub>x</sub> formada na impregnação, o que demonstra a importância do controle dessa estrutura para o sucesso da reação.

## 7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o a interação do óxido de tungstênio com a superfície do catalisador e a platina e o seu respectivo estado de oxidação através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Avaliar a dispersão da fase metálica de platina por quimissorção de H<sub>2</sub> e a redutibilidade das fases metálicas por redução a temperatura programada (TPR);
- Testar os catalisadores com parâmetros operacionais diferentes em um planejamento experimental com variáveis como temperatura e pressão, a fim de entender a influência de cada um desses fatores;
- Caracterizar as amostras utilizadas nos testes catalíticos a fim de entender como os parâmetros reacionais influenciam em algumas propriedades do catalisador, em especial na acidez;
- Realizar estudos cinéticos da hidrogenólise para limitar a formação de coprodutos leves;
- Utilizar outros tipos de argilas, de preferência naturais como a bentonita, no processo de pilarização para a síntese de novos catalisadores;
- Comparar as propriedades químicas e estruturais de argilas tratadas com ácido e argilas com pilares óxidos estáveis, em especial os sítios ácidos de cada uma delas e como se comportam na presença de H<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, A. *et al.* A review on recent developments and progress in sustainable acrolein production through catalytic dehydration of bio-renewable glycerol. **Journal of Cleaner Production**, v. 341, p. 130876, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130876.
- ABOUL-GHEIT, A. K. *et al.* Para-xylene maximization part vi: Shape-selective platinum-promoted methylation of toluene. **Petroleum Science and Technology**, v. 28, n. 3, p. 248–261, 2010. DOI: 10.1080/10916460802608883.
- ALASHEK, F. *et al.* Results in Chemistry Preparation of glycerol derivatives by entered of glycerol in different chemical organic reactions : A review. **Results in Chemistry**, v. 4, p. 100359, 2022. DOI: 10.1016/j.rechem.2022.100359.
- AMADA Y. *et al.* Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir–ReOx/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, p. 117–127, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.001>.
- ARUNDHATHI, R. *et al.* Highly selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a boehmite-supported platinum/tungsten catalyst. **ChemSusChem**, v. 6, n. 8, p. 1345–1347, 2013. DOI: 10.1002/cssc.201300196.
- AWAD, A. M. *et al.* Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, p. 115719, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115719.
- AYOUB, M., ABDULLAH, A. Z. Diglycerol synthesis via solvent-free selective glycerol etherification process over lithium-modified clay catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 784–789 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.044>.
- AZRI, N. *et al.* Effect of different supports for copper as catalysts on glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. **Journal of King Saud University - Science**, v. 33, n. 4, p. 101417, 2021. DOI: 10.1016/j.jksus.2021.101417.
- AZRI, N. *et al.* Copper-dolomite as effective catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 112, p. 34–51, 2020. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.07.011.
- BACHIR, C. *et al.* The role of the nature of pillars in the structural and magnetic properties of magnetic pillared clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 59, n. 6, p. 547–559, 2011. DOI: 10.1346/CCMN.2011.0590601.
- BAHMANPOUR, A. M. *et al.* Applied Catalysis A , General Selective synthesis of dimethyl ether on eco-friendly K10 montmorillonite clay. **Applied Catalysis A, General**, v. 560, p. 165–170, 2018. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.05.006.
- BAHRANOWSKI, K., *et al.* [Ti,Zr]-pillared montmorillonite - A new quality with respect to Ti- and Zr-pillared clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 155–164, 2015. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.09.055.
- BALOYI, J., NTHO, T., MOMA, J. Synthesis of highly active and stable Al/Zr pillared clay as catalyst for catalytic wet oxidation of phenol. **Journal of Porous Materials**, v. 26, n. 2, p. 583–597, 2019. DOI: 10.1007/s10934-018-0667-3.
- BHOWMIK, S., DARBHA, S. Advances in solid catalysts for selective hydrogenolysis of glycerol to 1

, 3-propanediol. **Catalysis Reviews**, v. 00, p. 1–65, 2020. DOI: 10.1080/01614940.2020.1794737.

