



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Químicos e Bioquímicos



CONVERSÃO DE GLICEROL A ÁCIDO LÁTICO EM MEIO ALCALINO UTILIZANDO CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM CaO/MgO

Arthur Morgado Bruno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos-EPQB/EQ, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores

Prof. Robinson Luciano Manfro, D.Sc.
Profa. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Outubro de 2019

**CONVERSÃO DE GLICEROL A ÁCIDO LÁTICO EM MEIO
ALCALINO UTILIZANDO CATALISADORES DE COBRE
SUPPORTADOS EM CaO/MgO**

Arthur Morgado Bruno

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Orientado por:

Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Aprovado por:

Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Emerson Schwingel Ribeiro, D.Sc.

Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2019

CIP - Catalogação na Publicação

B898c Bruno, Arthur Morgado
Conversão de glicerol a ácido lático em meio
alcalino utilizando catalisadores de cobre
suportados em CaO/MgO / Arthur Morgado Bruno. --
Rio de Janeiro, 2019.
121 f.

Orientador: Robinson Luciano Manfro.
Coorientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello
Souza.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2019.

1. Rota Hidrotérmica Catalítica. 2. Glicerol. 3.
Ácido Lático. 4. Cobre. 5. MgO-CaO. I. Manfro,
Robinson Luciano, orient. II. Souza, Mariana de
Mattos Vieira Mello, coorient. III. Título.

Dedicatória

*Dedico este trabalho a toda minha família,
em especial aos meus pais, Bruno e Virginia,
minha namorada Carol e minha avó, Marlene.*

Citação

*“Tenha em mente que tudo que você aprende na escola é trabalho de muitas gerações.
Tudo isso é posto em sua mão como sua herança para que você a receba, a honre,
acrescente a ela e, um dia, fielmente, a deposite nas mãos de seus filhos”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e saúde da minha família.

Aos meus pais Bruno e Virginia pelo amor, carinho, apoio e suporte incondicionais dados. Devo tudo o que sou hoje a vocês. Amo vocês, muito obrigado!!

A minha namorada Carolina pela enorme paciência nesses últimos meses. Agradeço por toda sua ajuda a este trabalho, saiba que só cheguei até o fim graças a você. Te amo!!

A minha família, principalmente a minha avó Marlene, madrinha Márcia, padrinho Manoel, tias (Auraci, Gilcelda e Flávia) e a minha bisavó Ana, que não se encontra mais conosco, pela enorme fé e apoio dados durante toda a minha vida. E agradeço por entenderem minhas inúmeras ausências.

Aos amigos do colégio, faculdade, academia e do eletrônico pelos momentos de descontração, gargalhadas, curtidão, apoio e conversas jogadas foras. Saibam que sem vocês tudo teria sido mais difícil.

Aos professores da Escola de Química pelos ensinamentos e conhecimentos passados durante esses 5 anos e meio de Fundão - UFRJ.

Aos meus orientadores, Robinson Manfro e Mariana Mattos, por toda dedicação e conhecimentos transmitidos durante a realização desta dissertação.

Em especial ao orientador e amigo Robinson, por esses 5 anos de convivência, ensinamentos, conversas jogadas foras. Agradeço por tudo que fez por mim. Muito obrigado!

Aos amigos do Laboratório de Tecnologias de Hidrogênio (LabtecH) pelo suporte para a realização desta pesquisa.

Ao Laboratório de Tecnologias Verdes (GREENTEC) pelas análises de dessorção de N₂ (BET) e ao INT (Instituto Nacional de Tecnologia) pelas análises de TPD-CO₂ realizadas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

**CONVERSÃO DE GLICEROL A ÁCIDO LÁTICO EM MEIO ALCALINO
UTILIZANDO CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM CaO/MgO**

Arthur Morgado Bruno

Outubro/2019

Orientadores: Prof. Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Profa. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

A demanda por combustíveis renováveis tem impulsionado a produção mundial de biodiesel. Sendo o glicerol o principal subproduto deste processo de produção, um grande excedente tem sido gerado. Portanto, pesquisas têm sido desenvolvidas visando promover uma destinação mais nobre a este excesso e agregando, assim, valor a cadeia produtiva do biodiesel. O ácido lático possui vasta aplicação na indústria química e alimentícia, tornando-se uma excelente opção de produto, o qual pode ser obtido a partir do glicerol. Neste trabalho foi avaliada a produção de ácido lático a partir do glicerol em meio alcalino, utilizando catalisadores de Cu suportados em MgO e xCaO/MgO, com $x = 5, 10$ e 15 % em massa, em sistema reacional de fluxo contínuo. Os testes catalíticos foram realizados durante 30 horas, com as seguintes condições reacionais: 240 °C, 35 atm, velocidade espacial (WHSV) de 2 h⁻¹, solução aquosa de glicerol a 10 % (v/v) e razão molar de NaOH/glicerol de $0,75$. Os resultados demonstraram boa conversão de glicerol (80 %) para o catalisador Cu/MgO, com seletividade e rendimento a ácido lático na faixa dos 65 % e 50 %, respectivamente. Com a adição de CaO ao catalisador, se obteve maiores conversões, acima dos 90 %, e seletividades e rendimentos na faixa dos 75 % e 70 %, respectivamente. A influência das bases NaOH e KOH, da temperatura (200 - 260 °C), da razão molar NaOH/glicerol ($0,5$ - $1,5$), da concentração de glicerol (10 % e 20 % (v/v)) e do tipo de glicerol (bruto e puro) também foi avaliada.

Palavras-chave: glicerol, ácido lático, cobre, MgO-CaO.

Abstract of Dissertation presented to Escola de Química as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

**GLYCEROL CONVERSION TO LACTIC ACID IN ALKALINE MEDIUM
USING COPPER CATALYSTS SUPPORTED IN CaO/MgO**

Arthur Morgado Bruno

October/2019

Advisors: Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Department: Chemical and Biochemical Process Engineering

The demand for renewable fuels has driven global biodiesel production. As glycerol is the main byproduct of this production process, a large waste has been generated. Therefore, researches have been developed aiming to promote a more noble destination to this excess and thus adding value to the biodiesel production chain. Lactic acid has wide application in chemical and food industry, making it an excellent product option, which can be obtained from glycerol. In this work the production of lactic acid from glycerol in alkaline medium was evaluated using Cu catalysts supported on MgO and xCaO / MgO, with x = 5, 10 and 15 % by mass, in a continuous flow reaction system. Catalytic tests were performed for 30 hours under the following reaction conditions: 240 ° C, 35 atm, 2 h⁻¹ spatial velocity (WHSV), 10 % by volume aqueous glycerol solution and 0,75 NaOH / glycerol molar ratio. The results showed good conversion of glycerol (80 %) to Cu/MgO catalyst, with selectivity and lactic acid yield in the range of 65 % and 50 %, respectively. The addition of CaO to the catalyst resulted in higher conversions, above 90%, and selectivities and yields in the range of 75% and 70 %, respectively. The influence of NaOH and KOH, temperature (200-260 °C), NaOH/glycerol molar ratio (0.5-1.5), glycerol concentration (10 % e 20 % (v/v)) and type of glycerol (crude and pure) was also evaluated.

Keywords: glycerol, lactic acid, copper, MgO-CaO.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Objetivo geral	21
1.2	Objetivos específicos	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	O efeito estufa e emissões de CO ₂	22
2.2	Biodiesel	24
2.3	Glicerol	26
2.3.1	Rotas de obtenção do glicerol.....	28
2.3.2	Purificação do glicerol.....	30
2.3.3	Aplicações do glicerol	31
2.3.4	Mercado do glicerol.....	33
2.3.5	Conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado	36
a)	Esterificação do glicerol	37
b)	Hidrogenólise do glicerol.....	37
c)	Reforma do glicerol	37
d)	Carboxilação do glicerol.....	38
e)	Fermentação do glicerol.....	38
2.4	Ácido láctico.....	39
2.4.1	Produção de ácido láctico a partir do glicerol	42
2.4.2	Condições catalíticas e reacionais	45
2.4.3	Catalisadores de metais nobres	47
2.4.4	Catalisadores de metais de transição	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1	Preparo das soluções reagentes e síntese dos catalisadores.....	52
3.2	Caracterização dos catalisadores	55
3.2.1	Fluorescência de raios X (FRX)	55
3.2.2	Difração de raios X (DRX).....	56
3.2.3	Propriedades texturais.....	57
3.2.4	Redução a temperatura programada (TPR)	58
3.2.5	Dessorção a temperatura programada de CO ₂ (TPD-CO ₂).....	58
3.3	Testes catalíticos	59
3.3.1	Descrição da unidade.....	59
3.3.2	Procedimento experimental	60

3.3.3	Análise dos resultados	64
3.3.4	Caracterização após as reações.....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	Caracterização dos catalisadores	66
4.1.1	Fluorescência de raios X (FRX)	66
4.1.2	Difração de raios X (DRX).....	66
4.1.3	Propriedades texturais.....	72
4.1.4	Redução a temperatura programada (TPR)	75
4.1.5	Dessorção a temperatura programada de CO ₂ (TPD-CO ₂)	77
4.2	Testes catalíticos	80
4.2.1	Avaliação das bases NaOH e KOH	80
4.2.2	Avaliação dos catalisadores.....	84
4.2.3	Influência da temperatura	89
4.2.4	Influência da razão molar NaOH/glicerol	93
4.2.5	Influência da concentração de glicerol	97
4.2.6	Teste com glicerol bruto	101
4.3	Caracterização pós-reação	105
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	109
5.1	Conclusões.....	109
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	111
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

Índice de Figuras

Figura 2.1: Anomalia média da temperatura global do mar terrestre (1850-2018) em relação à temperatura média de 1961-1990 em graus celsius (°C) (Adaptado RITCHIE e ROSER, 2017).....	22
Figura 2.2: Emissões cumulativas mundiais de CO ₂ , em toneladas, oriundas de combustíveis fósseis e cimento desde 1751 (Adaptado RITCHIE e ROSER, 2017).....	23
Figura 2.3: Elucidação do ciclo energético da biomassa, demonstrando a compensação do CO ₂ do biocombustível e suas diferenças frente ao combustível convencional (Adaptado de AZEVEDO <i>et al.</i> , 2011).	24
Figura 2.4: Evolução da adição do biodiesel ao diesel convencional ao longo dos anos e perspectivas futuras no Brasil (Ubrabio, 2017).	26
Figura 2.5: Estrutura molecular do glicerol.....	27
Figura 2.6: Produção de glicerol a partir do propeno (Adaptado de BEATRIZ <i>et al.</i> , 2011).....	29
Figura 2.7: Reação de transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal e animal.	29
Figura 2.8: Separação de fases biodiesel/glicerol.....	30
Figura 2.9: Esquema das etapas de purificação do glicerol (Adaptado de PAGLIARO <i>et al.</i> , 2017).....	31
Figura 2.10: Aplicações do glicerol (Adaptado de MOTA <i>et al.</i> , 2017).....	32
Figura 2.11: Produção mundial do glicerol cru entre os anos de 2006-2018, com perspectivas para 2020 (Adaptado de MOTA <i>et al.</i> , 2017).....	34
Figura 2.12: Evolução da produção de glicerina a partir do biodiesel (B100) por região no Brasil (ANP, 2019).	34
Figura 2.13: Pirâmide do valor dos derivados do glicerol e suas aplicações (Adaptada de PAGLIARO <i>et al.</i> , 2017).....	35
Figura 2.14: Rotas de conversão do glicerol (Adaptado de NAKAGAWA <i>et al.</i> , 2011).	36
Figura 2.15: Fermentação do glicerol em ácido propiônico (Adaptado de WANG e YANG, 2013).	39
Figura 2.16: Estrutura química do ácido láctico.....	39
Figura 2.17: Aplicação do ácido láctico nos setores e seus percentuais (Adaptado de GRAND VIEW RESEARCH, 2019).	41

Figura 2.18: Síntese química do ácido láctico via hidrólise da lactonitrila e purificação com metanol (DATTA <i>et al.</i> , 1997).	42
Figura 2.19: Esquema reacional da conversão do glicerol a ácido láctico (KISHIDA <i>et al.</i> , 2005).	43
Figura 2.20: Rotas de formação do ácido láctico e do 1,2-propanodiol via conversão do glicerol em meio alcalino (TEN DAM <i>et al.</i> , 2011).	44
Figura 2.21: Possíveis rotas de formação do 1,2-propanodiol durante a conversão do glicerol a ácido láctico em meio alcalino (Adaptado de KISHIDA <i>et al.</i> , 2005, FTOUNI <i>et al.</i> , 2015 e LIU <i>et al.</i> , 2015).	45
Figura 3.1: Solução de glicerol P.A., solução de glicerol bruto e glicerol bruto sem pré-tratamento.	52
Figura 3.2: Fluxograma das etapas de síntese dos catalisadores	54
Figura 3.3: Imagens representativas da pastilha (esquerda) e dos pellets (direita).	55
Figura 3.4: Imagens das amostras de catalisador dentro dos porta-amostras.	55
Figura 3.5: Imagem da unidade reacional utilizada nos ensaios catalíticos.	60
Figura 3.6: Representação esquemática da unidade catalítica.	61
Figura 3.7: Cromatograma dos produtos da reação no detector de índice de refração (RID).	63
Figura 4.1: Difractogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para CuMg.	67
Figura 4.2: Difractogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para CuCa.	68
Figura 4.3: Difractogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para Cu5CaMg.	69
Figura 4.4: Difractogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para Cu10CaMg.	70
Figura 4.5: Difractogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para Cu15CaMg.	70
Figura 4.6: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para o suporte MgO e o catalisador CuMg calcinados a 500 °C/3 h.	73
Figura 4.7: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para o suporte CaO e do catalisador CuCa calcinados a 700°C/3h e 500 °C/3h, respectivamente.	74
Figura 4.8: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para o suporte 5CaMg e o catalisador Cu5CaMg calcinados a 700°C/3h e 500 °C/3h, respectivamente.	74

- Figura 4.9: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o suporte 10CaMg e o catalisador Cu10CaMg calcinados a $700^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/3\text{h}$, respectivamente..... 74
- Figura 4.10: Isotermas de adsorção – dessorção de N_2 para o suporte 15CaMg e o catalisador Cu15CaMg calcinados a $700^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/3\text{h}$, respectivamente. . 75
- Figura 4.11: Perfis de redução (TPR) dos catalisadores calcinados a $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ 76
- Figura 4.12: Perfis de dessorção (TPD- CO_2) dos suportes calcinados (esquerda) e dos catalisadores reduzidos a 600°C (direita). 79
- Figura 4.13: Conversão do glicerol obtida utilizando NaOH e KOH no meio reacional. Condições reacionais: 1,25 g de catalisador (CuMg), $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão base/glicerol = 1 e $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ 81
- Figura 4.14: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol obtida utilizando NaOH e KOH no meio reacional. Condições reacionais: 1,25 g de catalisador (CuMg), $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão base/glicerol = 1 e $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ 82
- Figura 4.15: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol obtida utilizando NaOH e KOH no meio reacional. Condições reacionais: 1,25 g de catalisador (CuMg), $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão base/glicerol = 1 e $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ 83
- Figura 4.16: Conversões de glicerol para os catalisadores estudados. Condição reacional: $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão NaOH/glicerol = 0,75, $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ e duração de 30 h. 85
- Figura 4.17: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol para os catalisadores estudados. Condição reacional: $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão NaOH/glicerol = 0,75, $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ e duração de 30 h. 86
- Figura 4.18: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol para os catalisadores estudados. Condição reacional: $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão NaOH/glicerol = 0,75, $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ e duração de 30 h. 87
- Figura 4.19: Conversões de glicerol em diferentes temperaturas ($200^\circ\text{C}/20\text{ atm}$, $220^\circ\text{C}/25\text{ atm}$, $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$ e $260^\circ\text{C}/45\text{ atm}$). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ 90
- Figura 4.20: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes temperaturas ($200^\circ\text{C}/20\text{ atm}$, $220^\circ\text{C}/25\text{ atm}$, $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$ e $260^\circ\text{C}/45\text{ atm}$). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ 91
- Figura 4.21: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes temperaturas ($200^\circ\text{C}/20\text{ atm}$, $220^\circ\text{C}/25\text{ atm}$, $240^\circ\text{C}/35\text{ atm}$ e $260^\circ\text{C}/45\text{ atm}$). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$ 92

- Figura 4.22: Conversões de glicerol em diferentes razões molares NaOH/glicerol (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 94
- Figura 4.23: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes razões molares NaOH/glicerol (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 95
- Figura 4.24: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes razões molares NaOH/glicerol (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 96
- Figura 4.25: Conversões de glicerol em diferentes concentrações de glicerol (10 % (v/v) e 20 % (v/v)). Condições reacionais: razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 98
- Figura 4.26: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes concentrações de glicerol (10 % (v/v) e 20 % (v/v)). Condições reacionais: razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 99
- Figura 4.27: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes concentrações de glicerol (10 % (v/v) e 20 % (v/v)). Condições reacionais: razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 100
- Figura 4.28: Conversões de glicerol utilizando glicerol bruto e P.A.. Condições reacionais: solução de glicerol bruto a 12,4 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 1,25, 240 °C/ 35 atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 102
- Figura 4.29: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol utilizando glicerol bruto e P.A.. Condições reacionais: solução de glicerol bruto a 12,4 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 1,25, 240 °C/ 35 atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 103
- Figura 4.30: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol utilizando glicerol bruto e P.A.. Condições reacionais: solução de glicerol bruto a 12,4 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 1,25, 240 °C/ 35 atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h. 104
- Figura 4.31: Difrátogramas dos catalisadores CuMg e CuCa após reações realizadas a 240 °C/ 35 atm, razão NAOH/glicerol = 0,75, solução de glicerol a 10 % (v/v) e durante 30 horas. 106
- Figura 4.32: Difrátogramas dos catalisadores Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg após reações realizadas a 240 °C, 35 atm, razão NAOH/glicerol = 075, solução 10 % glicerol e 30 horas. 108

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol (Adaptado de MOTA <i>et al.</i> , 2017)	28
Tabela 2.2: Diferentes tipos de glicerol existentes e seus destinos finais (Adaptado de MOTA, <i>et al.</i> , 2017).	32
Tabela 2.3: Propriedades físicas e químicas do ácido láctico (Fonte: PubChem Database).	40
Tabela 3.1: Temperaturas e pressões empregadas nos testes catalíticos.	62
Tabela 3.2: Tempo de retenção dos produtos obtidos na reação de conversão do glicerol a ácido láctico utilizando detectores RID e UV/VIS.	63
Tabela 4.1: Composição mássica obtida pela análise de FRX para os catalisadores calcinados a 500 °C/3 h.	66
Tabela 4.2: Diâmetros médios de cristalito, dispersão e área metálica de Cu ⁰ a partir dos catalisadores reduzidos a 600 °C.	72
Tabela 4.3: Área específica, volume de poro e diâmetro médio de poros para os suportes e catalisadores calcinados.	73
Tabela 4.4: Grau de redução do cobre (CuO) calculado a partir dos resultados de TPR.	77
Tabela 4.5: Quantidade total de CO ₂ desorvido; proporção entre sítios básicos fracos, médios e fortes; e densidade de sítios básicos para os suportes e catalisadores reduzidos a 600 °C.	80
Tabela 4.6: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol, obtidos com as bases NaOH e KOH nas reações executadas a 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão base/glicerol = 1, 1,25 g de catalisador CuMg e com WHSV = 2h ⁻¹	84
Tabela 4.7: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol e TOF de produção de ácido láctico obtidos para os diferentes catalisadores nas reações executadas a 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador e com WHSV = 2h ⁻¹	87

- Tabela 4.8: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol, obtidos nas reações realizadas em diferentes temperaturas (200 °C/ 20 atm, 220 °C/ 25 atm, 240 °C/ 35 atm e 260 °C/ 45 atm), com solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e WHSV = 2h⁻¹ 93
- Tabela 4.9: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol da 23^a h a 30^a h, obtidos nas reações com diferentes razões molares NaOH/glicerol (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5), solução de glicerol a 10 % (v/v), 240 °C / 35atm, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h..... 97
- Tabela 4.10: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol, obtidos em diferentes concentrações de glicerol (10 % (v/v) e 20 % (v/v)). Condições reacionais: razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e WHSV = 2h⁻¹. 101
- Tabela 4.11: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol, obtidos a partir do uso de glicerol P.A. e bruto. Condições reacionais: solução de glicerol bruto a 12,4 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 1,25, 240 °C/ 35 atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h..... 105

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno do aquecimento global, desde o século passado, tem gerado muitas discussões e preocupações a respeito do futuro do planeta. Muito disso se deve à intensificação da emissão de gases do efeito estufa, principalmente do dióxido de carbono (CO_2), que é proveniente do uso predominante de combustíveis fósseis como fonte de energia (HARVEY, 2018).

Esse fenômeno tem provocado mudanças climáticas alarmantes, tais como: (1) aumento da temperatura média global, (2) degelo das calotas polares, (3) elevação do nível dos oceanos, dentre outras alterações importantes como consequências desse processo. Uma mudança na matriz energética mundial se torna cada vez mais evidente e necessária, visto que já acontecem alterações climáticas tão incontestáveis (ALISSON, 2018).

Incentivos a utilização de energias renováveis começaram a ganhar destaque a partir da década de 70, com os protocolos acordados entre países visando reduzir as emissões. Dentre essas energias renováveis vale ressaltar as energias hidráulica, solar, eólica, geotérmica e biomassa (STOUGIE, 2018).

Segundo dados da Agência Internacional de Energia (International Energy Agency - IEA), essas energias assumiram uma parcela de 12,4 % de toda a energia primária mundial em 1973 e, em 2016, representavam cerca de 14 % (IEA, 2018). Isso demonstra que embora tenham uma parcela significativa na matriz energética mundial, em 43 anos, o desenvolvimento das mesmas foi muito pobre, tendo crescido pouco menos de 2 %. É evidente, dadas essas informações, que é de grande importância o desenvolvimento das atuais e novas estratégias energéticas.

A biomassa está entre as fontes de energia renováveis mais promissoras. Além de possuir potencial para aumentar a segurança energética em regiões sem reservas abundantes de combustíveis fósseis, também é fonte de carbono sustentável. Ao plantar os vegetais que darão origem ao futuro combustível, os próprios vegetais fixam o carbono da atmosfera na estrutura da planta, diminuindo a concentração de CO_2 na atmosfera e aumentando a de oxigênio (O_2). O consumo de CO_2 durante a etapa de crescimento da biomassa contribui para a redução e compensação das emissões dos gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa, quando comparado aos combustíveis tradicionais de

origem fóssil. Dessa forma, o desenvolvimento de combustíveis e produtos químicos renováveis se tornou cada vez mais importante no mundo (STOUGIE, 2018).

Atualmente, há uma ampla variedade de produtos disponíveis que são produzidos de forma total ou parcial, a partir da biomassa. Exemplos incluem solventes, produtos farmacêuticos, resinas, lubrificantes, polímeros, tintas, biodiesel, etanol de milho e de cana, e entre outros. Muitos deles ainda contêm grandes quantidades de derivados do petróleo, porém, com o desenvolvimento de tecnologias de conversão da biomassa e com mais bioprodutos entrando no mercado, começa a surgir uma nova bioindústria completa tal como biorrefinarias (CHEN *et al.*, 2015).

O biodiesel é normalmente produzido através do processo de transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal e animal, tendo o glicerol como subproduto. Uma tonelada de biodiesel resulta em cerca de 110 kg de glicerol bruto ou 100 kg de glicerol puro (KNOTHE e VAN GERPEN, 2015).

Com o rápido aumento da oferta de glicerol no mercado mundial, o preço do produto refinado caiu drasticamente, atingindo o valor mínimo de 40~110 \$/ton em 2011 (QUISPE *et al.*, 2013). Preços tão baixos causaram um efeito rebote fazendo com que países que, historicamente não o utilizavam, passassem a adotá-lo como substituinte na indústria cosmética e alimentícia. Tal procura fez com que houvesse uma recuperação parcial do preço, avaliando-o entre 900~1000 \$/ton. Porém, durante o último trimestre de 2018, o preço da glicerina caiu e isso aconteceu em diferentes ritmos e diferentes mercados. Esse fenômeno aconteceu na China e no Brasil afetando posteriormente EUA e Argentina. Na Europa, os preços da glicerina refinada caíram 20 % desde o início do ano de 2018 (OLEOLINE, 2018).

No Brasil, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória, e tem ocorrido um crescimento gradual da porcentagem de biodiesel adicionado compulsoriamente ao óleo diesel. A partir de março de 2017, a mistura passou a ser de 8 %, em volume, conforme Lei 13.263/201. Atualmente, tem-se 11 % de biodiesel no diesel brasileiro. Em 2018, foram gerados 440,63 mil m³ de glicerol como subproduto da produção de biodiesel (B100), 17,65 % a mais que em 2017. Portanto, encontrar uma destinação apropriada ao glicerol excedente, pode, além de agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel, resolver as questões ambientais associadas ao excesso de glicerol gerado (ANP, 2019).

O glicerol é uma matéria-prima bastante versátil para a produção de uma variedade de produtos químicos, polímeros e combustíveis. Alguns dos processos descritos na literatura incluem polimerização; esterificação para produzir aditivos, como terc-butanol (octano), para combustíveis (JANAUN, 2010); desidratação para produção de acroleína, um importante intermediário na manufatura de polímeros (HAIDER, 2012); oxidação seletiva a dihidroxiacetona, um versátil composto extensivamente utilizado como ingrediente cosmético (RODRIGUES, 2011), entre outros. Além disso, a transformação catalítica do glicerol com diferentes metais, sob atmosfera de hidrogênio ou em atmosfera inerte, pode levar a uma ampla faixa de produtos químicos (NAKAGAWA, 2010; NAKAGAWA *et al.*, 2011).

O 1,2-propanodiol e o ácido láctico são dois produtos químicos importantes que também podem ser produzidos através da transformação catalítica do glicerol. O 1,2-propanodiol é utilizado na indústria alimentícia, substituindo o anticongelante 1,2-etanodiol por ser menos tóxico, e também como matéria-prima na produção de filmes e fibras de resinas de poliéster. Isso demonstra sua versatilidade e potenciais de aplicação em ramos diversos (YUAN, 2009).

O ácido láctico, por sua vez, é bastante empregado como hidratante na indústria cosmética, sendo também aplicado como mordente (substância química que aumenta a durabilidade da cor no tecido) na indústria têxtil e, além disso, também é usado na indústria de laticínios como conservante e regulador de pH. Recentemente, vem sendo adotado como precursor de solventes “verdes”, tal como o lactato de etila e na síntese de poliácido láctico (PLA – polylactic acid), o qual é cada vez mais utilizado na produção de embalagens biodegradáveis (DRUMRIGHT *et al.*, 2000; AURAS *et al.*, 2011).

Atualmente, a produção comercial de ácido láctico é realizada principalmente por fermentação anaeróbica de carboidratos, como glicose, sacarose ou lactose. Embora a fermentação tenha um rendimento elevado (90 %) em ácido láctico, existem diversos problemas que podem ser associados ao processo, tais como: (1) o preço elevado das culturas de microrganismos aplicadas, (2) especificidade e concentração do substrato, (3) inibição por subprodutos formados e pelo próprio produto (ácido láctico), (4) toxicidade desses subprodutos, (5) o alto custo dos processos para separação e purificação dos mesmos, entre outros (EŞ *et al.*, 2018).

A transformação hidrotérmica do glicerol a ácido láctico em meio alcalino apresenta-se como uma alternativa ao processo convencional fermentativo. Nela, ocorre uma série de mecanismos reacionais promovidos pela presença de elevada temperatura e

de base forte (KISHIDA *et al.*, 2006). Estudos apresentados na literatura mostraram que essa reação pode apresentar melhores resultados caso sejam aplicados catalisadores em substituição à rota hidrotérmica, pois é necessária uma elevada temperatura para ocorrer, e isso pode prejudicar a formação do ácido láctico devido a sua degradação térmica. Catalisadores heterogêneos de metais nobres e de transição, principalmente cobre, demonstraram bons resultados na transformação do glicerol a ácido láctico, na presença de uma base forte (geralmente NaOH ou KOH) (ROY *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2016).

Um estudo conduzido por LIU *et al.* (2015) avaliou a influência de óxidos básicos (MgO, CaO, SrO) no desempenho da reação de transformação do glicerol a ácido láctico utilizando catalisadores de cobre, em regime de batelada e sem adição de base. Os resultados dessa pesquisa demonstraram que havia maiores conversões e rendimentos conforme a força básica dos suportes aumentava.

O presente grupo realizou também uma pesquisa na qual catalisadores de Cu foram testados frente a suportes com diferentes forças básicas (MgO, ZnO e Al₂O₃), e concluiu-se que, o MgO, que possuía a maior basicidade, apresentou os melhores resultados de conversão do glicerol, rendimento e seletividade a ácido láctico (MOREIRA *et al.*, 2016). E de acordo com CHEN *et al.* (2014) e LIU *et al.* (2015), o CaO apresenta sítios básicos fortes, sendo um bom candidato para associação com o MgO para realizar uma melhora das propriedades do suporte catalítico. Desta forma, é importante que se desenvolvam estudos que avaliem o uso combinado de suportes básicos em conjunto com a fase ativa do catalisador.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a conversão do glicerol em ácido láctico em meio alcalino, empregando sistema reacional de fluxo contínuo utilizando catalisadores de cobre suportados em óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) em diferentes proporções mássicas CaO/MgO (0 %, 5 %, 10 %, 15 % e 100 %).

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Síntese e caracterização dos catalisadores utilizando diferentes técnicas como: fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), propriedades texturais, redução a temperatura programada (TPR-H₂) e dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂);
- ✓ Avaliar o desempenho da reação de conversão do glicerol a ácido láctico utilizando diferentes bases (KOH e NaOH);
- ✓ Avaliar o desempenho dos diferentes catalisadores sintetizados na reação de conversão do glicerol a ácido láctico usando a melhor base;
- ✓ Com a base e o catalisador que apresentarem os melhores resultados em termos de rendimento a ácido láctico, averiguar a influência dos parâmetros: (1) temperatura/pressão, (2) razão molar base/glicerol e (3) concentração de glicerol na reação de conversão do glicerol a ácido láctico;
- ✓ A partir da melhor base, melhor catalisador e melhores parâmetros obtidos, investigar o desempenho catalítico utilizando glicerina bruta na reação de conversão do glicerol a ácido láctico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O efeito estufa e emissões de CO₂

Desde que se deu início à revolução industrial, o consumo de combustíveis fósseis aumentou de forma muito rápida. O uso indiscriminado dessa fonte de energia levou a altas emissões de dióxido de carbono nos séculos XIX e XX (RITCHIE e ROSER, 2017). Esse gás é conhecido como um dos gases de efeito estufa, devido a sua condição de absorver e emitir radiação térmica. Sem os gases do efeito estufa, como o CO₂, metano e óxido nitroso a vida na Terra seria muito inóspita, uma vez que a temperatura média global seria de -18 °C. Nas últimas décadas, no entanto, tem-se observado mudanças climáticas alarmantes. Muito disso se deve às emissões dos gases do efeito estufa que são lançados na atmosfera (CAO, 2017).

Segundo alguns estudos, a temperatura do mar terrestre tem subido desde a década de 20, e isso pode causar consequências indesejadas. Enchentes, tempestades, furacões e tsunamis são alguns dos eventos causados pelo fenômeno de aquecimento global, provocado pela emissão descontrolada dos gases do efeito estufa na atmosfera. Na Figura 2.1 é possível observar que desde a década de 40 houve um aumento significativo na temperatura do mar (BAER, 2016).

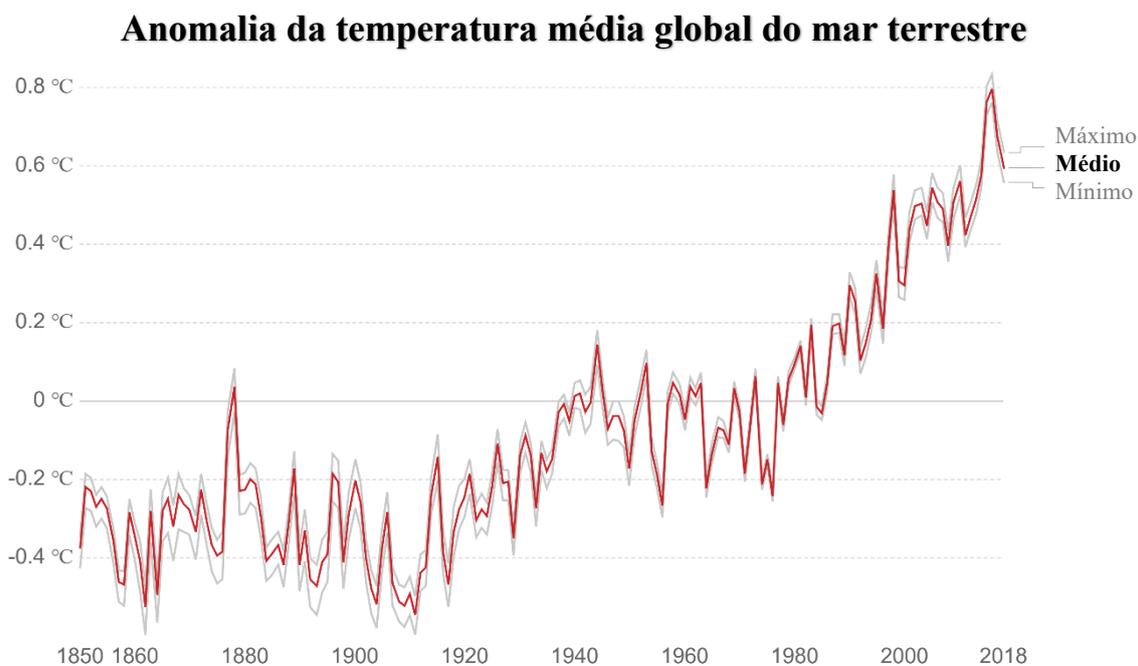


Figura 2.1: Anomalia média da temperatura global do mar terrestre (1850-2018) em relação à temperatura média de 1961-1990 em graus celsius (°C) (Adaptado RITCHIE e ROSER, 2017).

Na Figura 2.2 é possível observar as emissões acumuladas desde a revolução industrial. Nota-se que a África, América Latina e Ásia iniciaram as emissões muito tempo depois da América do Norte e Europa, o que é de razoável consistência levando em consideração o desenvolvimento industrial tardio. A China, no entanto, chama a atenção com o rápido crescimento de emissões nas últimas décadas, se tornando o segundo país que mais emite CO₂ no mundo (RITCHIE e ROSER, 2017).

Emissões acumuladas de dióxido de carbono, 2017

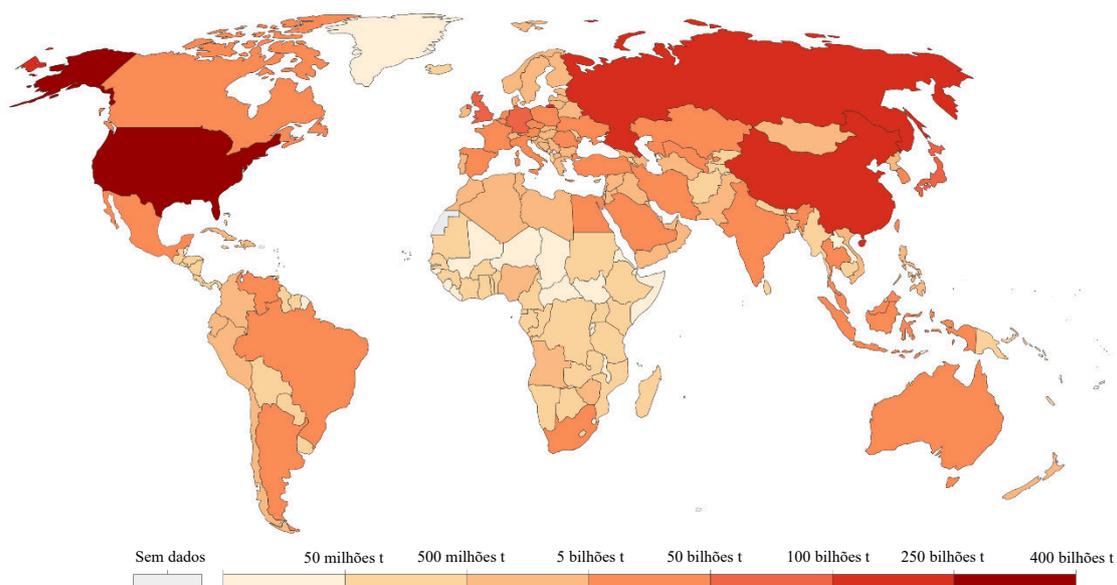


Figura 2.2: Emissões cumulativas mundiais de CO₂, em toneladas, oriundas de combustíveis fósseis e cimento desde 1751 (Adaptado RITCHIE e ROSER, 2017).

Em 2017, foram emitidas, mundialmente, 36,15 bilhões de toneladas de CO₂, sendo 12,46 bilhões de toneladas provenientes de fontes de petróleo. Dados como esses são alarmantes, e demonstram que políticas mais sustentáveis de geração de energia são necessárias (RITCHIE e ROSER, 2017). Desde a década de 70 incentivos à utilização de energias renováveis vem ganhando força. Foram feitos diversos acordos e protocolos (como o de Kyoto, por exemplo) visando inibir a emissão, e criando até mesmo um mercado de carbono, no qual era possível comprar e vender emissões de carbono. Empresas começaram a se tornar cada vez mais “verdes” e envolvidas com essa causa. Dentre as energias renováveis que vêm ganhando maior destaque pode-se citar as energias hidráulica, solar, eólica, geotérmica e de biomassa.

