+

Avaliação do sistema Pt/H-ZSM5 para oxidação de glicerol em sistema livre de base

Julia Proença Reis1, Cesar Diaz Mendoza2, Carla M. Ramos3, Mariana M.V.M. Souza1, Chaline Detoni1\*

*1 Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco E, Cidade Universitária, Rio de Janeiro 21945-970, RJ, Brasil.* *\*chalinedetoni@eq.ufrj.br*

*2 Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22451-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil.*

*3 Instituto Nacional de Tecnologia – Av. Venezuela, 82, Praça Mauá, Rio de Janeiro 20081-312, RJ.*

Resumo/Abstract

RESUMO – Catalisadores de Pt suportada em uma zeólita HZSM-5 comercial (CBV-8014 – Zeolyst - SiO2/Al2O3=80) foram preparados por impregnação a seco e a decomposição do precursor de Pt foi realizada em atmosfera de H2/N2. Catalisadores ativos foram obtidos usando uma metodologia de síntese barata e pouco sofisticada. Os catalisadores foram testados na oxidação do glicerol e após o primeiro ciclo de reação, os catalisadores tornaram-se mais ativos devido à redispersão da Pt presa nos microporos, além disso, a menor acidez total do catalisador usado favoreceu o balanço de carbono. Conversão de glicerol >84% com seletividade de diidroxiacetona (DHA) de 34% a 60°C foi alcançada após 4 horas, com catalisador calcinado a 150°C e usado em um ciclo de reação ( 3Pt/HZSM-5\_150\_u).

*Palavras-chave: Glicerol, oxidação, acidez, microporos, platina*

ABSTRACT - Pt supported on commercial HZSM-5 (CBV-8014 – Zeolyst - SiO2/Al2O3=80) was prepared by dry impregnation and the Pt precursor decomposition was performed in H2/N2 atmosphere. Active catalysts were obtained using a non-expensive and unsophisticated synthesis methodology. Catalysts were testes in glycerol oxidation and after the first reaction cycle, catalysts have become more active due to the redispersion of Pt trapped into the micropores. Lower acidity of the used catalyst favored carbon balance. Glycerol conversion >84% with Dihydroxyacetone (DHA) selectivity of 34% at 60°C were reached after 4 hours, with catalyst calcined at 150°C and used in one cycle of the reaction (3Pt/HZSM-5\_150\_u).

*Keywords: Glycerol, oxidation, acidity, micropores, platinum.*

## Introdução

O esgotamento dos recursos fósseis apesar de lento é inevitável e a instabilidade política em algumas das regiões produtoras, somadas às políticas ambientais cada vez mais presentes e restritivas, tem encorajado a promoção e uso de energias renováveis. Além disso, a substituição de matérias primas fósseis, tradicionalmente usadas na indústria química, por fontes renováveis também vem sendo empreendida. Nesse sentido, o biodiesel desempenha papel fundamental, além disso, o glicerol, um coproduto gerado na produção de biodiesel, apresenta potencial para diversas aplicações diretas e também como intermediário químico para diversos processos. O desenvolvimento de processos para a transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado apresenta apelos ambientais e econômicos. A oxidação catalítica do glicerol pode produzir vários produtos químicos valiosos, como ácido glicérico (GLYA), gliceraldeído (GLYALD), diidroxiacetona (DHA), ácido glicólico (GLYCA) dentre outros, que podem ser utilizados nas indústrias farmacêutica e química [1]. O desafio no campo da oxidação do glicerol é o desenvolvimento de catalisadores que possam atender a demanda relacionada à alta atividade, seletividade aos principais produtos de interesse e que apresentem estabilidade catalítica. A literatura apresenta uma infinidade de sistemas catalíticos baseados nos mais diferentes suportes para metais nobres como Pd, Pt e Au [2]. Porém, apesar da grande contribuição acadêmica promovido por esses estudos, grande parte desses catalisadores apresenta pouco potencial para o escalonamento de um processo de oxidação do glicerol, especialmente por se tratar de catalisadores desenvolvidos em escala de laboratório e com procedimentos de síntese bastante sofisticados. Além disso, o uso de zeólitas como suporte para a preparação de catalisadores para oxidação do glicerol é limitado [3-6]. Dada a importância desses materiais em diversos processos catalíticos industriais e também em todo o conhecimento em torno de suas respectivas utilização e produção, o objetivo desse trabalho foi avaliar uma zeólita comercial HZSM-5 (CBV-8014 – Zeolyst - SiO2/Al2O3=80) que tem sua produção em larga escala já bem estabelecida, como suporte para platina, visando o desenvolvimento de um catalisador ativo e seletivo para a oxidação do glicerol a DHA e GLYA.

