Avaliação de catalisadores de Pd e Ru suportados em SiO2/Al2O3 com heteropoliácido para a valorização do glicerol

Vinicius Chindelar, Italo O. Monteiro, Marcelo A. dos Santos, Alexandre B. Gaspar\*

Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82 sl. 518, Centro, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, Tel.: (21)21231176

\*alexandre.gaspar@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Processos de valorização do glicerol como a hidrogenólise do glicerol são de interesse industrial por permitir obter 1,2-propoanodiol (1,2-PDO), 1,3-propanodiol (1,3-PDO) e etilenoglicol (EG), importantes intermediários químicos. Catalisadores a base de Ru e Pd foram preparados sobre suporte comercial Siral (40%SiO2-60%Al2O3) impregnado com ácido fosfotungstico (HPW). Verificou-se a formação de WO3 por decomposição térmica do HPW. Os catalisadores se mostraram ativos na reação e foi verificada a influência do metal (Ru mais ativo do que Pd) e do precursor (cloreto mais ativo do que nitrato). A maior atividade do catalisador bimetálico PdRuSiralHPW (2,45 mol Gli.h-1.gMe-1) foi associada ao efeito promotor da redução do RuO2 pelo Pd. Cloro residual foi responsável pela presença de sítios ácidos adequados para a formação de até 11,5% de 1,3-PDO. O metanol foi o principal produto da hidrogenólise extensiva.

*Palavras-chave: hidrogenólise do glicerol, heteropoliácido, 1,3-propanodiol, paládio, rutênio.*

ABSTRACT - Glycerol recovery processes such as glycerol hydrogenolysis are of industrial interest as they allow obtaining 1,2-propanediol (1,2-PDO), 1,3-propanediol (1,3-PDO) and ethylene glycol (EG), important chemicals intermediates. Ru and Pd-based catalysts were prepared on commercial Siral support (40%SiO2-60%Al2O3) impregnated with phosphotungstic acid (HPW). The formation of WO3 was verified by thermal decomposition of HPW. The catalysts were active in the reaction and the influence of the metal (Ru more active than Pd) and the precursor (chloride more active than nitrate) were verified. The greater activity of the bimetallic PdRuSiralHPW catalyst (2.45 mol Gly.h-1.gMe-1) was associated with the promoting effect of RuO2 reduction by Pd. Residual chlorine was responsible for the presence of acidic sites suitable for the formation of up to 11.5% of 1,3-PDO. Methanol was the main product of the extensive hydrogenolysis.

*Keywords: glycerol hydrogenolysis, heteropolyacid, 1,3-propanediol, palladium, ruthenium.*

## Introdução

O biodiesel é um combustível renovável e tem recebido atenção considerável nos últimos anos em misturas para motores diesel, pois possui características similares ao diesel derivado do petróleo. No entanto, um dos principais problemas na produção do biodiesel é a formação de uma quantidade considerável de glicerol como subproduto (1).

Como consequência, alternativas para a transformação desse glicerol excedente em outros produtos químicos têm sido intensamente estudadas nos últimos anos. A hidrogenólise de glicerol é um desses processos para obtenção de 1,2 e 1,3-propanodiol e etilenoglicol, principalmente. Para esta reação, vários catalisadores metálicos foram explorados, incluindo Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni, Co, Cu e Ag. Especificamente, os metais nobres, isto é, Ru, Rh, Pt e Pd receberam grande atenção por causa de sua atividade catalítica superior e estabilidade hidrotérmica na hidrogenólise de glicerol (2,3).

A literatura cita a utilização de catalisadores formados por um suporte com adição de tungstênio nesta reação (1). Essa adição ocorre normalmente em forma de WO42-, uma vez que na hidrogenólise do glicerol para 1,2-PDO são necessários sítios ácidos de Lewis e para produção do 1,3-PDO são necessários sítios ácidos de Bronsted (4). Polioxometalatos, em particular heteropoliácidos como o H3PW12O40 (HPW), são excelentes catalisadores ácidos de Bronsted (5), mas são pouco usados nesta reação (6,7).