BOURIAKOVA, A. *et al.* Co-metal induced stabilization of alumina-supported copper: impact on the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Catalysis Communications**, v. 146, p. 106134, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106134>.

BOYSE, R. A., KO, E. I. Crystallization Behavior of Tungstate on Zirconia and Its Relationship to Acidic Properties I . Effect of Preparation Parameters, v. 207, p. 191–207, 1997. DOI: 10.1006/jcat.1997.1761.

CALLEGARO, R. Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira. 2017. 104 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2017.

CASTRO, A. *et al.* Pillarization in concentrated media with solid Al and Al-Zr polymers to obtain acid catalysts. **Catalysis Today**, v. 356, p. 284–291, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.04.006.

CECILIA, J. A., GARCÍA-SANCHO, C., FRANCO, F. Montmorillonite based porous clay heterostructures: Influence of Zr in the structure and acidic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, p. 95–102, 2013. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.03.037.

CELDEIRA, P. A. *et al.* Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 478, p. 98–106, 2014. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.03.037.

CHAARI, A., NEJI, S. B., FRIKHA, M. H. Fatty Acid Esterification with Polyols over Acidic Montmorillonite, v. 461, n. 5, p. 455–461, 2017. DOI: 10.5650/jos.ess16216.

CHACÓN, C. *et al.* Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> polymorphs: monoclinic, orthorhombic and hexagonal structures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 8, p. 5526–5531, 2015. DOI: 10.1007/s10854-014-2053-5.

CHANKLANG, S. *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over H-ZSM-5-supported iridium and rhenium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 397–399, p. 356–364, 2022. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.08.014.

CHAUHAN, M., SAINI, V. K., SUTHAR, S. Enhancement in selective adsorption and removal efficiency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120686, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120686.

CHECA, M. *et al.* Recent advances in glycerol catalytic valorization: A review. **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1–41, 2020. DOI: 10.3390/catal10111279.

CHEN, J. *et al.* Progress in Production of 1, 3-propanediol From Selective Hydrogenolysis of Glycerol. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 2, p. 1–7, 2020. DOI: 10.3389/fceng.2020.604624.

CHENG, S. *et al.* Tungsten-doped siliceous mesocellular foams-supported platinum catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 297, p. 120428, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120428.

CHIOSSO, M. E., CASELLA, M. L., MERLO, A. B. Synthesis and catalytic evaluation of acidic carbons in the etherification of glycerol obtained from biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 372, p. 107–114, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.10.016. .

CHMIELARZ, L. *et al.* Porous clay heterostructures intercalated with multicomponent pillars as catalysts for dehydration of alcohols. **Applied Clay Science**, v. 160, p. 116–125, 2018. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.015.

CHONG, C. C. *et al.* A review over the role of catalysts for selective short-chain polyglycerol production from biodiesel derived waste glycerol. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19,

p. 100859, 2020. DOI: 10.1016/j.eti.2020.100859.

CLEARFIELD, A., PERRY, H. P., GAGNON, K. J. Porous Pillared Clays and Layered Phosphates. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. 2<sup>a</sup> Ed. **Elsevier Ltd.**, 2013. v. 5. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00509-X.

COLMENARES-ZERPA, J. et al. Catalytic valorization of glycerol in the absence of external hydrogen: Effect of the Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst mass and solvent. *Catalysis Today*, v. 423, p. 114275, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114275>.

COKER, E. N. Inorganic Ion Exchangers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 87, n. 5, p. 1153, 2000. DOI: 10.1021/ja01083a056.

COLÍN L., J. A. *et al.* Pillar effects in MoS<sub>2</sub> catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction A preliminary study. *Applied Surface Science*, v. 240, n. 1–4, p. 48–62, 2005. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.296.

CSERI, T. *et al.* Characterization of clay-based K catalysts and their application in Friedel-Crafts alkylation of aromatics, v. 132, n. 95, p. 141–155, 1995. DOI:10.1016/0926-860X(95)00158-1.

DA SILVA RUY, A. D. *et al.* Catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol: A review of chemical routes and market. *Catalysis Today*, v. 381, p. 243-253, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.035.

DE OLIVEIRA, M. L. *et al.* 2-Methylthiophene reactions on modified KSF clays. *Molecular Catalysis*, v. 493, p. 111085, 2020. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111085.