2.2 Biodiesel

Dentro desse cenário de mudanças climáticas globais, o biodiesel está cada vez mais em evidência. Por se tratar de uma fonte de origem renovável, ao utilizá-lo, o carbono emitido pelo biocombustível é novamente fixado pelas plantas, na etapa de crescimento das mesmas, que, posteriormente, darão origem a novos biocombustíveis (STOUGIE, 2018).

No que tange à atmosfera terrestre, o carbono se apresenta, principalmente, na forma de CO_2 , sendo movimentado por inúmeros processos naturais. Dentre esses processos, pode-se citar a fotossíntese, que é realizado por organismos autotróficos (plantas e algas) para a obtenção de energia. Desse modo, esses organismos são capazes de captar o CO_2 atmosférico e transformá-lo em uma molécula orgânica, que poderá ser glicose, reserva energética (como amido), ou a própria estrutura da planta em si. Ao utilizar o carbono de fontes fósseis, há um deslocamento desse elemento de uma reserva para a atmosfera, e essa fonte de CO_2 não é compensada, como no ciclo do carbono que é visto na natureza. Esse comparativo pode ser visto na Figura 2.3.

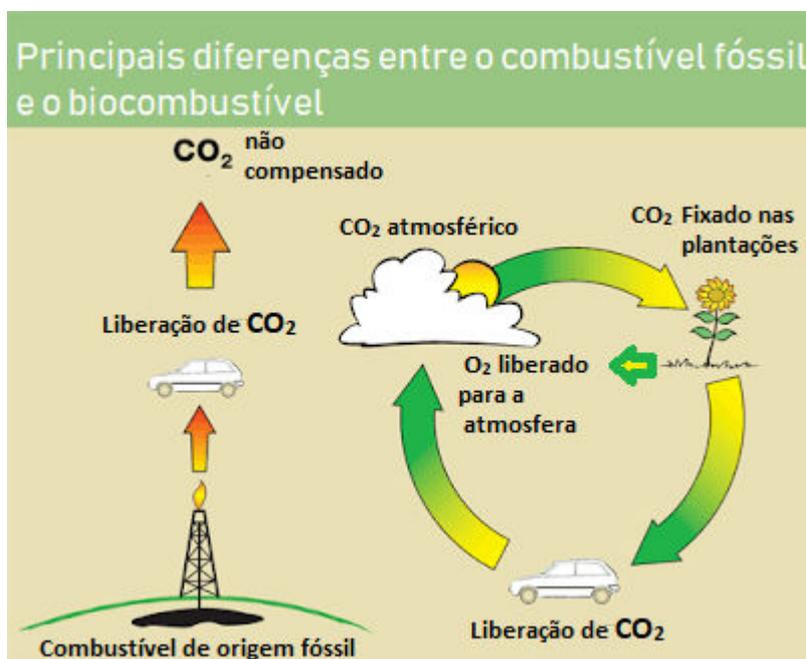


Figura 2.3: Elucidação do ciclo energético da biomassa, demonstrando a compensação do CO_2 do biocombustível e suas diferenças frente ao combustível convencional (Adaptado de AZEVEDO *et al.*, 2011).

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica, biomassa é “todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar. A energia solar é convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos” (ANEEL, 2005). Ainda de acordo com esse órgão, estima-se que a biomassa, represente cerca de 14 % de todo consumo mundial de energia primária, sendo maior em países em desenvolvimento, chegando a uma parcela de quase 60 % na África. O biodiesel comercializado no Brasil tem como matérias-primas principais os óleos vegetais, gorduras animais e algas. As mais utilizadas são a soja e o sebo bovino (CARRARO, *et al.*, 2018).

No Brasil, a mistura do biodiesel ao diesel fóssil começou no ano de 2004, em regime experimental e, entre 2005 e 2007, na proporção de 2 %, a comercialização passou a ser facultativa. A obrigatoriedade da adição veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel de forma definitiva na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi continuamente acrescido pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) até o atual percentual de 11 % (2019 - B11), e até março de 2023, todo diesel fóssil comercializado no Brasil deverá conter 15 % de biodiesel (B15) em sua composição, conforme demonstra a Figura 2.4.

A obrigatoriedade do uso do biodiesel no óleo diesel provocou, e provocará, um crescimento da produção de biodiesel no país. Segundo dados da ANP, a produção anual em 2018 atingiu 5,4 bilhões de litros. As estimativas do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) é que a produção brasileira de biodiesel evolua para mais de 10 bilhões de litros por ano até 2023, tornando o Brasil o maior produtor mundial de biodiesel.

O mercado brasileiro é capaz de absorver todo o biodiesel que é produzido, sendo o mesmo comercializado nos leilões da ANP. Estima-se que a indústria brasileira possua uma capacidade instalada de 7,7 bilhões de litros/ano (CARRARO *et al.*, 2018). A produção de biodiesel se encontra em crescimento acelerado, e como consequência, a quantidade de subprodutos gerados, principalmente o glicerol bruto, também tem aumentado substancialmente.

Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)

Evolução da Mistura

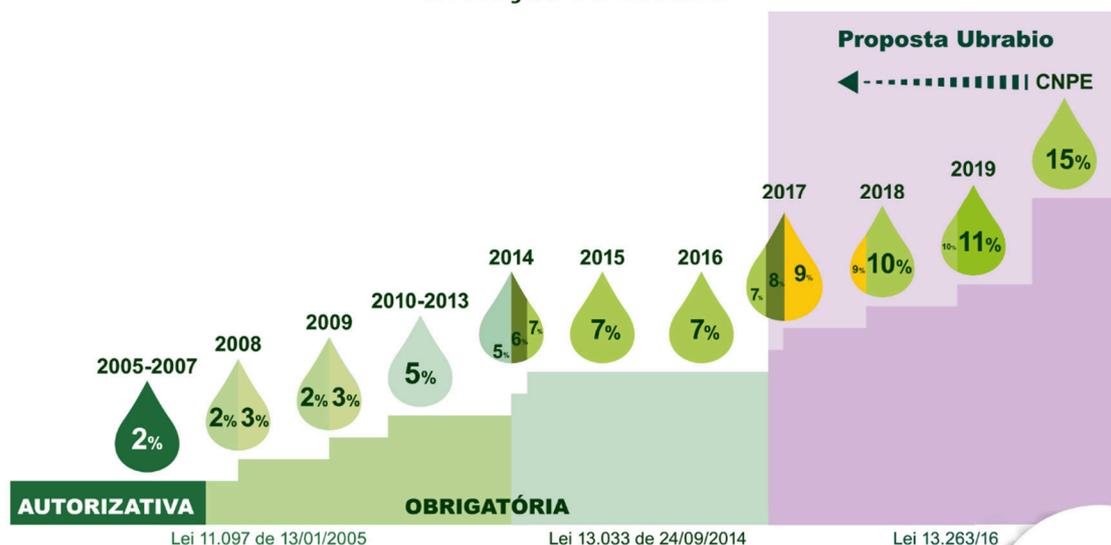


Figura 2.4: Evolução da adição do biodiesel ao diesel convencional ao longo dos anos e perspectivas futuras no Brasil (Ubrabio, 2017).

Desde o século XX, o glicerol era produzido mundialmente de forma estável e em baixa quantidade. A partir de 2003, devido a regulamentação aplicada na União Europeia da utilização de biocombustíveis e combustíveis renováveis nos transportes (adição de 5,75 % até 2010), houve um grande aumento na produção de biodiesel e consequentemente de glicerol (CIRIMINNA *et al.*, 2014). Até 2005, o glicerol mundial era produzido basicamente pela União Europeia em uma quantidade relativamente baixa. Posteriormente, entre 2006 e 2007, alguns outros países como Estados Unidos, Malásia, Indonésia, Índia e China aderiram ao programa do biodiesel, aumentando acentuadamente a sua produção e, com isso, a de glicerol bruto (AYOUB *et al.*, 2012).

2.3 Glicerol

O glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC) é um líquido oriundo de matérias-primas naturais e petroquímicas. Não apresenta cor, cheiro e apresenta sabor doce, tendo seu nome proveniente da palavra grega para esta característica, glykos. Foi descoberto através do aquecimento de azeite de oliva com litargírio (PbO) pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele em 1779. É um líquido polar e viscoso a temperatura ambiente, solúvel em água e outros meios polares, parcialmente solúvel em solventes usuais (éter e dioxano)

e insolúvel em hidrocarbonetos e outros meios não polares (MOTA *et al.*, 2017; PAGLIARO *et al.*, 2008).

A molécula do glicerol possui três grupos funcionais hidroxila que garantem propriedades hidrofílicas e higroscópicas a esse composto. Ela também possui uma estrutura altamente flexível, sendo capaz de formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (PAGLIARO *et al.*, 2008). A estrutura molecular do glicerol está representada na Figura 2.5.

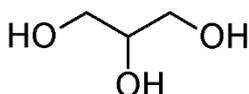


Figura 2.5: Estrutura molecular do glicerol.

Os vocábulos glicerol e glicerina comumente são utilizados de forma intercambiável na literatura, porém apresentam significados distintos. Enquanto o termo glicerol condiz com o nome genérico do componente químico 1,2,3-propanotriol, o termo glicerina corresponde ao produto na sua forma comercial, com pureza acima de 95 % em peso de glicerol. O glicerol, quando no seu estado bruto, apresenta pureza de 70 % a 80 %, sendo usualmente purificado e concentrado (95,5 % a 99 %) para a venda comercial (PAGLIARO, *et al.*, 2008).

O glicerol apresenta um conjunto singular de propriedades físicas e químicas que são essenciais para uma grande gama de produtos do mercado mundial. Na sua forma anidra pura e sob pressão atmosférica, possui densidade de aproximadamente $1,26 \text{ g mL}^{-1}$, ponto de fusão em cerca de $18 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição em $290 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Tabela 2.1 são listadas algumas propriedades do glicerol.

Esse composto é conhecido como a molécula orgânica mais antiga isolada pelo ser humano, proveniente do aquecimento de gordura na presença de cinzas para produção de sabão (2800 a.C.). Todas as gorduras e óleos, tanto animal quanto vegetal, possuem o glicerol em sua constituição, apresentando-o em sua forma combinada, ligada a ácidos graxos, tendo, como exemplo, o ácido esteárico, oleico, palmítico e láurico, entre outros. A partir disso, ele é capaz de formar moléculas de triacilglicerol ou, mais popularmente conhecidas, como triglicerídeos (MOTA *et al.*, 2017).

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol (Adaptado de MOTA *et al.*, 2017)

Fórmula molecular	$C_3H_5(OH)_3$
Peso molecular (g)	92
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	17,8
Ponto de ebulição ($^{\circ}C$)	290
Viscosidade ($Pa\ s^{-1}$)	1,5
Pressão de vapor a $20^{\circ}C$ (mmHg)	<1
Densidade a $20^{\circ}C$ ($g\ mL^{-1}$)	1,261
Ponto de fulgor ($^{\circ}C$)	160 (copo fechado)
Calor de fusão a $18,07^{\circ}C$ ($cal\ g^{-1}$)	47,49
Temperatura de autoignição ($^{\circ}C$)	400
Temperatura crítica ($^{\circ}C$)	492,2
Pressão crítica ($^{\circ}C$)	42,5
Tensão superficial ($N\ m^{-1}$)	0,064
Calor específico ($cal\ g^{-1}\ ^{\circ}C^{-1}$)	0,579
Calor de combustão ($kcal\ mol^{-1}$)	397
Constante dielétrica ($25^{\circ}C$)	44,4
Momento de dipolo (Debye)	2,7

2.3.1 Rotas de obtenção do glicerol

O glicerol pode ser gerado através de diferentes rotas e matérias-primas. Historicamente, a rota mais tradicional foi a utilizada na indústria do sabão, em que o glicerol é obtido como subproduto da hidrólise de gorduras e óleos vegetais em sais carboxilato (sabão) (MOTA *et al.*, 2017; PAGLIARO *et al.*, 2017).

Durante o século XX, na primeira guerra mundial, a nitroglicerina (que era produzida a partir do glicerol) se tornou um produto de importância estratégica para poderio bélico dos países envolvidos. A partir disso, a rota tradicional tornou-se obsoleta, por não ser capaz de atender a demanda por glicerol, uma vez que sua produção não continha escala suficiente (MOTA *et al.*, 2017; PAGLIARO *et al.*, 2017).

Uma nova rota para obtenção do glicerol foi desenvolvida nesse período por conta dessa necessidade: a do propreno/epicloridrina. Nesse período também se destaca o crescimento da indústria petroquímica que uniu uma necessidade bélica com o desenvolvimento de tecnologias em ascensão. E partir de então o glicerol passou a ser produzido, majoritariamente, a partir da epicloridrina que era obtida do propileno de origem do petróleo, Figura 2.6 (BEATRIZ *et al.*, 2011).

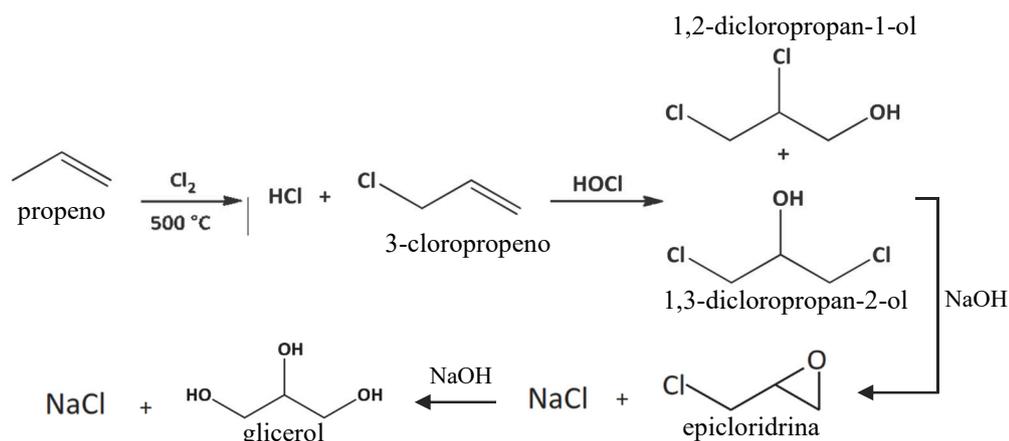


Figura 2.6: Produção de glicerol a partir do propeno (Adaptado de BEATRIZ *et al.*, 2011).

Atualmente, o glicerol é obtido como subproduto na produção do biodiesel, e, com o aumento da demanda desse último, houve a geração de glicerol excedente, tornando essa, a principal via de obtenção. E então, rotas que utilizem o glicerol como matéria-prima vêm sendo empregadas em larga escala ao invés de rotas que visem produzir mais glicerol (BEATRIZ *et al.*, 2011).

Uma tonelada de biodiesel resulta em cerca de 110 kg de glicerol bruto ou 100 kg de glicerol puro (YUAN, 2010; ADHIKARI *et al.*, 2008). Com o aumento da demanda de biodiesel no mercado um excedente de glicerol é gerado, o que tem provocado a diminuição do seu preço e o aumento das preocupações ambientais associadas com sua contaminação e descarte. No processo de fabricação mais utilizado, o biodiesel é produzido por uma reação de transesterificação entre óleo ou gordura e metanol ou etanol, catalisada por uma base (KOH ou NaOH), como mostra a Figura 2.7.

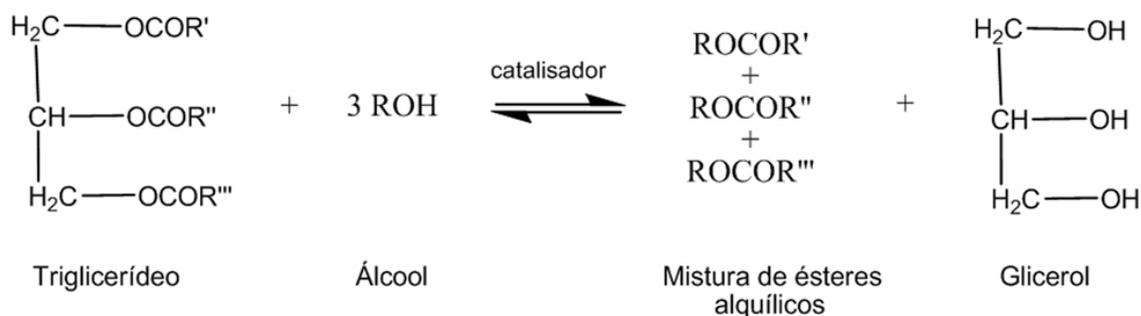


Figura 2.7: Reação de transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal e animal.

2.3.2 Purificação do glicerol

Após todo o processo reacional do biodiesel, há a separação do produto final em duas fases baseada na diferença de densidades e polaridades, onde a fase menos densa é rica em biodiesel e a fase mais densa é concentrada em glicerol (Figura 2.8) (ATADASHI *et al.*, 2011).



Figura 2.8: Separação de fases biodiesel/glicerol.

Em seu estado bruto, o glicerol tem um teor elevado de sais, sabão e uma cor substancial (amarelo a castanho escuro), e conseqüentemente, apresenta poucos usos diretos (ARDI *et al.*, 2015). O processo de purificação do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel compreende três etapas: (1) neutralização dos ácidos graxos e do catalisador básico, (2) separação do excesso de metanol por destilação (esse metanol retorna ao processo produtivo) e (3) a destilação à vácuo para a purificação do glicerol, *em si*. O processo mais tradicional de purificação do glicerol é a destilação a pressão reduzida, porém o custo desse processo ainda é elevado (BEZERRA MENDES *et al.*, 2012). Um esquema desse processo pode ser visto na Figura 2.9. Uma solução econômica combina a eletrodialise, nanofiltração e resinas de troca iônica para se obter um teor de pureza maior que 99,5 %, (MOTA *et al.*, 2017).

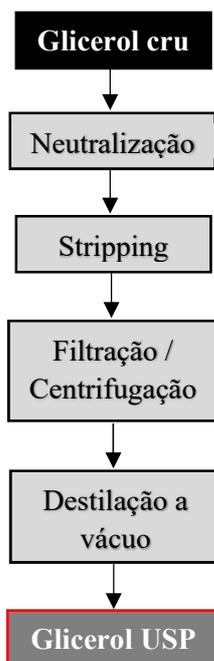


Figura 2.9: Esquema das etapas de purificação do glicerol (Adaptado de PAGLIARO *et al.*, 2017).

2.3.3 Aplicações do glicerol

O primeiro uso técnico do glicerol foi em 1846, quando o químico italiano Ascanio Sobrero produziu trinitrato de glicerol (nitroglicerina), ao misturá-lo com uma solução concentrada de ácido nítrico e sulfúrico, em baixa temperatura, separando um líquido oleoso. Mais tarde, em 1863, graças à intervenção de Alfred Nobel, esse composto explosivo pôde ser controlado através da adição de sílica, passando a ser nomeado de dinamite e tendo assim uso comercial. Atualmente, a nitroglicerina (dinamite) ainda é bastante empregada como explosivo em construções e demolições, além de ser utilizada para outros propósitos, como por exemplo, vasodilatação na área da medicina (MOTA *et al.*, 2017).

Existem inúmeras aplicações nas quais o glicerol/glicerina pode ser utilizado, dentre elas se ressalta: (1) alimentos e bebidas, (2) drogas e aplicações farmacêuticas, (3) cosméticos e produtos de higiene pessoal. Frente ao amplo espectro de utilizações desse composto, se pode afirmar que se trata de um produto altamente versátil e com grande valor para diversos tipos de indústrias (MOTA *et al.*, 2017).

Apesar do glicerol apresentar um mercado tradicional com diversas aplicações em setores alimentícios, de cosméticos, farmacêuticos, têxteis e de polímeros (Figura 2.10),

a sua produção não é completamente absorvida pelo mercado atual e ainda gera um grande excedente.

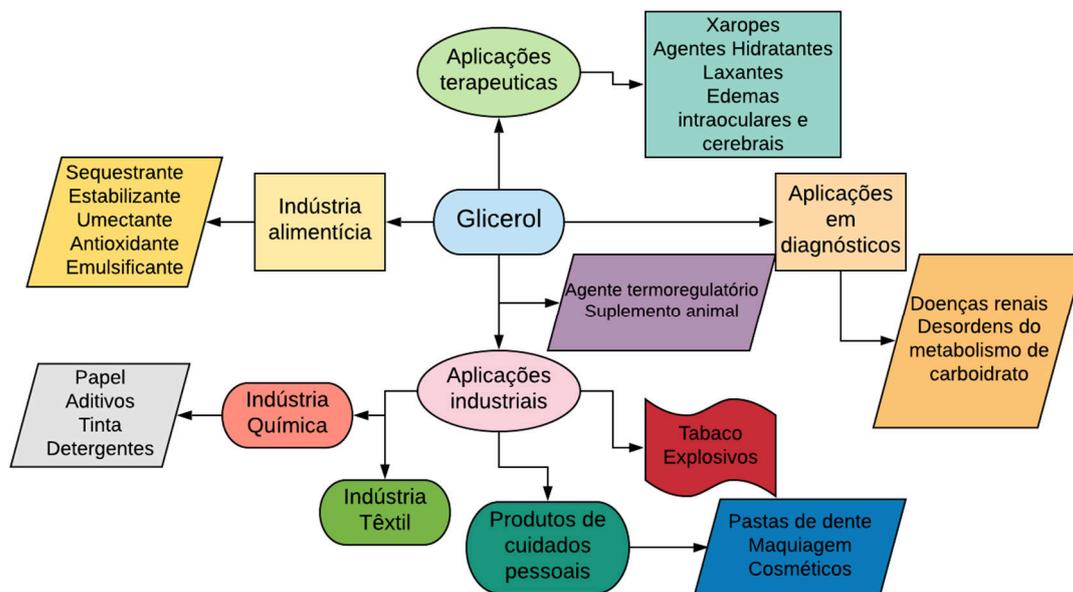


Figura 2.10: Aplicações do glicerol (Adaptado de MOTA *et al.*, 2017).

Na Tabela 2.2 se observam os diferentes tipos de glicerol existentes e seus principais destinos finais. O glicerol de grau técnico é usado como base para a obtenção de outros produtos químicos. Já o glicerol proveniente de óleos vegetais e animais pode ser utilizado na indústria farmacêutica e de alimentos (FCC).

Tabela 2.2: Diferentes tipos de glicerol existentes e seus destinos finais (Adaptado de MOTA, *et al.*, 2017).

Tipos de Glicerol	Conteúdo de Glicerol (%)	Aplicações
Glicerol Bruto	70-90	Uso como suplemento alimentar animal
Grau técnico	Grau técnico 99,5 (não certificado, principalmente > 96 %)	Adequado como matéria-prima para a indústria química
US Pharmacopeia (USP)	99,5 USP (base animal)	Usado em cosméticos; produtos farmacêuticos e alimentos
US Pharmacopeia (USP)	99,5 USP (base vegetal)	Usado em cosméticos; produtos farmacêuticos e alimentos
Codex Químico de Alimentos (FCC)	99,7 USP/FCC-Kosher	Usado em alimentos

2.3.4 Mercado do glicerol

Em 2005, os maiores fornecedores de glicerol do mundo eram a Procter and Gamble (empresa de produtos de cuidados pessoais), Cognis (empresa de suplementos alimentícios) e Uniqema (empresa de cuidados pessoais), que reuniam mais de um terço do mercado. Apenas 5 anos depois, em 2010 as empresas de biodiesel (principalmente do sudeste da Ásia) já dominavam esse mercado. Em 2015, o mercado se consolidou com grupos produtores de biodiesel responsáveis por uma parcela de 65 % do mercado (PAGLIARO *et al.*, 2017).

Pode-se dizer que a oferta de glicerol já foi proveniente da demanda de sabão utilizado pelas indústrias farmacêuticas e de cuidados pessoais, porém agora, sua oferta se encontra muito ligada à fatores políticos e de incentivos fiscais às políticas de adição de biodiesel ao diesel convencional, e ao preço do petróleo em si. O glicerol pode ser comercializado como: (1) glicerol bruto, que passou apenas por uma etapa de purificação, possuindo 80 % de pureza e (2) glicerol de alta pureza, 99,5 % (PAGLIARO *et al.*, 2017).

Com a política de incorporação do biodiesel ao diesel comum, a produção de glicerol cresceu de forma muito mais rápida que as indústrias eram capazes de absorver, tornando-o um produto excedente no mercado. Pela lei da oferta e da procura, o preço do glicerol despencou, e apesar de avisos de analistas de mercado, a produção do biodiesel nunca foi diminuída. Em 2015 foi produzido 4 milhões de toneladas, sendo as indústrias oleoquímicas responsáveis por boa parte dessa produção. No fim de 2016, o preço do glicerol enviado para a China foi de US \$ 190-200 / tonelada. O repentino aumento da oferta de glicerol provocou uma enorme queda no valor do produto, atingindo uma faixa de 0,03 a 0,05 \$/kg (GHOLAMI *et al.*, 2014).

A Figura 2.11 mostra um gráfico sobre a produção anual mundial de glicerol e suas estimativas para 2020, no qual observa-se que a tendência é que se aumente sua produção. Tendo isso em vista, é de grande importância que outras estratégias para a absorção do glicerol excedente do mercado sejam traçadas.

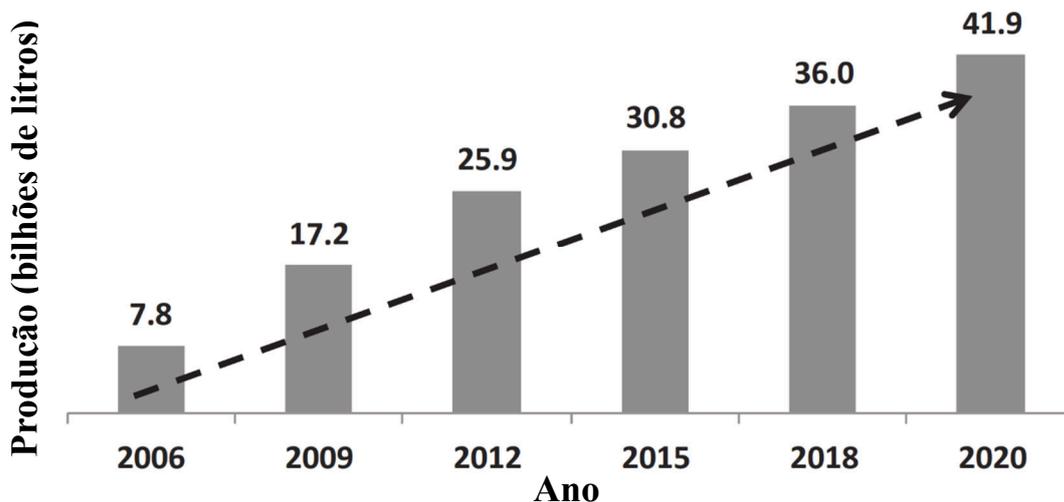


Figura 2.11: Produção mundial do glicerol cru entre os anos de 2006-2018, com perspectivas para 2020 (Adaptado de MOTA *et al.*, 2017).

No cenário nacional, em 2018 foram produzidos 440,6 mil m³ de glicerina. Isto representou um aumento de 17,7 % a mais que em 2017 (ANP, 2019). A Figura 2.12 apresenta a evolução de glicerina gerada devido a produção do biodiesel no país entre os anos de 2009 e 2018.

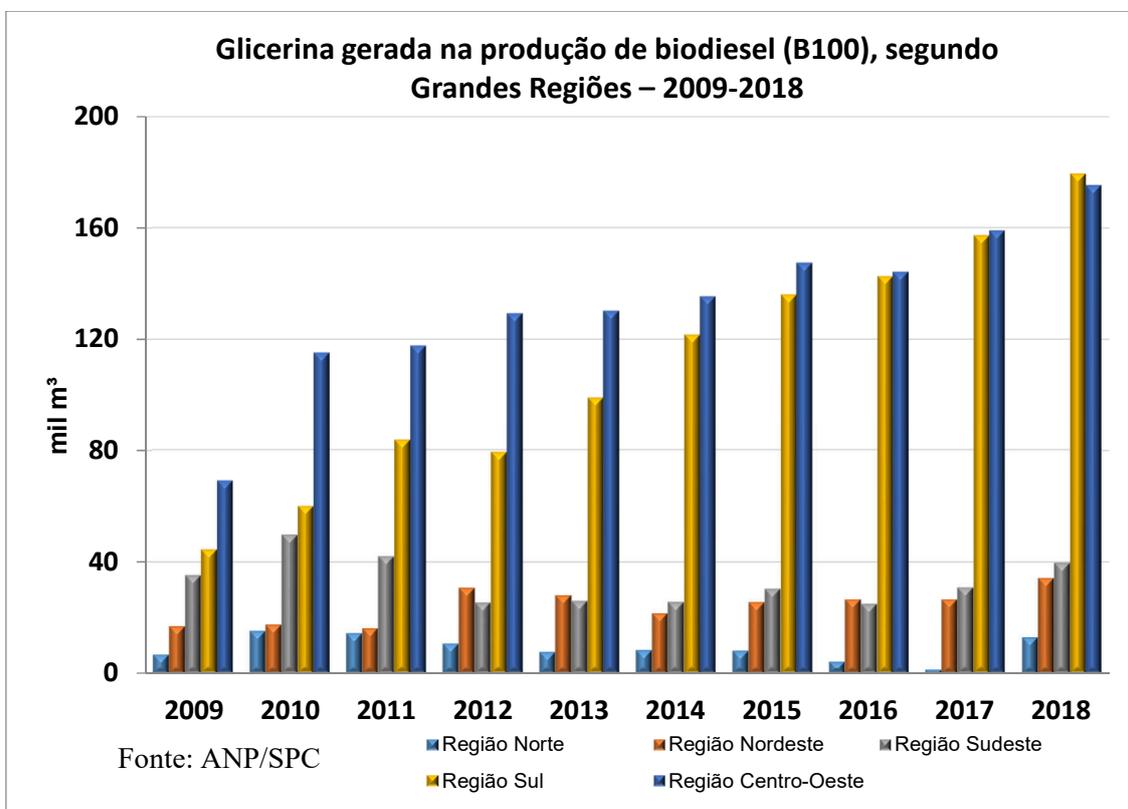


Figura 2.12: Evolução da produção de glicerina a partir do biodiesel (B100) por região no Brasil (ANP, 2019).

Em 2015, uma conferência organizada em Paris, para discutir meios de lidar com a oferta de glicerol, chegou à conclusão de que o desenvolvimento do mesmo como plataforma de produção para novos produtos é, atualmente, uma das melhores alternativas para viabilizar novamente a sua comercialização (PAGLIARO *et al.*, 2017).

Com grande parte desse volume sem destino, o glicerol tem sido considerado um passivo ambiental, sendo estocado e muitas vezes utilizado como fonte de energia calorífera nos próprios processos (apud FREITAS, 2013). Diversos pesquisadores vêm estudando diferentes rotas de aproveitamento do glicerol, buscando obter produtos de maior valor agregado.

A Figura 2.13 mostra uma pirâmide com o valor dos derivados do glicerol e suas aplicações, na qual nota-se que produtos como ácido láctico, glicérico, diidroxiacetona e derivados similares obtidos por processos catalíticos ou biocatalíticos situam-se no topo da pirâmide possuindo maior valor. Por outro lado, o glicerol refinado e o glicerol cru possuem os menores valores.



Figura 2.13: Pirâmide do valor dos derivados do glicerol e suas aplicações (Adaptada de PAGLIARO *et al.*, 2017).

2.3.5 Conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado

Existem diversas rotas de conversão do glicerol em produtos com maior valor agregado, como por exemplo, a esterificação, carboxilação, hidrogenólise (redução), reforma, fermentação, oxidação, desidratação, além da rota estudada neste trabalho. Estas rotas estão listadas na Figura 2.14 e as mais estudadas, na literatura, serão brevemente descritas a seguir.

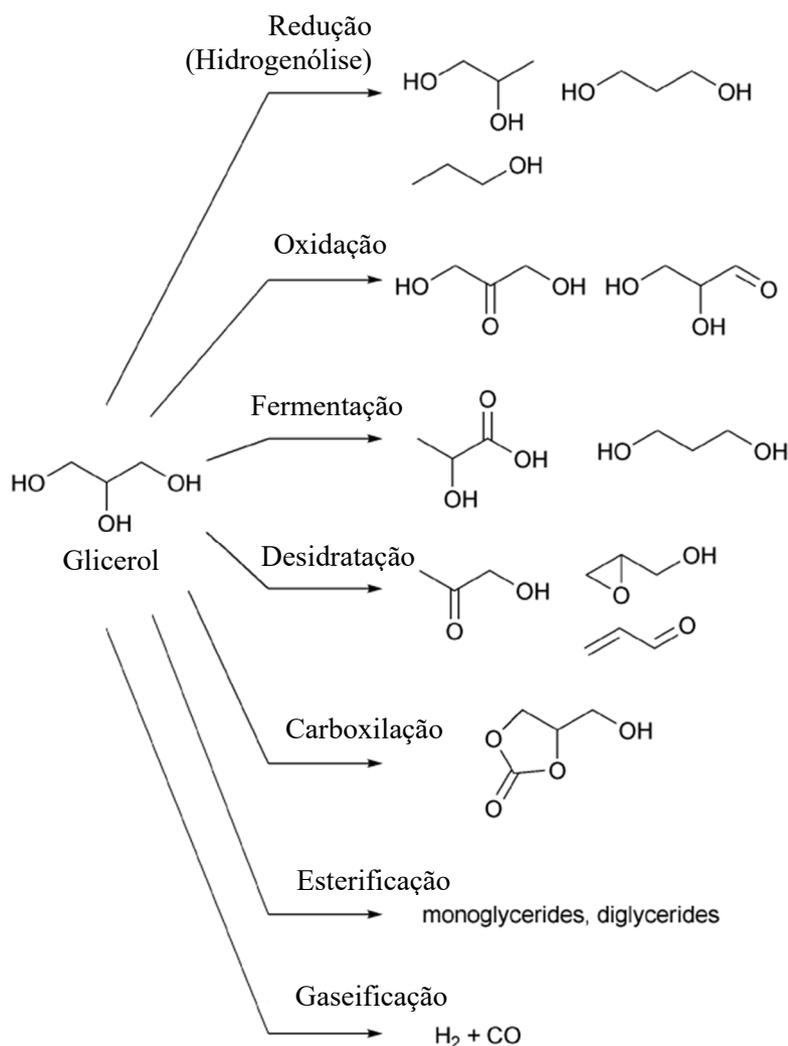


Figura 2.14: Rotas de conversão do glicerol (Adaptado de NAKAGAWA *et al.*, 2011).

a) Esterificação do glicerol

Inúmeros produtos podem ser originados da esterificação do glicerol, e por isso, nos últimos anos esse processamento tem ganhado enfoque. As principais reações podem ser divididas em esterificação com ácidos carboxílicos e carboxilação.

A esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos resulta em monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG). MAGs são moléculas anfifílicas e úteis como surfactantes não iônicos e emulsificantes (PAGLIARO *et al.*, 2008).

b) Hidrogenólise do glicerol

A partir da hidrogenólise do glicerol é possível obter os produtos 1,3-propanodiol e 1,2-propanodiol. O 1,3-propanodiol sofre uma reação de copolimerização com ácido tereftálico para produzir o poliéster conhecido como SORONA da DuPont e CORTERRA da Shell. O 1,2-propanodiol é um produto químico importante, que pode ser produzido a partir de óxido de propileno. Estes dióis podem ser produzidos por uma via alternativa envolvendo desidroxilação seletiva de glicerol através de hidrogenólise química ou redução biocatalítica.

Tais compostos são largamente utilizados na fabricação de carpete e fibras têxteis e possuem propriedades únicas em termos de resistência química, estabilidade à luz, recuperação elástica e capacidade de corar (PAGLIARO *et al.*, 2008). Atualmente, 1,3-propanodiol é produzido a partir de derivados de petróleo como o óxido de etileno (via Shell) ou acroleína (rota Degussa-DuPont) através do uso de catalisadores (BEHR *et al.*, 2008).

c) Reforma do glicerol

A reforma do glicerol tem como principal aplicação a produção de gás hidrogênio, gerando CO₂ como subproduto da reação. Dentro de certas condições de reforma, pode também gerar gás de síntese (H₂/CO) que permite a formação de inúmeros produtos químicos importantes. Esse tipo de gás pode ser empregado em reações de Fischer-Tropsch com a grande vantagem da mistura de CO/H₂ não conter quaisquer impurezas de oxigênio, tornando a reação muito mais fácil. Existem dois tipos de reforma: a reforma a vapor e a reforma em fase líquida do glicerol. A primeira, geralmente ocorre a pressão

atmosférica, com temperatura superiores a 400 °C e tem como principais produtos o CO₂ e H₂. Já a reforma em fase líquida é uma variação da reforma a vapor do glicerol, no qual ele é mantido em sua forma líquida. Emprega temperaturas menores, porém com pressões mais elevadas (25-50 bar) para gerar os mesmos produtos (BEHR *et al.*, 2008).