Zhu e col. (6) obtiveram 50 % de conversão do glicerol e 25 % de seletividade a 1,3-propanodiol a 200 °C, 50 bar e 10 % glicerol em solução aquosa num reator de leito fixo utilizando 2 g de um catalisador Pt-HPW/ZrO2 contendo 2 % Pt e 15 % HPW. Dam e col. (7) obtiveram 32 % de conversão de glicerol e 8 % de seletividade a 1,3-propanodiol a 200 °C, 40 bar e 5 mL de 0,2 % glicerol em solução aquosa num reator batelada utilizando 0,003 g de um catalisador 5 % Pd/Al2O3 e adição de 0,58 g de HPW em fase homogênea.

Desse modo, o artigo trata do estudo do preparo caracterização e avaliação de propriedades ácidas e metálicas de catalisadores Pd e Ru em suporte comercial SiO2-Al2O3 (Siral) com adição de heteropoliácido (HPW) visando sua aplicação na hidrogenólise de glicerol

## Experimental

*Preparo dos catalisadores.*

Para a síntese dos catalisadores foi usado o suporte Siral 40, gentilmente cedido pela Sasol. Esse material é composto de SiO2 e Al2O3 na proporção 40:60, e superfície específica de 500 m2.g-1 (8). O Siral foi inicialmente calcinado a 500 °C (10 °C.min-1) durante 4 horas. Em seguida, uma quantidade apropriada de ácido fosfotungstíco (H3[P(W3O10)4].xH2O, Vetec, ≥ 99%) foi impregnada por via úmida. O material foi seco em estufa a 100 °C durante a noite, seguido de calcinação a 500° C (10 °C.min-1) durante 4 h. Pd e Ru foram inseridos no suporte tungstanado por impregnação seca, utilizando PdCl2 (Nuclear, Brasil), RuCl3.xH2O (Alfa Aesar, Estados Unidos) ou Ru(NO)(NO3)x(OH)y, x+y=3 (Sigma Aldrich, Estados Unidos). Então, os catalisadores foram secos estufa a 100 °C durante a noite e calcinados a 500° C (10 °C.min-1) durante 4 h. Estudos prévios mostraram que o HPW mássico é estável ao menos até 800oC (9). Os catalisadores sintetizados foram denominados como RuSiralHPW, Ru(NO)SiralHPW (precursor Ru(NO)(NO3)x(OH)y), PdSiralHPW e PdRuSiralHPW.

*Fisissorção de N2*

A análise textural dos catalisadores foi obtida por fisissorção de N2 através de um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico sob vácuo, a 150 °C, por 3 horas. Os valores de área específica e volume e diâmetro de poros foram obtidos pelos métodos BET e BJH, respectivamente, com adsorção de N2 a -196 °C.

*Espectroscopia por Reflectância Difusa (DRS).*

A espectroscopia por reflectância difusa foi realizada em um espectrofotômetro Varian Cary 5 com faixa de varredura no UV-VIS, com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. Os espectros foram obtidos utilizando a função F(R) da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM). Foi utilizado BaSO4 como referência para o suporte Siral. Para o suporte SiralHPW foi utilizado o suporte Siral como referência. E o SiralHPW foi utilizado como referência para os catalisadores com Pd e Ru. As amostras calcinadas foram analisadas na faixa de 800 a 200 nm (UV-VIS).

*Difração de Raios-X (DRX).*

Os catalisadores foram estudados num Difratômetro de Raios-X Bruker D8, utilizando radiação CuKα, 30 kv e 15 mA e com medições feitas em 2θ variando de 10 à 90°, com passo de 0,02°.

*Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).*

A análise de MEV-EDS foi conduzida através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Quanta FEG 450 FEI/Thermo Fisher, com detector semiquantitativo EDS.

*Dessorção de NH3 a temperatura programada (TPD-NH3).*

A dessorção a temperatura programada de NH3 foi utilizada para caracterizar os sítios ácidos presentes na superfície do suporte Siral e do suporte tungstanado SiralHPW. Foi usado um equipamento Autochem 2920 (Micromeritics) com um detector TCD. Os catalisadores foram pré-tratados *in situ* à 500 °C sob um fluxo de He a 50 ml.min-1 por 1 h. Então, a temperatura foi reduzida para 100 °C e o fluxo de gás foi modificado para uma mistura de 4 % de NH3/He. O sistema foi purgado com He antes da dessorção de NH3 por 5 minutos e ele foi utilizado como gás carreador (30 ml.min-1). Em seguida, o sistema foi aquecido até 500 °C (10 °C.min-1).