DOU, B. *et al.* Renewable hydrogen production from chemical looping steam reforming of biodiesel byproduct glycerol by mesoporous oxygen carriers. *Chemical Engineering Journal*, v. 416, p. 127612, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127612.

EL DOUKKALI, M., IRIONDO, A., GANDARIAS, I. Enhanced catalytic upgrading of glycerol into high value-added H<sub>2</sub> and propanediols: Recent developments and future perspectives. *Molecular Catalysis*, v. 490, p. 110928, 2020. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.110928.

EPE (2021)- *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis - Ano 2021*. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-688/NT-EPE-DPG-SDB-2022-02\\_Analise\\_de\\_Conjuntura\\_dos\\_Biocombustiveis\\_2021.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-688/NT-EPE-DPG-SDB-2022-02_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_2021.pdf)

EPE (2023)- *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis - Ano 2022*. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-756/NT-EPE-DPG-SDB-2023-01\\_Analise\\_de\\_Conjuntura\\_dos\\_Biocombustiveis\\_Ano2022.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-756/NT-EPE-DPG-SDB-2023-01_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_Ano2022.pdf).

FAN, Y. *et al.* Applied Catalysis B: Environmental Pt – WO<sub>x</sub> on monoclinic or tetrahedral ZrO<sub>2</sub>: Crystal phase effect of zirconia on glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 217, p. 331–341, 2017a. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.06.011.

FAN, Y. *et al.* Nanoparticulate Pt on mesoporous SBA-15 doped with extremely low amount of W as a highly selective catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. *Green Chemistry*, v. 19, n. 9, p. 2174–2183, 2017. DOI: 10.1039/c7gc00317j.

FAN, Y. *et al.* Pt–WO<sub>x</sub> on monoclinic or tetrahedral ZrO<sub>2</sub>: Crystal phase effect of zirconia on glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 217, p. 331–341, 2017 DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.06.011.

FENG, J., XU, B. Reaction mechanisms for the heterogeneous hydrogenolysis of biomass-derived

- glycerol to propanediols. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 39, n. 1, p. 1–15, 2014. DOI: 10.3184/97809059274714X13874723178485.
- FLESSNER, U., JONES, D. J., ROZIÈRE, J., *et al.* A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. v. 168, p. 247–256, 2001. DOI:10.1016/S1381-1169(00)00540-9.
- GATTI, M. N., NICHIO, N. N., POMPEO, F. Advances for Biorefineries: Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propylene Glycol. **Reactions**, v. 3, n. 3, p. 451–498, 2022. DOI: 10.3390/reactions3030032.
- GLOBAL MARKET INSIGHTS. 1,3-Propanediol Market - By Source (Bio-Based, Petrochemical-Based), By Application (Polyurethane {Textile, Footwear, Automotive, Furniture}, Polytrimethylene Terephthalate, Personal Care & Detergents, Pharmaceutical, Food & Beverages, Heat Transfer Fluid, Inks and Coatings) & Global Forecasts to 2027, 2021. Disponível em: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/1-3-propanediol-market>. Acessada em abril de 2023.
- GRAND VIEW RESEARCH. Glycerol Market Size, Share & Trends Analysis Report By Source (Biodiesel, Fatty Alcohol, Fatty Acids, Soaps), By Product (Crude, Refined), By Application (Food & Beverage, Pharmaceutical), By Region, And Segment Forecasts, 2023 – 2030, 2023. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glycerol-market>. Acessada em março de 2023.
- GUERRA, S. R. Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas. 2006. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- GUNTIDA, A. *et al.* Lewis acid transformation to Bronsted acid sites over supported tungsten oxide catalysts containing different surface WO<sub>x</sub> structures. **Catalysis Today**, v. 358, p. 354–369, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.07.019.
- HAMZAH, N. *et al.* Characterization and catalytic activity of Os / bentonite catalyst for hydrogenolysis of glycerol. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 23, n. 5, p. 892–900, 2019. DOI: 10.17576/mjas-2019-2305-14.
- HART, M. P., BROWN, D. R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, n. 1–2, p. 315–321, 2004. DOI: 10.1016/j.molcata.2003.11.013. .
- HORRI, N. *et al.* Effect of acid activation on the - CO<sub>2</sub> adsorption capacity of montmorillonite. **Adsorption**, v. 26, n. 5, p. 793–811, 2020. DOI: 10.1007/s10450-020-00200-z.
- HUANG, J. *et al.* Pure silica Beta zeolite supported copper species for efficient hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Biomass and Bioenergy**, v. 174, p. 106818, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106818>.
- HUNYADI, D., SAJÓ, I., SZILÁGYI, I. M. Structure and thermal decomposition of ammonium metatungstate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 4, p. 1–18, 2013. DOI: 10.1007/s10973-013-3586-1.
- JARAUTA-CÓRDOBA, C. *et al.* Insights into the Nature of the Active Sites of Pt-WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis into 1,3-Propanediol. **Catalysts**, v. 11, n. 1171, p. 1–16, 2021. DOI: 10.3390/catal11101171.
- JIANG, T. *et al.* Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. **Green Chemistry**, v.11, p. 1000–1006, 2009. DOI: 10.1039/b901425j.
- KASHIF, M. *et al.* Vapor-phase hydrogenolysis of glycerol to value-added 1,2-propanediol over copper-nickel bimetallic catalysts supported on activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 10, p. 2652–2663, 2022. DOI: 10.1007/s11814-022-1198-9.