Os catalisadores utilizados na reforma do glicerol, tais como platina, paládio ou níquel, mostram uma elevada seletividade para a produção de hidrogênio, porém, catalisadores a base de níquel tendem a desativar com o tempo, por razões de formação de coque. O suporte também desempenha um papel importante na seletividade do processo: suportes básicos ou neutros favorecem a formação de hidrogênio e dióxido de carbono (DAVDA *et al.*, 2005).

d) Carboxilação do glicerol

A carboxilação do glicerol produz o carbonato de glicerol (4-hidroxi-1,3-dioxolan-2-ona (GC)) que é um líquido polar prótico incolor. Sendo não tóxico e tendo um ponto de ebulição elevado, GC é um solvente útil para plásticos e resinas. Também tem potencial como biolubrificante, devido à sua adesão a superfícies metálicas e resistência à oxidação, hidrólise e pressão. Pode ser preparado diretamente, com rendimento elevado, a partir de glicerol e dimetil carbonato em uma reação catalisada por lipases (PAGLIARO *et al.*, 2008). Um método alternativo de obtenção deste carbonato é por catálise heterogênea, utilizando quantidades equimolares de ureia e glicerol e com uso de um catalisador mineral de sulfato de zinco (Zn(CH₃.C₆H₄.SO₃)) (YOO *et al.*, 2003).

e) Fermentação do glicerol

O glicerol também tem sido utilizado constantemente em rotas fermentativas para obtenção de produtos de maior valor agregado e vários microrganismos vêm sendo empregados de acordo com o produto final de interesse. Existem diversos exemplos, como: a produção de ácido propiônico utilizando a bactéria *P. Freudenreichii*, como mostra a Figura 2.15; produção de 1,3-propanodiol utilizando bactérias como *Bacillus*, *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Clostridium* e *Lactobacillus* (BEHR *et al.*, 2008); produção de etanol e hidrogênio a partir da bactéria *E. aerogenes* (ITO *et al.*, 2005); produção de ácido láctico a partir da bactéria *Escherichia coli* (MAZUMDAR *et al.*, 2010).

Apesar da versatilidade de microrganismos e produtos formados, estes processos apresentam grande custo em relação ao complexo meio de cultura exigido e nos processos de separação e purificação.

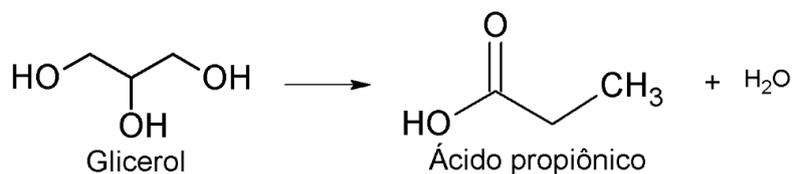


Figura 2.15: Fermentação do glicerol em ácido propiônico (Adaptado de WANG e YANG, 2013).

2.4 Ácido láctico

O ácido láctico, ou ácido 2-hidroxiopropanóico (Figura 2.16), é um líquido inodoro que varia de transparente a amarelo (a 15 °C e a 1 atm) sendo um ácido e um álcool ao mesmo tempo (KOMESU, 2017).

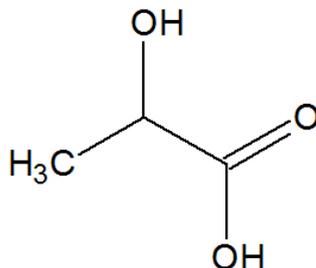


Figura 2.16: Estrutura química do ácido láctico.

Possui um alto valor comercial, por ser um ácido orgânico com uma longa história de aplicação nos mais diversos setores da indústria. Entre as aplicações mais comuns estão na indústria farmacêutica, têxtil, de alimentos e química. De alguns anos pra cá a demanda de ácido láctico tem aumentando significativamente por conta de seu uso como monômero para a produção de poli(ácido-láctico) (PLA). Algumas propriedades do ácido láctico estão descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Propriedades físicas e químicas do ácido láctico (Fonte: PubChem Database).

Fórmula molecular	C ₃ H ₆ O ₃
Massa molar (g mol ⁻¹)	90,08
Densidade a 20°C (g mL ⁻¹)	1,2
Ponto de fusão (°C)	17
Ponto de ebulição (°C)	122
Calor específico a 20 °C (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)	0,505
Pressão de vapor a 25 °C (mmHg)	0,0813
Calor de combustão (cal kg ⁻¹)	3615
Constante de dissociação a 20 °C (pKa)	3,86

O ácido láctico foi primeiramente descoberto em 1780 pelo cientista Scheele, e em 1839, Fremy conseguiu realizar a fermentação de diversos carboidratos e obter ácido láctico a partir deles. Apenas em 1857, Pasteur descobriu que o ácido láctico não era um componente do leite, e sim um metabólito de fermentações de microrganismos que estavam presentes no meio (KOMESU *et al.*, 2017).

A indústria de alimentos consome a maior parte do ácido láctico produzido no mundo, sendo utilizado como conservante, acidulante, flavorizante, aromatizante e emulsificante. Na indústria de cosméticos, é aplicado na produção de hidratantes e formulação de pomadas e loções. Na indústria farmacêutica, é usado em soluções de diálise e para nutrição parenteral. Na indústria química, pode ser empregado na produção de bases químicas e solventes orgânicos (BENEVENUTI *et al.*, 2016).

O grande interesse atual na produção do PLA está na produção de plásticos renováveis e biodegradáveis, tais como embalagens de alimentos e utensílios plásticos variados, os quais podem substituir os produtos fabricados com matéria-prima a base do petróleo. Além disso, os biopolímeros de PLA, por serem assimiláveis pelo corpo humano, podem ser empregados na produção de cápsulas de liberação lenta de fármacos, na regeneração de tecidos, suturas, fixação de ligamentos, regeneração de tecidos, entre outros (BERNARDO, 2014). A Figura 2.17 demonstra o percentual de aplicação de ácido láctico em cada setor.

Receita global do mercado de ácido láctico por aplicação, 2018 (%)

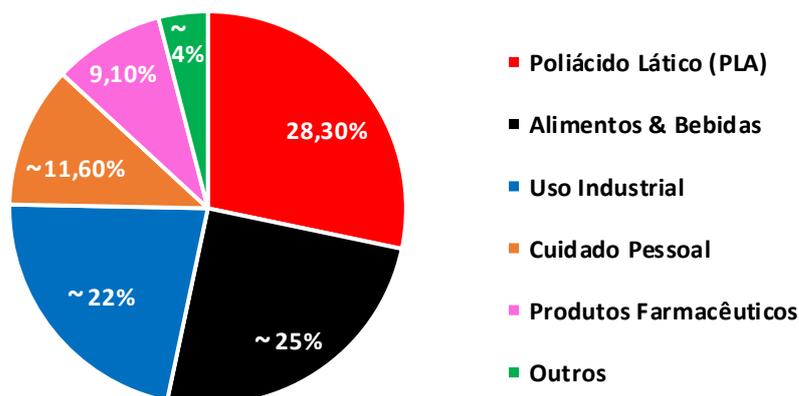


Figura 2.17: Aplicação do ácido láctico nos setores e seus percentuais (Adaptado de GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

Em 2013, a demanda de ácido láctico foi de 714,2 mil toneladas, com estimativas de alcançar 1,96 milhões toneladas em 2020. Os maiores mercados consumidores do mundo são, em primeiro lugar, Estados Unidos, consumindo cerca de 31 % de todo ácido láctico do mundo, em segundo lugar a China, seguida pela Europa Ocidental. Em 2010, o departamento de Energia dos Estados Unidos publicou um relatório no qual determinou elementos que poderiam ser considerados *building blocks* para o futuro e para formação de outros produtos, no qual o ácido láctico foi incluído (KOMESU *et al.*, 2017).

A produção de ácido láctico pode ser realizada através de rotas químicas ou bioquímicas, sendo a maior parte da produção mundial realizada pela rota bioquímica, também denominada rota fermentativa (KOMESU *et al.*, 2017). A produção via síntese química gera como produto uma mistura dos isômeros D e L e tem como principais vantagens o menor custo com a etapa de purificação e a ausência de substrato residual, problema bastante comum na rota fermentativa.

Alguns exemplos de rota química para produção do ácido láctico são: a hidrólise da lactonitrila, a oxidação do propilenoglicol e a reação entre acetaldeído, H₂O e CO. Apesar da possibilidade de produção pelas três formas citadas anteriormente, apenas a hidrólise da lactonitrila (Figura 2.18) é utilizada em escala industrial devido a sua viabilidade econômica (DATTA *et al.*, 1997; BENEVENUTI *et al.*, 2016).

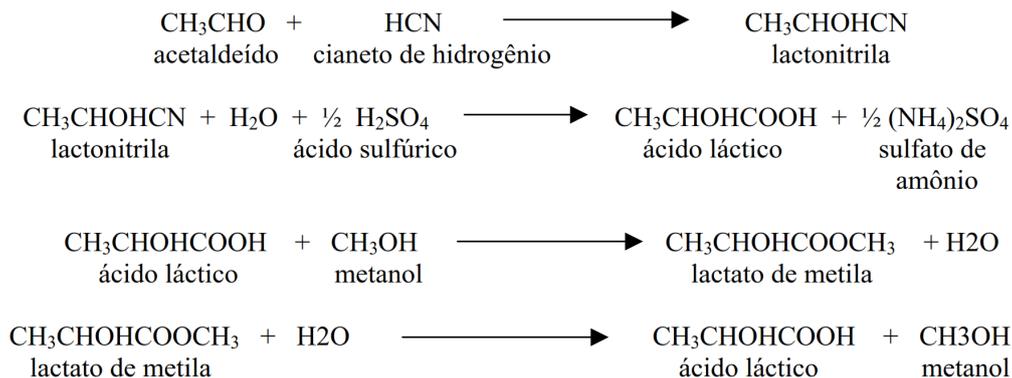


Figura 2.18: Síntese química do ácido láctico via hidrólise da lactonitrila e purificação com metanol (DATTA *et al.*, 1997).

A rota bioquímica para produção de ácido láctico a partir da biomassa utiliza como principal agente de fermentação as bactérias, que apresentam exigências nutricionais em aminoácidos e vitaminas para seu adequado crescimento e atividade fermentativa, o que torna o processo mais elaborado e caro (BENEVENUTI *et al.*, 2016).

Existem mais de 100 diferentes microrganismos produtores de ácido láctico, dentre os quais se destacam as bactérias homoláticas do gênero *Lactobacillus*. Nesse processo, o método convencional de separação do ácido láctico do meio fermentado é a precipitação, que necessita de etapas de filtração, tornando o processo oneroso. Esta fase chega a representar aproximadamente de 40 a 70 % do custo total da produção do ácido láctico (WANKAT *et al.*, 2007). O número e as etapas de purificação influenciam muito na qualidade e no preço do produto (IDLER *et al.*, 2015). Com isso, novas pesquisas vêm surgindo em busca de rotas alternativas e menos custosas de obtenção deste produto.

2.4.1 Produção de ácido láctico a partir do glicerol

Uma rota recentemente estudada e promissora é a conversão do glicerol a ácido láctico em meio alcalino utilizando catalisadores suportados. Quase a totalidade das pesquisas realizadas sobre a transformação do glicerol a ácido láctico faz uso de reatores em batelada, desta forma, estudos empregando sistema reacional de leito fixo se torna atrativo.

A pesquisa pioneira que mostrou ser possível produzir ácido láctico a partir do glicerol foi apresentada por KISHIDA *et al.* (2005). Nesse trabalho, uma mistura de água e glicerol foi convertida em ácido láctico em regime de batelada, empregando NaOH ou

KOH como catalisador, em temperaturas em torno de 300 °C. Após 90 minutos de reação, utilizando 1,25 M de NaOH ou KOH e solução de 0,33 M de glicerol, o rendimento de ácido láctico foi maior que 90 %, com 100 % de conversão do glicerol.

KISHIDA *et al.* (2005) foram os primeiros a descrever a rota química da conversão hidrotérmica do glicerol a ácido láctico, sugerindo que a desidrogenação do glicerol a gliceraldeído é a primeira etapa do processo e é um passo fundamental da reação. Em seguida, o gliceraldeído sofre uma desidratação formando 2-hidroxiopropanal, que através de um rearranjo molecular, conhecido como tautomerização ceto-enólica, transforma a hidroxila presente no 2-hidroxiopropanal em uma cetona formando o piruvaldeído. No final, o piruvaldeído é convertido a ácido láctico por um mecanismo semelhante ao rearranjo do ácido benzílico (reação intramolecular de Cannizzaro), Figura 2.19.

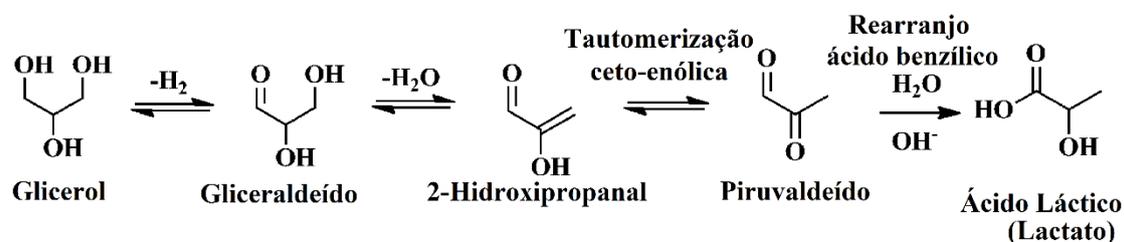


Figura 2.19: Esquema reacional da conversão do glicerol a ácido láctico (KISHIDA *et al.*, 2005).

A rota estudada por KISHIDA *et al.* (2005), ao mesmo tempo que mostra o alto potencial industrial desta reação, apresenta um importante inconveniente para o desenvolvimento industrial devido à baixa concentração de glicerol no reator. Assumindo um rendimento de 90 %, a concentração de ácido láctico obtida com uma concentração inicial de glicerol de 0,33 M é de 26,7 g/L, que é muito baixa para um processo químico economicamente viável e muito inferior à obtida na rota fermentativa.

Com uma concentração tão pequena, o rendimento espaço-tempo (tempo necessário para processar um volume de reator) do processo tende a uma baixa produtividade. São necessárias concentrações muito mais elevadas de ácido láctico para desenvolver um processo industrialmente viável a partir do glicerol (RAMÍREZ-LOPEZ *et al.*, 2010). Além disso, a elevada temperatura (300 °C) necessária para a desidrogenação do glicerol a gliceraldeído pode promover uma degradação do ácido láctico e do piruvaldeído, o que também inviabiliza o método (ROY *et al.*, 2011).

Dessa forma, alguns pesquisadores avaliaram o emprego de catalisadores heterogêneos, juntamente ao meio alcalino, para uma possível rota de desidrogenação

catalítica, primeira etapa do processo, visando substituir a rota hidrotérmica (TEN DAM *et al.*, 2011). De acordo com pesquisas, o processo que leva a formação de gliceraldeído ocorre sobre a superfície de sítios metálicos, reduzindo a temperatura necessária da reação (FTOUNI *et al.*, 2015). Já as demais etapas ocorrem em solução alcalina (com OH⁻ livres). O 1,2-propanodiol também pode ser formado como subproduto da conversão do glicerol a ácido láctico, em meio alcalino, utilizando catalisadores, porém com baixo rendimento (TEN DAM *et al.*, 2011), Figura 2.20.

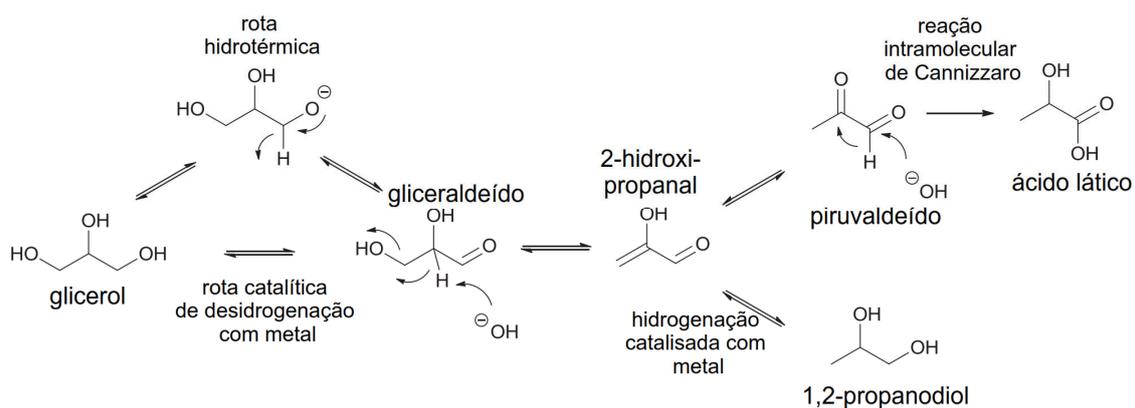


Figura 2.20: Rotas de formação do ácido láctico e do 1,2-propanodiol via conversão do glicerol em meio alcalino (TEN DAM *et al.*, 2011).

Nesta recente rota de estudo, com a presença de H₂ em solução (proveniente da etapa inicial de desidrogenação), o 2-hidroxi-propanal pode seguir duas rotas para formação do 1,2-propanodiol: uma hidrogenação direta na superfície do catalisador e/ou sofrer um rearranjo molecular, formando o piruvaldeído, que também pode ser hidrogenado cataliticamente (LIU *et al.*, 2015), Figura 2.21.

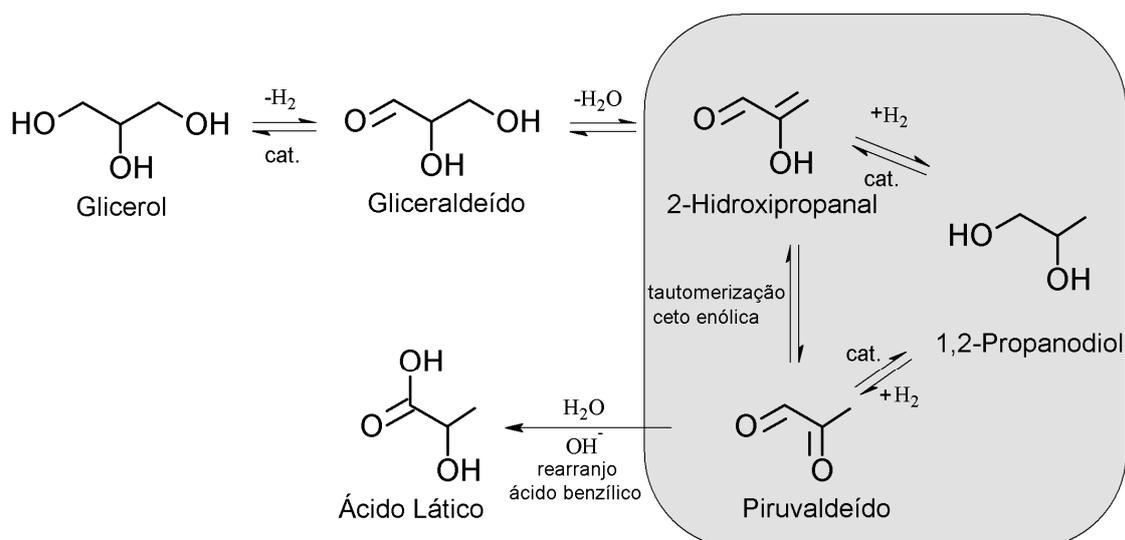


Figura 2.21: Possíveis rotas de formação do 1,2-propanodiol durante a conversão do glicerol a ácido láctico em meio alcalino (Adaptado de KISHIDA *et al.*, 2005, FTOUNI *et al.*, 2015 e LIU *et al.*, 2015).

2.4.2 Condições catalíticas e reacionais

Na conversão do glicerol em ácido láctico, a atividade e seletividade do produto dependem muito das características do catalisador (metal, acidez ou basicidade, tamanho de partícula, suporte empregado) em conjunto com as condições reacionais (temperatura, pH, pressão). E, dentro desse tipo de reação, a principal característica dos catalisadores deve ser seu alto potencial de produzir gliceraldeído, sob condições específicas, desenvolvendo poucas reações paralelas (RAZALI e ABDULLAH *et al.*, 2017).

De acordo com CHEN *et al.* (2014), existem muitas vantagens em utilizar catalisadores sólidos nessa reação. Entre essas estão: possibilidade de reutilizar o catalisador, baixa corrosividade, baixas temperaturas de reação e fácil separação do catalisador do produto, o que reduz significativamente a quantidade de rejeitos químicos. Diversos estudos foram publicados descrevendo muitos catalisadores heterogêneos adequados para produzir ácido láctico pelo método de reação hidrotérmica, incluindo o uso de metais nobres, óxidos mistos, bimetálicos, zircônia e carbonos ativados funcionalizados.

Metais nobres são muito utilizados na literatura, e alguns autores, inclusive, afirmam que atividades superiores são obtidas por sua utilização. Apesar disso, o custo desses catalisadores pode limitar a viabilidade de serem aplicados nessa tecnologia.

Óxidos de metais de transição como Cu, Cr e Ni em várias condições também foram investigados como substituintes (RAZALI e ABDULLAH *et al.*, 2017).

Segundo SOARES *et al.* (2016) a escolha do suporte é muito importante para gerar catalisadores eficientes, uma vez que eles são capazes de melhorar a estabilidade e a dispersão da fase ativa. Estudos mostraram que a performance de um catalisador pode ser muito melhorada ao incorporar suportes eficientes aumentando a atividade e a seletividade para o produto alvo (ARCANJO *et al.*, 2017). Um estudo conduzido por YIN *et al.* (2016) demonstrou que aumentando a basicidade dos suportes é possível também aumentar a atividade catalítica, reforçando a importância da escolha de suportes adequados.

No artigo de YIN *et al.* (2016), quando a conversão hidrotérmica de glicerol foi realizada em uma solução aquosa de NaOH usando os suportes puros, MgO, ZrO₂ e HAP, como catalisadores a 230 ° C, os suportes puros de MgO e HAP com alta basicidade deram conversões muito baixas de glicerol (2 %) após reagir por 8 h. O ácido láctico foi formado como o principal produto. O suporte de ZrO₂ puro com baixa basicidade não teve atividade catalítica para conversão de glicerol. Quando Cu (4) / MgO, Cu (8) / MgO e Cu (16) / MgO foram usados como catalisadores, as conversões de glicerol aumentaram de 76 % para 88 %, 80 % para 90 %, 90 % para 99 %, respectivamente, prolongando o tempo de reação de 2 para 8 h. Para os catalisadores Cu (4) / MgO e Cu (8) / MgO, as seletividades de ácido láctico foram 80 % e 81 %, respectivamente. Quando o Cu (16) / MgO foi usado como catalisador, as seletividades do ácido láctico diminuíram de 89 % para 83 % com o prolongamento do tempo de reação. As seletividades de ácidos oxálico, fórmico, acético e 1,2-propanodiol não foram superiores a 3 %, respectivamente.

A reação de produção de ácido láctico é iniciada com a desidrogenação do glicerol a gliceraldeído na presença de catalisadores metálicos (DIMITRATOS *et al.*, 2016). Após essa reação, 2-hidroxiopropanal é produzido por desidratação podendo se converter em piruváldo e, então (em meio básico), em ácido láctico. Essa rota, no entanto, pode levar à produção de outros subprodutos como 1,2 etanodiol e 1,2 propanodiol, diminuindo a seletividade do ácido láctico.

SHARNINGHAUSEN *et al.* (2014) sugeriram que o meio alcalino poderia: (1) facilitar a reação de desidrogenação, (2) promover a etapa de desidratação do hidroxipropanal e (3) aprisionar o ácido láctico como sais de lactato, o que deslocaria o sentido da reação em produzir cada vez mais ácido láctico, aumentando a conversão do glicerol e melhorando a seletividade.

Na conversão química do glicerol, a presença de adição de base foi identificada como um fator importante para iniciar e melhorar a formação de ácido láctico. Muitos pesquisadores concordam que adição de bases, como NaOH e KOH, aceleram a formação do ácido láctico (YANG *et al.*, 2016; MARIS *et al.*, 2007; DE SOUSA *et al.*, 2011). A transformação do glicerol em ácido láctico utilizando catalisador de Cu com e sem base foi estudada por ROY *et al.* (2011). Uma seletividade de ácido láctico de 80,3 % foi alcançada com uma relação NaOH/glicerol de 1,5. Entretanto, não foi detectado ácido láctico quando a reação foi realizada usando catalisador de Cu sem a presença de qualquer base.

2.4.3 Catalisadores de metais nobres

SHEN *et al.* (2010) estudaram a conversão de glicerol em ácido láctico utilizando catalisadores bimetálicos de Au-Pt/TiO₂ na presença de atmosfera de O₂. Eles demonstraram que este gás, em conjunto com o catalisador, altera o mecanismo inicial da reação de KISHIDA *et al.* (2005), promovendo uma desidrogenação oxidativa do glicerol a dois produtos intermediários: o gliceraldeído e a dihidroxiacetona. Estes intermediários, na presença da base, são convertidos a ácido láctico. As reações foram feitas em batelada, com 100 mL de volume reacional, temperatura de 90 °C, razão molar NaOH/glicerol 4:1, pressão atmosférica de O₂ (1 atm), 0,22 M de glicerol em H₂O e diferentes razões de Au e Pt. Os melhores resultados foram obtidos para o catalisador com razão molar Au e Pt 1:1, que apresentou 100 % de conversão do glicerol e 86 % de seletividade ao ácido láctico. O rendimento ficou na faixa dos 86 %. SHEN *et al.* (2010) também determinaram que pressões baixas de O₂ preferência a formação do ácido láctico.

CHECA *et al.* (2012) estudaram o desempenho catalítico de metais como Pt, Pd, Rh e Au suportados em ZnO na conversão de glicerol em ácido láctico. Os ensaios catalíticos foram realizados em sistema reacional batelada, utilizando 500 mg de catalisador com 5 % em massa da fase ativa (Pt, Pd, Rh ou Au), 100 mL de volume de reação, solução de glicerol 0,68 M, 20 bar de pressão (He) e temperatura de 180 °C. Após 12 horas de reação, em meio neutro e alcalino (pH 13), foram analisados os resultados. Observou-se que a conversão de glicerol é significativamente maior em meio alcalino, próximo de 100 % com catalisadores Pt e Rh e 85 % e 25 % com Pd e Au, respectivamente. O rendimento em ácido láctico obtido nestes testes com catalisadores Rh, Pt, Pd e Au foram aproximadamente 61 %, 55 %, 60 % e 15 %, respectivamente. Nos

ensaios catalíticos em meio neutro, nas mesmas condições, Pt e Rh obtiveram 35 % e 15 % de conversão de glicerol, com rendimento de aproximadamente 5 % e 1 % em ácido láctico, respectivamente. Com Pd e Au, a conversão de glicerol foi praticamente nula.

PURUSHOTHAMAN *et al.* (2014) avaliaram o catalisador bimetálico de Au e Pt suportado em CeO₂. Os testes catalíticos foram realizados em reator batelada, temperatura de 100 °C, 5 bar de pressão (O₂), razão molar NaOH/glicerol 4:1, 0,17 M de glicerol, 0,7 % em massa total de Au e Pt, durante 30 minutos. O catalisador mostrou uma conversão do glicerol próxima dos 99 % e um grande rendimento e seletividade ao ácido láctico (80 %).

SHARNINGHAUSEN *et al.* (2014) analisaram o emprego de catalisadores homogêneos de Ir (complexos de Irídio – [Ir(COD)(IMe)₂]BF₄) na conversão de glicerol a ácido láctico. As reações catalíticas foram feitas em sistema batelada, a 115 °C, proporção molar glicerol/KOH 1:1,1, 0,036 % mol de catalisador de irídio, 1,5 mL de glicerol, razão molar glicerol/H₂O 15:1, atmosfera de N₂ e tempo de reação de 24 horas. Nesse experimento excelentes resultados foram obtidos: seletividade a ácido láctico de 97 %, com uma conversão do glicerol de 94 %. Os subprodutos formados tiveram seletividades menores que 3 %, sendo considerados desprezíveis.

FTOUNI *et al.* (2015) investigaram o uso de catalisadores de Pt suportados em ZrO₂, carbono e TiO₂, na conversão do glicerol a ácido láctico. Os testes catalíticos foram feitos em reator batelada, com volume 100 mL de solução aquosa contendo glicerol (0,55 M) e NaOH (1 M) (razão molar NaOH/glicerol = 1,8), 180 °C, 30 bar de pressão (He) durante 24 horas de reação. Os catalisadores de Pt/ZrO₂ e Pt/C apresentaram os melhores resultados, obtendo conversões do glicerol na faixa de 95 % a 100 % e rendimentos a ácido láctico de 80 %. Porém, o catalisador Pt/ZrO₂ demonstrou maior seletividade a ácido láctico (84 %) comparado ao catalisador Pt/C (80 %), fato que foi associado a menor formação de 1,2-propanodiol. Já o catalisador de Pt/TiO₂ exibiu uma seletividade de 83 %, no entanto, apresentou uma menor conversão (76 %) e conseqüentemente, o rendimento foi o menor (63 %).

MARQUES *et al.* (2015) avaliaram a performance de catalisadores de Pd suportados em carbono. Os testes catalíticos foram realizados em reator batelada, com volume reacional de 200 mL de uma solução com 0,5 mol/L de glicerol e 0,55 mol/L de NaOH (razão molar NaOH/glicerol = 1,1), 1 g de catalisador, temperaturas de 200 e 230 °C e um tempo de reação de 4 horas. O teste a 200 °C apresentou uma conversão de 70 % do glicerol, com um rendimento e seletividade a ácido láctico de 33 % e 47 %,

respectivamente. Já o teste catalítico realizado a 230 °C, mostrou uma conversão 99 % e um rendimento e seletividade a ácido láctico de 46 %. Nesse estudo também foi analisada a influência da razão molar NaOH/glicerol, a qual variou de 1:1 até 3:1. Nesses experimentos as novas condições reacionais empregadas foram: 100 mL de solução de glicerol (0,5 M), 0,5 gramas de catalisador, 230 °C e 3 horas. A conversão de glicerol se manteve praticamente constante (95 %) para todos os casos, no entanto, observou-se um decréscimo na seletividade, 70 % para 45 %, e no rendimento, 64 % para 41 %, com o aumento da razão molar NaOH /glicerol acima de 1,1. Isso indicou que o aumento da razão molar NaOH/glicerol favorece a formação de outros produtos além do ácido láctico (ácido fórmico e ácido glicólico) ou degrada o ácido láctico já formado. MARQUES *et al.* (2015) também realizaram experimentos utilizando apenas o suporte carbono como catalisador e verificaram uma conversão do glicerol de apenas 5 %, demonstrando o papel crucial do metal na reação de transformação do glicerol a ácido láctico.

COSTA *et al.* (2019) investigaram a reatividade e seletividade de CaO-SiO₂ misturados com ZrO₂ e dopados com Pt ou Ag na reação de desidrogenação do glicerol. As reações foram conduzidas a 280 °C em atmosfera de N₂ ou CO₂, com soluções de glicerol de 5 % (m/v). Esses catalisadores apresentam boa atividade catalítica para converter o glicerol, mas aqueles que possuíam CaO dopados com Ag ou Pt mostraram ter menor seletividade para o ácido láctico.

Todos os catalisadores apresentados têm como base um metal nobre na sua composição, o que torna a reação cara e, portanto, de menor interesse de reprodução em escala industrial. Por isso, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para baratear essa reação, no sentido de desenvolver catalisadores mais baratos com a mesma eficiência.

2.4.4 Catalisadores de metais de transição

ROY *et al.* (2011) estudaram a produção de ácido láctico usando os catalisadores de Cu/SiO₂, Cu₂O e CuO/Al₂O₃. Os ensaios catalíticos foram realizados em batelada, com 3 gramas de glicerol diluído em 30 mL de água, razão molar NaOH/glicerol de 1:1, 3,5 mmol de cobre como catalisador, 14 bar de pressão (N₂) e temperatura de 240 °C. Após 6 horas de reação, os catalisadores CuO/Al₂O₃ e Cu₂O mostraram elevadas conversões de glicerol (~95 %), enquanto que o catalisador Cu/SiO₂ apresentou 75 % de conversão. A seletividade ao ácido láctico foi praticamente idêntica (78-80 %) para todos. A partir destas

reações, obteve-se uma grande quantidade de subprodutos, tais como: gliceraldeído, pirivaldeído, etilenoglicol, ácido acético, ácido fórmico, metanol e etanol.

LIU *et al.* (2015) avaliaram o emprego de catalisadores de Cu (Cu, CuO, Cu₂O, Cu₂Cr₂O₅ e Ba-Cu₂Cr₂O₅) e CaO como base, em diferentes condições reacionais. Os testes catalíticos foram realizados em batelada, com 9,27 mL de volume reacional, razão molar CaO/glicerol de 0,4:1 e catalisador/glicerol 0,04:1 e temperatura de 190 °C durante 1 hora. Os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores Cu₂O e Ba-Cu₂Cr₂O₅, que apresentaram conversões de glicerol de aproximadamente de 80 % e 69 % e rendimentos a ácido láctico de 48 % e 40 %, respectivamente. Os demais catalisadores apresentaram baixa conversão do glicerol, na faixa dos 10 % a 20 %, e 8 % a 10 % em rendimento a ácido láctico. Neste estudo, foi avaliada a influência de outras bases (CaO, MgO e SrO) no desempenho da reação de transformação do glicerol em ácido láctico, utilizando o catalisador Cu₂O nas mesmas condições anteriores. A conversão do glicerol foi associada a força básica destes sólidos (MgO $6,8 < pK_{BH^+} < 8,2$; CaO $13,4 < pK_{BH^+} < 15,0$; SrO $15 < pK_{BH^+} < 17,2$, onde pK_{BH^+} é um indicador do método de Hammett para examinar a superfície básica de óxidos de metais alcalinos terrosos), de forma que a conversão obtida foi 87,5 %, 79,6 % e 18 %, respectivamente para os óxidos SrO, CaO e MgO. Os rendimentos também apresentaram a mesma ordenação com valores: ~55 % (SrO), ~48 % (CaO) e ~6 % (MgO).

YANG *et al.* (2016) testaram catalisadores de CuO suportados em zircônia (ZrO₂) para avaliar a conversão de glicerol a ácido láctico. Foram utilizadas diferentes proporções de CuO (5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 % em massa) para efeito de comparação e busca dos melhores resultados. Os ensaios catalíticos foram realizados durante 6 h com 0,2 g de catalisador suportado, 0,61 g de NaOH, 10 mL de solução aquosa de glicerol (1,4 M), razão molar NaOH/glicerol 1:1, temperatura de 160 °C e pressão de inerte (N₂) de 1,4 MPa. O catalisador que apresentou os melhores resultados foi o de 30 % CuO/ZrO₂, com uma conversão de 67,5 % de glicerol, uma seletividade e rendimento em ácido láctico de 85 % e 57,4 %, respectivamente. Nos resultados, se pode observar uma taxa de crescimento progressivo na conversão do glicerol, até os 30 % em massa de CuO, com uma posterior estagnação nas porcentagens seguintes (45 % e 60 % em massa). Nesta reação há a formação de vários subprodutos, como: ácido glicérico, ácido fórmico, ácido oxálico e ácido glicólico, sendo o ácido glicérico o que apresenta as maiores seletividades. O efeito da temperatura foi avaliado na faixa de 160 a 200 °C, usando o catalisador de 30 % CuO/ZrO₂ nas mesmas condições. Com o aumento da temperatura observou-se

aumentos na conversão do glicerol (67,5 % para 100 %) e na seletividade a ácido láctico (85,1 % para 94,1 %), além disso, com o aumento da temperatura, as seletividades para os subprodutos reduziram.

YIN *et al.* (2016) avaliaram o desempenho de catalisadores de cobre metálico (Cu^0) suportados em hidroxiapatita (HAP), MgO e ZrO_2 . Os catalisadores foram preparados com diferentes proporções em massa de Cu em relação ao suporte: 4:100; 8:100; e 16:100. Os testes catalíticos foram realizados em reator batelada, com 100 mL de solução aquosa de glicerol (1 M) e NaOH (1,1 M), 0,46 g de catalisador, 230 °C e 6 horas de reação. Cu(4)/MgO, Cu(8)/MgO e Cu(16)/MgO apresentaram conversões de glicerol de 88 %, 90 % e 99 %, e seletividades a ácido láctico de 80 %, 81 % e 83 %, respectivamente. Cu(4)/ ZrO_2 , Cu(8)/ ZrO_2 e Cu(16)/ ZrO_2 obtiveram conversões de glicerol de 53 %, 61 % e 64 %, e seletividades à ácido láctico de 46 %, 48 % e 50 %, respectivamente. Cu(4)/HAP, Cu(8)/HAP e Cu(16)/HAP exibiram conversões de glicerol de 61 %, 69 % e 99 %, e seletividades à ácido láctico de 37 %, 41 % e 90 %, respectivamente. Cu(16)/HAP foi o que apresentou os melhores resultados. Pôde-se concluir que as maiores atividades catalíticas estão relacionadas aos suportes com elevadas basicidades e com maior área superficial de Cu^0 , como o Cu(16)/MgO e Cu(16)/HAP. Nestas reações, foram obtidos subprodutos como: 1,2-propanodiol, ácidos oxálico, acético e fórmico (com seletividades abaixo de 3 %).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo das soluções reagentes e síntese dos catalisadores

As soluções reagentes foram preparadas utilizando como matéria-prima glicerol P.A. (Sigma-Aldrich) em concentração de 10 % v/v (e 20 % v/v – testes de influência da concentração), água destilada e deionizada e razão base/glicerol adequada para cada teste catalítico. Esses parâmetros foram empregados de acordo com trabalhos anteriores deste mesmo grupo, em que também foi estudada a conversão de glicerol a ácido láctico via rota hidrotérmica catalítica (MOREIRA *et al.*, 2016; BRUNO *et al.*, 2018). Para o teste com glicerol bruto, matéria-prima cedida pelo laboratório GreenTec EQ/UFRJ e oriunda de uma planta produtora de biodiesel a partir de óleo de soja, utilizou-se um percentual volume/volume maior para o preparo da solução, com base no teor de pureza do glicerol bruto determinado por meio de análise em HPLC. As soluções aquosas de glicerol P.A. e bruto e glicerol bruto sem pré-tratamento podem ser vistas na Figura 3.1.