*Redução à temperatura programada de H2 (TPR-H2).*

A análise da redução a temperatura programada (TPR) foi realizada utilizando o equipamento Autochem 2920 (Micromeritics). Os materiais foram secos a 150 °C, por 1 h com N2. Após essa etapa, a redução foi realizada da temperatura ambiente até 500 °C (10 °C.min-1) sob um fluxo de 10% H2/N2 (50 ml.min-1).

*Teste Catalítico.*

*Reação de Hidrogenólise do Glicerol.*

A hidrogenólise do glicerol foi conduzida num reator PARR Instruments com capacidade de 300 mL. Em cada reação foi utilizado 500 mg de catalisador, que foi previamente reduzido in situ à 150 °C por 30 minutos sob o fluxo de 50 mL.min-1 de H2. Após a redução, o sistema foi resfriado sob o fluxo de N2 até temperatura ambiente. Em seguida, foram introduzidos 100 mL de uma solução aquosa 10 % (vol.) de glicerol (Vetec). A reação foi realizada a 200 °C sob pressão de 50 bar de H2 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 FID e TCD. A conversão (C(%)) e a seletividade (S(%)) foram calculadas conforme as equações: C(%) = (mols Glio – mols Glit) x 100/ mols Glio e S(%) = (mols de um produto) x 100/(mols Glio – mols Glit).

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores.*

Os resultados dos teores metálicos, de fósforo e tungstênio por MEV-EDS estão representados na tabela 1. Apesar de ser uma técnica semiquantitativa, é possível se obter alguns parâmetros em relação a composição dos catalisadores estudados.

**Tabela 1.** Teores obtidos em % de peso por MEV-EDS.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Teor (% peso) | | | | |
| P | W | Ru | Pd | Cl |
| RuSiralHPW | 0,48 | 29,01 | 0,68 | - | 0 |
| Ru(NO)SiralHPW | 0,50 | 30,33 | 1,20 | - | 0 |
| PdSiralHPW | 0,48 | 28,37 | - | 0,72 | 0,14 |
| PdRuSiralHPW | 0,55 | 31,27 | 0,30 | 0,50 | 0,54 |

Os catalisadores monometálicos foram sintetizados com o objetivo de se obter um teor de 1 % de Pd e Ru nos catalisadores, e segundo a análise por EDS é possível observar que os valores se encontram próximos aos valores desejados. Já o catalisador bimetálico foi sintetizado com o objetivo de se obter teores de 0,5 % de Pd e 0,5 % de Ru no material, e de acordo com os valores obtidos por EDS, o teor de Pd e Ru presente na amostra foi de 0,5 % e 0,3 %, respectivamente. A tabela 1 também mostra que os catalisadores PdSiralHPW e PdRuSiralHPW apresentaram cloro proveniente do precursor, mesmo após calcinação a 500 °C.

Por outro lado, a razão mássica teórica W/P considerando a fórmula H3PW12O40 do HPW é de 71,23 e foram encontrados valores menores, entre 57 e 61. Isso pode indicar uma alteração na estrutura do ácido fosfotungstico originalmente impregnado no Siral após calcinação a 500 °C.

A tabela 2 apresenta os resultados da análise textural. É possível observar uma diminuição considerável da área e volume de poros após a impregnação do ácido fosfotungstico (HPW) no suporte (Siral), de acordo com os 46% de HPW adicionados ao suporte original. Já em relação a adição de Ru e Pd no suporte SiralHPW pode se observar que não houve alteração. As amostras apresentaram isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos.

**Tabela 2.** Caracterização textural dos catalisadores.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | S (m2.g-1) | Vp (cm3.g-1) | Dp (Å) |
| Siral | 414 | 1,50 | 94 |
| SiralHPW | 191 | 0,67 | 95 |
| RuSiralHPW | 174 | 0,64 | 102 |
| Ru(NO)SiralHPW | 168 | 0,50 | 87 |
| PdSiralHPW | 187 | 0,67 | 99 |
| PdRuSiralHPW | 198 | 0,69 | 101 |

Ao impregnar HPW com diferentes concentrações, entre 5 e 80% peso num suporte SiO2/Al2O3, Li e col.(10) também observaram um decréscimo nos valores de área específica e volume de poros. Enquanto o suporte puro obteve SBET de 328 m2.g-1 e VP de 1,72 cm3.g-1, o catalisador com 40% peso de HPW apresentou SBET de 203 m2.g-1 e VP de 1,18 cm3.g-1. Não houve alteração no diâmetro de poros, de acordo com o tamanho do HPW impregnado (11–12 Å) (10).