- KUMARI, N., MOHAN, C. Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. **Clay and Clay Minerals**, v. 1, p. 13, 2021. DOI: 10.5772/intechopen.97672.
- KURIAN, M., KAVITHA, S. A Review on the Importance of Pillared Interlayered Clays in Green Chemical Catalysis. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, p. 47–54, 2016.
- LI, C. *et al.* A review of clay based photocatalysts: Role of phyllosilicate mineral in interfacial assembly, microstructure control and performance regulation. **Chemosphere**, v. 273, p. 129723, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129723.
- LI, Y., LIU, H. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over Supported. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 38, n. 10, p. 1–8, 2022. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202207014.
- LIANG, Y., SHI, G., JIN, K. Promotion Effect of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Pt –  $\text{WO}_x$  /  $\text{SiO}_2$  Catalysts for Selective Hydrogenolysis of Bioglycerol to 1,3 - Propanediol in Liquid Phase. **Catalysis Letters**, v. 150, p. 2365–2376, 2020. DOI: 10.1007/s10562-020-03140-z.
- LIU, L. *et al.* Mesoporous  $\text{WO}_3$  supported Pt catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 7–8, p. 1257–1261, 2012. DOI: 10.1016/S1872-2067(11)60425-7.
- LIU, L. *et al.* Highly active iridium–rhenium catalyst condensed on silica support for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, p. 117775, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117775.
- LIU, S. *et al.* Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over unsupported MoP. **Catalysis Today**, v. 379, p. 132–140, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.11.029.
- LOPES, A. C., MARTINS, P., LANCEROS-MENDEZ, S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends. **Progress in Surface Science**, v. 89, n. 3–4, p. 239–277, 2014. DOI: 10.1016/j.progsurf.2014.08.002.
- SALGADO, A. *et al.* Glycerol hydrogenolysis over Ru-Cu bimetallic catalysts supported on modified zirconias. **Applied Catalysis A: General**, v. 626, 2021. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118359.
- BARRER, R., MACLEOD, D. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. **Transactions of the Faraday Society**, n. 51, p. 1290–1300., 1955.
- MARINAS, A. *et al.* Sustainability metrics for a fossil- and renewable-based route for 1,2-propanediol production: A comparison. **Catalysis Today**, v. 239, p. 31–37, 2015. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.02.048.
- MARTINEZ-SAAVEDRA, J. *et al.* General Fluorene hydrocracking over bifunctional platinum catalysts in a high-pressure simultaneous thermal analyzer. **Applied Catalysis A**, v. 616, 2021. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118097.
- MARKET RESEARCH FUTURE. 1,3-Propanediol Market Research Report - Forecast to 2023, 2020. Disponível em: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/1-3-propanediolmarket-5722>. Acessado em maio de 2023.
- MARKETS AND MARKETS. Propylene Glycol Market by Source (Petroleum-based, Bio-based), Grade (Industrial, Pharmaceutical), End-use Industry (Transportation, Building & Construction, Food & Beverage, Pharmaceutical, Cosmetics & Personal Care), Region - Global Forecast 2024. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/propylene-glycol-market-264488864.html>. Acessada em maio de 2023.
- MAXIMIZE MARKET RESEARCH. Propylene Glycol Market- Global Industry Analysis and Forecast

(2023-2029). Disponível em: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-propylene-glycol-market/33146/>. Acessada em abril de 2023.