Figura 3.1: Solução de glicerol P.A., solução de glicerol bruto e glicerol bruto sem pré-tratamento.

Os catalisadores de cobre suportados (Cu/MgO, Cu/CaO, Cu/(5 %CaO)MgO, Cu/(10 %CaO)MgO e Cu/(15 %CaO)MgO) foram preparados através da metodologia de impregnação úmida com uma carga de 20 % em massa de óxido de cobre (CuO).

Na preparação do catalisador CuMgO foi necessário primeiramente preparar o suporte catalítico, óxido de magnésio (MgO), o qual foi obtido através da calcinação do respectivo nitrato metálico ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Vetec). Inicialmente o nitrato foi pré-calcinado em mufla a 350 °C (taxa de 10 °C min^{-1}), sem presença de fluxo de ar, durante 2h, a fim de remover a maior parte da água de hidratação. Em seguida o material foi levado a um calcinador para calcinação a 500 °C por 3 h, a uma taxa de 10 °C min^{-1} e sob fluxo de ar (60 mL min^{-1}). E para a síntese do catalisador CuCaO, o óxido de cálcio (CaO) foi obtido pela calcinação do respectivo nitrato metálico ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Vetec), o qual foi pré-calcinado em mufla a 700 °C (taxa de 10 °C min^{-1}), sem presença de fluxo de ar, durante 2 h, a fim de decompor parcialmente os nitratos e remover a água presente. Em seguida o material foi transferido para um calcinador para calcinação a 700 °C por 3 h, a uma taxa de 10 °C min^{-1} e sob fluxo de ar (60 mL min^{-1}). A temperatura maior foi preconizada devido a problemas operacionais enfrentados pela consistência adquirida pelo CaO em temperaturas menores, e principalmente para obtenção da estrutura cristalina do CaO.

Os suportes mistos dos catalisadores Cu/(5 % CaO)MgO, Cu/(10 % CaO)MgO e Cu/(15 % CaO)MgO foram preparados utilizando a metodologia de impregnação úmida. Quantidades adequadas de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Vetec), que resultem 5 %, 10 % e 15 % em massa de CaO no catalisador final, foram solubilizadas em becker com 100 mL de água destilada e deionizada, e posteriormente misturadas ao suporte MgO na forma de pó. Após essa etapa, a mistura foi colocada em um balão que foi acoplado em um rotaevaporador (IKA RV 10 Digital) e deixado em rotação (120 rpm) durante 1 h para homogeneização. Feito isso, iniciou-se o processo de evaporação completa da água, o qual foi realizado sob vácuo a 80 °C. Posteriormente as amostras foram secas em estufa a 120 °C durante a noite, e depois calcinadas a 700 °C por 3 h, a uma taxa de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de ar (60 mL min^{-1}).

Após a preparação dos suportes, prosseguiu-se com a impregnação do nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Vetec) utilizando quantidades adequadas, a fim de obter o teor desejado no catalisador calcinado. O nitrato de cobre foi solubilizado em 100 mL de água destilada e deionizada, e posteriormente misturadas ao suporte específico (MgO, CaO, (5 % CaO)MgO, (10 % CaO)MgO e (15 % CaO)MgO). O mesmo processo de síntese

empregado na preparação dos suportes mistos foi adotado na impregnação do cobre. Estes catalisadores ao final da síntese foram calcinados a 500 °C por 3 h sob fluxo de ar (60 mL min⁻¹). Assim, foram preparados 5 catalisadores, aos quais serão chamados a partir desse ponto de CuMg, CuCa, Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg. Esse processo está esquematizado na Figura 3.2.

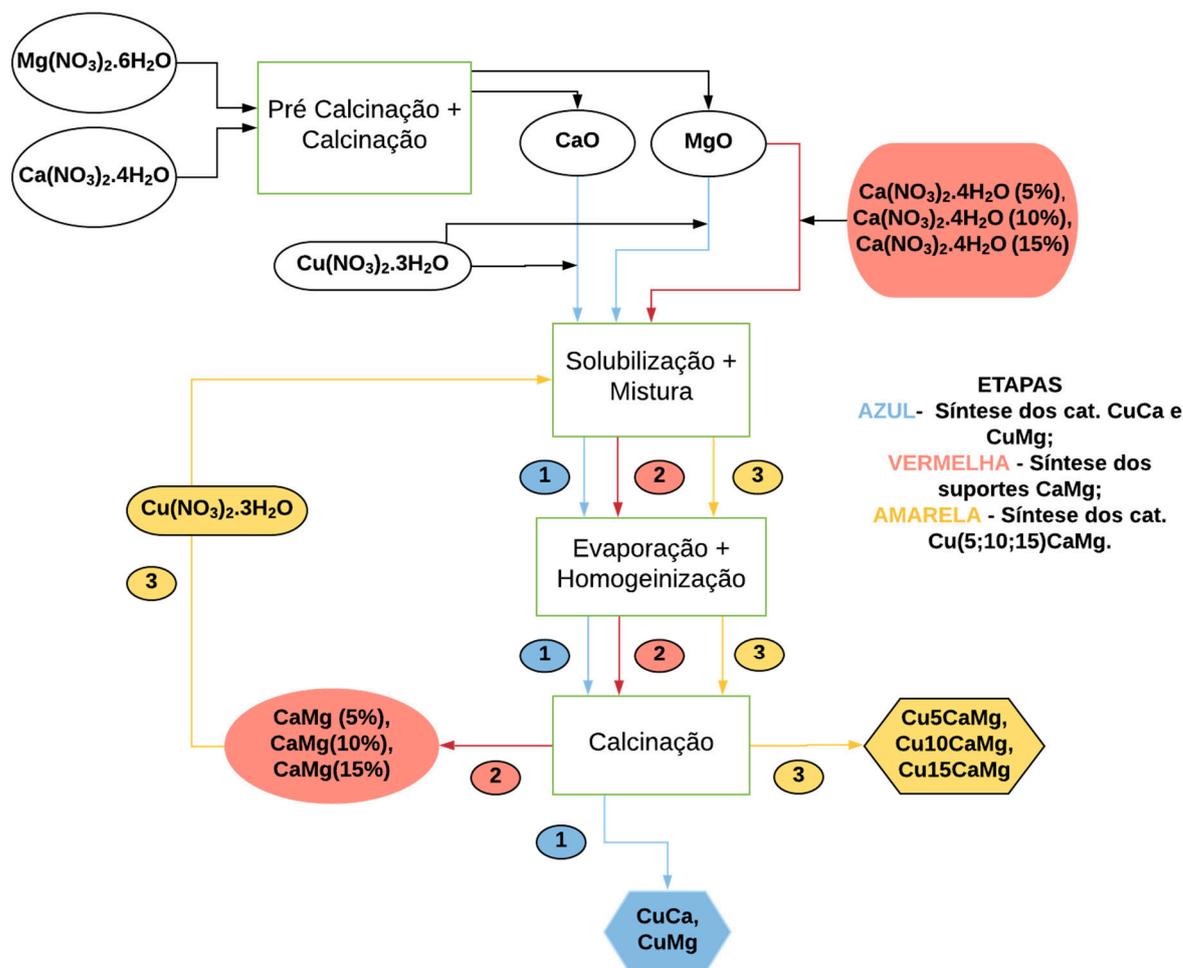


Figura 3.2: Fluxograma das etapas de síntese dos catalisadores

No fim de todo o processo de síntese, foram feitas pastilhas dos catalisadores através de prensagem e posterior fragmentação, dando origem aos pellets (2 a 4 mm) que foram usados na reação (Figura 3.3).

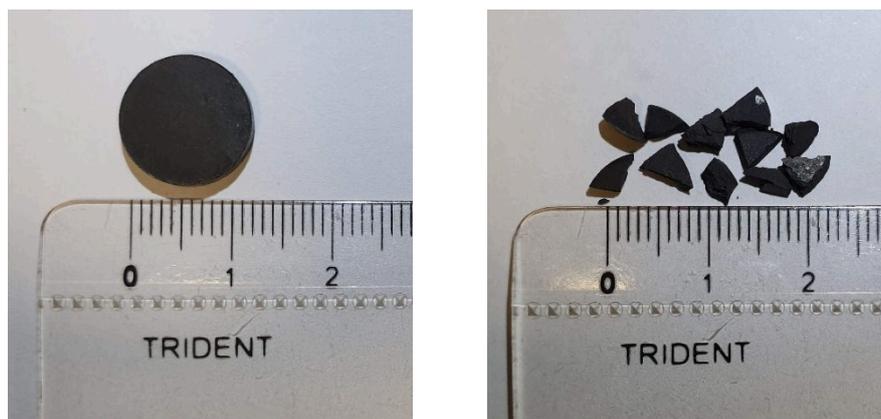


Figura 3.3: Imagens representativas da pastilha (esquerda) e dos pellets (direita).

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica qualitativa e quantitativa que utiliza o comprimento de onda e a intensidade dos raios X fluorescentes da amostra, para determinação da composição química. Para determinar a composição química dos catalisadores calcinados foi utilizado um espectrômetro da marca Rigaku, modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio. As amostras foram alojadas em um porta-amostras específico para esse fim com o auxílio de um filme de polipropileno com 6 μm de espessura, Figura 3.4.



Figura 3.4: Imagens das amostras de catalisador dentro dos porta-amostras.

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex II, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. Para essa análise utilizou-se o método do pó, no qual tem-se a amostra pulverizada, fixada em um porta-amostra por prensagem e/ou colagem e submetida a um feixe de raios X. A identificação das fases cristalinas foi realizada através da comparação dos difratogramas com padrões difratométricos da base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

A determinação do diâmetro médio dos cristalitos de cobre foi obtida a partir da observação dos difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos, sendo a redução *ex-situ* e sem passivação, utilizando o pico de difração localizado em $2\theta = 50,4^\circ$ referente ao plano cristalino (200). Para isso foi utilizada a equação de Scherrer (Equação 3.1) (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDIET, 2017).

$$D_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

D_{hkl} = Diâmetro médio dos cristalitos;

k = Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94);

λ = Comprimento de onda da fonte de raios X (para $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1,5488 \text{ \AA}$);

β = Largura do pico a meia altura, em radianos;

θ = Ângulo de difração.

A dispersão da fase ativa dos catalisadores (cobre metálico – Cu^0) foi estimada de acordo com ANDERSON (1975), a partir dos dados de diâmetro médio dos cristalitos, Equação 3.2:

$$D = \frac{6 \times V_m}{D_{hkl} \times A_m} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde:

D_{hkl} = Diâmetro médio dos cristais (nm);

V_m = Volume atômico do Cu ($0,0118 \text{ nm}^3$);

A_m = Área superficial de um átomo de Cu ($0,068 \text{ nm}^2$);

A área metálica superficial do cobre (Cu^0) por unidade de grama de catalisador AS_{Cu} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$) foi determinada a partir dos dados de dispersão do mesmo, conforme Equação 3.3 (SATO *et al.*, 2000).

$$AS_{\text{Cu}} = \frac{D \times A_v \times L_{\text{Cu}}}{100 \times W_{\text{Cu}} \times N_A} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde:

D = Dispersão do cobre (Cu) em porcentagem (%);

A_v = Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol);

L_{Cu} = Fração de cobre (Cu) no catalisador;

W_{Cu} = Peso atômico do cobre (Cu) ($63,5 \text{ g/mol}$);

N_A = Número de átomos de cobre (Cu) por unidade de área ($1,47 \times 10^{19}$ átomos/ m^2) (HINRICHSEN *et al.*, 2000).

3.2.3 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de nitrogênio. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller). O volume específico de poros e o diâmetro médio de poros foram avaliados a partir da isoterma de adsorção pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda). As amostras foram analisadas em um equipamento Micromeritics TriStar 3000.

Na metodologia empregada neste estudo, as amostras foram pesadas e submetidas a um tratamento térmico de secagem a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas sob vácuo, com o objetivo de remover todas as moléculas de água adsorvidas. Em seguida, as mesmas foram novamente pesadas e então, por fim, foi realizada a análise em si, a uma temperatura de $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Dessa forma foram determinadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , considerando a região de pressão relativa do gás (P/P_0) entre 0 e 1.

3.2.4 Redução a temperatura programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada (TPR) consiste em um aumento programado de temperatura sobre uma amostra catalítica, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. A partir disso é possível determinar o grau de redução da amostra. É possível também traçar o perfil de redução dos elementos presentes na amostra que são passíveis de serem reduzidos. Essa técnica ainda fornece informações sobre óxidos produzidos durante o processo de calcinação.

O sistema era composto de um reator de quartzo com bulbo, forno de aquecimento com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle de vazão dos gases, linhas de alimentação de gases (1,80 % H₂/Ar (argônio) e argônio puro) e um detector de condutividade térmica (TCD). Todas as análises foram realizadas utilizando 10 mg de fase ativa (CuO), que corresponde o emprego de aproximadamente 50 mg de amostra. Inicialmente, as amostras foram aquecidas até 150 °C permanecendo por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de argônio na vazão de 30 mL min⁻¹, com a intenção de eliminar qualquer umidade presente. As amostras eram então resfriadas até a temperatura ambiente. Após a estabilização do sinal do TCD, iniciava-se o aquecimento até 1000°C, na taxa de 10 °C min⁻¹, sob fluxo da mistura 1,80 % H₂/Ar na vazão de 30 mL min⁻¹.

3.2.5 Dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂)

A dessorção a temperatura programada (TPD) é uma técnica muito empregada no estudo dos catalisadores. Por meio desta técnica, pode-se obter informações sobre a acidez/basicidade dos catalisadores, sobre a força e a distribuição dos sítios ácidos/básicos. O TPD pode ser feito com diferentes tipos de gases (NH₃, CO₂, etc) dependendo do tipo de catalisador suportado empregado e do parâmetro (acidez ou basicidade) que deseja ser analisado (CVETANOVIĆ *et al.*, 1967; LIU *et al.*, 2009; MENDES, 2012).

A basicidade do catalisador foi investigada por dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂), que foi realizada utilizando um espectrômetro de massa QMG-220 (Pfeiffer). Os catalisadores foram reduzidos utilizando a mistura de 1,80 % H₂/Ar (30 mL min⁻¹) até 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com isoterma durante 30 minutos e depois arrefecidos até a temperatura ambiente. Já os suportes catalíticos foram tratados a 150°C por 30 min, sob fluxo de He. A adsorção de CO_2 foi realizada a temperatura ambiente com a mistura de 10 % $\text{CO}_2\text{-He}$ (30 mL min^{-1}) durante 30 minutos, seguido de purga com He durante uma hora. Em todas as análises a massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 150 mg.

A dessorção de CO_2 quimissorvido foi realizada por aquecimento até 1000°C , a uma taxa de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de He puro (30 mL min^{-1}). A razão $m/z = 44$ foi utilizada para a quantificação do CO_2 dessorvido. A decomposição dos picos foi realizada utilizando componentes em forma gaussiana considerando cada ombro como um pico. Os fatores de ajuste (R^2) obtidos em todos os casos foram superiores a 0,99.

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Descrição da unidade

As reações de conversão de glicerol a ácido láctico foram realizadas em uma unidade catalítica equipada com reator de leito fixo de Inconel 625 (superliga de níquel que possui elevada resistência a temperatura e pressão) com diâmetro interno de 0,5 cm. A unidade possui forno de aquecimento com controle de temperatura e válvula (GO Regulator – modelo BP-6) de controle manual de pressão. Os gases N_2 e H_2 , de alta pureza, foram diretamente alimentados a unidade, os quais foram utilizados para redução do catalisador. Acoplado a unidade, há um reservatório (bureta graduada - 50 mL), na qual os reagentes foram condicionados. Essa bureta está conectada a uma bomba de HPLC (Eldex 1SM), que permite que a mistura reacional seja injetada a uma vazão controlada. A Figura 3.5 apresenta a unidade catalítica.



Figura 3.5: Imagem da unidade reacional utilizada nos ensaios catalíticos.

3.3.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi conduzido de forma a fazer um apanhado das melhores condições dentro da proposta de utilização de catalisadores de cobre suportados em CaO e MgO. O processo foi otimizado da seguinte forma: (1) análise da influência de diferentes bases (NaOH e KOH) nas reações, (2) avaliação de todos os catalisadores, (3) a partir do melhor catalisador, foram avaliadas diferentes temperaturas, (4) obtida a melhor temperatura se avaliou a melhor razão molar para a reação, e após isso foram avaliados (5) a concentração de glicerol e (6) a pureza do glicerol.

As reações foram realizadas da seguinte forma: a solução reagente foi injetada ao reator com vazão de alimentação de $0,041 \text{ mL min}^{-1}$ e em todos os testes catalíticos empregou-se 1,25 g de catalisador, o que representa uma velocidade espacial WHSV (Weight Hourly Space Velocity) de 2 h^{-1} . Esses parâmetros empregados estão de acordo com trabalhos anteriores realizados por este mesmo grupo no estudo da reação hidrotérmica catalítica utilizando a mesma unidade reacional (MOREIRA *et al.*, 2016; BRUNO *et al.*, 2018). Os catalisadores foram reduzidos *in situ*, através do aquecimento

até 600 °C (taxa de 10 °C min⁻¹) seguida por uma isoterma de 30 minutos, usando uma mistura redutora composta de 30 % H₂/N₂, com fluxo total de 90 mL min⁻¹. A temperatura final de redução foi determinada com base nos resultados das análises do TPR. A Figura 3.6 apresenta o fluxograma resumido do processo.

Os testes catalíticos foram realizados durante um período de 30 horas. Esse tempo foi adotado devido aos estudos anteriores deste mesmo grupo (MOREIRA *et al.*, 2016; BRUNO *et al.*, 2018) que demonstraram que durante o período de 8 h ainda havia um processo de estabilização da unidade catalítica que inviabilizava uma comparação precisa entre os catalisadores empregados. Além de melhorar a comparação, as 30 horas também permitiram a avaliação da estabilidade e o acompanhamento da atividade dos mesmos.

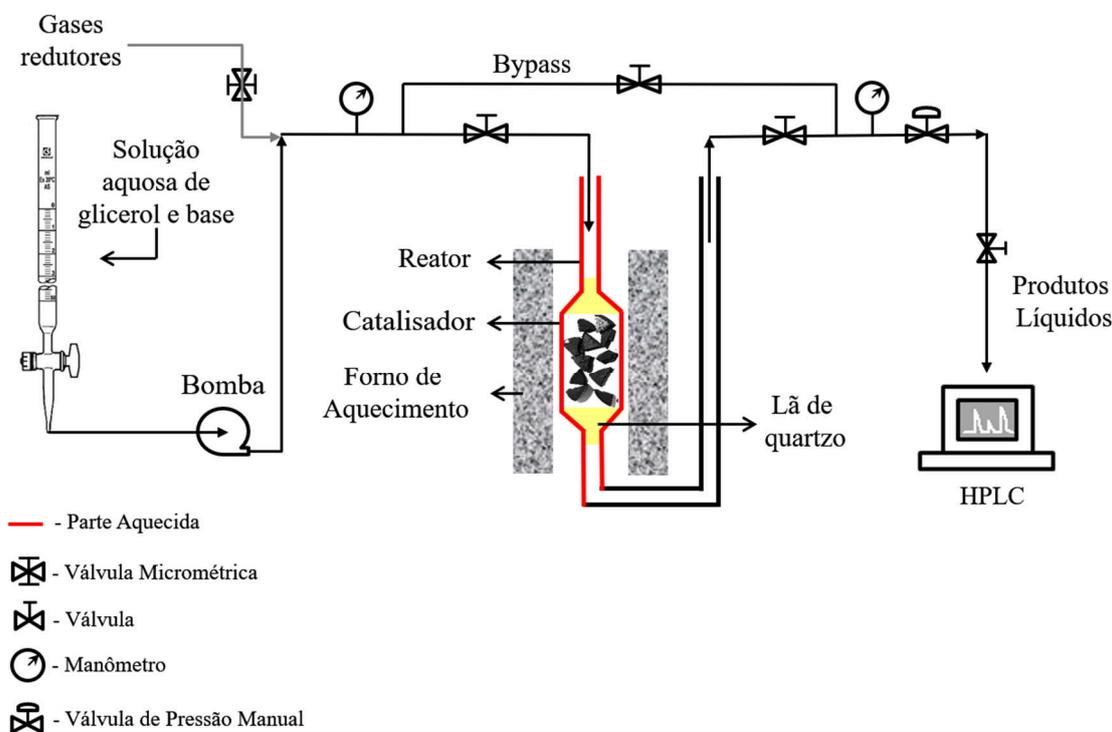


Figura 3.6: Representação esquemática da unidade catalítica.

Nesses testes, as primeiras 2 h foram desconsideradas por conta da necessidade de purga da unidade catalítica, começando a contagem das 30 horas após esse período. As amostras foram coletadas a cada uma hora para posterior análise em cromatografia líquida (HPLC), no entanto, no período noturno (9^a a 22^a hs) não foram coletadas amostras.

Primeiramente, foram realizados testes catalíticos visando identificar a melhor base para a promoção de maiores conversões de glicerol, seletividades e rendimento a

ácido láctico. Para esse fim, foram empregadas duas bases fortes relatadas na literatura (NaOH e KOH) e condições reacionais pré-determinadas em estudos anteriores produzidos por este grupo (240 °C, 35 atm, razão molar base/glicerol = 1, 1,25 g do catalisador CuMg e solução de glicerol P.A. a 10 % (v/v)).

Posteriormente, foram analisados os catalisadores CuMg, Cu5CaMg, Cu10CaMg, Cu15CaMg e CuCa para obter, dentre esses, o que possuía maior conversão do glicerol, seletividade e rendimento a ácido láctico. Os parâmetros reacionais utilizados foram semelhantes aos mencionados anteriormente para o teste da base, porém com a utilização de uma menor razão molar base/glicerol, a fim de investigar a influência dos diferentes catalisadores nas reações de conversão do glicerol a ácido láctico. Também foi determinado o TOF (Turnover frequency) dos catalisadores para uma melhor comparação.

O efeito da temperatura sobre o desempenho catalítico foi avaliado na faixa de 200 a 260 °C, com intervalos de 20 °C. As pressões correspondentes a cada temperatura garantem que os reagentes permaneçam na fase líquida, as quais foram definidas através de simulações termodinâmicas, Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Temperaturas e pressões empregadas nos testes catalíticos.

Testes	
Temperatura (°C)	Pressão (atm)
200	20
220	25
240	35
260	45

O efeito da razão molar NaOH/glicerol foi realizado empregando-se razões de 0,5, 0,75, 1,0, 1,25 e 1,5, com solução de glicerol a 10 % (v/v) e a 240 °C/35 atm. O efeito da concentração do glicerol foi avaliado utilizando soluções com concentração de 10 e 20 % (v/v) (1,35 M e 2,70 M) de glicerol P.A. (Sigma-Aldrich), esses testes catalíticos foram realizados a 240 °C/35 atm com razão molar NaOH/glicerol igual a 0,75. A fim de avaliar o efeito das impurezas presentes no glicerol bruto no desempenho catalítico, foi realizado um ensaio utilizando essa matéria-prima (derivada do óleo de soja) e os melhores parâmetros reacionais obtidos nos testes anteriores (base; catalisador; temperatura/

pressão; razão molar base/glicerol; e concentração de glicerol). Antes de executar o teste catalítico, foi determinada apenas a concentração do componente glicerol (1,2,3-propanotriol) via HPLC, que foi de aproximadamente 80 %, para o cálculo do volume de glicerol bruto a ser utilizado.

A fase líquida foi analisada por cromatografia líquida (HPLC – High Performance Liquid Chromatography), utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo Prominence, com detector de índice de refração RID-10A e detector de ultravioleta e visível (UV/VIS) SPD-20AV. Foi empregada uma coluna da Bio-Rad, modelo Aminex HPX-87H (300 x 7,8mm), que utiliza fase móvel acidificada 0,01 M H₂SO₄ com vazão de 0,6 mL min⁻¹ e 60 °C. Curvas de calibração foram feitas para o glicerol, ácido láctico e 1,2-propanodiol, com a finalidade de quantificar os produtos formados e o glicerol não convertido. A Tabela 3.2 indica os tempos de retenção dos produtos obtidos pelas reações aqui abordadas e a Figura 3.7 um exemplo de cromatograma gerado.

Tabela 3.2: Tempo de retenção dos produtos obtidos na reação de conversão do glicerol a ácido láctico utilizando detectores RID e UV/VIS.

Composto	Tempo de retenção (min:segundo)
Ácido Láctico	12:50
Glicerol	13:22
1,2-Propanodiol	16:85

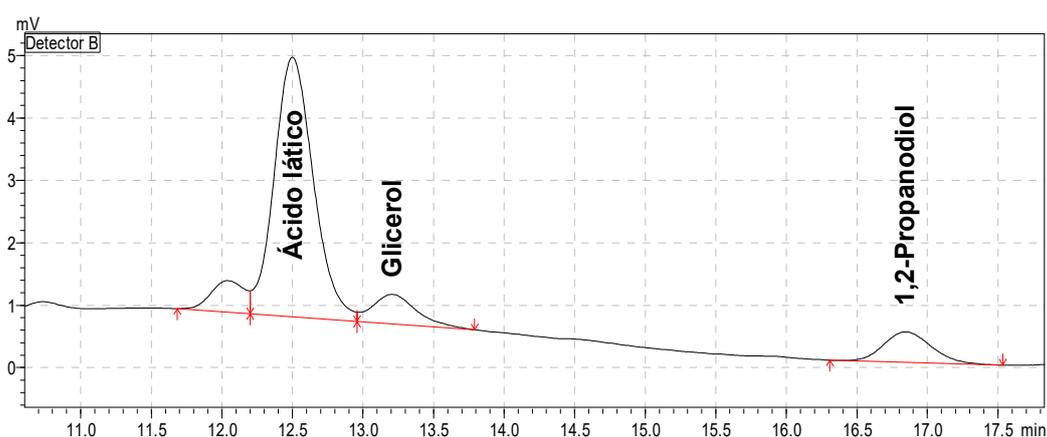


Figura 3.7: Cromatograma dos produtos da reação no detector de índice de refração (RID).

3.3.3 Análise dos resultados

O desempenho dos catalisadores foi avaliado em termos de conversão do glicerol, seletividade e rendimento aos produtos formados.

A conversão do glicerol (Conv(%)) foi definida de acordo com a equação 3.4.

$$\text{Conv}(\%) = \frac{M_{\text{Glic}}^{\text{in}} - M_{\text{Glic}}^{\text{out}}}{M_{\text{Glic}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde:

$M_{\text{Glic}}^{\text{in}}$ = concentração molar de glicerol na alimentação;

$M_{\text{Glic}}^{\text{out}}$ = concentração molar de glicerol após a reação;

A seletividade ($\text{Sel}_i(\%)$) e o rendimento ($Y_i(\%)$) para um determinado produto i foram calculados de acordo com as equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$\text{Sel}_i(\%) = \frac{M_i \times nC_i}{M_{\text{Glic}}^{\text{Conv}} \times 3} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Onde:

M_i = concentração molar do produto i ;

nC_i = número de átomos de carbono do produto i ;

$M_{\text{Glic}}^{\text{Conv}}$ = mols de glicerol convertidos;

$$\text{Rend}_i(\%) = \text{Conv}(\%) \times \frac{\text{Sel}_i(\%)}{100} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

O Turnover Frequency (TOF) foi empregado para uma melhor comparação entre os catalisadores. Ele é fundamentado na formação média do ácido láctico entre a 23^a e 30^a hora da reação, período em que ocorre uma maior estabilidade na formação desse produto. O TOF foi calculado conforme a Equação 3.7:

$$\text{TOF}(\text{h}^{-1}) = \frac{Q_{\text{A.L.}}}{M_{\text{Cu}}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Onde:

$Q_{\text{A.L.}}$ = vazão molar média de ácido láctico entre a 23^a e 30^a hora (mol/h);

M_{Cu} = mols de sítios ativos de cobre (Cu^0), determinado da seguinte forma:

$$\left\{ \left[\left(\frac{\text{teor de Cu}^0(\text{FRX})}{\text{PA}_{\text{Cu}}} \right) \times \text{massa de catalisador} \right] \times \text{dispersão metálica} \right\};$$

3.3.4 Caracterização após as reações

Os catalisadores foram secos em estufa a 120 °C durante 24 horas após as reações e depois analisados por difração de raios X. Essa caracterização permitiu avaliar as modificações ocorridas em suas estruturas cristalinas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores calcinados a 500 °C está apresentada na Tabela 4.1. Para todos os catalisadores estudados a composição teórica de CuO foi de 20 % em massa. Para os catalisadores CuMg e CuCa, o MgO e CaO, respectivamente foram os únicos suportes utilizados. No caso dos catalisadores CuCa5Mg, CuCa10Mg e CuCa15Mg, houve a adição de diferentes teores de CaO (5 %, 10 % e 15 % m/m).

Conforme esperado, as composições químicas reais dos catalisadores foram muito similares as teóricas, com apenas pequenas diferenças que podem ser atribuídas a erros durante a síntese e/ou devido a imprecisões do equipamento. Com isso, se observa que o método de síntese é eficaz na preparação dos catalisadores com a composição química desejada.

Tabela 4.1: Composição mássica obtida pela análise de FRX para os catalisadores calcinados a 500 °C/3 h.

Catalisador	CuO (%)		CaO (%)		MgO (%)	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
CuMg	20	20	-	-	80	80
Cu5CaMg	20	22	5	6	75	72
Cu10CaMg	20	21	10	10	70	69
Cu15CaMg	20	19	15	15	65	66
CuCa	20	21	80	79	-	-

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os resultados das análises de DRX estão representados nas Figuras 4.1 a 4.5. Foram obtidos difratogramas para os suportes catalíticos, catalisadores calcinados a 500 °C e catalisadores reduzidos a 600 °C. Com esses dados, foi possível identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores e confirmar a eficiência dos processos térmicos de tratamento (calcinação e redução) aplicados aos catalisadores.

A Figura 4.1 exibe os difratogramas obtidos para cada etapa de preparação do catalisador CuMg. O suporte catalítico apresenta fase periclase (MgO), com sistema cristalino cúbico (EUBANK, 1951), que tem picos de difração bem definidos em $2\theta = 36.9^\circ, 42.9^\circ, 62.3^\circ, 74.6^\circ$ e 78.6° (JCPDS 45-0946). Após a impregnação desse suporte com CuO e posterior calcinação, o difratograma mostra a fase tenorita (CuO), com sistema cristalino monoclinico (BUSH *et al.* 2002) e picos de difração em $2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,7^\circ, 53,4^\circ, 58,2^\circ, 61,5^\circ$ e $68,1^\circ$ (JCPDS 48-1548). Os picos $35,5^\circ$ e $38,7^\circ$ são de maior intensidade e visíveis na Figura 4.1. Os demais, de menor intensidade, não são visíveis na escala aplicada.

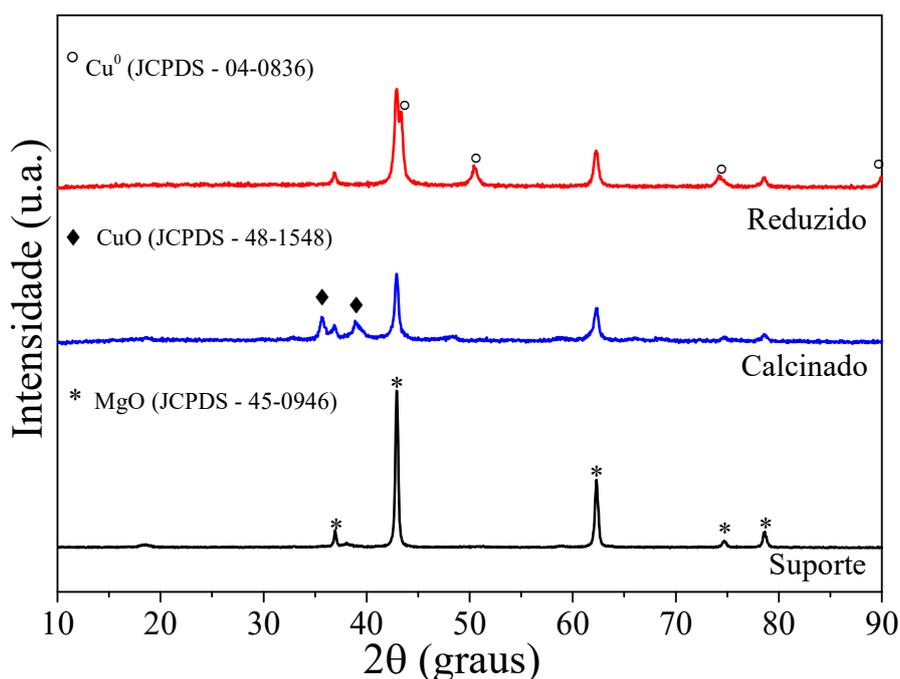


Figura 4.1: Difratogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para CuMg.

Como pode ser visto na Figura 4.1, após a redução *ex situ*, observa-se a ausência de picos de difração associados à fase CuO, demonstrando que a ativação do catalisador foi efetiva. O desaparecimento da fase CuO é acompanhado pela formação de cobre metálico (Cu⁰), com os picos de difração em $2\theta = 43,3^\circ, 50,4^\circ, 74,1^\circ$ e $89,9^\circ$ (JCPDS 04-0836).

A Figura 4.2 mostra os difratogramas para cada etapa de preparação do catalisador CuCa. O suporte catalítico (CaO) apresenta sistema cristalino cúbico (JAY e ANDREWS, 1946) com picos de difração em $2\theta = 32,3^\circ, 37,5^\circ, 53,9^\circ, 64,2^\circ, 67,4^\circ, 79,7^\circ$ e $88,5^\circ$

(JCPDS 37-1497). Após a impregnação com CuO e calcinação, se pode notar, além dos picos do suporte CaO, a formação do óxido CaCuO₂ com picos de difração aparentes em $2\theta = 16,8^\circ, 28,3^\circ, 33,1^\circ, 34^\circ, 36,1^\circ, 43,8^\circ$ e $56,5^\circ$ (JCPDS 48-0197). A partir da composição empregada para esse catalisador (20 % CuO e 80 % CaO) e das condições empregadas para a calcinação, a formação das duas fases (CaO e CaCuO₂) está de acordo com o previsto por ROTH *et al.* (1989), que estudaram o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema binário CaO - CuO. KAEWPANHA *et al.* (2017) sintetizaram catalisadores com diferentes teores de CuO suportados em conchas de vieira calcinadas (> 99 % CaO), pelo método de impregnação úmida, e obtiveram a fase de óxido misto de cobre e cálcio, com perfis semelhantes aos resultados apresentados neste trabalho.

Na redução *ex situ*, se nota o desaparecimento da fase do óxido CaCuO₂ e o surgimento da fase metálica do Cu, como observado na Figura 4.2. Isso indica que o tratamento com H₂ promove a destruição do óxido misto (CaCuO₂), levando a formação das fases de Cu⁰ e CaO.

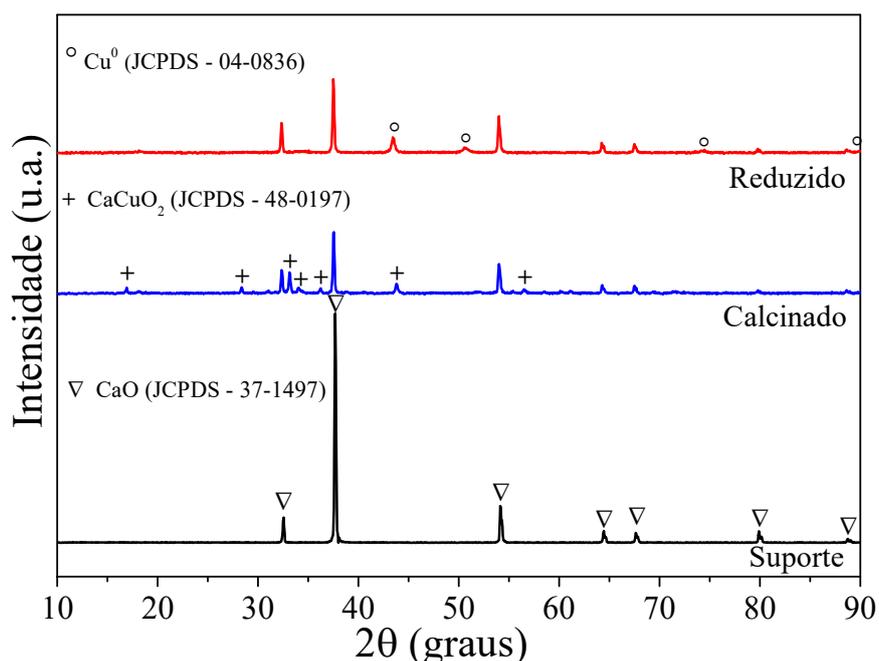


Figura 4.2: Difratogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para CuCa.