Os difratogramas de raios–x das amostras são apresentados na figura 1. O suporte Siral apresenta baixa cristalinidade com um halo em 25°, característico do SiO2 amorfo e picos na região 45°–50° e 65°–70° que podem estar relacionados à γ-Al2O3. (JCPDS-10-0425) (11).

Para os difratogramas do suporte Siral/HPW e dos catalisadores com Pd e Ru, é possível observar perfis característicos de estruturas cristalinas. São observados picos em 23,11°, 23,56°, 24,30° e em 33,20 e 34,13 indicando a formação de WO3 em função da calcinação das amostras a 500 °C (12). Não foi verificada a presença do HPW original com uma raia de maior intensidade em 27º, representativa da estrutura de Keggin. (13). Devido à baixa proporção de Pd e Ru impregnados no catalisador, não foi possível observar picos característicos da presença desses metais nos catalisadores.



Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras estudadas.

A espectroscopia por reflectância difusa permite obter maiores informações a respeito das espécies presentes nos catalisadores e suas interações. Os espectros obtidos nesta análise são apresentados na figura 2.

A amostra SiralHPW apresentou uma larga banda em 295 nm. A literatura atribui a essa banda, localizada na região de 290 - 310 nm, a transição de orbitais *5d* de W e orbitais *2p* de O, devido a presença de WO3 nas amostras (14). Esse resultado está de acordo com o DRX.



Figura 2. Espectros DRS para as amostras estudadas.

Os catalisadores foram analisados usando o SiralHPW como referência. Desta forma, os espectros são resultado da presença de Ru e Pd. As amostras RuSiral/HPW e Ru(NO)SiralHPW apresentaram espectros semelhantes com uma banda em 335 nm e uma banda em 490 nm. A primeira é devida transferência de carga π 🡪 γ3 típica de complexo com baixo spin, enquanto a segunda é assinalada a transferência de carga π 🡪 γ5 (15). O Ru também pode apresentar uma banda características da transferência de carga do RuCl3 em 240 nm, porém essa banda não foi observada no espectro do catalisador RuSiralHPW. O sal precursor de rutênio não influenciou os espectros de Ru, como verificada ausência de cloro por EDS.

Para os catalisadores contendo paládio (PdSiralHPW e PdRuSiralHPW), são observadas bandas na região de 450 a 490 nm, relacionadas a transição *d-d* no PdO, além de uma banda na região de transferência de carga do PdO em 330 nm (16). Também são verificadas bandas a 284 nm, associada a PdCl2 remanescente na amostra (no detalhe).

Os perfis de TPD-NH3 dos suportes Siral e SiralHPW são apresentados na figura 3, e nela podemos observar uma maior intensidade do perfil do SiralHPW em relação ao perfil do Siral. Isso se deve por um aumento da acidez do material quando impregnado com o ácido fosfotungstico.



Figura 3: Perfis de TPD-NH3 dos suportes estudados.

A maior acidez do suporte SiralHPW pode ser confirmada pela tabela 3, já que a quantidade de NH3 dessorvida pelo mesmo é superior a quantidade dessorvida pelo suporte Siral. Pela decomposição dos perfis de TPD-NH3 podemos observar a presença de sítios ácido fracos, médios e fortes nos dois suportes estudados, tendo ambos apresentado mais sítios ácidos médios em sua composição.

**Tabela 3.** Resultados de TPD-NH3.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Total  (µmol NH3.g-1) | Temperatura (°C) | | |
| 183 °C | 292 °C | 470 °C |
| Siral | 578,94 | 53 | 358 | 168 |
| SiralHPW | 660,41 | 148 | 306 | 207 |

Os perfis de consumo de H2 no TPR-H2 são apresentados na figura 4. Em todos os casos, um pico de maior intensidade aparece a partir de 280 °C. A literatura reporta picos referentes a redução do W6+ 🡪 W4+ e do W4+ 🡪 W0 na região de 420–460 °C e em 780 °C, respectivamente (17).