Experimental

*Preparação dos catalisadores*

Nesse sentido, catalisadores de 3% de Pt suportados na zeólita HZSM-5 foram preparados por impregnação seca e calcinados sob fluxo de N2 (60 mL.min-1) e H2 (30 mL.min-1) a 150 e 550°C (10°C.min-1) por 2 h, seguindo o descrito por Radivojević e colaboradores [7], visando uma melhor dispersão da Pt no suporte. Para identificação, as amostras foram nomeadas como segue: 3Pt/HZM-5\_150 e 3Pt/HZM-5\_550. Os catalisadores foram testados após uma reação de oxidação do glicerol e foram nomeados como segue: 3Pt/HZM-5\_150\_u e 3Pt/HZM-5\_550\_u.

 *Caracterização dos catalisadores*

Os catalisadores foram caracterizados por técnicas complementares de caracterização tais como difração de raios X (DRX), análise textural por adsorção de N2, dessorção a temperatura programada de NH3, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

*Reações de oxidação do glicerol*

As reações de oxidação de glicerol foram realizadas em balão de vidro encamisado por 4h, a diferentes temperaturas (60, 70, 80 e 90°C) e utilizando como agente oxidante ar sintético (60 mL.min-1), 10 mL de solução de glicerol 0,1 mol.L-1 e 100 mg de catalisador. As reações de reciclo às quais os catalisadores foram submetidos foram realizadas a 60°C, seguindo as mesmas condições descritas para as demais reações; o catalisador foi separado do meio reacional por centrifugação e foi usado sem qualquer tratamento. Os produtos de reação foram analisados através da análise de cromatografia líquida de alta performance, utilizando um HPLC Shimadzu Prominence, equipado com uma coluna de exclusão de íons Aminex HPX-87H (300mm x 7,8mm). Como eluente, utilizou-se uma solução de H2SO4 0,01 M, numa vazão de 1mL.min-1, e a coluna foi mantida a 50°C. A identificação dos produtos de interesse se deu através da injeção de glicerol e de padrões idênticos aos produtos; a quantificação foi realizada através da confecção de curvas de calibração obtidas pela injeção de soluções padrão de concentrações conhecidas. Os produtos de interesse são principalmente ácido glicérico (GLYA) e diidroxiacetona (DHA), porém, subprodutos como ácido tartrônico (TART), ácido glicólico (GLYCA), ácido glioxílico (GLYOX), ácido oxálico (OXA), ácido alfa-hidroxipirúvico e gliceraldeído (GLYALD) podem estar presentes.

Resultados e Discussão

De acordo com o DRX (Fig. 1.), a estrutura da zeólita HZSM-5 foi mantida após impregnação com Pt e posterior tratamento térmico em atmosfera H2/N2 a 150 ou 550°C, e os catalisadores mantiveram sua integridade após a reação de oxidação do glicerol. Picos de difração característicos da ZSM-5 em 2ϴ de 7,92°, 8,80°, 14,78°, 23,18°, 23,90°, 24,40° são exclusivamente indexados à estrutura da topologia MFI (JCPDS nº 42-0024) e foram observados em todas as amostras. Todos os catalisadores de Pt apresentaram pico a 39,8° correspondendo ao plano (1 1 1) de estrutura cúbica da platina metálica (PDF# 04-0802). Os picos correspondentes de PtO e PtO2 não foram observados.