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 representam os difratogramas obtidos para cada etapa de preparação dos catalisadores Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg, respectivamente. Esses apresentam os mesmos picos característicos relatados anteriormente para as fases MgO, CuO e CaO, sendo o último com intensidade dos picos crescente conforme o teor

de CaO aumenta nos catalisadores (5 %, 10 % e 15 %). Não foi observada a formação do óxido bimetálico CaCuO_2 e isso pode estar associado as pequenas concentrações de CaO adicionadas e/ou devido a interação do CaO com MgO.

Os catalisadores CuCa, Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg tiveram seus suportes calcinados a 700 °C e essa temperatura demonstrou ser efetiva na produção da fase cristalina CaO. MAHDAVI e MONAJEMI (2014) prepararam catalisadores de CaO/MgO/ Al_2O_3 por co-precipitação e obtiveram fases cristalinas de CaO e MgO com uma temperatura de calcinação de 700 °C por 5 h. Por outro lado, é comum o uso de temperaturas de calcinação mais altas (800 °C) devido à alta estabilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3) (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008).

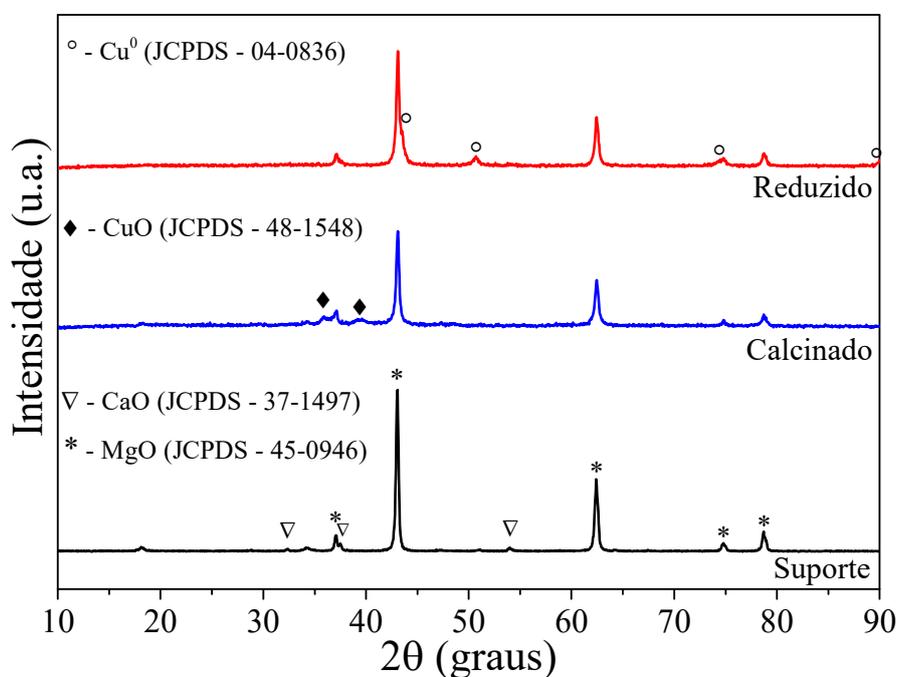


Figura 4.3: Difratogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para Cu5CaMg.

Apesar das altas temperaturas de calcinação, os catalisadores ao serem resfriados a temperatura ambiente e sob ar atmosférico, podem proporcionar a formação de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, visto que as reações de CaO com H_2O e CO_2 são termodinamicamente possíveis sob essas condições. (GRANADOS *et al.*, 2007; DANG *et al.*, 2016; DOU *et al.*, 2016). A formação de CaCO_3 foi evidenciada para o catalisador com maior teor de CaO (Cu15CaMg), Figura 4.5, o qual apresenta o principal pico de difração do CaCO_3 em $2\theta = 29,5^\circ$ (JCPDS 72-1650). No entanto, durante a redução do catalisador, a fase do

CaCO_3 é minimizada, uma vez que a temperatura empregada ($600\text{ }^\circ\text{C}$) é próxima da temperatura de sua decomposição ($\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$), e além disso, não se observa picos de difração referentes a essa fase.

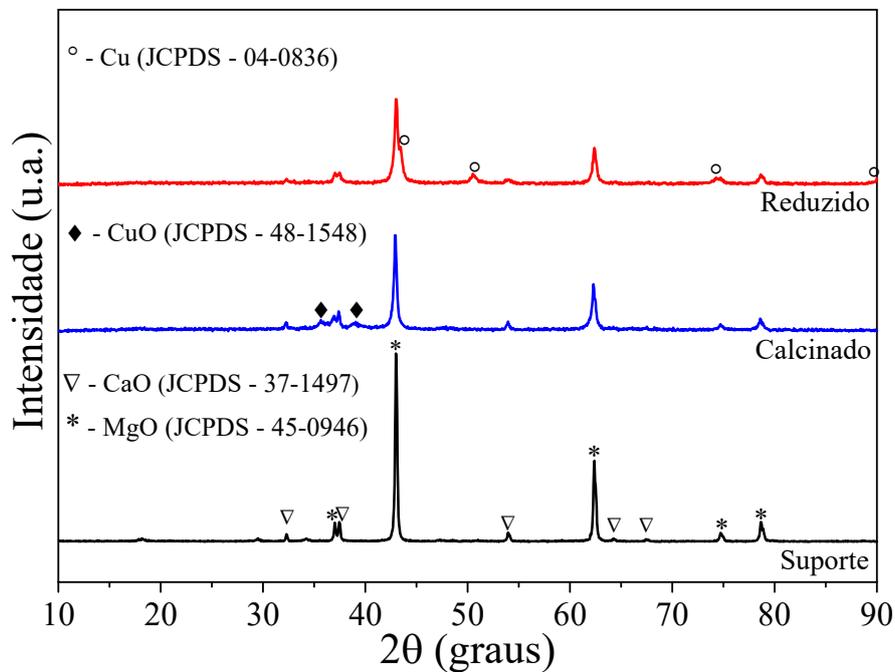


Figura 4.4: Difratogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para $\text{Cu}_{10}\text{CaMg}$.

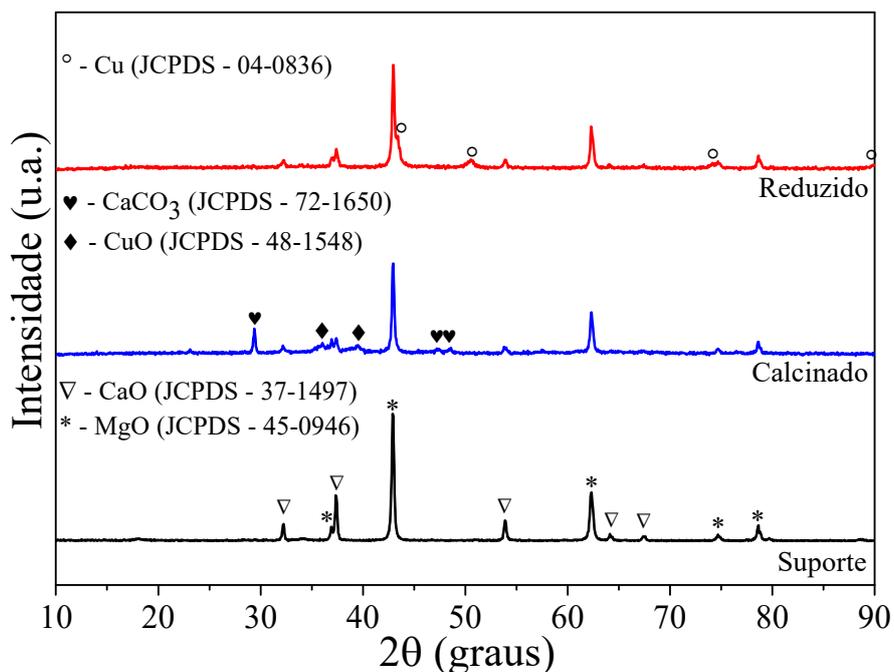


Figura 4.5: Difratogramas do suporte, do catalisador calcinado e do catalisador reduzido para $\text{Cu}_{15}\text{CaMg}$.

É interessante ressaltar a perda de cristalinidade dos suportes nos catalisadores calcinados em todas as amostras. Isso pode ser explicado pelo fato de ocorrer uma boa dispersão do CuO sobre os suportes, reduzindo assim a suas intensidades nos difratogramas. YIN *et al.* (2016), utilizando catalisadores de cobre suportados em MgO constataram que a redução dos picos do suporte, frente ao aumento da concentração de cobre, se deu por conta da boa dispersão do mesmo na amostra. Um estudo conduzido por EL-MOLLA *et al.* (2013) também observou essa mesma redução para o mesmo catalisador.

Os diâmetros médios dos cristalitos de Cu⁰, dispersão e área metálica de Cu⁰ estão descritos na Tabela 4.2. Os diâmetros médios dos cristalitos foram obtidos utilizando o pico de segunda maior intensidade ($2\theta = 50,4^\circ$) correspondente ao plano cristalino (200), devido à ausência de interferência com outras fases cristalinas. Todos os catalisadores apresentaram diâmetros semelhantes, em torno de 14 nm, demonstrando que o suportes MgO e CaO têm uma boa capacidade de estabilização da fase ativa, evitando a sinterização de partículas de cobre (Cu). MOREIRA *et al.* (2016) também utilizaram catalisador de cobre suportado em MgO, feito pela mesma metodologia, e observaram diâmetros de cristalito semelhantes (~13 nm). ZHANG *et al.* (2015) prepararam catalisadores Cu/CaO com diferente teor de Cu pelo método de impregnação úmida e obtiveram tamanhos de cristalito de 12,9 nm e dispersão de 9 %.

A dispersão e área metálica de Cu⁰ foram semelhantes em todos os casos, principalmente em virtude da semelhança dos tamanhos de cristalito. Como será visto no próximo tópico, a área BET também não apresentou grandes variações, corroborando com o resultado.

A dispersão da fase ativa (Cu) pode ser influenciada por diversos fatores, podendo destacar a temperatura de calcinação, o teor da mesma e a metodologia de síntese. Estudos realizados por NAGARAJA *et al.* (2003) demonstraram o efeito da metodologia de síntese sobre catalisadores de Cu/MgO com teor de Cu igual a 16 %. Das três metodologias utilizadas, co-precipitação (CP), impregnação via úmida (IU) e dispersão em estado sólido (MS) (*solid-state wetting*), a impregnação apresentou resultados intermediários de dispersão (4 %), sendo a ordem final igual a CP (8 %) > IU (4 %) > MS (3 %). A diferença para a dispersão encontrada neste trabalho pode estar associada ao menor teor e menor temperatura de calcinação empregados. KAL'CHUK *et al.* (2008) também estudaram diferentes métodos de síntese de Cu/MgO com teor de Cu igual a 1 % e obtiveram dispersão semelhante (~8 %) para o método de impregnação via úmida.

Tabela 4.2: Diâmetros médios de cristalito, dispersão e área metálica de Cu⁰ a partir dos catalisadores reduzidos a 600 °C.

Catalisador	Cristalito de Cu⁰ (nm)^a	Dispersão (%)	Área metálica (m² g_{cat}⁻¹)
CuMg	14,6 ± 1,0	7,1	7,6
Cu5CaMg	14,4 ± 1,5	7,2	8,5
Cu10CaMg	14,8 ± 1,9	7,0	7,7
Cu15CaMg	12,9 ± 1,8	8,1	8,1
CuCa	14,1 ± 1,4	7,4	8,0

^a Diâmetro médio dos cristalitos de Cu⁰ obtidos a partir do plano (200).

4.1.3 Propriedades texturais

A Tabela 4.3 apresenta as áreas específicas (BET), os volumes e diâmetros médios de poros (BJH) dos suportes e dos catalisadores após calcinação. É possível observar que as áreas específicas foram baixas para todos os casos. Na maioria deles, situaram-se entre 10 e 20 m² g⁻¹, com exceção do CaO e CuCa que apresentaram áreas inferiores a 10 m² g⁻¹, com valores de 5 m² g⁻¹ e 3 m² g⁻¹, respectivamente.

Resultados semelhantes foram encontrados por NAGAJARA *et al.* (2003), que testaram diferentes metodologias de síntese do catalisador Cu/MgO. Nesse estudo se obteve as menores áreas específicas (18 m² g⁻¹) utilizando a metodologia de impregnação úmida. As baixas áreas específicas apresentadas pelos catalisadores sintetizados neste trabalho podem estar associadas à metodologia empregada na síntese destes materiais, bem como ao fato de que os óxidos de Cu, Ca e Mg são tradicionalmente materiais que apresentam baixa área específica. ZHANG *et al.* (2015) também obtiveram baixas áreas específicas para os catalisadores Cu/MgO (24,2 m² g⁻¹) e Cu/CaO (0,6 m² g⁻¹) pela metodologia de impregnação, corroborando com os resultados aqui apresentados.

Tabela 4.3: Área específica, volume de poro e diâmetro médio de poros para os suportes e catalisadores calcinados.

Catalisador	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)		V_{poro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)		D. médio de poros (Å)	
	Suporte	Catalis.	Suporte	Catalis.	Suporte	Catalis.
CuMg	20	16	0,028	0,036	57	131
Cu5CaMg	13	12	0,036	0,023	181	118
Cu10CaMg	10	20	0,027	0,073	160	186
Cu15CaMg	15	10	0,028	0,031	71	195
CuCa	<10	<10	0,023	0,006	274	129

Catalis. = Catalisador

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos suportes e catalisadores (Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10) exibiram padrão que mais se assemelha ao do tipo III, sem histerese, com exceção do MgO e do 15CaMg que apresentaram padrão mais semelhante ao tipo IV, com loop de histerese H3. Na isoterma do tipo III, a quantidade adsorvida tende para o infinito quando P/P_0 tende a 1, correspondendo a adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos (SING, 1985; WEBB and ORR, 1997).

Com relação aos diâmetros médios de poros, pode-se notar que os valores estão compreendidos em uma faixa ampla (55 a 280 Å), faixa essa característica da presença de mesoporos (20 ~ 500 Å), de acordo com a IUPAC (SING, 1985).

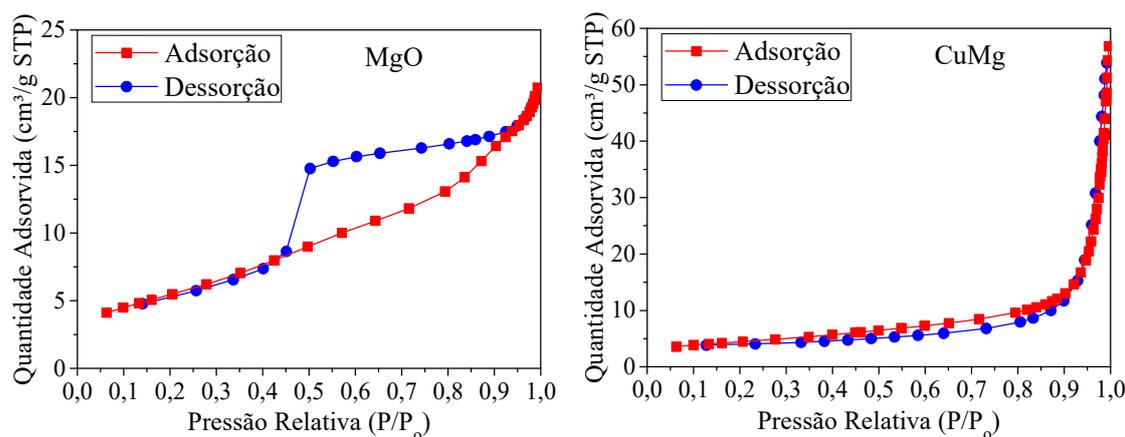


Figura 4.6: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o suporte MgO e o catalisador CuMg calcinados a 500 $^{\circ}\text{C}/3 \text{ h}$.

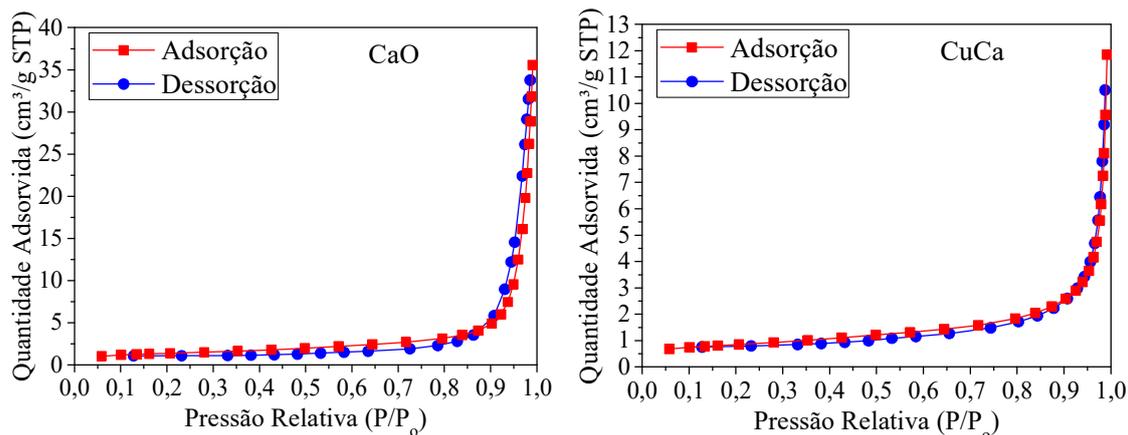


Figura 4.7: Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ para o suporte CaO e do catalisador CuCa calcinados a 700°C/3h e 500 °C/3h, respectivamente.

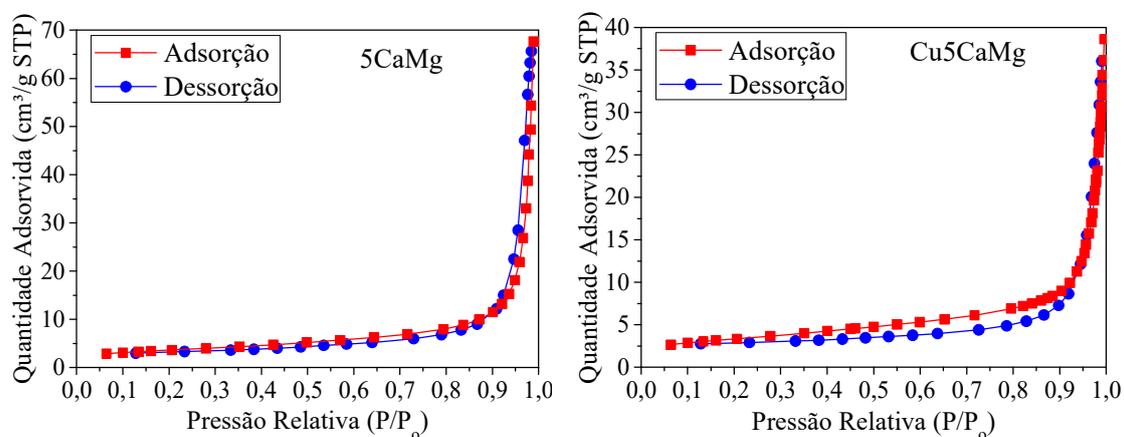


Figura 4.8: Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ para o suporte 5CaMg e o catalisador Cu5CaMg calcinados a 700°C/3h e 500 °C/3h, respectivamente.

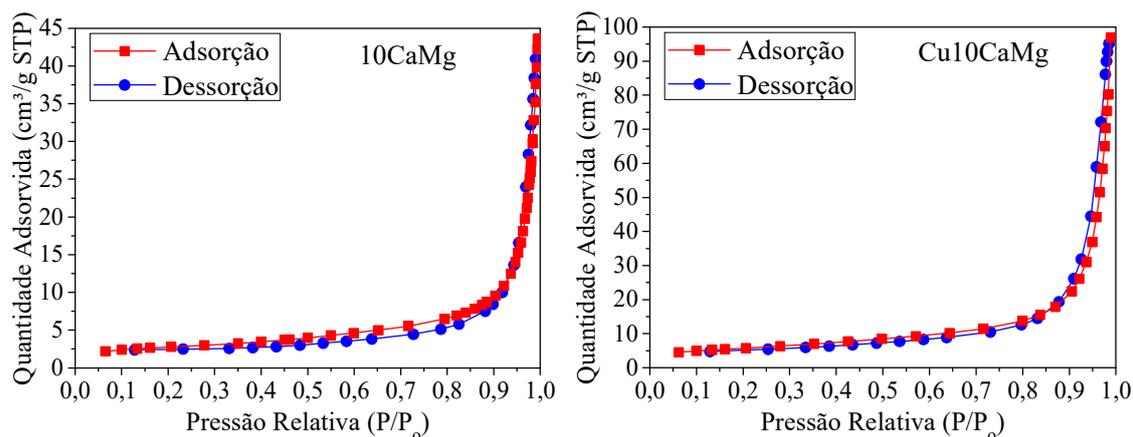


Figura 4.9: Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ para o suporte 10CaMg e o catalisador Cu10CaMg calcinados a 700°C/3h e 500 °C/3h, respectivamente.

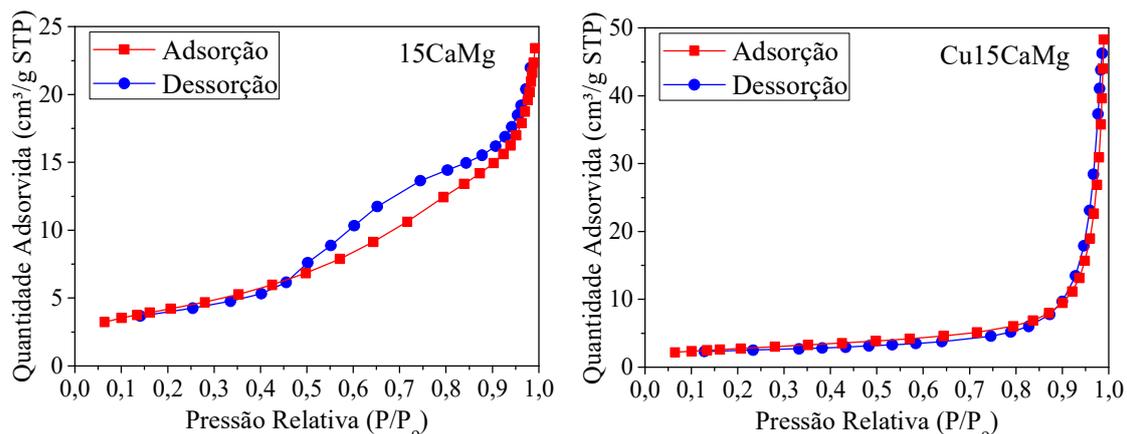


Figura 4.10: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o suporte 15CaMg e o catalisador Cu15CaMg calcinados a $700^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/3\text{h}$, respectivamente.

4.1.4 Redução a temperatura programada (TPR)

A Figura 4.11 apresenta os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores calcinados a 500°C durante 3 horas. Observa-se que todos os catalisadores mostraram picos de redução na faixa dos 350 a 600°C , acima do intervalo descrito na literatura (200 a 400°C) para redução da fase ativa CuO (DUSSAULT *et al.*, 2005), indicando uma maior interação entre o cobre e os suportes catalíticos.

O catalisador CuMg exibiu um pico único de redução em 415°C , indicando uma fase de óxido de cobre homogênea e com forte interação com o suporte MgO. NAGARAJA *et al.* (2004) estudaram catalisadores de cobre suportados em MgO, com 16% m/m de Cu, sintetizados por diferentes técnicas. O perfil apresentado pela impregnação úmida foi semelhante ao encontrado neste estudo, com pico máximo em aproximadamente 400°C .

O catalisador CuCa, como visto na técnica de DRX, apresentou uma grande interação entre a fase ativa CuO e o suporte CaO, formando o óxido bimetálico CaCuO_2 . Assim, as elevadas temperaturas de redução apresentadas por esse catalisador, podem estar associadas a redução do Cu presente na estrutura do óxido CaCuO_2 . HALASZ *et al.* (1991) investigaram diferentes tipos de cupratos ($\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, Ca_2CuO_3 , BaCuO_2 , etc) por meio da análise de TPR (900°C a $15^\circ\text{C min}^{-1}$) e concluíram que em todos a redução de cobre foi mais difícil, ocorrendo em temperaturas maiores se comparado a fase singular CuO.

Os catalisadores Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg mostraram picos de redução em menores temperaturas, 395°C , 375°C e 365°C , respectivamente. Isso aponta

uma ligeira atenuação da interação entre a fase ativa e o suporte se comparado aos outros catalisadores, podendo ser atribuída a redução do cobre disperso superficialmente no suporte (KIM e IHM, 2007). Os picos de redução observados em 460 °C e 450 °C, respectivamente, nos catalisadores Cu10CaMg e Cu15CaMg, podem estar relacionados a diferentes graus de interação entre o CuO e o suporte catalítico.

Como pode ser notado na Figura 4.11, todos os catalisadores que tiveram adição de CaO ao suporte apresentaram um pico de redução em torno de 660 °C. Esses picos estão possivelmente associados ao processo de decomposição do CaCO_3 (~700 °C), que é formado devido a carbonatação do CaO (BELLIDO *et al.*, 2009). Consta-se que esse processo foi menos pronunciado para o catalisador CuCa, o que pode estar relacionado ao fato de que a análise de TPR foi realizada logo após a síntese desse catalisador, reduzindo o seu tempo de contato com o CO_2 ambiente.

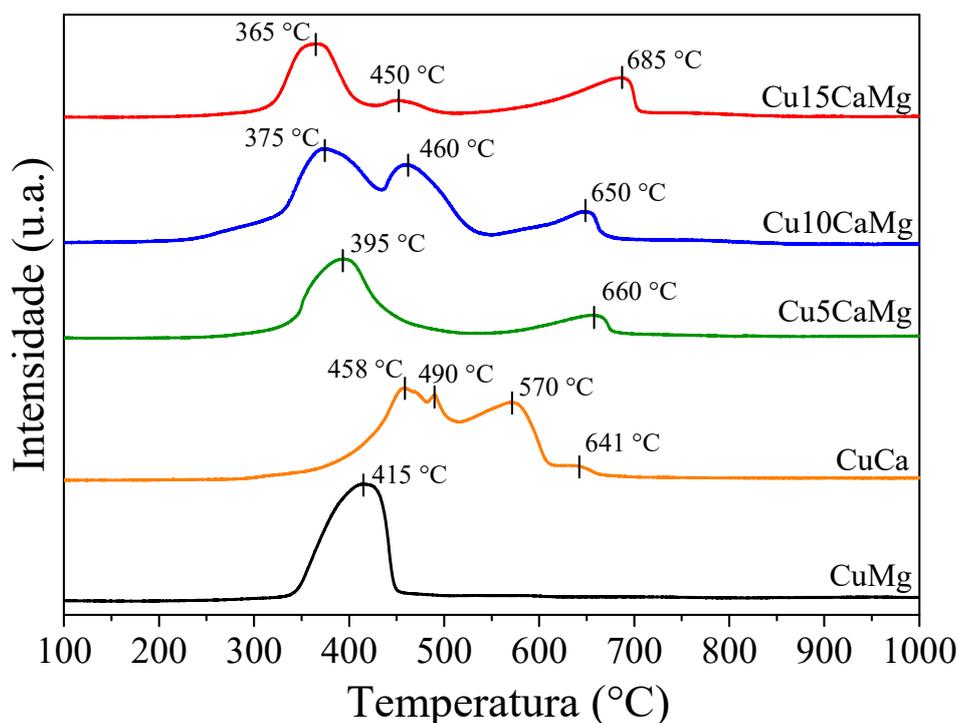
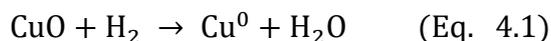


Figura 4.11: Perfis de redução (TPR) dos catalisadores calcinados a 500 °C/3h.

O grau de redução do óxido de cobre obtido a partir da análise de TPR foi determinado a partir do consumo de H_2 apresentado até 600 °C, considerando que Cu^{2+} é a espécie a ser reduzida. As áreas dos picos em torno de 660 °C não foram contabilizadas por não serem, possivelmente, referentes ao consumo de H_2 . A Tabela 4.4 apresenta o consumo experimental e teórico de H_2 e o grau de redução dos catalisadores considerando

a redução de Cu^{2+} para Cu^0 , de acordo com a equação 4.1. O consumo teórico de H_2 representa o H_2 necessário para a redução completa de CuO presente na amostra.



Os catalisadores CuMg e CuCa praticamente apresentaram uma completa redução do CuO , enquanto os catalisadores Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg demonstraram graus de redução na faixa dos 70 % a 80 %. Assim, se observa que baixos teores de CaO promovem uma diminuição no valor do grau e na temperatura de redução. XUE *et al.* (2018) estudaram a influência da adição de pequenas cargas de CaO (razão molar Ca/Cu = 0,1 a 2) em catalisadores de cobre suportados em ZSM-5, preparados via impregnação úmida. Nesse estudo eles observaram que a redutibilidade do CuO diminui com a adição de CaO, sendo justificada pela cobertura da superfície do CuO por CaO e as interações entre eles que são desfavoráveis à redução.

Tabela 4.4: Grau de redução do cobre (CuO) calculado a partir dos resultados de TPR.

Catalisador	Grau de redução (%) ^a	Consumo de H_2 (mmols H_2 g _{cat} ⁻¹)	
		Experimental	Teórico
CuMg	97	2,51	2,59
Cu5CaMg	71	2,01	2,86
Cu10CaMg	80	2,12	2,67
Cu15CaMg	70	1,70	2,44
CuCa	100	2,64	2,64

$$^a \text{Grau de redução (\%)} = \frac{\text{H}_2^{\text{experimental}}}{\text{H}_2^{\text{teórico}}} \times 100$$

4.1.5 Dessorção a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2)

Os perfis de TPD- CO_2 obtidos a partir dos suportes calcinados e dos catalisadores reduzidos a 600 °C são apresentados na Figura 4.12. Uma ampla faixa de temperaturas de desorção de CO_2 pode ser observada (50 - 1000 °C). Os picos foram deconvoluídos e classificados em três regiões de temperatura, de acordo com a classificação utilizada por ARAMENDÍA *et al.* (2004): até 400 °C, 400 a 600 °C e acima de 600 °C, que foram relacionados a sítios básicos fracos, médios e fortes, respectivamente.

Todos os suportes e catalisadores exibiram picos de dessorção de CO₂ variados, com diferentes forças. Além disso, se observa uma semelhança entre os perfis, havendo apenas pequenos deslocamentos dos picos de dessorção, que possivelmente está associado com a impregnação do cobre sobre os catalisadores.

Observa-se que CuMg apresenta predominantemente sítios básicos fracos, com 3 picos de dessorção de CO₂ (132 °C, 190 °C e 255 °C), desses o principal pico situa-se em 255 °C. Esses sítios são referentes ao suporte MgO, mais precisamente a força básica do oxigênio nos pares Mg²⁺ -- O²⁻ (TAUFIQ-YAP *et al.*, 2011). MENEZES *et al.* (2011), ZHANG *et al.* (2015) e MOREIRA *et al.* (2016) trabalharam com catalisadores suportados em MgO e também obtiveram faixas amplas de sítios básicos entre 50 e 400 °C, com picos em temperaturas semelhantes aos observados neste estudo.

Diferentemente do CuMg, o catalisador CuCa manifesta majoritariamente sítios básicos fortes, com picos de dessorção de CO₂ na faixa dos 650 a 680 °C. Esses sítios são característicos do suporte CaO e estão vinculados a grande força básica da associação dos pares Ca²⁺ -- O²⁻ (TAUFIQ-YAP *et al.*, 2011). SU *et al.* (2013), ZHANG *et al.* (2015) e WISAIJORN *et al.* (2015) prepararam diversos catalisadores de cobre suportados em CaO, por diferentes metodologias de síntese e com diferentes concentrações de fase ativa. Nesses trabalhos, se observou que os picos de dessorção de CO₂ se encontram em faixa de temperatura semelhante a exibida para o catalisador CuCa.

Nos catalisadores de óxidos mistos, Cu₅CaMg, Cu₁₀CaMg e Cu₁₅CaMg, é notável a presença de ambos os sítios: básicos fracos e básicos fortes, característicos das fases MgO e CaO, respectivamente. À medida que a carga de CaO aumenta, é possível observar que os sítios básicos fortes vão se tornando predominantes e os sítios básicos fracos vão perdendo intensidade e desaparecendo. TAUFIQ-YAP *et al.* (2011) observaram esse mesmo comportamento para catalisadores de CaO-MgO e atribuíram essa característica a dispersão do CaO na superfície dos suportes, impedindo a adsorção de CO₂ nos sítios básicos do MgO.

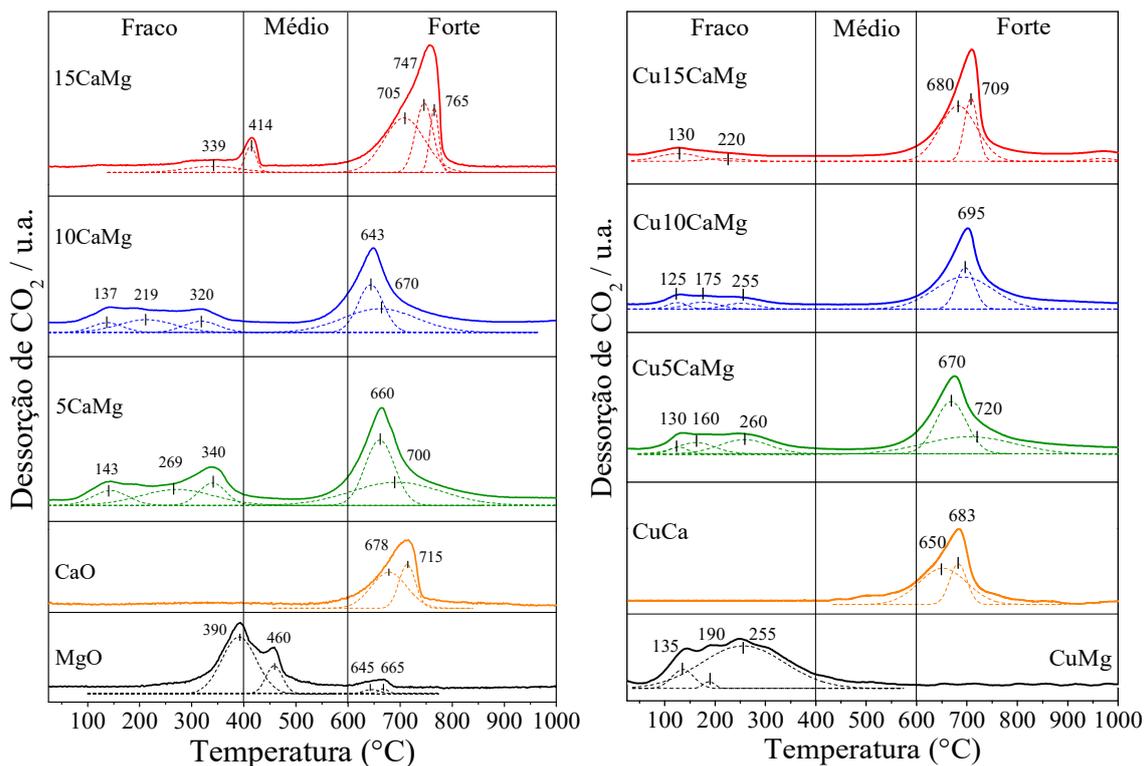


Figura 4.12: Perfis de dessorção (TPD-CO₂) dos suportes calcinados (esquerda) e dos catalisadores reduzidos a 600 °C (direita).

A Tabela 4.5 exibe as quantidades totais de sítios básicos por grama de catalisador ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), as porcentagens de CO₂ dessorvido associadas a cada uma das faixas de força/temperatura e as densidades de sítios básicos para cada catalisador. Essa última foi determinada considerando as áreas específicas (BET) obtidas na dessorção de N₂.

Os suportes e catalisadores apresentaram uma quantidade similar de sítios básicos, na faixa dos 120 a 280 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, embora a distribuição da força dos sítios básicos tenha sido distinta. Os catalisadores CuMg e CuCa apresentaram valores próximos aos encontrados por ZHANG *et al.* (2015), que preparam, por meio de impregnação úmida, catalisadores de Cu suportados em diferentes óxidos, dentre eles o CaO e MgO, obtendo valores de 183 e 148 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente.

Apesar do CaO ter um caráter mais básico que o MgO, não foi notório um aumento da quantidade de sítios básicos para os catalisadores com óxidos mistos e isso possivelmente está atrelado a baixa proporção de CaO adicionada e também a redução da intensidade e/ou desaparecimento dos sítios básicos fracos associados ao MgO. A distribuição da força dos sítios básicos descreve esse comportamento, demonstrando a presença de 100 % de sítios básicos fracos para o CuMg e o desaparecimento quase

totalitário no catalisador Cu15CaMg. Concomitante a isso, há o crescimento dos sítios básicos fortes em relação ao aumento de carga de CaO nas amostras.

A partir dos resultados de área específica (BET), pôde-se calcular as densidades de sítios básicos para os catalisadores, Tabela 4.5. Observa-se um aumento na densidade dos sítios básicos com adição de CaO aos catalisadores, no entanto, devido à baixa área específica não se pode observar uma tendência clara, em relação aos diferentes teores de CaO.

Tabela 4.5: Quantidade total de CO₂ dessorvido; proporção entre sítios básicos fracos, médios e fortes; e densidade de sítios básicos para os suportes e catalisadores reduzidos a 600 °C.