Os catalisadores contendo paládio, PdSiralHPW e PdRuSiralHPW apresentaram um pico atribuído a redução de PdO de caráter mássico em torno de 100 °C e 135 °C, respectivamente (16). A presença de cloro pode levar à redução de espécies PdCl2 ou complexos do tipo PdxOyClz. De fato, um ombro nos perfis de ambos os catalisadores, especialmente no monometálico, pode ser observado em torno de 150 °C, que pode ser atribuído à redução dessas espécies cloradas.

Segundo Silveira e col. (3), o RuO2 de caráter mássico pode apresentar pico de redução na região 200–250 °C, enquanto a redução de RuO2 bem disperso ocorre em torno de 100oC.

Com relação aos perfis de TPR-H2 dos catalisadores contendo rutênio, podemos observar para o catalisador PdRuSiralHPW, um pico de redução característico do RuO2 mássico a 230 °C. A interação com o paládio deslocou o pico de redução do RuO2 para uma região de temperatura mais baixa (230 °C) em comparação com o perfil do catalisador RuSiralHPW (310 °C). Para o catalisador Ru(NO)SiralHPW é possível observar dois picos de redução do Ru na região 200 – 320 °C. Este catalisador apresentou o maior perfil de redução dentre todos os catalisadores, de acordo com o maior teor metálico, tabela 1.



Figura 4. Perfis de TPR-H2 dos catalisadores com Pd e Ru.

*Reação de Hidrogenólise do Glicerol.*

A reação de hidrogenólise do glicerol foi realizada para os quatro catalisadores impregnados com Pd e Ru, e os resultados obtidos estão explicitados na tabela 4. O cálculo da taxa inicial de reação foi feito a partir da curva de conversão em função do tempo, traçando-se a melhor reta que une os 3 primeiros pontos experimentais, incluindo a origem, sendo a taxa inicial da reação obtida a partir da tangente desta reta.

A análise dos resultados obtidos na reação permite observar a influência do precursor metálico no caso dos catalisadores RuSiralHPW e RuNOSiralHPW, preparados com cloreto e nitrato, respectivamente. O catalisador RuSiralHPW apresentou atividade 3 vezes maior. A literatura reporta que um catalisador de metal nobre a base de cloreto apresenta partículas metálicas mais bem dispersas e ativas do que aqueles a base de nitrato (3). Embora não existam indícios por EDS de que o suporte SiralHPW retenha cloretos por DRS nos catalisadores de Ru, o perfil de TPR do RuSiralHPW mostrou que o rutênio apresenta maior interação com o suporte, sugerindo partículas metálicas mais bem dispersas.

Entre os catalisadores RuSiralHPW e PdSiralHPW, que permitem comparar a atividade do Ru e do Pd, o primeiro apresentou atividade catalítica ligeiramente superior ao segundo. Esse resultado está de acordo com a literatura. Wang e col. (2) observaram que o catalisador de Ru exibiu uma taxa de reação maior do que Rh, Pt e Pd, todos com 2% metal suportados em ZrO2, e a taxa diminuiu na sequência Ru ≫ Rh > Pt > Pd em 200 °C e 60 bar H2.

O catalisador PdRuSiralHPW foi o que apresentou a maior atividade de todo o conjunto, 2,45 mols glicerol.h-1.gMe-1. Essa maior atividade pode estar relacionada ao favorecimento da redução do RuO2 pelo paládio, que é reduzido a uma temperatura mais baixa, conforme evidenciado pelo TPR. Como a reação ocorre na presença de sítios metálicos e os catalisadores são reduzidos in situ a 150 °C com H2 puro, é possível que a presença de paládio favoreça a obtenção de maior quantidade de sítios metálicos de rutênio nesta condição.

Comparar a taxa de reação com os dados da literatura é difícil devido às diferentes condições experimentais empregadas. Wang e col. (2) obtiveram uma média de taxas de reação de 5 mols glicerol.h-1.gMe-1 para catalisadores de Ru, Rh, Pt e Pd, da mesma ordem de grandeza das encontradas neste trabalho.