**Figura 1.** DRX dos catalisadores

Na Tabela 1 são apresentados os resultados referentes à análise textural, tamanho de partícula medida por MET e dados referentes à acidez dos catalisadores medidos por TPD\_NH3. Os dados referentes à análise textural mostram um decréscimo na área específica dos catalisadores após a impregnação com platina, com redução da área de micro e mesoporos. Essa redução está associada ao bloqueio dos poros por aglomerados de Pt. As isotermas de adsorção-dessorção de N2 (não apresentadas) são do tipo I, associada a materiais microporosos, mas também exibem características do tipo IV com um loop de histerese, que é indicativo de mesoporosidade parcial. Tem-se, portanto, um sistema poroso hierárquico com estruturas micro e mesoporosas. Em relação à Pt, os resultados mostram que após o uso, o tamanho médio de partícula de Pt diminuiu, provavelmente, porque os aglomerados de Pt que estavam bloqueando os poros se dispersaram durante a reação. Essa afirmação é suportada pelas imagens de MET e pela distribuição de tamanho de partículas apresentadas nas Fig. 2 A e B. Os resultados referentes à acidez dos catalisadores mostram uma redução na acidez total dos catalisadores após impregnação de Pt, apresentando proporções equivalentes entre a concentração de sítios fortes e fracos. Após a reação de oxidação do glicerol, os catalisadores apresentaram uma redução da acidez total mais acentuada, com aumento na concentração de sítios ácidos fortes após um primeiro ciclo de reação.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **A (m2.g-1)** | **dp****nm** | **µmol****NH3.g−1** | **a(%)** |
| **BET** | **micro** |
| **H- ZSM-5** | 428 | 378 | ----- | 700 | 30:70 |
| **3Pt/HZSM-5\_150** | 380 | 334 | 5,0 | 640 | 43:57 |
| **3Pt/HZSM-5\_550** | 387 | 337 | 4,7 | 630 | 44:56 |
| **3Pt/HZSM-5\_150\_u** | 400 | 347 | 3,1 | 588 | 29:71 |
| **3Pt/HZSM-5\_550\_u** | 393 | 331 | 3,1 | 513 | 34:66 |

**Tabela 1.** Resultados de análise textural, diâmetro médio de partícula de Pt e resultados de TPD-NH3.

a **Razão entre sítios ácidos fracos/moderados:fortes**

As imagens de MET da zeólita HZSM-5 e dos catalisadores de Pt suportada em HZSM-5 são mostradas na Fig. 2A e as distribuições de tamanho correspondentes são apresentadas na Fig. 2B. Na imagem da zeólita HZSM-5 é possível observar a presença de mesoporos formados por canais com diâmetro próximo a 20 nm. Nas imagens referentes aos catalisadores, especialmente para 3Pt/HZSM-5\_150, é possível observar grandes aglomerados de partículas de Pt seguindo o caminho dos poros e canais. A presença desses grandes aglomerados dificulta a contagem e medição de tamanho das partículas de Pt, uma vez que essa proximidade dificulta suas respectivas, identificação e quantificação. Isso pode trazer alguns erros nas distribuições

**Figura 2**. A) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e B) Histogramas com a distribuição de tamanho de partículas de Pt.

de tamanhos de partículas (histogramas). As imagens dos catalisadores usados, especialmente 3Pt/HZSM-5\_150\_u, mostram que as partículas de Pt que estavam bloqueando os poros foram “redispersas” durante a primeira reação de oxidação do glicerol, não apresentando mais superaglomerados; isso pode ser comprovado através da redução no tamanho médio das partículas de Pt (Tabela 1). As imagens de MET também foram usadas para determinar as distribuições de tamanho de partícula de platina (Fig. 2B). Distribuições mais amplas de partículas de Pt foram observadas para os catalisadores frescos. A distribuição de partículas de Pt ligeiramente mais estreita é apresentada para ambos os catalisadores usados, o que reforça a ideia de que as partículas aglomeradas nos poros foram redispersas. Os histogramas mostram a mesma tendência observada para os catalisadores frescos, com distribuições de tamanho mais amplas para catalisador calcinado a 150°C. Partículas de metal foram medidas a partir de imagens TEM contando mais de 300 partículas em cada caso. Isso nos leva a concluir que após a impregnação e decomposição térmica do precursor metálico, a platina se depositou preferencialmente dentro dos poros e na forma de grandes aglomerados. Após a reação de oxidação, realizada sob agitação e borbulhamento de ar sintético, esses aglomerados se dispersaram, produzindo assim um catalisador com melhor dispersão dos sítios metálicos.