Catalisador	Q _{TCO₂} (μmol CO ₂ g _{cat} ⁻¹) ^a		P _{Fbásica} (f:m:F) (%)		D _{Sbásicos} (μmol CO ₂ m ⁻²)	
	Suporte	Catalis.	Suporte	Catalis.	Suporte	Catalis.
CuMg	246	203	76:18:06	100:00:00	12,3	12,8
Cu5CaMg	164	189	36:00:64	29:00:71	12,6	16,0
Cu10CaMg	216	273	32:00:68	17:00:83	21,6	13,4
Cu15CaMg	280	183	16:00:84	02:00:98	18,7	18,8
CuCa	152	126	00:00:100	00:00:100	30,3	42,0

^a Calculado a partir da deconvolução gaussiana dos perfis de TPD-CO₂.

Q_{TCO₂} = Quantidade total de CO₂ dessorvido; P_{Fbásica} = Proporção força básica (fraca:média:forte); D_{Sbásicos} = Densidade de sítios básicos.

4.2 Testes catalíticos

4.2.1 Avaliação das bases NaOH e KOH

O meio alcalino é amplamente relatado na literatura como fator de grande importância nas reações hidrotérmicas de conversão do glicerol para a obtenção do ácido láctico. Um estudo realizado por este grupo avaliou o efeito da ausência da base nas reações. O experimento foi realizado empregando temperatura/pressão de 240 °C/35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v) de glicerol, 1,25 g de catalisador Cu/ZnO e vazão de alimentação de 0,041 mL min⁻¹. Os resultados mostraram uma conversão média de glicerol igual a 12 %, rendimento nulo a ácido láctico e rendimento médio a 1,2-

propanodiol igual a 8 %, demonstrando a necessidade do meio alcalino para a reação como um todo. (MOREIRA *et al.*, 2016).

Primeiramente foi avaliada a influência de diferentes tipos de base na rota catalítica de conversão do glicerol a ácido láctico. Para isso foram utilizadas duas bases, NaOH e KOH, que apresentam caráter básico forte. Essa característica é de grande importância para a reação aqui estudada, pois o meio alcalino se faz necessário para a obtenção do ácido láctico. As condições reacionais aqui conduzidas foram as mesmas utilizadas na pesquisa anterior que são: (1) solução de glicerol 10 % (v/v); (2) razão molar base/glicerol igual a 1; (3) temperatura/pressão de 240 °C/35 atm; (4) massa de catalisador 1,25 g (CuMg) e (5) vazão de 0,041 mL min⁻¹ (WSHV = 2h⁻¹).

Avaliando a Figura 4.13, percebe-se que ambas as bases apresentaram elevadas conversões de glicerol, com valores em torno de 95 %. Com o uso de bases fortes, da família dos metais alcalinos, se espera que haja uma fácil desprotonação do grupo hidroxila do glicerol, gerando o gliceraldeído. Além disso, elas são fundamentais para as etapas seguintes de desidratação e rearranjo, que levarão a formação do piruvaldeído e posteriormente a sua transformação em ácido láctico.

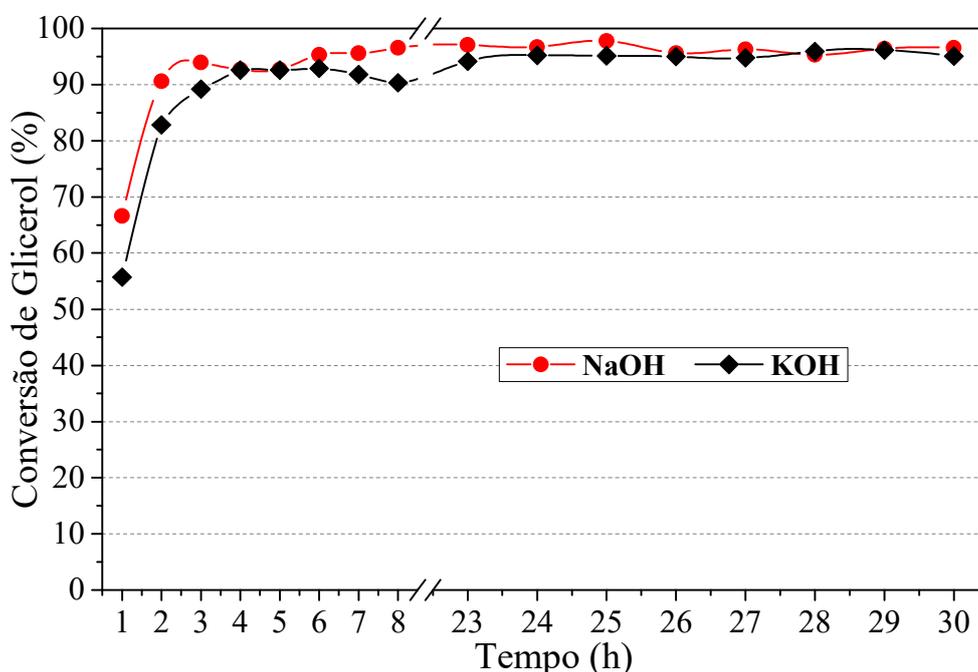


Figura 4.13: Conversão do glicerol obtida utilizando NaOH e KOH no meio reacional. Condições reacionais: 1,25 g de catalisador (CuMg), 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão base/glicerol = 1 e WSHV = 2h⁻¹.

Analisando o gráfico das seletividades com as bases escolhidas (Figura 4.14), verifica-se que a seletividade do NaOH para o ácido láctico foi maior que a apresentada pelo KOH. Enquanto o NaOH demonstrou resultados em torno dos 90 %, o KOH exibiu valores próximos a 80 %. Para a seletividade ao subproduto 1,2-propanodiol, percebe-se o mesmo comportamento, com maior resultado para a base NaOH, em torno de 12 %, se comparado a base KOH, 7 %. Visto que ambas reações apresentam praticamente a mesma conversão do glicerol, os menores valores de seletividades obtido com uso de KOH, podem estar relacionados à formação de algum outro subproduto que não foi quantificado na análise e/ou que foi perdido na fase gasosa.

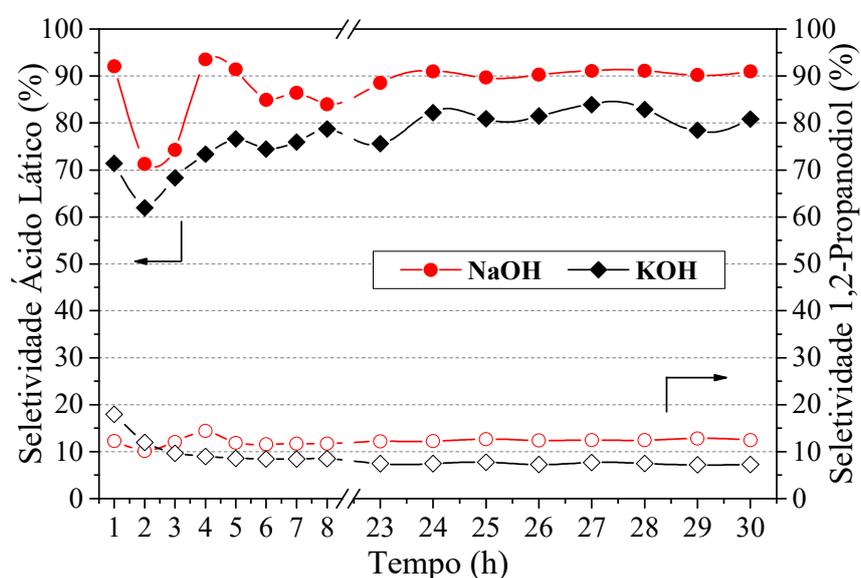


Figura 4.14: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol obtida utilizando NaOH e KOH no meio reacional. Condições reacionais: 1,25 g de catalisador (CuMg), 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão base/glicerol = 1 e WHSV = 2h⁻¹.

Observando os rendimentos (Figura 4.15), nota-se a manutenção do perfil apresentando no gráfico de seletividades (Figura 4.14), havendo apenas pequenos deslocamentos, que estão relacionados à conversão do glicerol. O uso da base NaOH apresentou rendimento a ácido láctico e 1,2-propanodiol iguais a 86 % e 12 %, respectivamente, e o teste catalítico desenvolvido utilizando a base KOH, apresentou valores iguais a 77 % e 7 %, respectivamente.

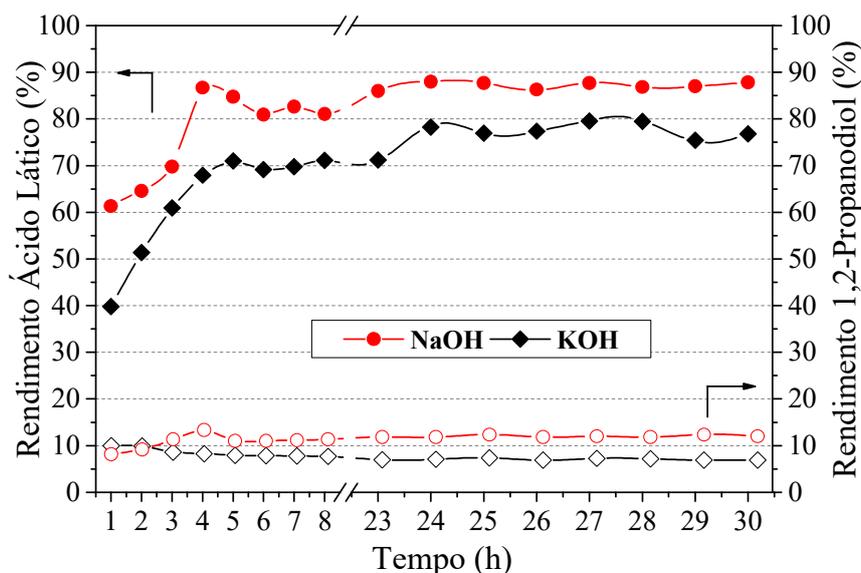


Figura 4.15: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol obtida utilizando NaOH e KOH no meio reacional. Condições reacionais: 1,25 g de catalisador (CuMg), 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão base/glicerol = 1 e WHSV = 2h⁻¹.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados médios da 23^a h a 30^a h para as conversões, seletividades e rendimentos, elucidando todos os dados anteriormente mostrados. Com isso, foi definido o NaOH como a melhor base para o prosseguimento das reações.

Existem pesquisas dentro da literatura que estudaram a síntese de ácido láctico via conversão térmica alcalina do glicerol e reportaram que pequenas concentrações de NaOH (razão molar base/glicerol igual a 1) são mais eficazes que outros hidróxidos (KOH, LiOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂) para obtenção de altos rendimentos em ácido láctico por causa da sua solubilidade em água (apud MARQUES *et al.*, 2015).

SHEN *et al.* (2009) investigaram o efeito de NaOH e KOH na reação hidrotérmica de conversão do glicerol a ácido láctico, utilizando temperatura de 300 °C e concentrações de 1,0 M e 1,25 M, em reator batelada. Observaram que após 90 minutos os rendimentos foram semelhantes para as duas bases. No presente estudo, todavia, isso não foi observado, uma vez que o NaOH teve desempenho superior. Essa diferença de resultados pode estar associada ao sistema reacional empregado, bem como modificações nos parâmetros das reações.

Tabela 4.6: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol, obtidos com as bases NaOH e KOH nas reações executadas a 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão base/glicerol = 1, 1,25 g de catalisador CuMg e com WHSV = 2h⁻¹.

Base	Conversão (%) ^a	Seletividade (%) ^a		Rendimento (%) ^a	
		A.L.	1,2-P.	A.L.	1,2-P.
NaOH	96	90	12	86	12
KOH	95	81	7	77	7

^a Valores médios obtidos entre a 23^a h e 30^a h de reação.
A.L.: Ácido láctico; 1,2-P: 1,2-propanodiol.

4.2.2 Avaliação dos catalisadores

Os catalisadores tem grande importância nas reações hidrotérmicas de conversão do glicerol a ácido láctico em meio alcalino, pois promovem uma maior conversão do glicerol em seus sítios metálicos, diminuindo a necessidade de elevadas temperaturas. Visando analisar a influência do catalisador na reação, realizou-se um ensaio em branco sem catalisador usando uma razão molar de NaOH/glicerol = 1, 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v) e vazão de alimentação 0,041 mL min⁻¹. Os resultados deste teste revelaram que não houve formação de qualquer produto ou subproduto e a conversão de glicerol foi praticamente nula. Resultado semelhante foi observado por SHARNINGHAUSEN *et al.* (2014) no teste catalítico realizado em reator batelada e utilizando razão molar glicerol/KOH 1:1,1 a 115 °C.

No presente estudo, o desempenho dos catalisadores foi avaliado considerando parâmetros de conversão de glicerol, seletividade e rendimento em ácido láctico e 1,2-propanodiol. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente. Com o intuito de realizar uma comparação mais precisa, a Tabela 4.7 apresenta os valores médios obtidos entre os pontos da 23^a h e 30^a h de reação, pois é o período em que se observa uma relativa estabilidade reacional.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), temperatura de 240 °C/ 35 atm, razão molar NaOH/glicerol de 0,75, vazão de alimentação de 0,041 mL min⁻¹, 1,25 g de catalisador (WHSV = 2 h⁻¹). A fim de observar com mais clareza o desempenho dos catalisadores, optou-se por empregar um valor intermediário da razão molar NaOH/glicerol (0,75).

Ao avaliar as conversões de glicerol (Figura 4.16), percebe-se que todos os catalisadores apresentaram altas conversões médias, sendo 96 %, 96 %, 91 % e 82 % para Cu5CaMg, Cu15CaMg, Cu10CaMg e CuMg, respectivamente. Além disso, durante o período avaliado, não foi observado processos de desativação catalítica, visto que a atividade catalítica se mantém após a estabilização. Dentre os catalisadores avaliados, a maior conversão de glicerol associada com o maior rendimento e seletividade a ácido láctico foi para o teste catalítico executado com o catalisador Cu5CaMg apresentando conversão média acima de 95 % e seletividade e rendimento acima de 75 %. Embora o teste catalítico realizado com o catalisador Cu15CaMg tenha apresentado uma conversão de glicerol elevada (96 %), a seletividade (68 %) e rendimentos (66 %) a ácido láctico foram menores.

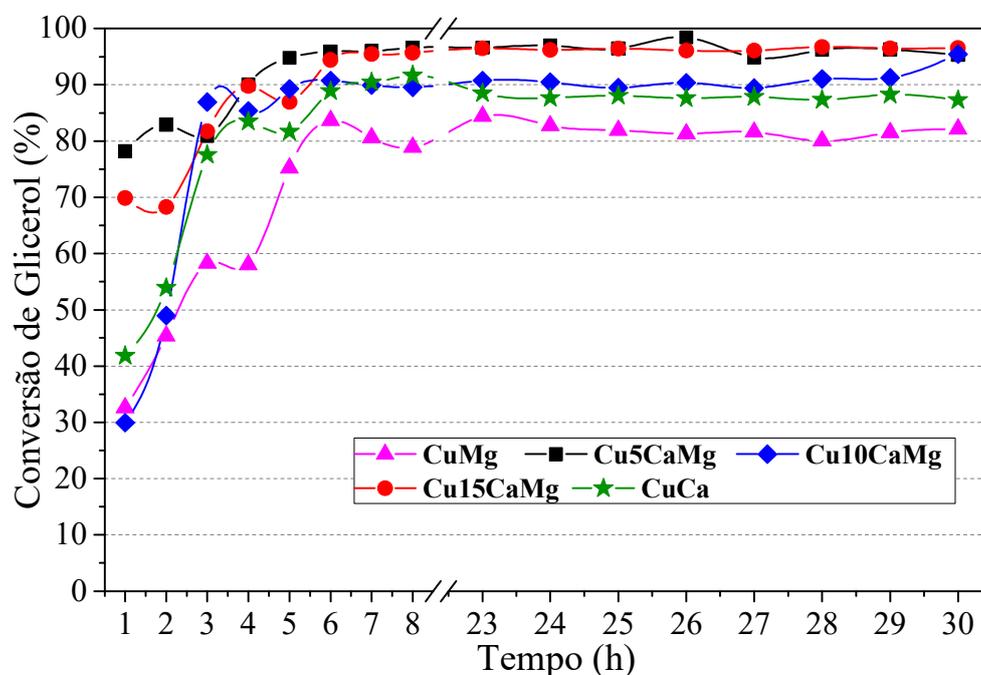


Figura 4.16: Conversões de glicerol para os catalisadores estudados. Condição reacional: 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão NaOH/glicerol = 0,75, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.17 é possível observar boas seletividades médias a ácido láctico, acima de 70 %, e menores seletividades médias ao subproduto 1,2-propanodiol, para os catalisadores Cu5CaMg e Cu10CaMg. Cu5CaMg apresentou o melhor resultado, com seletividades médias a ácido láctico de ~77 % e a 1,2-propanodiol de ~20 %. Cu10CaMg também mostrou bons valores, com seletividades médias a ácido láctico de ~71 % e a 1,2-propanodiol de ~25 %. Já os catalisadores CuMg

e Cu15CaMg exibiram menores seletividades médias a ácido láctico, em torno de 65 %, e maiores seletividades médias a 1,2-propanodiol, 30~40 %, demonstrando ter menor desempenho na formação do ácido láctico. Quanto ao catalisador CuCa, há um comportamento bem característico, demonstrado apenas por ele, no qual a partir da terceira hora, quando a conversão da reação está mais estável, há um aumento na seletividade em 1,2-propanodiol e um decréscimo na seletividade em ácido láctico, como se vê no gráfico. Esse comportamento é estabilizado na 23^a hora, sendo mais um indicativo da superioridade dos catalisadores combinados, em termos de rendimento e seletividade em ácido láctico, em relação ao CuCa e CuMg.

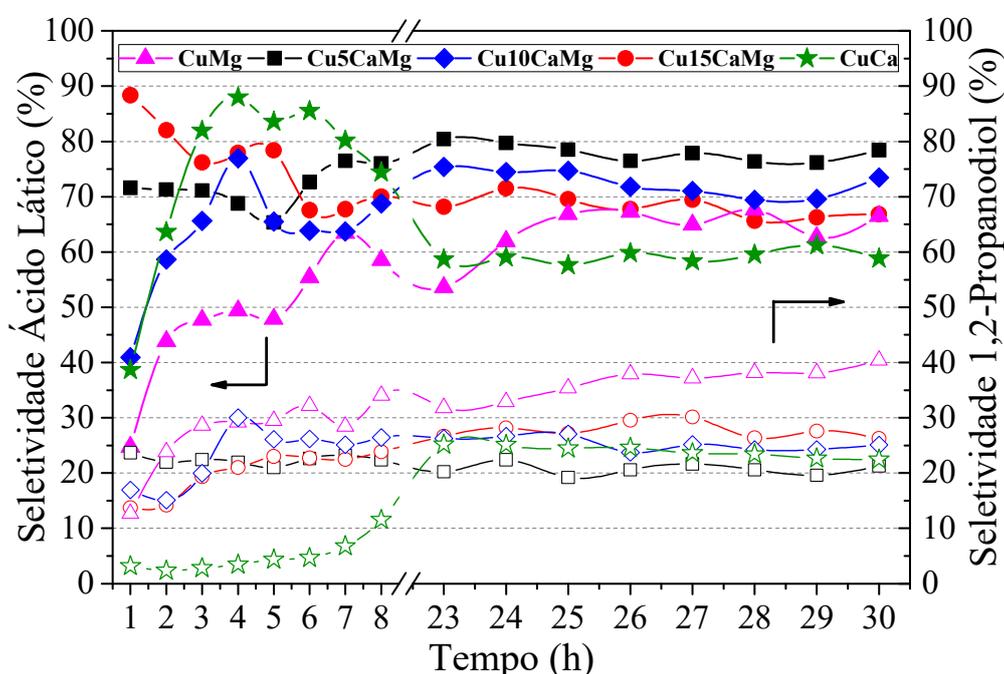


Figura 4.17: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol para os catalisadores estudados. Condição reacional: 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão NaOH/glicerol = 0,75, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

A Figura 4.18 apresenta os resultados de rendimento a ácido láctico e 1,2-propanodiol. O catalisador Cu5CaMg apresentou o maior rendimento médio a ácido láctico (~74 %), visto que obteve a maior conversão de glicerol e maior seletividade média a ácido láctico nos testes catalíticos. Cu10CaMg e Cu15CaMg mostraram rendimentos a ácido láctico semelhantes, em torno de 65 %. Já CuMg e CuCa exibiram rendimentos a ácido láctico na faixa dos 50 %. Quando se compara os rendimentos a ácido láctico apresentados pelo CuMg e CuCa ao Cu5CaMg, pode-se observar a influência das características básicas do suporte (Figura 4.15) sobre a geração do ácido láctico,

demonstrando que o catalisador Cu5CaMg é melhor para a presente reação. Quanto ao rendimento médio a 1,2-propanodiol, pode-se definir uma ordem dos catalisadores quanto a sua formação: $\text{Cu5CaMg} \approx \text{CuCa} < \text{Cu10CaMg} < \text{Cu15CaMg} < \text{CuMg}$.

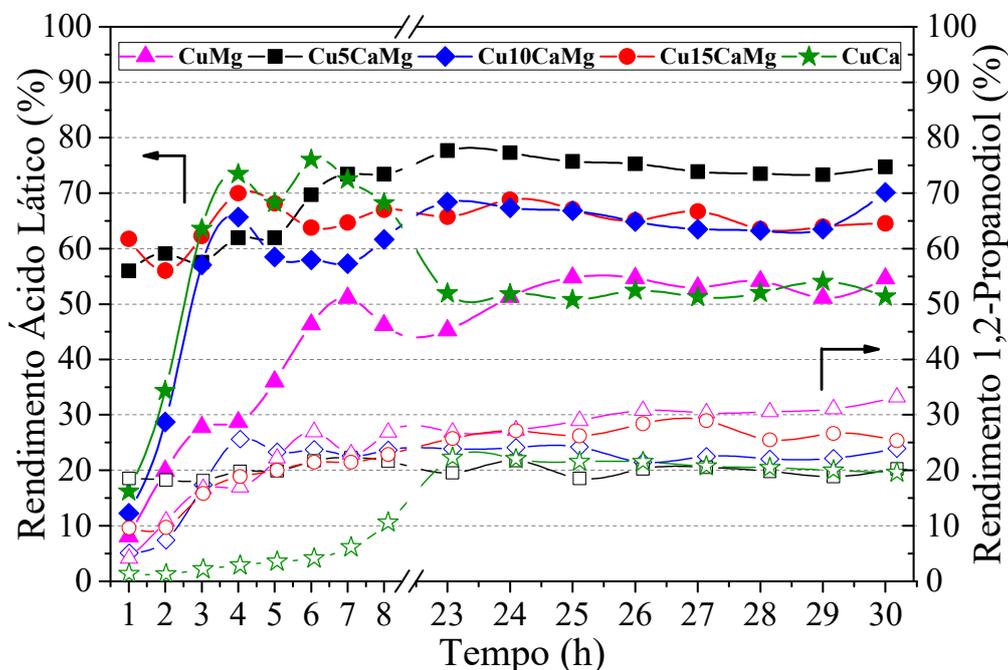


Figura 4.18: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol para os catalisadores estudados. Condição reacional: 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão NaOH/glicerol = 0,75, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

Tabela 4.7: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol e TOF de produção de ácido láctico obtidos para os diferentes catalisadores nas reações executadas a 240 °C/ 35 atm, solução de glicerol a 10 % (v/v), razão NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador e com WHSV = 2h⁻¹.

Catalisador	Conversão (%) ^a	Seletividade (%) ^a		Rendimento (%) ^a		TOF (h ⁻¹) ^a Prod. A.L.
		A.L.	1,2-P.	A.L.	1,2-P.	
CuMg	82	64	36	52	30	8,0
Cu5CaMg	96	78	21	75	20	10,3
Cu10CaMg	91	72	25	66	23	10,2
Cu15CaMg	96	68	28	66	27	10,7
CuCa	88	59	24	52	21	7,5

^a Valores médios obtidos entre a 23^a h e 30^a h de reação.

A.L.: Ácido láctico; 1,2-P: 1,2-propanodiol; Prod. A.L.: Produção de ácido láctico.

Os testes catalíticos realizados com os diferentes catalisadores, demonstram que os maiores rendimentos em ácido láctico são obtidos com a adição de 5 % em peso de CaO ao catalisador (Cu5CaMg). Esse catalisador, em comparação com os catalisadores CuMg e CuCa, apresentou maior distribuição de forças de sítios básicos, o que pode estar associado ao seu melhor desempenho.

Segundo YIN *et al.* (2016) quanto mais básico for o suporte, melhor será a ação do catalisador. Os autores utilizaram em sua pesquisa catalisadores de Cu/hidroxiapatita (HAP), Cu/MgO e Cu/ZrO₂, conduzidos em batelada, a 230 °C, 0,46 g de catalisador, concentração de glicerol 1M e razão molar NaOH/glicerol = 1,1. Esses suportes foram escolhidos pelos pesquisadores por conta de suas basicidades, onde a ZrO₂ teria um potencial básico inferior aos da HAP e do MgO. Os catalisadores mais básicos, Cu/MgO e Cu/HAP, alcançaram conversões e seletividades em torno de 90 %.

LIU *et al.* (2015) estudaram a influência de óxidos básicos (MgO, CaO e SrO) no desempenho da reação de transformação do glicerol a ácido láctico, utilizando catalisadores de Cu em regime de batelada. As reações foram executadas sem a adição de base durante 60 minutos a 190 °C, com uma razão molar óxido básico/glicerol igual a 0,4. Eles obtiveram maiores conversões e rendimentos conforme a força básica aumentava (SrO > CaO > MgO). O SrO atingiu uma conversão de glicerol de 87,5 %, um rendimento em ácido láctico de 55 % e em 1,2-propanodiol de 22 %, demonstrando desempenho inferior aos resultados apresentados pelo catalisador Cu5CaMg.

LI *et al.* (2017) avaliaram catalisadores a base de Cu-Zn-Al e Cu-Cr, na reação de conversão do glicerol a ácido láctico. Os autores utilizaram regime de batelada, 135 °C, 1,2 g de catalisador, razão molar NaOH/glicerol igual a 1, solução aquosa 44 % (m/m) de glicerol e tempo de reação de 4h. O catalisador Cu-Zn-Al apresentou conversão de glicerol igual a 71,5 % e rendimento a ácido láctico de 56,3 %, resultados muito superiores ao obtidos na reação desenvolvida com o catalisador Cu-Cr (17,5 % e 16,5 %, respectivamente). Essa superioridade foi relacionada ao maior teor de Cu (50,73 % (m/m), em comparação a 36,72 % (m/m) do Cu-Cr) e a maior área específica (85 m² g⁻¹).

Buscando uma análise onde fosse possível ter uma medida absoluta da atividade catalítica, na qual os catalisadores estudados pudessem ser comparados levando em conta os centros catalíticos ativos, foi determinado o TOF (turnover frequency) e seus valores estão apresentados na Tabela 4.7. Pelos resultados de TOF, constatou-se que os catalisadores Cu5CaMg (10,3 h⁻¹), Cu10CaMg (10,2 h⁻¹) e Cu15CaMg (10,7 h⁻¹), na realidade, possuem desempenho muito similar. Assim, uma adição de CaO superior a 5

% não se faz necessário, já que o máximo desempenho catalítico é alcançado na menor proporção. Além disso, observa-se que os suportes mistos são mais efetivos para a reação estudada, pois apresentaram resultados superiores aos catalisadores CuMg ($8,0 \text{ h}^{-1}$) e CuCa ($7,5 \text{ h}^{-1}$), demonstrando assim que a associação de sítios básicos fracos e fortes apresenta um maior desempenho catalítico, do que apenas sítios fracos (MgO) ou fortes (CaO).

Por isso, o presente estudo preconizou reunir atributos de dois suportes que apresentam características de sítios básicos distintos, na tentativa de otimizar suas propriedades e reduzir a adição de grandes quantidades de base no meio, minimizando uma possível corrosão no sistema. E ao observar o desempenho desse catalisador é possível notar que, de fato, houve melhora de propriedades e por isso, ele foi selecionado para dar continuidade à pesquisa, sendo, portanto, Cu5CaMg o melhor catalisador obtido.

4.2.3 Influência da temperatura

Após a escolha do melhor catalisador para a reação, foi avaliada a influência da temperatura na faixa de $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com intervalos de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando os mesmos parâmetros anteriores (conversão, seletividade e rendimento), a fim de otimizar as condições reacionais. A escolha desse intervalo de temperatura é baseada em trabalhos anteriores (BRUNO *et al.*, 2018), onde se observou que temperaturas superiores a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ resultam em maiores conversões de glicerol, além disso, RAMÍREZ-LOPEZ *et al.*, (2010) mostraram que temperatura elevadas ($>280 \text{ }^{\circ}\text{C}$) promovem a decomposição do ácido láctico e do piruvaldeído, prejudicando assim, a seletividade e o rendimento em ácido láctico.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando solução de glicerol a $10 \text{ } \%$ (v/v), razão molar NaOH/glicerol de $0,75$, vazão de alimentação de $0,041 \text{ mL min}^{-1}$ e com $1,25 \text{ g}$ do catalisador Cu5CaMg ($\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$). Os gráficos de conversão, seletividade e rendimento são apresentados nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 e os valores médios desses parâmetros, obtidos entre a 23^{a} h e 30^{a} h, são mostrados na Tabela 4.8.

Ao avaliar as conversões de glicerol nas diferentes temperaturas estudadas, Figura 4.19, verifica-se uma menor conversão ($72 \text{ } \%$) para a temperatura de $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e um posterior aumento da conversão para um patamar dos $90 \text{ } \%$ em temperaturas mais elevadas, alcançando $97 \text{ } \%$, $96 \text{ } \%$ e $91 \text{ } \%$ para os testes catalíticos realizados a $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$,

240 °C e 260 °C, respectivamente. Esse resultado condiz com a necessidade de temperaturas superiores a 200 °C para promover elevadas conversões do glicerol.

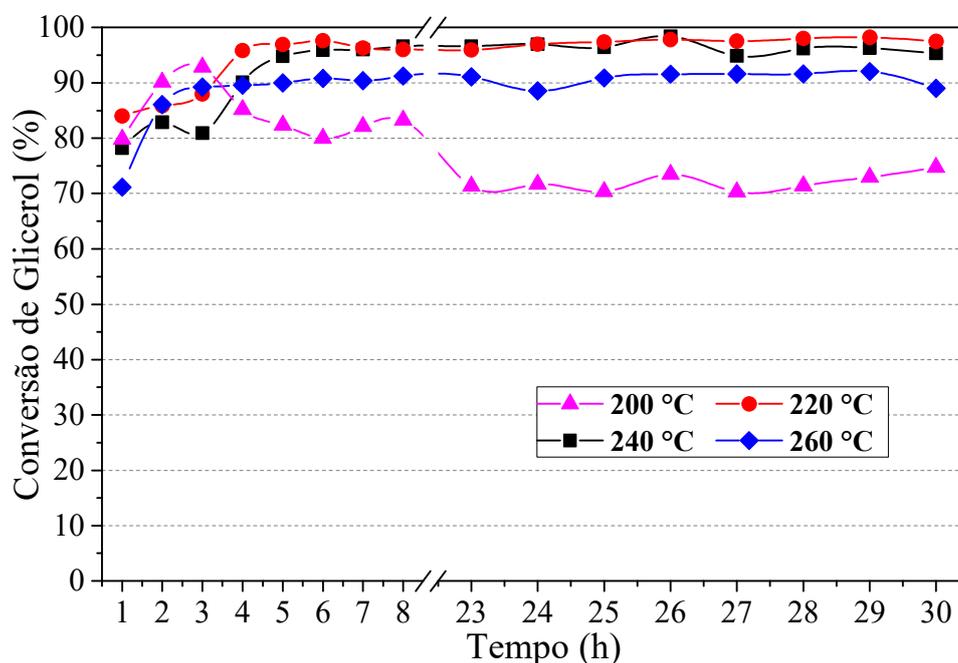


Figura 4.19: Conversões de glicerol em diferentes temperaturas (200 °C/ 20 atm, 220 °C/ 25 atm, 240 °C/ 35 atm e 260 °C/ 45 atm). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e WHSV = 2h⁻¹.

A partir dos dados de seletividade, Figura 4.20, é possível destacar o teste catalítico realizado a 240 °C/ 35 atm, em que se obteve a maior seletividade média a ácido láctico (78 %). Nas demais condições, observam-se menores seletividades médias que ficaram situadas na faixa de 60 % e 65 %. Quanto a seletividade média ao principal subproduto, 1,2-propanodiol, percebe-se uma manutenção em torno de 16 % para os testes catalíticos desenvolvido em temperaturas mais baixas (200 °C e 220 °C) e um ligeiro aumento para valores na faixa dos 20-23 % em temperaturas superiores (240 °C e 260 °C).

Após atingir o máximo de seletividade em ácido láctico na temperatura de 240 °C, nota-se que o acréscimo de temperatura (260 °C) contribui de maneira desfavorável, pois a seletividade a ácido láctico é reduzida. Esse comportamento pode estar relacionado a decomposição térmica do ácido láctico, bem como a hidrogenólise do glicerol a 1,2-propanodiol em meio alcalino, processo amplamente abordado na literatura (WANG *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2014).

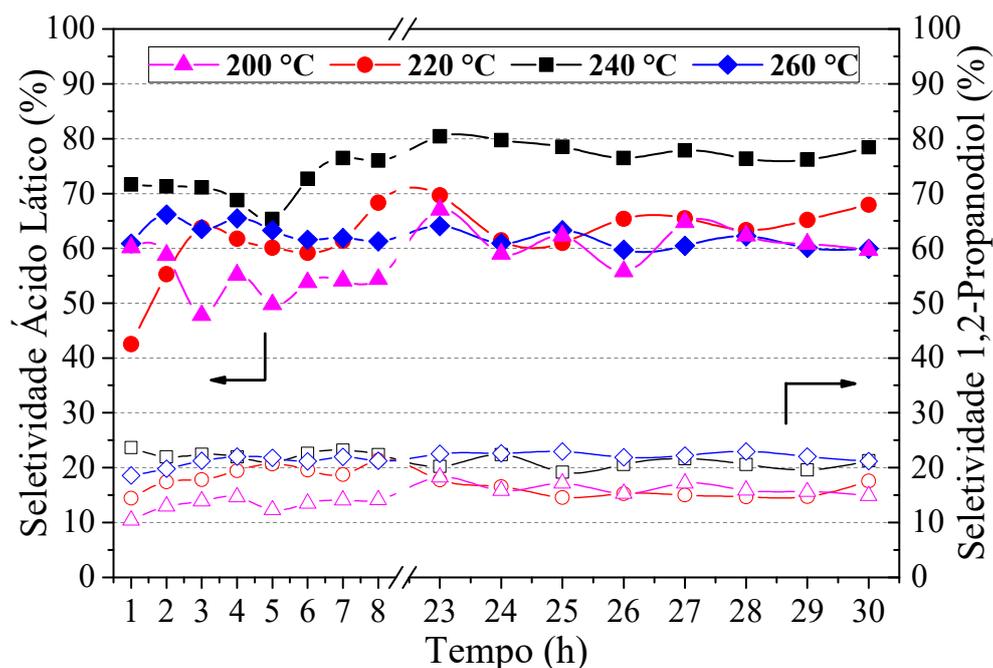


Figura 4.20: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes temperaturas (200 °C/ 20 atm, 220 °C/ 25 atm, 240 °C/ 35 atm e 260 °C/ 45 atm). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e WHSV = 2h⁻¹.

Os resultados de rendimento a ácido láctico e 1,2-propanodiol estão apresentados na Figura 4.21. Nota-se um aumento no rendimento a ácido láctico à medida que a temperatura reacional aumenta na faixa dos 200-240 °C, o qual apresenta rendimentos de aproximadamente 45 % e 75 %, respectivamente. O aumento da temperatura reacional promove também uma elevação no rendimento do 1,2-propanodiol, no entanto, em uma menor escala, isto é, de aproximadamente 12 % para 20 %, respectivamente.

Com a elevação da temperatura reacional para 260 °C, é observada uma queda no rendimento em ácido láctico, de aproximadamente 20 %, e a manutenção do rendimento em 1,2-propanodiol na faixa dos 20 %. A queda do rendimento a ácido láctico está de acordo com o observado por RAMÍREZ-LOPEZ *et al.*, (2010), em que a elevação de temperatura pode promover uma decomposição térmica do ácido láctico, bem como dos seus intermediários.