MEENA, M. *et al.* Kinetic modeling of conversion of glycerol to 1,2-propanediol over bifunctional LDH catalyst. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100289, 2022. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100289>.

MENDONÇA, V. *et al.* Effect of MgO addition to Cu-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on glycerol hydrogenolysis in continuous reactor without external hydrogen. **Applied Catalysis A, General**, v. 645, p.118838, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118838>.

MENDOZA, A. *et al.* Selective production of dihydroxyacetone and glyceraldehyde by photo-assisted oxidation of glycerol. **Catalysis Today**, v. 358, p. 149–154, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.09.035.

MIAO, G. *et al.* Catalyst Design for Selective Hydrodeoxygenation of Glycerol to 1,3-Propanediol. v. 15, n. 1, 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c04167.

MIGAS, D. B. *et al.* Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9, 2010. DOI: 10.1063/1.3505688.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR (2023) - Banco de dados Comex Stat. Disponível em <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>. Acesso em novembro de 2023.

MISHRA, N. *et al.* Synthesis of Cu-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol with in-situ generated hydrogen. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105263, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105263>.

MIZUGAKI, T. *et al.* Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol catalyzed by Pt nanoparticles-AlO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub>. **Chemistry Letters**, v. 41, n. 12, p. 1720–1722, 2012. DOI: 10.1246/cl.2012.1720.

MOKAYA, R. Ion exchange | Novel Layered Materials: Non-Phosphates. **Encyclopedia of Separation Science**, n. 1984, p. 1610–1617, 2000. DOI: 10.1016/b0-12-226770-2/03951-x.

MOLINERO, L. *et al.* Solventless esterification of glycerol with p-methoxycinnamic acid catalyzed by a novel sulfonic acid mesoporous solid: Reaction kinetics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 109, p. 442–452, 2022. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.02.034.

MONDAL, S. *et al.* Conversion of bio-glycerol to propylene glycol over basic oxides (MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, and BaO<sub>2</sub>) supported Cu–Zn bimetallic catalyst: A reaction kinetic study. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, p. 102367, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102367>.

NAJAFI, H. *et al.* A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 8–36, 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2020.09.028.

NAKAGAWA, Y. *et al.* Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 191–194, 2010. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.04.009.

NASCIMENTO, A. *et al.* Effect of the Acid Treatment of Montmorillonite Clay in the Oleic Acid Esterification Reaction. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 283–287, 2015. DOI: 10.1590/1516-1439.293014.

NUMPILAI, T. *et al.* Sustainable utilization of waste glycerol for 1,3-propanediol production over Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of catalyst pore sizes and optimization of synthesis conditions. **Environmental Pollution**, v. 272, p. 116029, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116029.