Os resultados de XPS são apresentados na Tabela 2. O catalisador fresco 3Pt/HZSM-5\_150 mostrou dois picos em B.E. igual a 71,0 eV para Pt4f7/2 e 74,3 eV para Pt4f5/2, atribuídos à platina metálica [8, 9]. Também está presente um pico associado a Pt2+ em 71,8 eV atribuído a Pt4f7/2; enquanto picos de Pt4+, em torno de 74,2 eV, não foram observados [10]. O catalisador usado, 3Pt/HZSM-5\_150\_u, apresentou um espectro de XPS semelhante, mas picos relacionados a Pt0 mostraram deslocamentos para energias de ligação mais baixas (70,6 eV para Pt4f7/2 e 73,9 eV para Pt4f5/2). Esse dado traz uma informação importante, pois o deslocamento para energias de ligação mais altas está relacionada com à redução no tamanho de partícula, um efeito que é bem conhecido na análise de XPS [11]. Logo, é possível especular que após a reação, as partículas que antes estavam muito próximas e bloqueando os poros, apenas “se afastaram” uma das outras. Os catalisadores 3Pt/HZSM-5\_550 e 3Pt/HZSM-5\_550\_u apresentaram perfis semelhantes. Para catalisador fresco, 3Pt/HZSM-5\_550, os espectros Pt 4f mostram picos em 71,2 eV para Pt4f7/2 e 74,6 eV para Pt4f5/2, atribuídos a Pt0. Os espectros relativos ao catalisador 3Pt/HZSM-5\_550\_u também apresentaram picos atribuídos à Pt metálica, com o mesmo deslocamento para valores de B.E mais baixos (Tabela 2). Vale ressaltar que esse deslocamento apresentado para catalisadores calcinados a 550°C foi maior, o que pode estar associado a uma interação mais forte entre o suporte HZSM-5 e as partículas de Pt, consequência da maior temperatura do tratamento térmico. Esse deslocamento para regiões de mais baixa energia pode estar associados à partículas menores de Pt possivelmente ancoradas nos grupos de oxigênio ricos em elétrons e, portanto, pode estar ocorrendo uma transferência de elétrons dos grupos de oxigênio da superfície para a Pt. Isso é corroborado pela concentração relativa de O1s na superfície dos catalisadores (não apresentado), que mostra que a concentração superficial de O1s é maior para os catalisadores usados, especialmente em 3Pt/HZSM-5\_150\_u. Lei e colaboradores [12] também observaram esse mesmo deslocamento de BE para valores mais baixos para Pt/CNTs usados ​​após a reação de oxidação do glicerol e associaram esse deslocamento a espécies oxigenadas adsorvidas na superfície dos catalisadores usados. Alexeev e colaboradores [13], afirmaram que uma mudança para energias de ligação mais baixas ocorre quando as partículas de Pt se tornam ricas em elétrons, levantando a hipótese de que é possível que o tamanho da partícula e os efeitos da transferência de carga possam compensar um ao outro até certo ponto. Além disso, a interação entre essas partículas de Pt menores, presentes nos catalisadores usados, é provavelmente mais forte. Os espectros de O1s e Si2p dos catalisadores de Pt são diferentes quando comparados ao suporte HZSM-5; o deslocamento das linhas é mais pronunciado para catalisadores usados, podendo ser um indício de que a interação entre o metal e o suporte possa estar causando a transferência de elétrons [14]. Além disso, os valores de energia de ligação apresentados pelos O1s dos catalisadores usados ​​são menores quando comparados aos catalisadores frescos e à própria HZSM-5. Isso sugere que as espécies de oxigênio nesses catalisadores são aceptoras de elétrons; e uma interação mais forte entre as espécies de Pt e o suporte HZSM-5 nos catalisadores usados ​​está presente. Esta interação é benéfica para as transferências de elétrons de Pt para O, tornando o oxigênio mais ativo [15].