**Tabela 4.** Resultados da Hidrogenólise do Glicerol (Mcatalisador = 500 mg, T = 200 °C, 50 Bar, 6 horas).

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Taxa inicial  (mol Gli/h.gMe) | Seletividade (%)\* | | | | | |
| 1,2-PDO | EG | 1,3-PDO | MeOH | EtOH | 2PO |
| Ru(NO)SiralHPW | 0,46 | 7,3 | 1,7 | 1,0 | 81,2 | 3,3 | 5,0 |
| PdSiralHPW | 1,48 | 13,2 | 8,1 | 1,8 | 66,7 | 5,6 | 4,7 |
| PdRuSiralHPW | 2,45 | 25,7 | 18,6 | 1,8 | 42,0 | 8,7 | 3,3 |
| RuSiralHPW | 1,57 | 50,1 | 12,3 | 11,5 | 0,0 | 17,3 | 8,8 |

\*1,2-PDO = 1,2-propanodiol; EG = Etilenoglicol; 1,3-PDO = 1,3-propanodiol, MeOH = metanol, EtOH = etanol e 2PO = 2-propanol

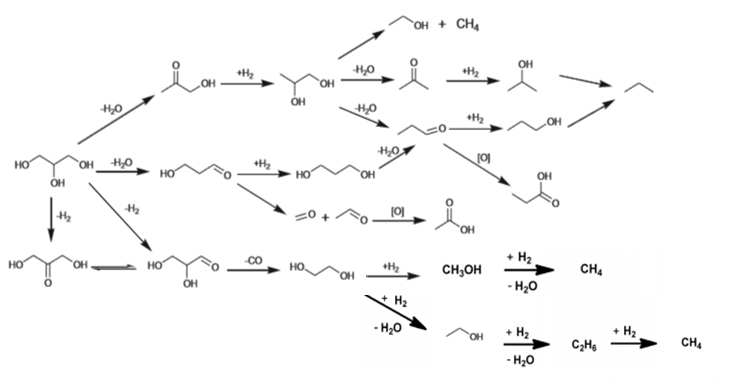
As seletividades aos diferentes produtos da hidrogenólise do glicerol também podem ser avaliadas na tabela 4. De acordo com a literatura, 1,2-PDO, EG e 1,3-PDO são os principais produtos da reação, sendo que sítios de Lewis e Bronsted são necessários para direcionar a seletividade a 1,2-PDO ou 1,3-PDO, respectivamente (4). Outros produtos com 1-propanol, 2-propanol, etanol e metanol podem ser formados e são indicadores de uma hidrogenólise extensiva.

A maior seletividade a 1,3-PDO foi observada para o catalisador RuSiralHPW, com 11,5%. Os demais catalisadores apresentaram seletividades a 1,3-PDO bem menores, embora, ainda assim, o catalisador Ru(NO)SiralHPW tenha sido o menos seletivo. É interessante notar que os catalisadores preparados a partir de precursores clorados mostraram seletividade maior a 1,3-PDO do que o não clorado. De fato, a literatura associa a formação de sítios de Bronsted à presença de cloro residual no catalisador. Tanaka e Ogasawara (18) observaram a formação de grupos OH na superfície da alumina após tratamento com HCl, participando como sítios ácidos de Bronsted em reações de isomerização. Gallegos-Suarez e col. (19) observaram a ocorrência de sítios ácidos de Brönted provenientes da redução de espécies cloradas de Ru na zeólitas KL (K9Al9Si27O72). Assim, a maior formação de 1,3-PDO pode ser associada à presença, ainda que residual, de espécies cloradas na superfície do suporte.

Com exceção do catalisador RuSiralHPW, todos os demais apresentaram predomínio dos compostos leves, sendo o metanol o principal produto. Do ponto de vista industrial, esse resultado pode ser interessante por possibilitar um reuso do metanol na produção do biodiesel pela rota metílica.

A figura 5 apresenta uma compilação dos mecanismos de hidrogenólise do glicerol propostos por Zhu e col. (6) e Wu e col. (20) com as etapas de redução, sobre sítios metálicos e desidratação sobre sítios ácidos. Nela, também é possível verificar a formação de 1,2-PDO, 1,-3-PDO e EG como produtos principais e 1PO, 2-PO, MeOH, EtOH, entre outros, como produtos secundários.

Assim, a formação de MeOH pode ser associada à decomposição do EG, embora Gallegos-Suares e col. (19) tenham reportado que o MeOH também pode ser formado associado ao EG. A formação de etanol segue a tendência de crescimento do 1,2-PDO e do EG. Observando a figura 5, o EtOH pode ser proveniente da decomposição tanto do 1,2-PDO como do EG, o que se confirma com o aumento da seletividade ao EtOH e consequente diminuição da seletividade ao EG do catalisador PdRuSiralHPW para o RuSiralHPW.