- OKOYE, P. U., HAMEED, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 558–574, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.08.064.
- ORTA, M. *et al.* Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. **Applied Clay Science**, v. 198, p. 105838, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105838.
- PERUZZOLO, T. M. preparação de sólidos catalíticos para reações de esterificação por processos heterogêneos. 2019. 185 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2019.
- PONNALA, B. *et al.* Selective Hydrogenolysis of Biodiesel Waste Bioglycerol Over Titanium Phosphate ( TiP ) Catalysts : The Effect of Pt & - WO<sub>3</sub> Loadings. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, p. 4389-4402, 2022. DOI: 10.1007/s12649-022-01909-4.
- PRIYA, S. S. *et al.* Activity and Selectivity of Platinum-Copper Bimetallic Catalysts Supported on Mordenite for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4461–4472, 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00161.
- PRIYA, S. S. *et al.* Platinum Supported on H-Mordenite: A Highly Efficient Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1212–1222, 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01272.
- QURESHI, F. *et al.* Sustainable and energy efficient hydrogen production via glycerol reforming techniques: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 41397-41420, 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.010.
- RAMESH, A., *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on MgO/Ni<sub>3</sub>C catalysts fabricated by a solid-state thermal synthesis. **Molecular Catalysis**, v. 525, p. 112358, 2022. DOI:https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112358.
- REIMBAEVA, S. M., MASSALIMOVA, B. K., KALMAKHANOVA, M. S. New pillared clays prepared from different deposits of Kazakhstan. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. 607–610, 2020. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.532.
- REN, X. *et al.* Chinese Journal of Chemical Engineering Enhanced recycling performance of bimetallic Ir-Re / SiO<sub>2</sub> catalyst by amberlyst-15 for glycerol hydrogenolysis. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 45, p. 171–181, 2022. DOI: 10.1016/j.cjche.2021.07.015.
- RODRIGUES, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100197, 2021. DOI: 10.1016/j.clet.2021.100197.
- SABOYA, R. *et al.* WO<sub>3</sub>-based catalysts supported on porous clay heterostructures (PCH) with Si-Zr pillars for synthetic esters production. **Applied Clay Science**, v. 124–125, p. 69–78, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2016.02.004.
- SAELEE, T. *et al.* Experimental and DFT investigations on enhanced stability found on Re-, Rh-, and Nb-promoted Pt / WO<sub>x</sub> / γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during aqueous-phase glycerol hydrogenolysis. **Fuel**, v. 326, p. 125019, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125019.
- SAJID, M., AYOUB, M., YUSUP, S., *et al.* "Short-Chain Polyglycerol Production via Microwave-Assisted Solventless Glycerol Polymerization Process Over Lioh-Modified Aluminium Pillared Clay Catalyst: Parametric Study", **Processes**, v. 8, n. 9, p. 1093, 3 set. 2020. DOI: 10.3390/pr8091093.
- SAMUDRALA, S. P., KANDASA, S., BHATTACHARYA, S. Turning Biodiesel Waste Glycerol into 1, 3-Propanediol : Catalytic Performance of Sulphuric acid- Activated Montmorillonite Supported Platinum Catalysts in Glycerol Hydrogenolysis. **Scientific Reports**, p. 1–12, 2018. DOI:

10.1038/s41598-018-25787-w.

SARKAR, B. *et al.* **Modified clay minerals for environmental applications.** Environmental and Pharmaceutical Applications. Elsevier Inc., p. 113-127, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-814617-0.00003-7.

SCHOLZ, A., SCHNYDER, B., WOKAUN, A. Influence of calcination treatment on the structure of grafted WO<sub>x</sub> species on titania. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 138, p. 249-261, 1999. DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00162-9.

SCHWANKE, A. J., PERGHER, S. B. C. Porous heterostructured clays - Recent advances and challenges - Revisão. *Ceramica*, v. 59, n. 352, p. 576-587, 2013. DOI: 10.1590/S0366-69132013000400014.

SHI, G. *et al.* Effect of WO<sub>x</sub> Doping into Pt/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol in Liquid Phase. *Catalysis Letters*, v. 148, n. 8, p. 2304-2314, 2018. DOI: 10.1007/s10562-018-2464-7.

SHINMI, Y. *et al.* Modification of Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 94, n. 3-4, p. 318-326, 2010. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.11.021.

SMITH, L. R. *et al.* Recent Advances on the Valorization of Glycerol into Alcohols. *Energies*, v. 15, n. 17, p. 1-23, 2022. DOI: 10.3390/en15176250.

SUN, D. *et al.* Glycerol hydrogenolysis into useful C<sub>3</sub> chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 193, p. 75-92, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.04.013.

SUNGPANICH, J., THONGTEM, T., THONGTEM, S. Photocatalysis of WO<sub>3</sub> Nanoplates Synthesized by Methods and of Commercial WO<sub>3</sub> Nanorods. *Journal of Nanomaterials*, v. 12, 2014. DOI: 10.1155/2014/739251.

SYUHADA, A. *et al.* In-situ hydrogenolysis of glycerol using hydrogen produced via aqueous phase reforming of glycerol over sonochemically synthesized nickel-based. *Molecular Catalysis*, v. 514, p. 111860, 2021. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111860.