**Tabela 2.** Dados de XPS dos catalisadores.

|  |  |
| --- | --- |
| Catalisador | B.E. (eV) |
|  | Si (2s) | O (1s) | Pt7/2(Pt0) | Pt5/2(Pt0) | Pt7/2(Pt2+) |
| HZSM\_5 | 103.5 | 533.8 | \_\_\_ | \_\_\_ | \_\_\_ |
| 3Pt/HZSM5\_150 | 103.1 | 533.3 | 71.0 | 74.3 | 71.8 |
| 3Pt/HZSM5\_150\_u | 102.7 | 532.8 | 70.6 | 73.9 | 72.1 |
| 3Pt/HZSM5\_550 | 103.2 | 533.2 | 71.2 | 74.6 | 72.7 |
| 3Pt/HZSM5\_550\_u | 102.8 | 532.8 | 70.5 | 73.8 | 71.7 |

Na Tabela 3 são apresentados os resultados para as reações de oxidação do glicerol em diferentes temperaturas utilizando os catalisadores frescos. Para ambos os catalisadores é possível observar uma tendência de aumento nos valores de conversão com o aumento da temperatura, o que é recorrente nas reações de oxidação do glicerol [1,2 e 6]. Os resultados do balanço de carbono (BC) das reações estão relacionados à elevada acidez total dos catalisadores e também à elevada microporosidade do suporte (Tabela 1). A elevada acidez dos catalisadores nesse primeiro ciclo de reação favorece a ocorrência de clivagem oxidativa da ligação C-C das moléculas de GLYALD formando GLYCA e posteriormente, CO2 [16]. Zhou e colaboradores [17] afirmam que catalisadores com predominância de microporos tendem, por limitações de transferência de massa, a promover um super oxidação do glicerol, levando a produtos C1 e C2. Skrzynska e colaboradores [18] associaram balanços de carbono inferiores a 80% a fatores como elevada atividade catalítica e tempos de reação superiores a 120 min, em ausência de base; sugerindo que em um ambiente alcalino, produtos como ácido não sofreria decomposição.

**Tabela 3.** Resultados das reações realizadas em diferentes temperaturas com os catalisadores frescos.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| \* | T(°C) | C( %) | (%) |
| DHA | GLYA | GLYALD | BC |
| 150 | 60 | 29.9 | 32.7 | 15.2 | 17.0 | 72,3 |
| 150 | 70 | 39.6 | 29.9 | 16.0 | 13.9 | 71,9 |
| 150 | 80 | 44.0 | 30.8 | 15.5 | 15.4 | 74,0 |
| 150 | 90 | 49.0 | 30.3 | 23.7 | 7.5 | 76,0 |
| 550 | 60 | 34.1 | 35.4 | 20.2 | 4.5 | 73,3 |
| 550 | 70 | 40.9 | 28.5 | 17.6 | 5.0 | 62,0 |
| 550 | 80 | 42.7 | 17.8 | 14.4 | 5.5 | 62,9 |
| 550 | 90 | 45.1 | 25.5 | 12.4 | 6.3 | 64,4 |

\*150:3Pt/HZSM-5\_150 e 550:3Pt/HZSM-5\_550.