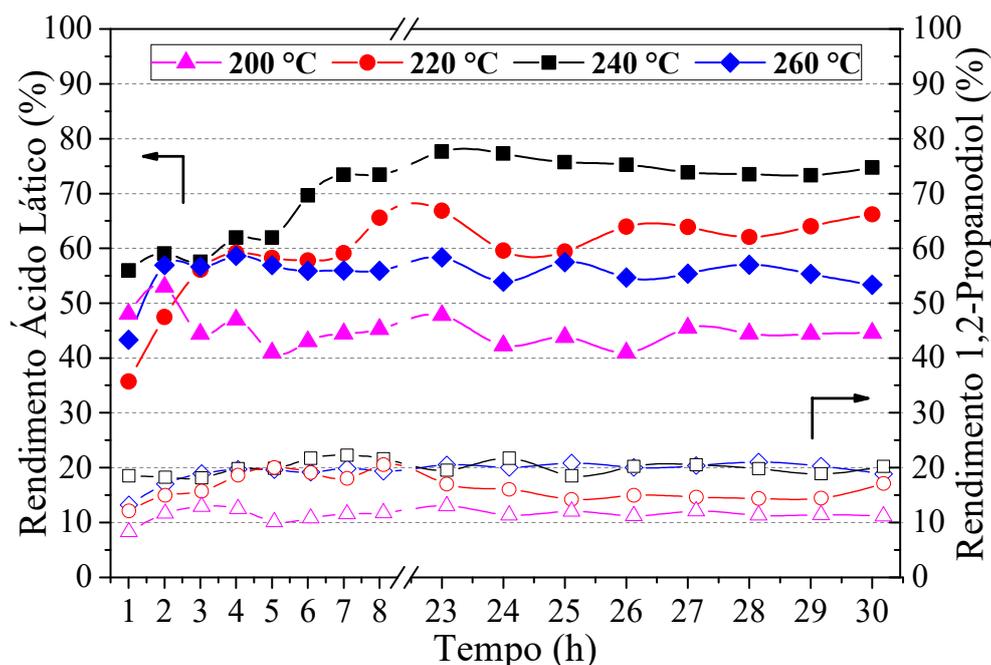


Figura 4.21: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes temperaturas (200 °C/ 20 atm, 220 °C/ 25 atm, 240 °C/ 35 atm e 260 °C/ 45 atm). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e WHSV = 2h⁻¹.

Analisando os gráficos 4.19, 4.20 e 4.21 simultaneamente a Tabela 4.8, pode-se concluir que, para a reação de conversão catalítica de glicerol em ácido láctico em meio alcalino utilizando o catalisador Cu5CaMg, as condições de 240 °C e 35 atm são as melhores para a formação do produto de interesse, fazendo com que essa seja a temperatura escolhida para as próximas avaliações.

ROY *et al.* (2011) estudaram o efeito de diferentes temperaturas (200 °C, 220 °C e 240 °C) na conversão do glicerol e na seletividade a ácido láctico, utilizando catalisadores Cu/SiO₂, razão molar NaOH/glicerol igual a 1 e sistema reacional em batelada. Obtiveram conversões crescentes em paralelo ao aumento da temperatura, indo de 35,5 % em 200 °C para 75,2 % em 240 °C. Já as seletividades se mantiveram altas, em torno de 80 %, para as três temperaturas.

PALACIO *et al.* (2018) prepararam catalisadores de CuO/CeO₂ com diferentes teores de cobre (até 25 % (m/m)). As condições reacionais para os testes catalíticos de conversão de glicerol a ácido láctico foram: reator batelada, 0,6 g de catalisador, 6,3 g de glicerol, razão molar NaOH/glicerol igual 1, pressão de N₂ igual a 62 bar, 220 °C e 8 h. Com essa temperatura alcançaram conversão de glicerol de 87 % e seletividade em ácido láctico de 74 %.

No trabalho desenvolvido por LI *et al.* (2017) foi averiguada a influência da temperatura utilizando Cu-Zn-Al como catalisador. Utilizando sistema reacional em batelada, temperaturas na faixa de 100 a 175 °C, razão molar NaOH/glicerol igual a 1,5, 1,2 g de catalisador em 40 g de solução aquosa de glicerol (44 % (m/m)) e tempo de reação de 4 h. Eles observaram um contínuo crescimento do rendimento a ácido láctico à medida que a temperatura aumenta, atingindo um valor de ~95 % a 175 °C. O rendimento a ácido láctico obtido pelo autor supera os valores obtidos nos testes catalíticos realizados nas diferentes temperaturas (200 - 260 °C) e esse fato pode estar relacionado, possivelmente, a maior razão molar empregada pelo autor.

Tabela 4.8: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol, obtidos nas reações realizadas em diferentes temperaturas (200 °C/ 20 atm, 220 °C/ 25 atm, 240 °C/ 35 atm e 260 °C/ 45 atm), com solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e WHSV = 2h⁻¹.

Temperatura (°C)	Conversão (%) ^a	Seletividade (%) ^a		Rendimento (%) ^a	
		A.L.	1,2-P.	A.L.	1,2-P.
200	72	61	16	44	12
220	97	65	16	63	15
240	96	78	21	75	20
260	91	61	22	56	20

^a Valores médios obtidos entre a 23^a h e 30^a h de reação.

A.L.: Ácido láctico; 1,2-P.: 1,2-propanodiol

4.2.4 Influência da razão molar NaOH/glicerol

Posteriormente a escolha da melhor base, do catalisador mais ativo e da melhor temperatura para a reação aqui estudada, investigou-se a influência da razão molar NaOH/glicerol na formação de ácido láctico. Para isso variou-se essa razão molar de 0,5 a 1,5 com intervalos de 0,25. Os mesmos parâmetros de conversão, seletividade e rendimento foram utilizados para a análise dos resultados. As reações foram conduzidas utilizando uma solução de glicerol a 10 % (v/v), temperatura de 240 °C/ 35 atm, vazão de alimentação de 0,041 mL min⁻¹ e com 1,25 g de catalisador Cu5CaMg (WHSV = 2 h⁻¹). Os gráficos de conversão, seletividade e rendimento são apresentados nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 e os valores médios desses parâmetros, obtidos entre a 23^a h e 30^a h, estão demonstrados na Tabela 4.9.

A partir dos dados de conversão do glicerol (Figura 4.22), observa-se que a razão molar de 0,5 apresentou a menor conversão do glicerol (~72 %). Ao aumentar a razão para 0,75 observa-se um grande aumento na conversão do glicerol, o que sugere que a base tem influência positiva na conversão. Os resultados são consistentes pois, ao observar a reação, vê-se que a base é importante na etapa de desidratação, levando o gliceraldeído à 2-hidroxiopropanal. ROY *et al.*, (2011) estudaram a influência da base e afirmaram que em razões mais altas de NaOH/glicerol, as reações catalisadas pela base reduzem a concentração de gliceraldeído, que indiretamente favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido de desidrogenar o glicerol convertendo-o em gliceraldeído, o que corrobora com os resultados obtidos.

As conversões de glicerol obtidas nos testes catalíticos realizado com razões molares de 0,75 e 1,00, apresentaram resultados muito próximos entre si e superiores ao de 0,50. Observando os resultados obtidos nos testes catalíticos utilizando razão molar NaOH/glicerol de 1,25 e de 1,50, nota-se que as conversões chegaram ao seu patamar máximo (100 %), demonstrando que não é necessário utilizar a razão de 1,50 para obter 100 % de conversão de glicerol, bastando a princípio empregar a razão de 1,25.

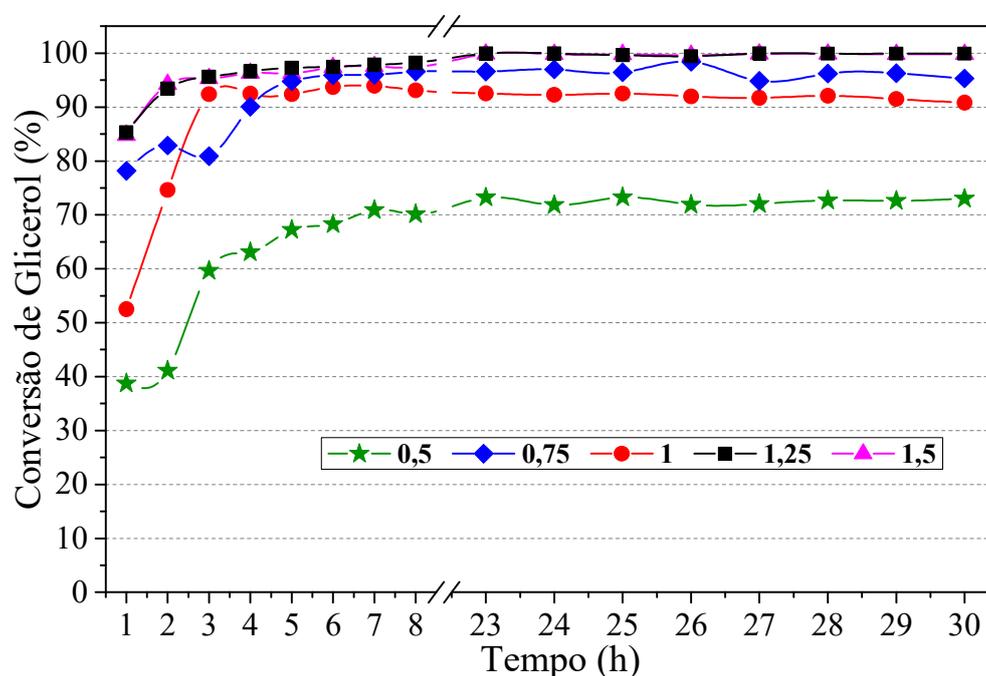


Figura 4.22: Conversões de glicerol em diferentes razões molares NaOH/glicerol (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

Analisando os dados de seletividade em ácido láctico (Figura 4.23), observa-se que nos testes catalíticos realizados com razão molar de NaOH/glicerol de 0,50, foram obtidos os menores valores (65-70 %). Com o aumento da razão molar para 0,75 e 1,00, observa-se um aumento na seletividade (75-80 %), porém sem muita distinção. No entanto, nos testes catalíticos com razões molares de 1,25 e 1,50, obteve-se um aumento significativo na seletividade, atingindo valores próximos ao valor máximo para o produto de interesse. Quanto a seletividade a 1,2-propanodiol, constata-se que nas razões de 0,50 a 1,00 os resultados se mantêm em uma faixa de 16 % a 20 %. Porém, nos testes realizados empregando razões molares de 1,25 e 1,50, a formação do 1,2-propanodiol é suprimida, obtendo valores de seletividade em torno de 1 %.

Um dos motivos observados na literatura para a melhora da seletividade em ácido láctico se deve ao fato de que a hidroxila presente no meio reage com o piruvaldeído, realizando um rearranjo molecular, também descrito como reação intramolecular de Cannizzaro, formando o produto de interesse. A adição de base na conversão química do glicerol é tida como um fator muito importante para iniciar a reação e melhorar a seletividade em ácido láctico. Diversos pesquisadores estudaram essa relação de base e glicerol e concordam que adição de bases, como NaOH e KOH, potencializam a formação do ácido láctico (YANG *et al.*, 2016; MARIS *et al.*, 2007; DE SOUSA *et al.*, 2011).

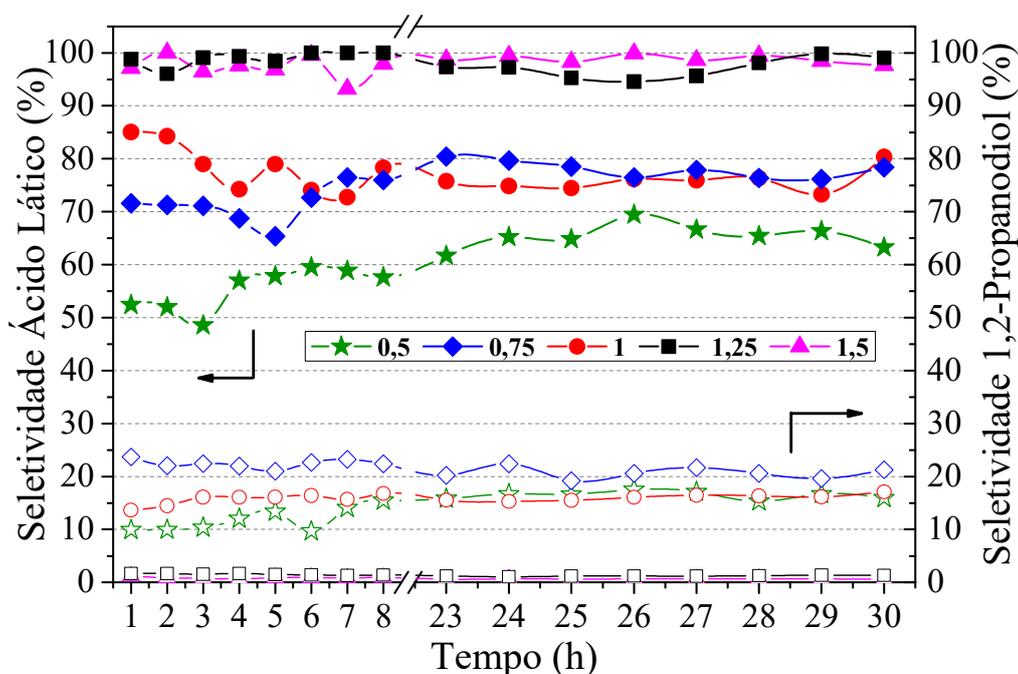


Figura 4.23: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes razões molares NaOH/glicerol (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

Considerando o período de estabilidade dos resultados (23^a h a 30^a h), observa-se que os perfis de rendimento a ácido láctico e 1,2-propanodiol (Figura 4.24), são semelhantes aos perfis de seletividade (Figura 4.23), pois a conversão do glicerol neste período se apresentou estável. O teste catalítico realizado com razão molar 0,50 resultou no pior rendimento médio a ácido láctico (47 %), enquanto que nas razões molares de 0,75 e 1,00 o rendimento médio a ácido láctico foi 74 % e 70 %, respectivamente. Devido a conversão do glicerol ser praticamente total, associada ao fato da elevada seletividade a ácido láctico, os testes desenvolvidos nas razões molares de 1,25 e 1,50 mostraram rendimentos próximos ao máximo, de 97 % e 98 %, respectivamente. Já para o subproduto 1,2-propanodiol, observou-se um rendimento na faixa de 12 % a 20 % inicialmente para as razões molares de 0,50 a 1,00 e valores próximos a 1 % nas razões 1,25 e 1,5. Portanto, constatou-se que o aumento da concentração de base no meio reacional, além de melhorar a seletividade do ácido láctico e consequentemente o seu rendimento, reduz a geração do subproduto 1,2-propanodiol, para razões molares de NaOH/glicerol maiores que 1,00.

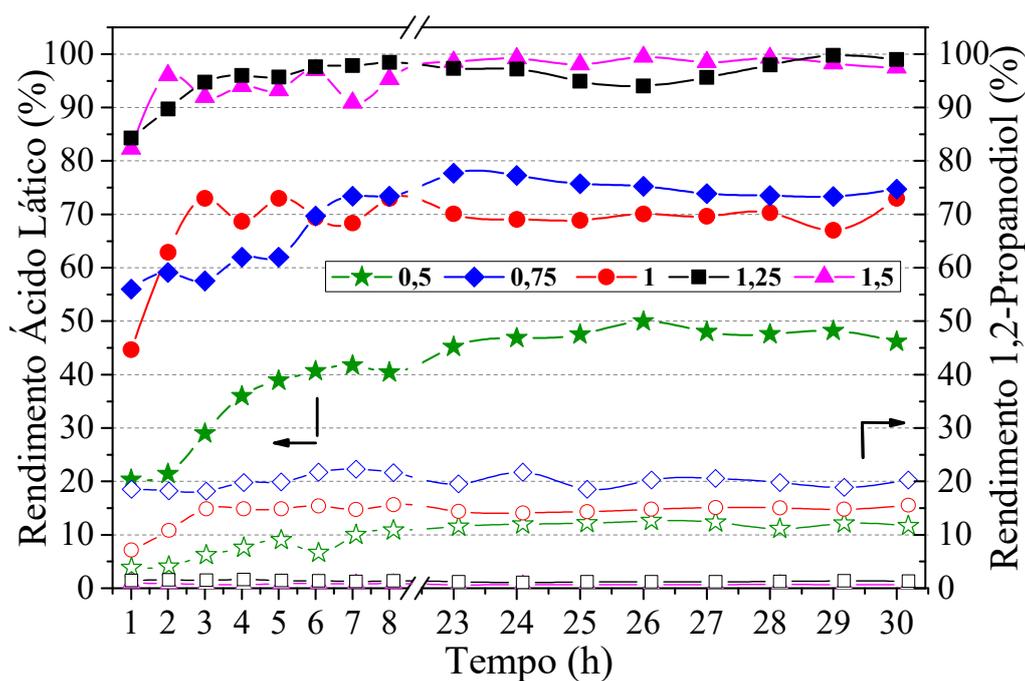


Figura 4.24: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes razões molares NaOH/glicerol (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5). Condições reacionais: solução de glicerol a 10 % (v/v), 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

A partir dos resultados médios descritos na Tabela 4.9, tem-se que as razões de 1,25 e 1,5 apresentaram as maiores conversões do glicerol, seletividades e rendimentos a ácido láctico. Ao analisar os dados obtidos para os testes catalíticos desenvolvidos com

razões molares de 1,25 e 1,5, observa-se que a diferença de seletividade é insignificante (2 %), podendo ser consideradas iguais, se levar em consideração os erros inerentes ao experimento. No entanto, um real ganho na seletividade a ácido láctico (19 %) ocorre ao se comparar os testes realizados com razões de 1,00 e 1,25.

ROY *et al.* (2011) estudaram a variação da razão molar NaOH/glicerol (0,50, 1,10 e 1,50) utilizando Cu/SiO₂ como catalisador, temperatura de 240 °C e sistema reacional em batelada. Eles obtiveram, assim como neste estudo, os melhores resultados em ácido láctico nas maiores razões, porém na razão intermediária, de 1,10, já foram alcançados os melhores resultados em seletividade a ácido láctico (~80 %). Ao reproduzir a reação sem adicionar a base, os autores não detectaram a presença de produtos na fase líquida, demonstrando que é de fundamental importância a presença concomitante de base e catalisador para haver a formação do ácido láctico.

Tabela 4.9: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol da 23^a h a 30^a h, obtidos nas reações com diferentes razões molares NaOH/glicerol (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5), solução de glicerol a 10 % (v/v), 240 °C / 35atm, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

NaOH/glicerol	Conversão (%) ^a	Seletividade (%) ^a		Rendimento (%) ^a	
		A.L.	1,2-P.	A.L.	1,2-P.
0,50	72	65	16	47	12
0,75	96	77	20	74	20
1,00	92	76	16	70	15
1,25	100	97	1	97	1
1,50	100	99	1	98	1

^a Valores médios obtidos entre a 23^a h e 30^a h de reação.

A.L.: Ácido láctico; 1,2-P.: 1,2-propanodiol

4.2.5 Influência da concentração de glicerol

O efeito da concentração de glicerol no meio reacional sobre a reação de transformação do glicerol a ácido láctico foi investigado utilizando soluções de glicerol a 10 % e 20 % (v/v). Como as reações são conduzidas com a concentração de base atrelada a de glicerol, optou-se em executar esta avaliação empregando a razão molar NaOH/glicerol = 0,75, o que representa uma concentração molar de NaOH de 1M e 2M, para as soluções de glicerol a 10 % e 20 % (v/v), respectivamente.

O teste catalítico foi realizado utilizando o catalisador Cu5CaMg (1,25g), vazão de alimentação de $0,041 \text{ mL min}^{-1}$ ($\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$), temperatura de $240 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 35 atm . Os gráficos de conversão de glicerol, seletividade e rendimento aos produtos estão apresentados nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27, respectivamente e os valores médios desses parâmetros, são mostrados na Tabela 4.10.

Observa-se que a conversão do glicerol, Figura 4.25, não é afetada pelo aumento da concentração do mesmo no meio reacional; o valor médio da conversão do glicerol obtido no teste catalítico com a solução de glicerol a 20% (v/v) foi de 93% , valor muito próximo ao obtido no teste executado com concentração de glicerol a 10% (v/v) (96%) e se levar em consideração o erro experimental, pode-se considerar que não existe diferenciação entre os resultados em termos de conversão.

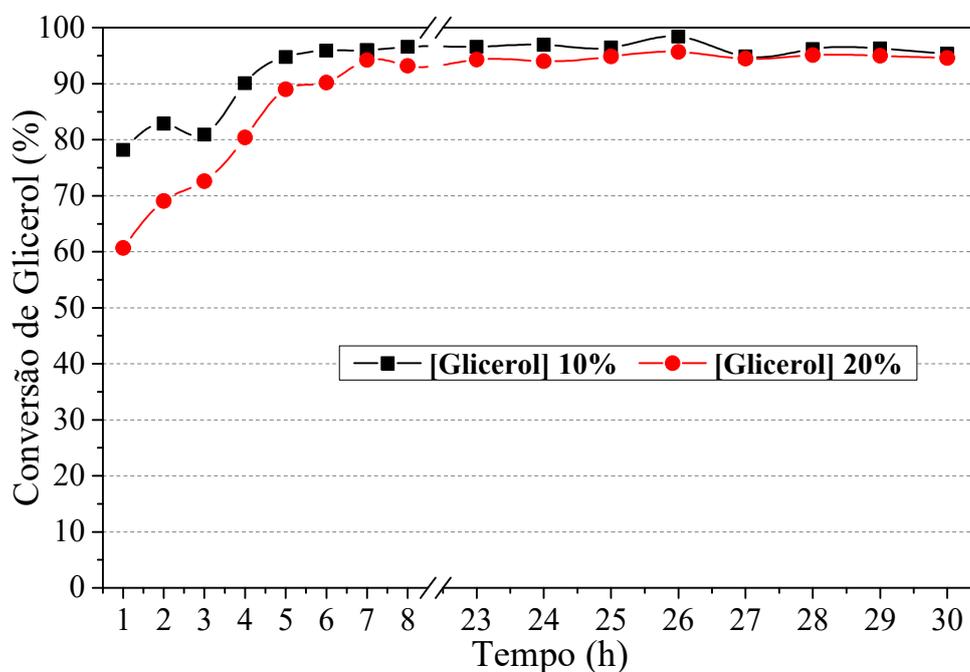


Figura 4.25: Conversões de glicerol em diferentes concentrações de glicerol (10% (v/v) e 20% (v/v)). Condições reacionais: razão molar NaOH/glicerol = $0,75$, $240 \text{ }^\circ\text{C}$ / 35 atm , $1,25 \text{ g}$ de catalisador Cu5CaMg, $\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$ e duração de 30 h .

Analisando a Figura 4.26, nota-se uma queda de aproximadamente 20% na seletividade em ácido láctico e um aumento de 5% na seletividade em 1,2-propanodiol, quando o teste catalítico foi desenvolvido utilizando solução de glicerol a uma concentração de 20% (v/v), ao invés de 10% (v/v). A redução da seletividade em ácido láctico pode estar associada ao aumento da seletividade a 1,2-propanodiol, assim como ao aumento na conversão do glicerol em subprodutos gasosos, visto que altos valores de

conversão do glicerol foram obtidos, e nenhum novo subproduto líquido foi observado nos cromatogramas.

Resultado semelhante foi apresentado por RAMÍREZ-LÓPEZ *et al.* (2010), que constataram uma queda na seletividade e no rendimento em ácido láctico com o aumento da concentração de glicerol no meio reacional (2,5M – 3,5M). Os autores apontaram que esse aumento da concentração de glicerol no meio reacional tem uma influência negativa nos rendimentos em ácido láctico, provavelmente porque isso envolve um crescimento na concentração de intermediários e de ácido láctico, deslocando o equilíbrio da reação no sentido inverso, e causando por sua vez um crescimento das taxas de reação de suas rotas de conversão em outros produtos como ácido fórmico e carbonato de sódio. No entanto, tais compostos não foram identificados nos testes catalíticos realizados com solução de glicerol a 20 % (v/v).

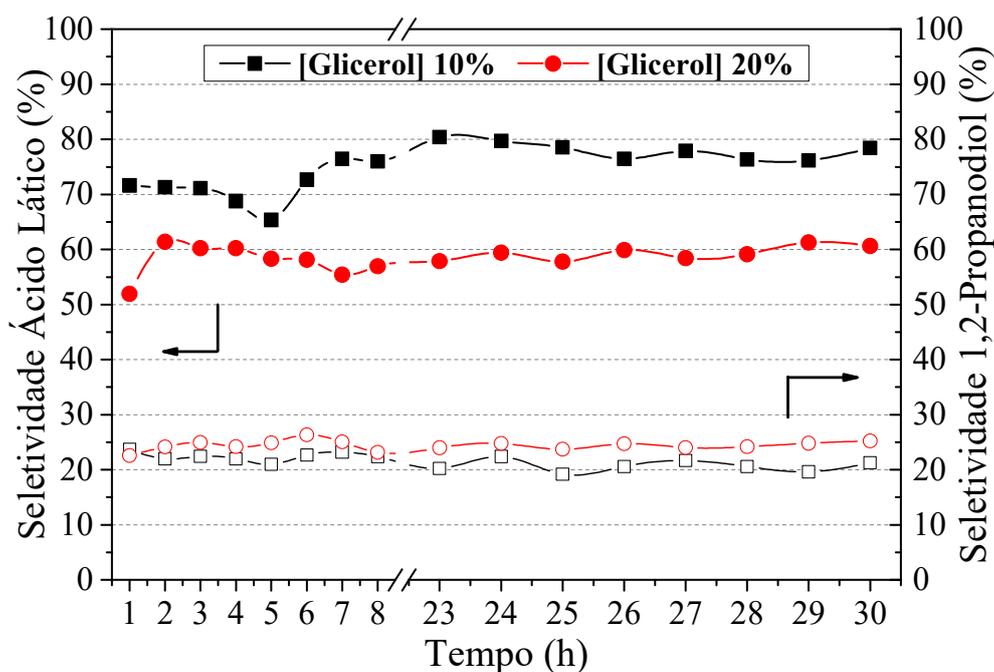


Figura 4.26: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes concentrações de glicerol (10 % (v/v) e 20 % (v/v)). Condições reacionais: razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

Os rendimentos aos produtos podem ser observados na Figura 4.27. Embora a conversão do glicerol tenha apresentado valores elevados, acima dos 90 %, o rendimento a ácido láctico ficou em torno dos 55 % para o teste catalítico desenvolvido utilizando solução de glicerol a 20 % (v/v), representando uma redução de aproximadamente 20 % no rendimento a ácido láctico, em relação ao teste executado com solução de glicerol a 10

% (v/v). No entanto, a solução de glicerol mais concentrada demonstra afetar positivamente o rendimento do 1,2-propanodiol.

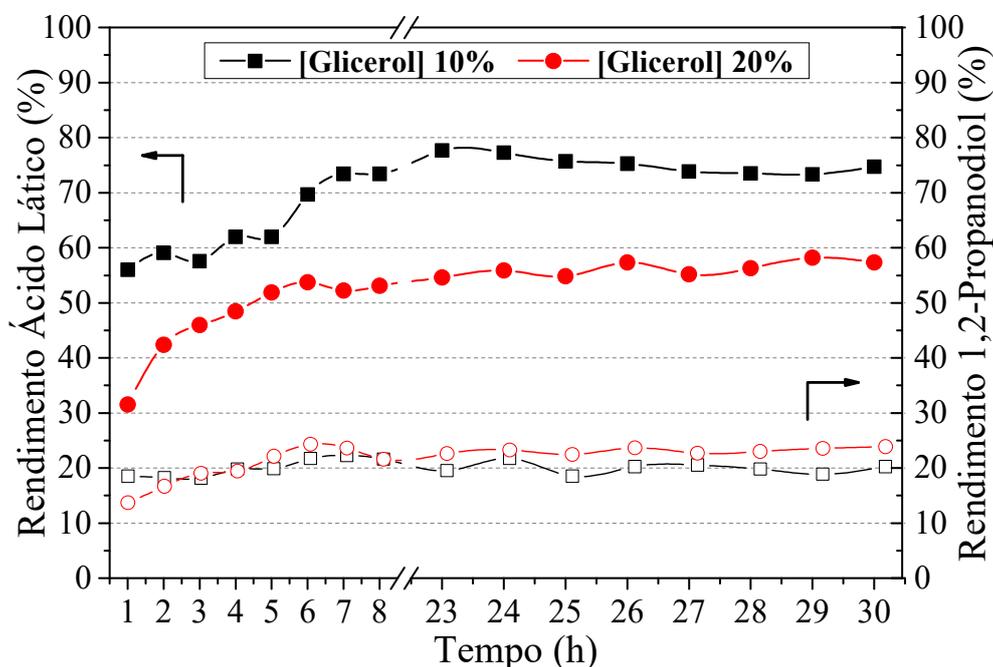


Figura 4.27: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol em diferentes concentrações de glicerol (10 % (v/v) e 20 % (v/v)). Condições reacionais: razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

A partir da Tabela 4.10, onde são apresentados os resultados médios de conversão do glicerol, seletividade e rendimento aos produtos, fica claro de que embora a conversão do glicerol se mantenha elevada, mesmo empregando maior concentração de glicerol no meio reacional, ocorre uma redução na seletividade e conseqüentemente no rendimento a ácido láctico. Esse resultado é acompanhado por um ligeiro ganho no rendimento a 1,2-propanodiol, e possivelmente por uma conversão do glicerol a produtos gasosos, demonstrando assim, que a reação de transformação do glicerol a ácido láctico é desfavorecida pelo aumento da concentração do mesmo no meio reacional.

Tabela 4.10: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol, obtidos em diferentes concentrações de glicerol (10 % (v/v) e 20 % (v/v)). Condições reacionais: razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg e WHSV = 2h⁻¹.

[Glicerol]	Conversão (%)	Seletividade (%) ^a		Rendimento (%) ^a	
		A.L.	1,2-P.	A.L.	1,2-P.
10%	96	77	20	74	20
20%	93	60	25	56	23

^a Valores médios obtidos entre a 23^a h e 30^a h de reação.

A.L.: Ácido láctico; 1,2-P.: 1,2-propanodiol.

4.2.6 Teste com glicerol bruto

Buscando investigar o efeito da presença das impurezas no glicerol bruto, sobre o desempenho catalítico, e além disso, a viabilidade da aplicação de glicerol bruto nas reações catalíticas hidrotérmicas para síntese de ácido láctico, foi realizada a substituição do glicerol P.A. por essa matéria-prima oriunda diretamente da indústria do biodiesel, sem pré-tratamentos. Esse enfoque é interessante principalmente no ponto de vista econômico, pois permite a redução de tempo, custo e resíduos gerados na purificação do glicerol.

Visando uma comparação utilizando as melhores condições evidenciadas anteriormente, o teste catalítico foi conduzido empregando uma solução de glicerol bruto, pureza \cong 80 %, a 12,4 % (v/v) (equivalente a glicerol P.A. 10 % (v/v)), temperatura de 240 °C/ 35 atm, razão molar NaOH/glicerol = 1,25, vazão de alimentação de 0,041 mL min⁻¹ e com 1,25 g do catalisador Cu5CaMg (WHSV = 2 h⁻¹).

Os gráficos de conversão do glicerol, seletividade e rendimento aos produtos são apresentados nas Figuras 4.28, 4.29 e 4.30, respectivamente e os valores médios são apresentados na Tabela 4.11.

Analisando o gráfico de conversão de glicerol (Figura 4.28), pode-se perceber que a reação contendo solução de glicerol bruto apresentou resultados promissores, com conversões próximas a 100 %, resultado praticamente idêntico ao obtido na reação realizada com glicerol P.A.. Além disso, vale ressaltar que apesar das impurezas presentes no glicerol bruto, nenhuma desativação catalítica foi observada, obtendo-se resultados aproximadamente constantes durante as 30 horas avaliadas.

Na Figura 4.29 apresenta os resultados de seletividade a ácido lático e a 1,2-propanodiol para as reações realizadas utilizando glicerol bruto e glicerol P.A.. Observa-se que apesar do teste catalítico executado utilizando glicerol bruto ter apresentado uma seletividade ligeiramente menor a ácido lático (~90 %), essa ainda é bastante alta levando em consideração a utilização de um glicerol com impurezas e sem nenhum tratamento prévio. Ao avaliar o subproduto 1,2-propanodiol, verifica-se que ele apresenta um resultado muito semelhante ao resultado obtido com glicerol P.A., assim, nota-se que a sua produção continua sendo minimizada pelas condições empregadas neste trabalho.

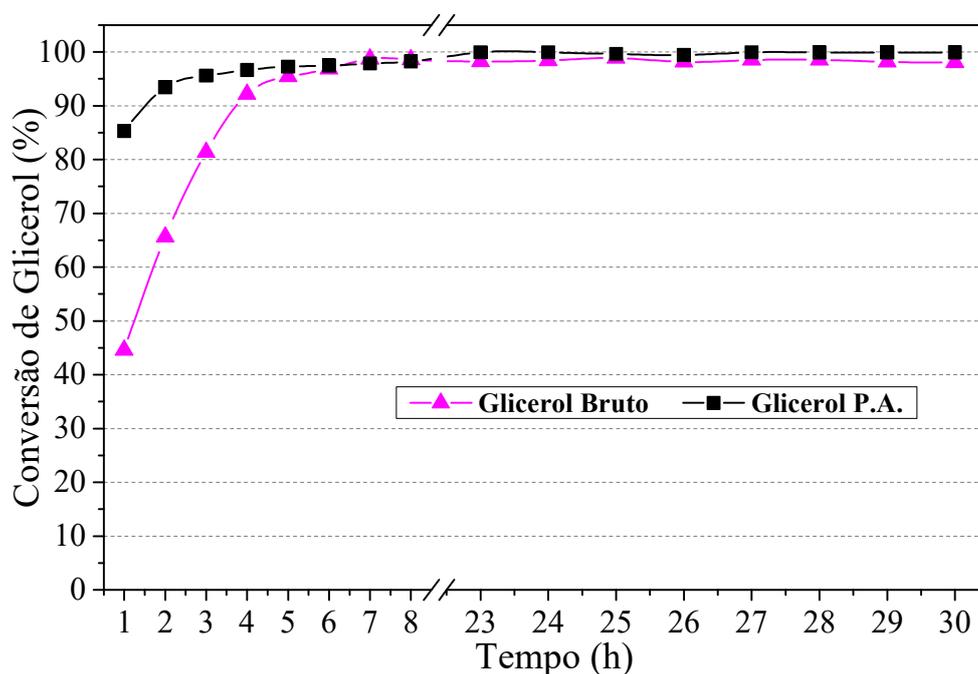


Figura 4.28: Conversões de glicerol utilizando glicerol bruto e P.A.. Condições reacionais: solução de glicerol bruto a 12,4 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 1,25, 240 °C/ 35 atm, 1,25 g de catalisador Cu₅CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

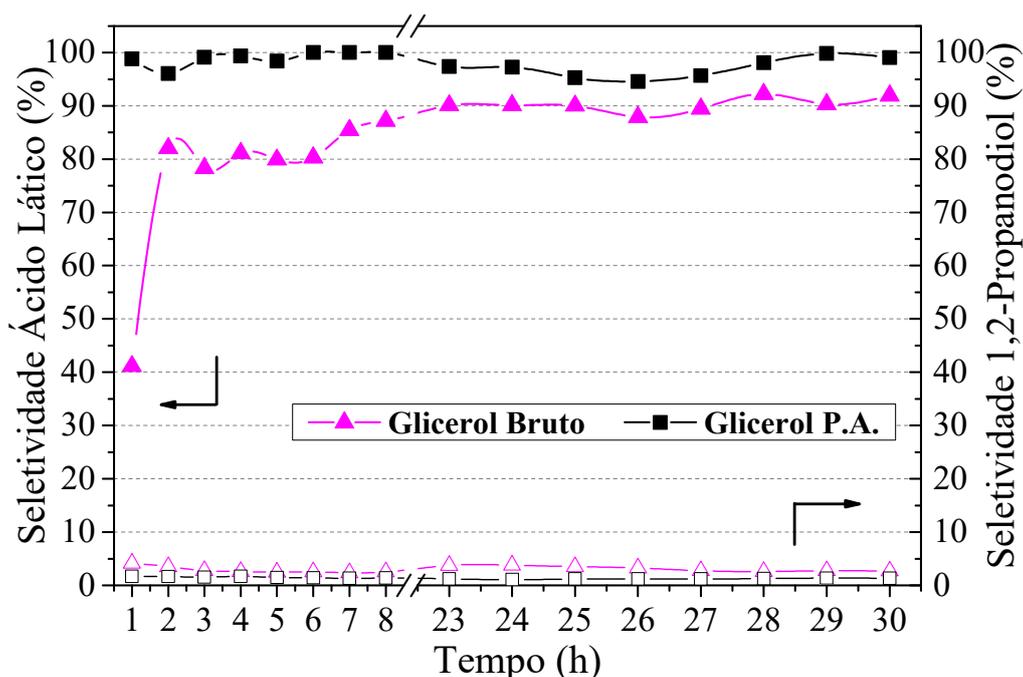


Figura 4.29: Seletividades a ácido láctico e 1,2-propanodiol utilizando glicerol bruto e P.A.. Condições reacionais: solução de glicerol bruto a 12,4 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 1,25, 240 °C/ 35 atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

Os rendimentos a ácido láctico e a 1,2-propanodiol (Figura 4.30), na reação executada empregando glicerol bruto, se mantiveram praticamente inalterados, visto que a conversão do glicerol e a seletividade dos produtos se mantiveram constante durante todo o período avaliado. O teste catalítico executado com glicerol bruto, apresentou um rendimento a ácido láctico de aproximadamente 90 %, enquanto que o rendimento a 1,2-propanodiol foi próximo a 3 %. Assim, observa-se que a transformação do glicerol a ácido láctico se processa com boa seletividade e rendimento, mesmo com a utilização de uma matéria-prima que não apresenta um grau de pureza elevado.