TEMUJIN, J. *et al.* Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant ( Mongolia ). *Ceramics International*, v. 30, p. 251-255, 2004. DOI: 10.1016/S0272-8842(03)00096-8.

TIMOFEEVA, M. *et al.* Effect of the acid-base properties of Zr,Al-pillared clays on the catalytic performances in the reaction of propylene oxide with methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, n. 1-2, p. 54-63, 2011. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.02.028.

URBAN, R. A., BAKSHI, B. R. 1,3-Propanediol from fossils versus biomass: A life cycle evaluation of emissions and ecological resources. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 17, p. 8068-8082, 2009. DOI: 10.1021/ie801612p.

VERA-HINCAPIE, N. Aqueous-phase hydrogenolysis of glycerol over NiCeZr catalysts using in-situ produced H<sub>2</sub>: Effect of Ce/Zr ratio. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, p. 112357, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112357>.

VIVEK, N. *et al.* Bioresource Technology Recent advances in microbial biosynthesis of C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub> diols : Genetics and process engineering approaches. *Bioresource Technology*, v. 322, p. 124527, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124527.

WAN, X. *et al.* Interface synergy between IrO<sub>x</sub> and H-ZSM-5 in selective C – O hydrogenolysis of glycerol toward 1, 3-propanediol. *Journal of Catalysis*, v. 375, p. 339-350, 2019. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.06.025.

WANG, B. *et al.* Promoting the Effect of Au on the Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-

Propanediol over the Pt/WO. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 16, p. 5705-5715, 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c00880.

WANG, J. *et al.* Effect of promoters on the selective hydrogenolysis of glycerol over Pt/W-containing catalysts. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 9, p. 1513–1519, 2016. DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62479-8.

WANG, J., YANG, M., WANG, A. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt-W based catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 9, p. 1311–1319, 2020. DOI: 10.1016/S1872-2067(20)63586-0.

WANG, Y., ZHOU, J., GUO, X. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: A review. **RSC Advances**, v. 5, n. 91, p. 74611–74628, 2015. DOI: 10.1039/c5ra11957j.

WANG, Z., LIU, L. Mesoporous silica supported phosphotungstic acid catalyst for glycerol dehydration to acrolein. **Catalysis Today**, v. 376, p. 55–64, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.08.007.

WEN-FENG, X. U. *et al.* Study on the performance of platinum and tungsten bifunctional catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 49, n. 9, p. 1270–1280, 2021. DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60101-9.

WEN, Y. *et al.* Promoting effect of Ru in the Pt-Ru/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, n. 1, p. 219–233, 2021. DOI: 10.1007/s11144-020-01908-3.

XI, Z., JIA, W., ZHU, Z. WO<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> Composite Oxide Supported Pt as an Efficient Catalyst for Continuous Hydrogenolysis of Glycerol. v. 151, p. 124-137, 2020. DOI: 10.1007/s10562-020-03270-4.

XU, W. *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported platinum tungsten catalyst with two-dimensional open structure. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 133, n. 1, p. 173–189, 2021. DOI: 10.1007/s11144-021-01988-9.

YAMANAKA, S. High Surface Area Solids Obtained by Reaction of Montmorillonite with Zirconyl Chloride. **Clays and Clay Minerals**, v. 27, n. 2, p. 119–124, 1979. DOI: 10.1346/ccmn.1979.0270207.

YANG, L. *et al.* Selective oxidation of glycerol over different shaped WO<sub>3</sub> supported Pt NPs. **Molecular Catalysis**, v. 523, p. 111545, 2022. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111545.

YANG, L. *et al.* Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution: A short review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 7, p. 1020–1034, 2019. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63301-2.

YANG, M. *et al.* Regulating oxygen defects via atomically dispersed alumina on Pt / WO<sub>x</sub> catalyst for enhanced hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 307, p. 121207, 2022. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121207.

YING BEN, Z., SAMSUDIN, H., FIRDAUS YHAYA, M. Glycerol: Its Properties, Polymer Synthesis, and Applications in Starch based Films. **European Polymer Journal**, v. 175, p. 111377, 2022. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111377.