Após o primeiro ciclo de oxidação do glicerol, os catalisadores foram submetidos a outra reação de oxidação. Surpreendentemente, conversões mais altas foram alcançadas em todas as temperaturas testadas. De acordo com os resultados de caracterização acima mencionados, a principal diferença entre catalisadores novos e usados ​​reside no tamanho de partícula de Pt e sua distribuição na superfície do catalisador e sistemas de poros, além da redução da acidez total dos catalisadores após o uso, e também na distribuição dos perfis de acidez (Tabela 1). Além disso, os catalisadores usados ​​mostram maior concentração relativa de oxigênio de superfície (Tabela 2), o que promove maior transferência de elétrons de grupos de oxigênio de superfície para a Pt. Essa transferência de elétrons é necessária para que ocorra a oxidação. A concentração relativa de oxigênio na superfície é muito maior no 3Pt/HZSM-5\_150\_u, justificando sua maior atividade. Carretin e colaboradores [19] atribuíram o baixo BC para a oxidação do glicerol a três possíveis causas: (a) a polimerização dos produtos da reação em polímeros não observáveis ​​pelo método analítico HPLC, (b) a adsorção dos produtos da reação nos suportes do catalisador ou (c) a superoxidação dos produtos de oxidação C3 e C2 a CO2 e ácido fórmico. Após alguns experimentos, os autores confirmaram que o CO2 constitui um fator importante do balanço de carbono para essas reações de oxidação.

**Tabela 4.** Resultados das reações realizadas em diferentes temperaturas com os catalisadores usados.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| \* | T(°C) | C( %) | (%) |
| DHA | GLYA | GLYALD | BC |
| 150 | 60 | 84,4 | 34,0 |  25,3 | 5,5 | 81,0 |
| 150 | 70 | 85,7 | 24,1 | 22,6 | 3,2 | 66,1 |
| 150 | 80 | 81,8 | 21,7 | 22,7 | 9,4 | 59,6 |
| 150 | 90 | 97,5 | 21,5 | 16,7 | 3,1 | 53,0 |
| 550 | 60 | 55,1 | 31,5 | 33,4 | 8,6 | 90,7 |
| 550 | 70 | 60,7 | 22,0 | 28,4 | 19,7 | 80,3 |
| 550 | 80 | 70,2 | 28,9 | 29,6 | 6,1 | 83,5 |
| 550 | 90 | 85,0 | 14,3 | 20,0 | 2,2 | 73,3 |

\*150:3Pt/HZSM-5\_150\_u e 550:3Pt/HZSM-5\_550\_u.

O potencial de reaproveitamento de um catalisador heterogêneo é um aspecto muito importante a ser avaliado, pois denota a estabilidade do catalisador. Desta forma, 3Pt/HZSM-5\_150 foi testado em 5 reações consecutivas. O catalisador foi separado do meio reacional por centrifugação e seco em estufa por 12h a 100°C após cada reação. As reações de reciclo foram realizadas com o catalisador recuperado do ciclo anterior e testado em um novo experimento sem qualquer limpeza ou regeneração. Como já apresentado, o catalisador foi mais ativo no segundo ciclo de reação, e isso já foi extensivamente discutido. As reações foram todas realizadas a 60°C e seguindo as mesmas condições das demais reações. Porém, como esperado, esse comportamento não se repetiu nas reações seguintes. A conversão do glicerol diminui de 85 % no segundo ciclo, para 77,5% no terceiro; 70% no quarto ciclo e para 56% na última reação testada. Após alguns ciclos de reação é natural a adsorção de alguns produtos de reação no catalisador, dificultando o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Além disso, pode ocorrer a desativação dos sítios ativos causada pela deposição de produtos de reação que não se difundem para a superfície e, então, para a mistura líquida de reação [6]. Além disso, os sítios ativos de Pt sofrem com envenenamento por oxigênio (formação de PtOx) [1,13]. Quanto à seletividade, as principais diferenças foram observadas para DHA e GLYALD. As seletividades de DHA diminuíram após o terceiro ciclo, enquanto a seletividade de GLYALD aumentou; a seletividade a GLYA permaneceu quase estável. O balanço de carbono aumentou progressivamente da primeira reação (72,3%) para a última (93,3%). Isso sugere que os produtos de alto valor agregado, DHA, GLYA e GLYALD, estão sendo dessorvidos na fase líquida, em vez de sofrer oxidação adicional em moléculas menores. Esses resultados reforçam o que foi anteriormente discutido, associando catalisadores muito ativos a mais baixos balanços de carbono.