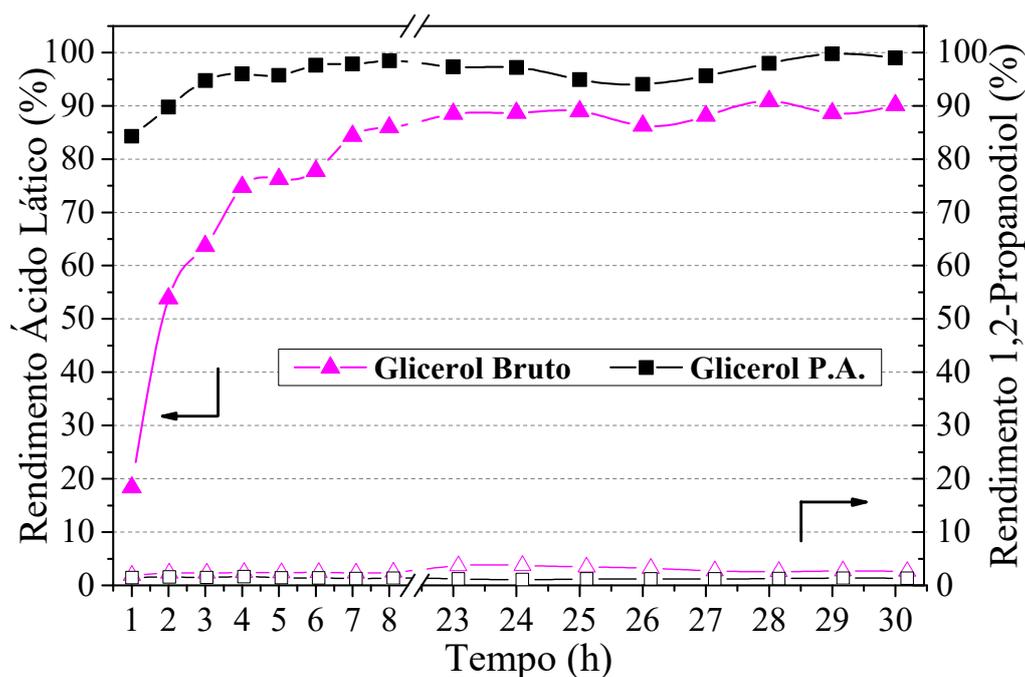


Figura 4.30: Rendimentos a ácido láctico e 1,2-propanodiol utilizando glicerol bruto e P.A.. Condições reacionais: solução de glicerol bruto a 12,4 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 1,25, 240 °C/ 35 atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

Como é possível observar na Tabela 4.11, os testes realizados utilizando glicerol bruto demonstraram resultados favoráveis para a sua utilização nas reações catalíticas hidrotérmicas de transformação do glicerol em ácido láctico, sem a necessidade de purificação, frente ao glicerol P.A..

RAMÍREZ-LÓPEZ *et al.* (2010) investigaram os efeitos do emprego de glicerol bruto para obtenção de ácido láctico via rota hidrotérmica, utilizando sistema reacional batelada com concentração de glicerol bruto a 2,5M (~18 % (v/v)), razão molar NaOH/glicerol igual a 1,1, temperatura de 280 °C e tempo de 90 minutos. Eles obtiveram rendimentos de 85,5 % para ácido láctico e constataram que esse resultado foi semelhante ao do obtido com o glicerol puro, demonstrando não haver diferença na utilização da matéria-prima purificada ou não.

LONG *et al.* (2011) realizaram reações via rota hidrotérmica envolvendo glicerol puro e bruto, oriundo diretamente da produção de biodiesel. As reações foram executadas em reator batelada, 300 °C, durante 90 minutos, concentração de glicerol bruto a 3M (~22 % (v/v)) e utilizando 1,5M do catalisador Na₂SiO₃. Os pesquisadores obtiveram rendimentos semelhantes, na faixa de 89 %, para ambos os tipos de glicerol, corroborando a ideia de que o uso do glicerol bruto frente ao glicerol puro pode ser uma estratégia interessante.

A literatura apresenta uma carência de trabalhos de conversão do glicerol a ácido láctico através do uso de reatores de leito fixo, dificultando uma comparação mais precisa dos resultados. No entanto, a partir dos experimentos realizados, observa-se que o glicerol bruto tem grande potencial de ser empregado no processo de transformação a ácido láctico, podendo, dessa forma, representar uma opção de destino para o glicerol bruto produzido pelas empresas de biodiesel.

Tabela 4.11: Conversões médias de glicerol, seletividades e rendimentos médios em ácido láctico e 1,2-propanodiol, obtidos a partir do uso de glicerol P.A. e bruto. Condições reacionais: solução de glicerol bruto a 12,4 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 1,25, 240 °C/ 35 atm, 1,25 g de catalisador Cu5CaMg, WHSV = 2h⁻¹ e duração de 30 h.

Glicerol	Conversão (%) ^a	Seletividade (%) ^a		Rendimento (%) ^a	
		A.L.	1,2-P.	A.L.	1,2-P.
P.A.	100	97	1	97	1
Bruto	98	90	3	89	3

^a Valores médios obtidos entre a 23^a h e 30^a h de reação.

A.L.: Ácido láctico; 1,2-P.: 1,2-propanodiol

4.3 Caracterização pós-reação

Após as reações com os diferentes catalisadores, análises de difração de raios X foram feitas para investigar as possíveis alterações das fases cristalinas dos suportes e da fase metálica. As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam os difratogramas dos catalisadores utilizados nas reações de conversão de glicerol a ácido láctico em meio alcalino após 30 h reacionais a 240 °C/ 35 atm, razão molar NaOH/glicerol = 0,75 e solução de glicerol a 10 % (v/v). Todos os catalisadores com adição de CaO como suporte tiveram seus difratogramas multiplicados por 2, a fim de tornar mais clara a visualização das fases, pois apresentam baixa cristalinidade.

O difratograma de raios X do catalisador CuMg pós-reação, Figura 4.31, revelou que a fase cristalina do MgO foi completamente convertida em duas novas fases cristalinas: (1) hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), com picos principais de difração em $2\theta = 18,6^\circ, 38,0^\circ, 50,8^\circ, 58,6^\circ$ e $62,0^\circ$ (JCPDS 07-0239) e (2) carbonato de magnésio (MgCO₃), de menor cristalinidade, com picos principais de difração em $2\theta = 32,6^\circ, 42,9^\circ$ e $53,8^\circ$ (JCPDS 08-0479). Resultado semelhante foi observado por YIN *et al.* (2016), onde observou uma completa transformação da fase do MgO em Mg(OH)₂, após a reação

de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico utilizando catalisador Cu/MgO a 230 °C, razão molar NaOH/glicerol igual a 1,1 e 100 mL de solução aquosa de glicerol (concentração do glicerol de 1 M).

O difratograma do catalisador CuCa após reação revelou que a fase cristalina do CaO se transformou completamente em carbonato de cálcio (CaCO_3) cristalino com principais picos de difração em $2\theta = 23,2^\circ, 29,5^\circ, 36,1^\circ, 39,5^\circ, 43,3^\circ, 47,6^\circ$ e $48,6^\circ$ (JCPDS 72-1650).

Observa-se para ambos os catalisadores, que a fase metálica do cobre (Cu^0) é mantida mesmo após as 30 h de reação, a qual apresenta os principais de picos de difração em $2\theta = 43,3^\circ, 50,4^\circ$ e $74,1^\circ$ (JCPDS 04-0836), portanto constata-se que os catalisadores apresentam uma excelente estabilidade para a fase metálica, não apresentando desativação catalítica.

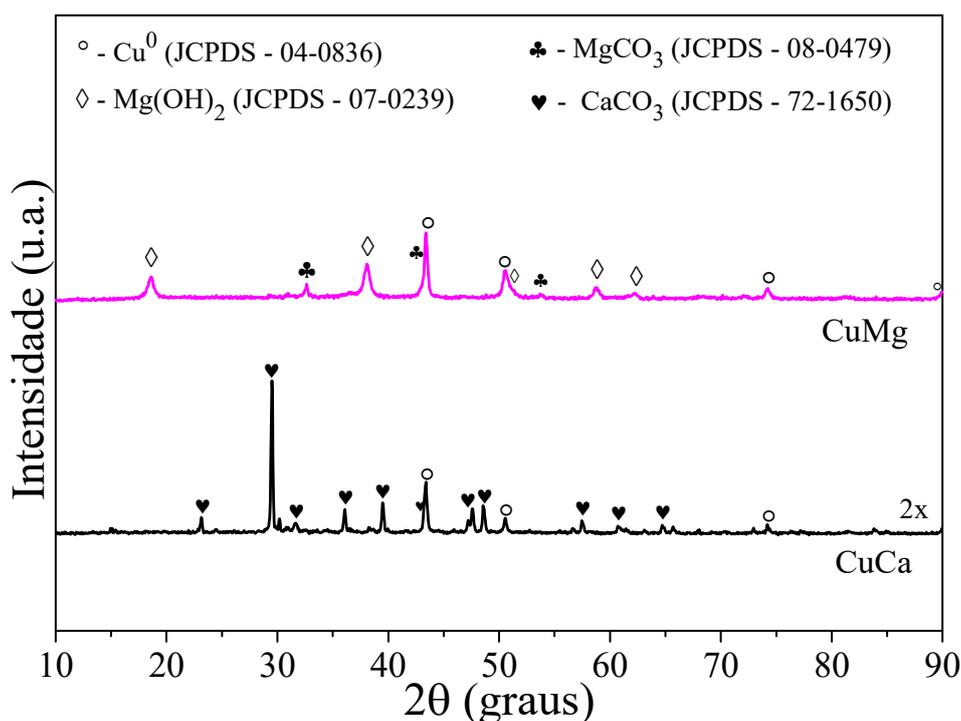


Figura 4.31: Difratogramas dos catalisadores CuMg e CuCa após reações realizadas a 240 °C/ 35 atm, razão NaOH/glicerol = 0,75, solução de glicerol a 10 % (v/v) e durante 30 horas.

O difratograma de raios X do catalisador Cu5CaMg pós-reação, revelou que a fase do MgO foi completamente convertida em duas novas fases, Mg(OH)_2 e MgCO_3 , situação semelhante a ocorrida com o catalisador CuMg. Nenhuma fase cristalina que contenha cálcio foi identificada. Possivelmente, esse fato está relacionado a baixa concentração e

crystalinidade das fases constituídas por cálcio, que também não foram identificadas nos difratogramas do catalisador calcinado e reduzido, como apresentado na Figura 4.3.

A difração de raios X do catalisador Cu10CaMg pós-reação apresenta a formação de Mg(OH)₂, no entanto, não há formação de MgCO₃, fase observada para os catalisadores CuMg, Cu5CaMg e Cu15CaMg. Isso pode estar associado a formação de uma nova fase cristalina constituída de um carbonato misto de cálcio e magnésio (CaMg(CO₃)₂), conhecida por dolomita, que possui os principais picos de difração em $2\theta = 31^\circ, 41,2^\circ$ e $51,0^\circ$ (JCPDS 75-1758). Nota-se também a formação de CaCO₃ com picos semelhantes aos encontrados para o catalisador CuCa, porém, com menor cristalinidade devido ao menor teor de CaO.

O difratograma do catalisador Cu15CaMg pós-reação, apresentou todas as fases cristalinas encontradas para o catalisador Cu10CaMg (Mg(OH)₂, CaMg(CO₃)₂ e CaCO₃), além da fase de carbonato de magnésio (MgCO₃). Portanto, observa-se que o suporte catalítico, de todos os catalisadores, é completamente transformado em diferentes fases cristalinas durante a reação, e isto não tem representado problemas para a atividade catalítica, visto que nos testes catalíticos a atividade dos catalisadores permanece constante após a estabilização da unidade reacional.

Os difratogramas dos catalisadores Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg apresentaram fases de óxido cuproso (Cu₂O) com baixa cristalinidade, o qual apresenta os principais picos de difração em $2\theta = 36,4^\circ, 42,3^\circ$ e $61,3^\circ$ (JCPDS 05-0667). Embora exista sobreposição de picos, é possível observar nos catalisadores pós-reação o pico referente ao cobre metálico nas posições $2\theta = 43,3^\circ$ e $50,4^\circ$. Portanto, apesar de haver formação de Cu₂O, a fase de Cu⁰ é mantida nos catalisadores, e como não foi observada desativações durante os testes reacionais, é possível supor que apenas uma pequena parte do cobre metálico é convertido à forma óxida e/ou que a fase óxida de cobre pode apresentar atividade catalítica.

ROY *et al.* (2011) investigaram a atividade de catalisadores com diferentes formas de cobre (Cu/SiO₂, Cu₂O e CuO) no processo hidrotérmico de conversão do glicerol a ácido láctico, na presença de meio alcalino com razão molar NaOH/glicerol igual a 1. Todos demonstraram boas conversões de glicerol e seletividades em ácido láctico. Apesar do Cu/SiO₂ ter apresentado uma menor conversão de glicerol (75 %), demonstrou maiores seletividades em ácido láctico, em torno de 80 %.

Estudos a respeito da sinterização dos catalisadores não foram possíveis de serem realizados, pois com a formação de novas fases, após as reações, ocorreram sobreposições

sobre os principais picos de difração do cobre metálico, o que inviabilizou a determinação dos tamanhos de cristalitos. Apesar disso, estudos anteriores do grupo mostraram que o processo de sinterização pode ser considerado desprezível (MOREIRA *et al.*, 2016).

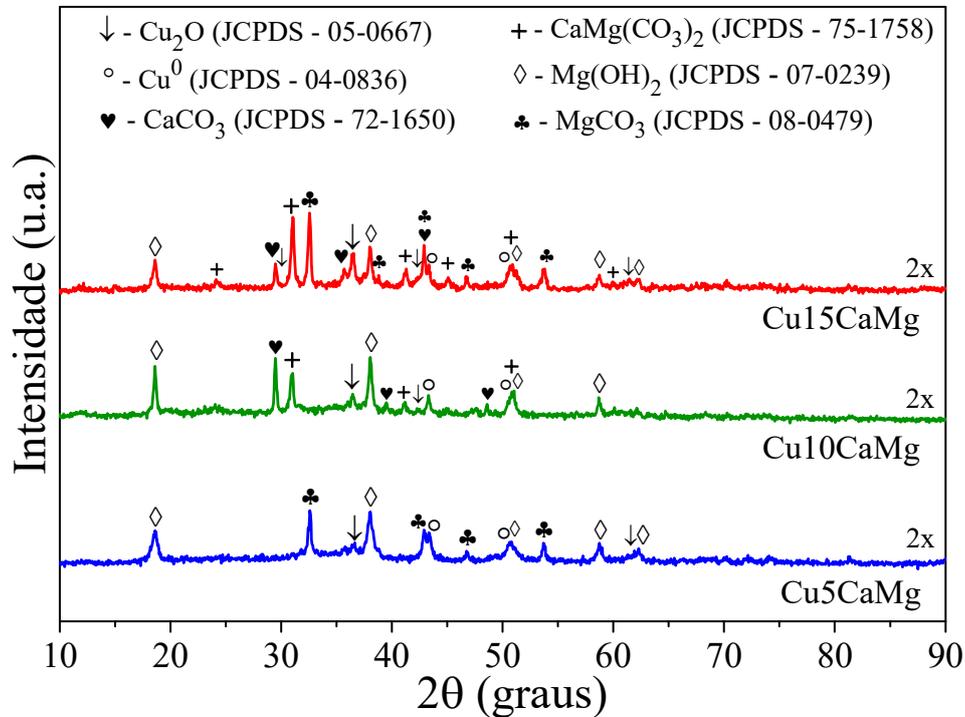


Figura 4.32: Difratomogramas dos catalisadores Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg após reações realizadas a 240 °C, 35 atm, razão NaOH/glicerol = 075, solução 10 % glicerol e 30 horas.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

A análise de FRX demonstrou que a síntese dos catalisadores foi eficiente, já que os teores estavam bem próximos do desejado, e que as porcentagens dos elementos presentes nos catalisadores estavam adequadas. Isso permite concluir que o método de impregnação via úmida foi eficaz para sintetizar os catalisadores abordados nesse estudo.

A difração de raios X realizada com os catalisadores permitiu identificar as fases cristalinas formadas, confirmando que a temperatura de calcinação 700 °C foi eficiente para a formação do CaO, bem como demonstrar que as condições empregadas na redução do CuO foram adequadas. A partir dos difratogramas dos catalisadores reduzidos foi possível determinar o tamanho dos cristalitos de Cu⁰, e, portanto, calcular a dispersão do Cu⁰, além da sua área metálica. Os resultados obtidos mostraram que tanto a dispersão quanto a área metálica para os diferentes catalisadores foram semelhantes, apresentando valores na faixa do 7,0 % a 8,1 % e 7,6 % a 8,5 %, respectivamente.

As propriedades texturais mostraram que as áreas específicas de todos os catalisadores foram semelhantes e com baixos valores ($< 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), no entanto, esses resultados aparentemente não afetaram negativamente o desempenho dos catalisadores, sugerindo que, talvez, esse não seja um fator relevante.

A análise de TPR mostrou que os picos máximos de redução do CuO de todos os catalisadores estudados se deram na faixa 300 a 600 °C, valores acima do intervalo considerado na literatura para a redução do CuO. Este fato foi associado a uma maior interação existente entre o cobre e os suportes. Através dessa análise foi possível constatar que os catalisadores compostos por CaO/MgO apresentaram os menores graus de redução (70-80 %), enquanto que os catalisadores CuCa e CuMg de suporte único, apresentaram grau de redução de 100 %.

Através das análises de TPD de CO₂, observou-se que houve um ganho de propriedades básicas ao se combinar os suportes, pois o CaO apresenta sítios básicos fortes, diferentemente do MgO que apresenta sítios básicos fracos. Portanto, essa combinação de sítios básicos fracos e fortes apresentou um efeito benéfico sobre o desempenho catalítico, onde obteve-se as maiores seletividades e rendimentos a ácido láctico.

Nos testes catalíticos, constatou-se que o NaOH apresenta um melhor desempenho em relação ao KOH, em termos de rendimento a ácido láctico. Os catalisadores Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg apresentaram desempenhos catalítico superiores em relação aos catalisadores CuMg e CuCa, fato que foi relacionado à distribuição de sítios básicos. Dentre os catalisadores compostos por suporte misto, a análise por TOF demonstrou que não havia diferença significativa entre os catalisadores Cu5CaMg, Cu10CaMg e Cu15CaMg, e, portanto, não há necessidade de utilizar cálcio em proporções maiores, mas que, caso isso seja necessário, o desempenho não se alterará.

Dentre as temperaturas avaliadas, a temperatura de 240 °C apresentou os melhores resultados em termos de conversão do glicerol, seletividade e rendimento em ácido láctico. O aumento da razão molar NaOH/glicerol demonstrou ser um fator relevante para atingir elevados valores de conversão do glicerol, seletividade e rendimento em ácido láctico, no entanto, observou-se que na razão molar de 1,25 já foi possível alcançar praticamente os valores máximos desses parâmetros sem a necessidade da utilização de razão maior (1,50). Além disso, notou-se que maiores razões molares minimizam a formação do subproduto (1,2-propanodiol).

A avaliação da influência da concentração do glicerol na alimentação, mostrou que é possível realizar a reação de transformação de glicerol a ácido láctico em concentrações mais elevadas (20 % (v/v)), no entanto, as custas de uma redução na seletividade em ácido láctico. No teste com glicerol bruto, observou-se que é possível substituir o glicerol refinado sem grandes perdas na conversão do glicerol e sem grandes prejuízos para a seletividade e o rendimento em ácido láctico, podendo ser uma boa opção do ponto de vista ecológico e econômico.

A análise de difração de raios X sobre os catalisadores pós-reação, mostrou que durante a reação ocorre uma completa transformação da estrutura cristalina do suporte, no entanto, sem representar algum impacto no desempenho dos catalisadores. Além disso, nota-se que embora ocorra a formação de uma fase de óxido de cobre (Cu₂O), a fase de cobre metálico se mantém após a reação. Todos os testes catalíticos foram realizados durante 30 h e nenhum indício de desativação catalítica foi observado, portanto, os catalisadores exibiram uma excelente estabilidade catalítica, embora tenha sido constatada a formação de Cu₂O.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Planejamento experimental para avaliar a interação das variáveis empregadas (de forma dependente) na otimização da reação de conversão do glicerol a ácido láctico em meio alcalino;
- Determinar parâmetros cinéticos para a reação hidrotérmica catalítica de conversão do glicerol a ácido láctico em meio alcalino;
- Dar prosseguimento a estudos mais detalhados dessa reação utilizando glicerol bruto;
- Estudo de viabilidade econômica deste processo para um possível *scale-up* em escala piloto e industrial, com cálculo de produtividade, disponibilidade de matéria-prima, custos gerais e receita gerada.
- Avaliar as reações em tempos maiores, verificando a vida útil do catalisador;
- Avaliar ciclos de reutilização dos catalisadores, após regeneração;
- Efetuar outras técnicas após reação, como termogravimetria e MEV, avaliando possíveis formações de coque.
- Testar e comparar diferentes métodos de síntese do catalisador, como co-precipitação, a fim de promover possíveis ganhos de área específica e de superfície metálica;
- Estudar maiores teores de Cu na síntese dos catalisadores para essas reações;
- Testar suportes com caráter básico maior, como BaO e SrO, na síntese dos catalisadores, avaliando uma possível redução da alcalinidade do meio reacional.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, v. 33, n. 5, p. 1097–1100, 2008.

ALISSON, Elton. Estudos sobre mudanças climáticas e eventos extremos precisa aumentar. **Agência FAPESP**, junho 2018. Disponível em: <<http://agencia.fapesp.br/estudos-sobre-mudancas-climaticas-e-eventos-extremos-precisa-aumentar/27997/>>. Acesso em: 29 de julho de 2019.

ANDERSON, J. R. **Structure of metallic catalysts**, Acad. Press, London New York, 1975.

ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). Atlas de Energia Elétrica do Brasil - 2ª Edição. Cap. 5, Pg. 77-92, 2005. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/download.htm>>. Acesso em 13 de agosto de 2019.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>>. Acesso em 15 de agosto de 2019.

ARAMENDÍA, M. A. *et al.* Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: Base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 218, n. 1, p. 81–90, 2004.

ARCANJO, M. R. A. *et al.* Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst. **Catalysis Today**, v. 279, p. 317–326, 2017.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164–1173, 2015.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437–443, 2011.

AURAS, R. A. *et al.* **Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. 1. ed. Nova Jersey: Editora John Wiley & Sons, 2011.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012.

AZEVEDO, D. *et al.* **Caracterização de Biodiesel**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/caraterizacaobiodiesel/>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

BAER, H. **Global Warming and the Political Ecology of Health: Emerging Crises and Systemic Solutions**. 1. ed. London: Editora Routledge, 2016.

BEATRIZ, Adilson; ARAUJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis Pires de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 34, n. 2, 2011. Disponível em < <https://repositorio.ufms.br:8443/jspui/handle/123456789/766> >. Acessado em 08 set. 2019.

BEHR, A. *et al.* Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13–30, 2008.

BELLIDO, J. D. A. *et al.* Effect of adding CaO to ZrO₂ support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 358, n. 2, p. 215–223, 2009.

BENEVENUTI, C. S. J.; JR., N. P. Prospecção tecnológica da produção de ácido láctico no contexto de biorrefinaria: Tendências e oportunidades. **Revista ESPACIOS**, p. 10, 2016.

BERNARDO, Marcela Piassi. Produção e purificação de L (+) ácido láctico por *Lactobacillus rhammosus* utilizando processo de batelada alimentada. 2014. 74 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/110415>>. Acessado em 06 set. 2019.

BEZERRA MENDES, D.; VALDÉS SERRA, J. C. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, v. 13, n. 20, p. 59–68, 2012.

BRUNO, A. M. *et al.* Lactic acid production from glycerol in alkaline medium using Pt-based catalysts in continuous flow reaction system. **Renewable Energy**, v. 118, p. 160–171, 2018.

BUSH, A. A. *et al.* Growth and morphological study of copper oxide single crystals. **Crystallography Reports**, v. 47, n. 2, p. 335–339, 2002.

CALLAM, C. S. *et al.* Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: Effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 47, p. 11743–11754, 2001.

CAO, Y. *et al.* Enhanced wintertime greenhouse effect reinforcing Arctic amplification and initial sea-ice melting. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017.

CARRARO, A. DOS R.; CÉSAR, A. DA S.; CONEJERO, M. A. Sebo Bovino: Potencial para produção de biodiesel no brasil. **Revista AGROANALYSIS**, v. 38, n. 5, p. 21–22, 2018.

CHECA, M. *et al.* Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO. **Catalysis Today**, v. 196, n. 1, p. 91–100, 2012.

CHEN, L.; REN, S.; YE, X. P. Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 120, p. 40–47, 2014.

CHEN, W. H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 847–866, 2015.

CHENG, W. H. *et al.* Supported Cu catalysts with yttria-doped ceria for steam reforming of methanol. **Topics in Catalysis**, v. 22, n. 3–4, p. 225–233, 2003.

CHORKENDORF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. 3. ed. Weinheim: Editora Wiley-VCH, 2017. v. 53.

CIRIMINNA, R. *et al.* Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432–1439, 2014.

COSTA, J. DE R. M. *et al.* CO₂ role on the glycerol conversion over catalyst containing CaO-SiO₂ doped with Ag and Pt. **Catalysis Today**, n. December 2018, p. 0–1, 2019.

CVETANOVIĆ, R. J.; AMENOMIYA, Y. Application of a Temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies. **Advances in Catalysis**, v. 17, n. C, p. 103–149, 1967.

DANG, C. *et al.* A bi-functional Co-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ catalyst for sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 329–338, 2016.

DATTA, R.; TSAI, S. P. Lactic Acid Production and Potential Uses: A Technology and Economics Assessment. **ACS Symposium Series**, v. 666, p. 223–236, 1997.

DAVDA, R. R. *et al.* A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 171–186, 2005.

DE SOUSA, H. S. A. *et al.* Ternary composites for glycerol conversion: The influence of structural and textural properties on catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 406, n. 1–2, p. 63–72, 2011.

DIMITRATOS, N. *et al.* Effect of the preparation method of supported Au nanoparticles in the liquid phase oxidation of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 514, p. 267–275, 2016.

DOU, B. *et al.* Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 536–546, 2016.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D. E. Polylactic acid technology. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1841–1846, 2000.

DUSSAULT, L. *et al.* Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid-base properties of NiCuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors. **Thermochimica Acta**, v. 434, n. 1–2, p. 93–99, 2005.

EL-MOLLA, S. A. *et al.* Catalytic properties of pure and K⁺-doped CuO/MgO system towards 2-propanol conversion. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 57, n. 1, p. 36–42, 2013.

EŞ, I. *et al.* Recent advancements in lactic acid production - a review. **Food Research International**, v. 107, n. January, p. 763–770, 2018.

ESCOBAR-ALARCÓN, L. *et al.* Preparation and characterization of Al₂O₃-MgO catalytic supports modified with lithium. **Fuel**, v. 110, p. 278–285, 2013.

EUBANK, W. R. Calcination Studies of Magnesium Oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 34, n. 8, p. 225–229, 1951.

FENG, J. *et al.* Basic oxide-supported Ru catalysts for liquid phase glycerol hydrogenolysis in an additive-free system. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 98–102, 2014.

FREITAS, I. C., **Obtenção do propilenoglicol a partir do glicerol utilizando hidrogênio gerado in situ**. Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FTOUNI, J. *et al.* From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: The influence of support. **Catalysis Today**, v. 257, p. 267–273, 2015.

GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 327–341, 2014.

GRANADOS, M. L. *et al.* Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3, p. 317–326, 2007.

GRAND VIEW RESEARCH. **Lactic Acid Market Size, Share & Trend Analysis Report By Raw Material (Corn, Sugarcane), By Application (Industrial, Food & Beverages, Polylactic Acid), By Region, And Segment Forecasts, 2019 - 2025.** Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market>>. Acesso em: 5 out. 2019.

HAIDER, M. H. *et al.* Rubidium- and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 206–213, 2012.

HALASZ, I. *et al.* Determination of the oxygen content in superconducting and related cuprates using temperature-programmed reduction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 327–338, 1991.

HARVEY, L. D. D. **Global Warming**. 1. ed. Abingdon: Routledge, 2014.

HINRICHSEN, O.; GENGER, T.; MUHLER, M. Chemisorption of N₂O and H₂ for the Surface Determination of Copper Catalysts. **Chemical Engineering & Technology**, v. 23, n. 11, p. 956–959, 2000.

IDLER, C.; VENUS, J.; KAMM, B. **Microbiology Monographs: Microorganisms in Biorefineries: Microorganisms for the Production of Lactic Acid and Organic Lactates** Christine. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. v. 26.

IEA. **Key world energy statistics 2018**. International Energy Agency, 2018. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/key-world-energy-statistics-2018>>. Acessado em 27 jun. 2019.

ITO, T. *et al.* Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 3, p. 260–265, 2005.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Glycerol Etherification by tert-Butanol catalyzed by sulfonated carbon catalyst. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 21, p. 2633–2637, 2010.

JAY, A.H.; ANDREWS, K. W. Note on oxide systems pertaining to steel - making furnace slags: FeO-MnO, FeO-MgO, CaO-MnO, MgO-MnO. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 152, n. 2, p. 15–18, 1946.

KAEWPANHA, M. *et al.* Removal of biomass tar by steam reforming over calcined scallop shell supported Cu catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 4, p. 660–666, 2017.

KAL'CHUK, N. S. *et al.* Effect of the means of preparation of nanodispersed CuO/MgO catalysts on their activity in the oxidation of CO. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 172–177, 2008.

- KIM, K. H.; IHM, S. K. Characteristics of titania supported copper oxide catalysts for wet air oxidation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 610–616, 2007.
- KISHIDA, H. *et al.* Conversion of glycerin into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction. **Chemistry Letters**, v. 34, n. 11, p. 1560–1561, 2005.
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. VAN. **The Biodiesel Handbook**. 2. ed. Illinois: AOCS Press, 2010.
- KOMESU, A., O. *et al.* Lactic Acid Production to Purification: A Review. **BioResources**, v. 12, n. 2, p. 4364–4383, 2017.
- LI, K. T.; LI, J. Y.; LI, H. H. Conversion of glycerol to lactic acid over Cu–Zn–Al and Cu–Cr catalysts in alkaline solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 79, p. 74–79, 2017.
- LIU, L.; YE, X. P. Simultaneous production of lactic acid and propylene glycol from glycerol using solid catalysts without external hydrogen. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 55–65, 2015.
- LIU, L.; ZHAO, L.; SUN, H. Simulation of NH₃ temperature-programmed desorption curves using an ab initio force field. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 36, p. 16051–16057, 2009.
- LONG, Y. D. *et al.* Production of biodiesel and lactic acid from rapeseed oil using sodium silicate as catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 13, p. 6884–6886, 2011.
- MAHDAVI, V.; MONAJEMI, A. Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO-MgO/Al₂O₃ solid base catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2286–2292, 2014.
- MARIS, E. P. *et al.* Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 2, p. 281–294, 2007.
- MARQUES, F. L. *et al.* Synthesis of lactic acid from glycerol using a Pd/C catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 228–235, 2015.
- MAZUMDAR, S.; CLOMBURG, J. M.; GONZALEZ, R. Escherichia coli strains engineered for homofermentative production of D-lactic acid from glycerol. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 13, p. 4327–4336, 2010.
- MENDES, A. C. L. Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (RTP) e dessorção a temperatura programada de amônia (DTP – NH₃) em catalisadores de níquel. **Monografia**, p. 46, 2012.

MENEZES, A. O. *et al.* Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 595–599, 2011.

MORALES-FLÓREZ, V. *et al.* Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering: Kinetics and changes in the nanostructure. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 194–200, 2015.

MOREIRA, A. B. F. *et al.* Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline medium using supported copper catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 144, p. 170–180, 2016.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; DE LIMA, A. L. **Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry**. Rio de Janeiro: Springer, 2017.

NAGARAJA, B. M. *et al.* A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 6, p. 287–293, 2003.

NAGARAJA, B. M. *et al.* Effect of method of preparation of copper - Magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, n. 1–2, p. 339–345, 2004.

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.

NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science and Technology**, v. 1, n. 2, p. 179–190, 2011.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Lactic acid, CID=612, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lactic-acid> (accessed on Oct. 10, 2019).

OH, H. *et al.* Lactic acid production through cell-recycle repeated-batch bioreactor. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 107, n. 1–3, p. 603–614, 2003.

OLEOLINE, The Independent Oleo Reporter. Oleoline Glycerine Market Report. HBI Group, no. 121, June 2018 Disponível em: <<https://www.oleoline.com/products/Quarterly-Glycerine-Market-Report-3.html>>. Acesso em 10 de agosto de 2019.

PAGLIARO, M. Properties, Applications, History, and Market. **Glycerol**, p. 1–21, 2017.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material**. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

PALACIO, R. *et al.* CuO/CeO₂ catalysts for glycerol selective conversion to lactic acid. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 13, p. 4572–4582, 2018.

PURUSHOTHAMAN, R. K. P. *et al.* An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 92–100, 2014.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A. *et al.* Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol at high glycerol concentration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 14, p. 6270–6278, 2010.

RAZALI, N.; ABDULLAH, A. Z. Production of lactic acid from glycerol via chemical conversion using solid catalyst: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 543, n. July, p. 234–246, 2017.

RITCHIE, H.; ROSER, M. **CO₂ and Greenhouse Gas Emissions**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 17 ago. 2019.

RODRIGUES, E. G. *et al.* Enhancement of the selectivity to dihydroxyacetone in glycerol oxidation using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes. **Catalysis Communications**, v. 16, n. 1, p. 64–69, 2011.

ROTH, R. S. *et al.* Phase Equilibria of the System SrO-CaO-CuO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 8, p. 1545–1549, 1989.

ROY, D.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Cu-based catalysts show low temperature activity for glycerol conversion to lactic acid. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 5, p. 548–551, 2011.

SATO, S. Distinction between Surface and Bulk Oxidation of Cu through N₂O Decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 196, n. 1, p. 195–199, 2000.

SHARNINGHAUSEN, L. S. *et al.* Efficient selective and atom economic catalytic conversion of glycerol to lactic acid. **Nature Communications**, v. 5, p. 1–9, 2014.

SHEN, Y. *et al.* Efficient synthesis of lactic acid by aerobic oxidation of glycerol on Au-Pt/TiO₂ catalysts. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 25, p. 7368–7371, 2010.

SHEN, Z. *et al.* Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerol into lactic acid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 19, p. 8920–8925, 2009.

SING, K.S.W., EVERET, D. H., HAUL, R. A. W. Provisional International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on Colloid and Surface Chemistry Subcommittee on Reporting Gas Adsorption Data* Reporting data for gas / solid systems with special reference to the determination of S. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SINGH, S. K.; AHMED, S. U.; PANDEY, A. Metabolic engineering approaches for lactic acid production. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 5, p. 991–1000, 2006.

SOARES, A. V. H.; PEREZ, G.; PASSOS, F. B. Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 77–87, 2016.

STOUGIE, L. *et al.* Environmental, economic and exergetic sustainability assessment of power generation from fossil and renewable energy sources. **International Journal of Energy Research**, v. 42, n. 9, p. 2916–2926, 2018.

SU, M.; YANG, R.; LI, M. Biodiesel production from hempseed oil using alkaline earth metal oxides supporting copper oxide as bi-functional catalysts for transesterification and selective hydrogenation. **Fuel**, v. 103, p. 398–407, 2013.

TAUFIQ-YAP, Y. H. *et al.* Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 827–834, 2011.

TEN DAM, J. *et al.* Tuning selectivity of Pt/CaCO₃ in glycerol hydrogenolysis - A Design of Experiments approach. **Catalysis Communications**, v. 13, n. 1, p. 1–5, 2011.

Ubrabio (União Brasileiro do Biodiesel e do Bioquerosene). Biodiesel no Brasil. PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel), Fev. 2017 Disponível em: <<https://www.ubrablo.com.br/sites/1800/1891/PDFs/Apresentacoes/20170412BiodieselebioquerosenecompletaAb.pdf>>. Acesso em 9 de Agosto de 2019.

WANG, S.; ZHANG, Y.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-Zno composite catalysts: Structural requirements and reaction mechanism. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 5, n. 5, p. 1100–1111, 2010.

WANG, Z.; YANG, S. T. Propionic acid production in glycerol/glucose co-fermentation by *Propionibacterium freudenreichii* subsp. *shermanii*. **Bioresource Technology**, v. 137, p. 116–123, 2013.

WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering**. 2. ed. Nova Jersey: Editora Prentice Hall, 2006.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. 1. ed. United States: Micromeritics Instrument, 1997.

WEE, Y.; KIM, J.; RYU, H. Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications. **Food Technology and Biotechnology**, v. 44, n. 2, p. 163–172, 2006.

WISAIJORN, W. *et al.* **Modification of Green Calcium Oxide and Characteristics for Clean Energy Catalysts**. [s.l.] Elsevier, 2015. v. 79

XUE, H. *et al.* Poisoning effect of CaO on Cu/ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. **Catalysis Communications**, v. 112, n. February, p. 53–57, 2018.

YANG, G. Y. *et al.* The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 759–767, 2016.

YIN, H. *et al.* Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 332–343, 2016.

YOO, J. W.; MOULOUGUI, Z. Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 146, n. 6, p. 757–760, 2003.

YUAN, Z. *et al.* Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 18, p. 7088–7092, 2010.

ZHANG, J.; HE, D. Synthesis of glycerol carbonate and monoacetin from glycerol and carbon dioxide over Cu catalysts: The role of supports. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 6, p. 1077–1085, 2015.