YU, W. H. *et al.* Tuning the Acidity of Montmorillonite by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> -Activation and Supporting WO<sub>3</sub> for Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. **Clays and Clay Minerals**, v. 70, n. 3, p. 460–479, 2022. DOI: 10.1007/s42860-022-00193-6.

YU, W. *et al.* Acid-activated and WO<sub>x</sub>-loaded montmorillonite catalysts and their catalytic behaviors in glycerol dehydration. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 6, p. 1087–1100, 2017. DOI: 10.1016/S1872-2067(17)62813-4.

ZANIN, C. *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to alcohols catalyzed by transition metals supported on

- pillared clay. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 115, p. 293–310, 2015. DOI: 10.1007/s11144-014-0831-y.
- ZHAO, B. *et al.* A Facile Approach to Tune WO<sub>x</sub> Species Combining Pt Catalyst for Enhanced Catalytic Performance in Glycerol Hydrogenolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 12534-12544, 2021. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c02184.
- ZHAO, B. *et al.* Single tungsten atom-modified Pt / Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> to boost glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. **Chemical Engineering Journal**, v. 478, p. 147396, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.147396.
- ZHAO, X. *et al.* Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol: Manipulating the Frustrated Lewis Pairs by Introducing Gold to Pt/WO<sub>x</sub>. **ChemSusChem**, v. 10, n. 5, p. 819–824, 2017. DOI: 10.1002/cssc.201601503.
- ZHOU, W. *et al.* Insight into the nature of Brønsted acidity of Pt-(WO<sub>x</sub>)<sub>n</sub>-H model catalysts in glycerol hydrogenolysis. **Journal of Catalysis**, v. 388, p. 154–163, 2020. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.05.019.
- ZHOU, W. *et al.* WO<sub>x</sub> domain size, acid properties and mechanistic aspects of glycerol hydrogenolysis over Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 410–421, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.006.
- ZHU, M. *et al.* General Highly active and water tolerant Pt / MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( M = Co and Ni ) catalysts for low temperature CO oxidation. **Applied Catalysis A, General**, v. 619, p. 118142, 2021. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118142.
- ZHU, S. *et al.* Promoting effect of WO<sub>x</sub> on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt-WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 391–398, 2015. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.12.021.
- ZOU, Y. *et al.* Application of aluminosilicate clay mineral-based composites in photocatalysis. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 115, p. 190–214, 2022. DOI: 10.1016/j.jes.2021.07.015.

## APÊNDICE I- DADOS DE CROMATOGRAFIA

<b>Modelo do cromatógrafo</b>	8890 CG System
<b>Volume de amostra injetado</b>	1 µL
<b>Modelo da coluna cromatográfica</b>	HP-Innowax 30m x 530 µm x 1 µm
<b>Gás de arraste na coluna e vazão:</b>	N <sub>2</sub> (2 psi; 2,9 mL/min)
<b>Gases do detector e as respectivas vazões:</b>	Ar Sint. (300 mL/min); Combustível H <sub>2</sub> (30 mL/min); Make Up N <sub>2</sub> (5 mL/min)
<b>Temperatura do detector:</b>	300 °C
<b>Temperatura de injetor:</b>	250 °C
<b>Temperatura do forno:</b>	40°C - 240 °C (20 °C/min; Hold Time: 7 min)
<b>Split:</b>	1:1

**APÊNDICE II- TABELA DE CONVERSÃO, SELETIVIDADE (6H)**

Amostra	Conversão	Seletividade					
		1,3-Propanodiol	1,2-Propanoldiol	Etileno Glicol	Propanol	Acetol	Outros
Pt-MMT	8,1%	7,0%	53,5%	5,2%	4,8%	12,8%	16,7%
Pt5WO <sub>3</sub> -MMT	9,5%	14,2%	27,1%	3,9%	9,6%	9,2%	36,0%
Pt510WO <sub>3</sub> -MMT	3,3%	17,0%	17,0%	3,4%	32,1%	9,9%	20,7%
Pt15WO <sub>3</sub> -MMT	6,0%	10,4%	12,7%	5,1%	5,1%	19,2%	47,5%

## APÊNDICE III- REAÇÕES DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