**Figura 3.** Avaliação da estabilidade do catalisador 3Pt/HZSM-5\_150.

Conclusões

Foram estudados catalisadores de Pt suportada na zeólita HZSM-5. O procedimento de impregnação de Pt nos catalisadores foi o mesmo, porém as diferentes temperaturas de decomposição do precursor de Pt geraram catalisadores distintos, especialmente no que tange à distribuição da Pt na superfície e sistema de poros e acidez dos catalisadores. Os catalisadores frescos foram moderadamente ativos, porém pouco seletivos aos produtos de interesse, uma vez que devido à elevada acidez destes, associada à microporosidade do suporte, a clivagem C-C foi inevitável, gerando BC inferiores a 80%. Num segundo ciclo de reação, observou-se uma redispersão dos aglomerados de Pt formados na superfície e nos poros dos catalisadores, o que promoveu um aumento da atividade destes, com aumento nos valores de conversão do glicerol para ambos os catalisadores, nas diferentes temperaturas. Porém, a estrutura microporosa e, a ainda elevada acidez dos catalisadores, impactou negativamente o BC das reações, especialmente em temperaturas mais altas. Porém, bons resultados de conversão do glicerol e seletividade aos produtos de interesse foram obtidos com o catalisador 3Pt/HZSM-5\_150\_u. Além disso, as reações de reciclo demonstram relativa estabilidade do catalisador.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENANO e CENABIO pelas análises de MET; ao Dep. Física da PUC-Rio pelas análises de XPS e ao GREENTEC/UFRJ pelas análises texturais. Os autores agradecem à FAPERJ e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

1. G. Dodekatos; S. Schünemann; H. Tüysüz, *ACS Catal.* **2018**, 8, 6301–6333.
2. P.M. Walgode; R.P.V. Faria; A.E. Rodrigues; *Catal. Rev.* **2021***,* 63*,* 422-511.
3. A. Villa; G.M. Veith; L. Prati; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, 49, 4499 –4502.
4. G.M. Lari; C. Mondelli; J. Peréz-Ramírez, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1453−1461.
5. G.M. Lari; C. Mondelli; S. Papadokonstantakis; M. Morales; K. Hungerbühlera; J. Pérez-Ramírez, ***React. Chem. Eng.***, **2016**, **1** , 106-118.
6. E. Diguilio; E.D. Galarza; M.E. Domine, L.B. Pierella; M. S. Renzinia , ***New J. Chem.***, **2020**,**44**, 4363-4375.
7. D. Radivojević; K. Sesha; L. Lefferts, *Appl. Catal. A* Gen. **2006**, 301, 51–58.
8. D. Cahen; J.A. Ibers; J.B. Wagner, *Inorg. Chem.* **1974,** 13,1377–1388.
9. F. Grasset; P. Alphonse; C. Labrugère; J. Darriet; A. Rousset, *Mater. Res. Bull*. **1999,** 34, 2101–2108.
10. L. Nie; J. Yu; X. Li; B. Cheng; G. Liu; M. Jaroniec, *Environ. Sci. Technol*.**2013**, 47, 2777–2783.
11. M. Bäumer; H.J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, 61, 127-198.
12. J. Lei; X. Duan; G. Qian; X. Zhou; D. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res*. **2014,** 53, 16309–16315.
13. O.S. Alexeev; S.Y. Chin; M.H. Engelhard; L. Ortiz-Soto; M.D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B*. **2005**, 109, 3430–23443.
14. Y. Wang, Z. Tao, B. Wu, J. Xu, C. Huo, K. Li, H. Chen, Y. Yang, Y. Li, J. Catal. 322 (2015) 1–13.
15. Z. Chen; J. Mao; R. Zhou; *Appl. Surf. Sci*. **2019,** 465, 15–22.
16. H. Song; R.M. Rioux; J.D. Hoefelmeyer; R. Komor, K. Niesz; M. Grass; P. Yang; G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006,** 128, 3027–3037.
17. C.H. Zhou; J.N. Beltramini; G.Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527–549.
18. E. Skrzynska; A.El Roz; S. Paul; M. Capron; F. Dumeignil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2019,** 96, 63–74.
19. S. Carretti; P. McMorn; P. Johnston; K. Griffin; C.J. Kiely; G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2003** 5 1329–1336.