**Figura 5.** Mecanismo proposto da Hidrogenólise do glicerol (6, 20).

## Conclusões

Catalisadores Ru e Pd suportados em SiO2-Al2O3 (Siral) com adição de heteropoliácido (HPW) são ativos na hidrogenólise de glicerol produzindo metanol, 1,2- e 1,3-propanodiol e etilenoglicol. O HPW foi transformado em WO3 em função do tratamento térmico. Ainda assim, o suporte contendo tungstênio mostrou-se mais ácido do que o suporte original. Foram verificadas as influências do metal (Ru ou Pd) e do precursor (cloreto ou nitrato) na atividade e seletividade dos catalisadores. O catalisador PdRuSiralHPW mostrou-se mais ativo em função da promoção da redução do Ru pelo Pd. A presença de cloro residual promoveu os sítios ácidos adequados à formação de 1,3-PDO.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas PCI/CNPq a Marcelo Augusto dos Santos e Vinícius Chindelar e ao CENANO/INT pelas análises de MEV-EDS (MCTI/SisNANO/INT-CENANO-CNPq Processo No. 442604/2019-0). Os autores também agradecem à Sasol pela cessão do Siral 40.

## Referências

1. A.D.S. Ruy; R.M.B. Alves; T.L.R. Hewer; D.A. Pontes; L.S.G. Teixeira; L.A.M. Pontes, *Catal. Today* **2021**, *381*, 243-253.

2. S. Wang; K. Yin; Y. Zhang; H. Liu, *ACS Catal*. **2013**, *3*, 2112.

3. F.J.L. Silveira; C.R. Moreira; I.D.B. Grecy; A.B. Gaspar, *Chem. Select* **2020**, *5*, 13376-13386.

4. S.S. Priya; P. Bhanuchander; V.P. Kumar; S.K. Bhargava; K.V.R. Chary, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55(16)*, 4461–4472.

5. R.S. Drago, J.A. Dias, T.O. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119(33)*, 7702–7710.

6. S. Zhu; Y. Qiu; Y. Zhu; S. Hao; H. Zheng; Y. Li, *Catal. Today* **2013**, *212*, 120– 126.

7. J. ten Dam; K. Djanashvili; F. Kapteijn; U. Hanefeld, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 497–505.

8. M. Yurdakoç; Y. Seki; S. Karahan; K. Yurdakoç, *J. Coll. Int. Sci.* **2005**, *286*, 440–446.

9. J.C.S. Soares; AH.A. Gonçalves; F M.Z. Zotin; L.R.R. de Araújo; A.B. Gaspar, Catal. Today **2021**, *381*, 143–153.

10. X. Li; G. Qin; Y. Wang; W. Wei, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2014**, *72*, 405-414.

11. E. Vyskočilová; L. Sekerová; I. Paterová; J. Krupka; M. Veselý; L. Červený, *J. Porous Mater.* **2018**, *25*, 273–281.

12. P.J. Boruah; R.R. Khanikar; H. Bailung, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **2020**, *40*, 1019-1036.

13. J.C.S. Soares; A.H.A. Gonçalves; F.M.Z. Zotin; L.R. R. de Araújo; A.B. Gaspar, *Mol. Catal.* **2018**, *458*, 223–229.

14. L. Wang; L. Zan, *Sci. Reports* **2019**, *9*, 4860.

15. V.I. Parvulescu; S. Coman; P. Palade; D. Macovei; C.M. Teodorescu; G. Filoti; R. Molina; G. Poncelet; F.E. Wagner, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *141*, 164–176.

16. A.B. Gaspar; L.C. Dieguez, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *201*, 241–251.

17. C. Qi; W. Bao; L. Wang; H. Li; W. Wu, *Catalysts* **2017**, *7*, 110.

18. M. Tanaka; S. Ogasawara, *J. Catal.* **1970**, *16*, 157-163.

19. E. Gallegos-Suarez; A. Guerrero-Ruiz; I. Rodriguez-Ramos; A. Arcoya, *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 326–333.

20. Z. Wu, M. Zhang, Y. Yao, J. Wang, D. Wang, M Zhang, Y. Li, *Catal. Today* **2018**, *302*, 217–226.