



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANNE KEROLAINE DE OLIVEIRA RODRIGUES

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA CONVERSÃO
HIDROTÉRMICA DO GLICEROL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E
HETEROGÊNEA**

Fortaleza - Ceará
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANNE KEROLAINE DE OLIVEIRA RODRIGUES

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA CONVERSÃO
HIDROTÉRMICA DO GLICEROL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E
HETEROGÊNEA**

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

*Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso
Fernandes*

Fortaleza - Ceará
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- R611p Rodrigues, Anne Kerolaine de Oliveira.
Produção de ácido láctico a partir da conversão hidrotérmica do glicerol via catálise homogênea e heterogênea / Anne Kerolaine de Oliveira Rodrigues. – 2016.
108 f. : il. color. enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2016.
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.
Orientação: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.
1. Engenharia química. 2. Catalisadores. 3. Glicerol. I. Título.

ANNE KEROLAINE DE OLIVEIRA RODRIGUES

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA CONVERSÃO
HIDROTÉRMICA DO GLICEROL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E
HETEROGÊNEA**

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 29 de Janeiro de 2016.

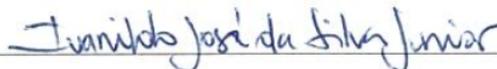
BANCA EXAMINADORA



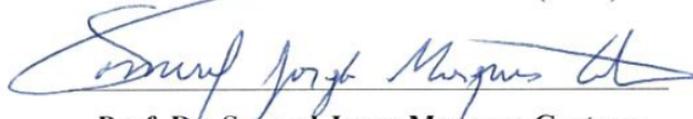
Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr.ª. Luciana Rocha Barros Gonçalves
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr.ª. Maria Alexandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais e a todos os professores que fizeram parte da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por ter me concedido vida, força, saúde, paz e sabedoria.

Aos meus pais, Marcos Antony e Cledineide, pelo amor e compreensão, pelos ensinamentos e apoio em todos os momentos de minha vida.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Fabiano Fernandes, pela oportunidade de fazer parte do Grupo de Pesquisa NADP (Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos), pela orientação prestada ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pelos ensinamentos, pela atenção e pelo incentivo.

A todos os meus professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, pela contribuição para minha formação acadêmica.

As minhas colegas do Grupo de Pesquisa NADP, Dayanne Lara, Gabriely Alves (Gaby), Luís Carlos, Valéria Melo e Valéria Oliveira pelos momentos de descontração, pela valiosa amizade, incentivo e dedicação.

Aos amigos que sempre acompanharam minha vida, Josy, Cibelle, Ticiane, Eliabe, Michelly Nunes e Pedro Jorge, por todos os momentos desfrutados.

A todos os que me ajudaram de alguma forma neste trabalho, meu profundo agradecimento.

Os dias prósperos não vêm por acaso, nascem de muita fadiga e persistência.

Henry Ford

Resumo

A utilização de fontes alternativas de energia é uma das grandes prioridades atuais, que surge para contornar os graves problemas ocasionados pelo desenvolvimento tecnológico. Neste sentido, o biodiesel surge como um combustível alternativo ao petróleo. No entanto, a elevada produção de biodiesel gera uma grande quantidade de glicerina (10% em massa) que é considerada um coproduto. Para aumentar o valor de mercado da glicerina, faz-se necessário convertê-la em outros produtos químicos, como por exemplo, em ácido láctico, que está se tornando cada vez mais importante, devido a aplicações promissoras de seus polímeros – ex.: poli(ácido láctico) (PLA) – como uma alternativa para substituir os plásticos petroquímicos. O presente estudo teve como objetivo utilizar o processo hidrotérmico para a produção de ácido láctico, em substituição ao processo fermentativo que é, atualmente, utilizado para a obtenção deste produto. Para conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, via catálise homogênea, NaOH e KOH foram os catalisadores utilizados. E para a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, via catálise heterogênea, Cu/SiO₂ foi o catalisador usado. Concentração inicial de glicerol (0,51-17,1 M), temperatura (160-280 °C), pressão (2-43 bar), razão volumétrica de água/glicerol (0,8-31), razão molar catalisador/glicerol (0,01-1,02) e tempo total de reação (3-4 horas) foram as variáveis estudadas. A temperatura e a razão volumétrica de água/glicerol foram as variáveis de maior influência. Além disso, um modelo cinético de primeira ordem para determinação da concentração de glicerol em função do tempo foi desenvolvido e verificado experimentalmente em diferentes temperaturas. Comparando os resultados obtidos a partir das conversões hidrotérmicas, via catálise homogênea e heterogênea, foi possível observar que o KOH foi o catalisador com o melhor desempenho. O maior rendimento obtido foi de 87,5%, a 220 °C e a 28,8 bar, em um tempo total de reação de 3 h, a partir de uma solução de razão volumétrica água/glicerina igual a 0,8 e razão molar KOH/glicerol igual a 0,03. A partir deste resultado, processo hidrotérmico pode ser visto como sendo um processo promissor para agregar valor ao glicerol.

Palavras-chave: Ácido láctico; Glicerol; Conversão Hidrotérmica; Catalisador.

Abstract

The use of alternative energy sources is a of the major current priorities, that appears to circumvent the serious problems caused by technological development. Accordingly, biodiesel arises as an alternative fuel to petroleum. However, high biodiesel production generates a large quantity of glycerin (10 wt%) which is considered an unwanted byproduct. To increase the market values of the biodiesel byproduct, it is necessary to convert glycerin into other chemicals, such as in lactic acid, which is becoming increasingly important due to their promising polymers applications - eg.: poly(lactic acid) (PLA) - as an alternative to replace petrochemical plastics. In the present study the hydrothermal process was used for lactic acid production, replacing the fermentation process that is currently used to obtain this product. For hydrothermal conversion of glycerol into lactic acid by homogeneous catalysis, NaOH and KOH catalysts were used. And for hydrothermal glycerol lactic acid by heterogeneous catalysis, Cu/SiO₂ catalyst was used. Initial glycerol concentration (0.51-17.1 M), temperature (160-280 °C), pressure (2-43 bar), water/glycerol volumetric ratio (0.8 to 31), catalyst/glycerol molar ratio (0.01 to 1.02) and total reaction time (3-4 hours) were the variables studied with temperature and water/glycerol volumetric ratio having the major influence. In addition, a first-order kinetic model for glycerol concentration versus time was developed and verified experimentally under conditions with different temperatures. Comparing the results obtained from hydrothermal conversion by homogeneous and heterogeneous catalysis, it was observed that KOH was catalyst with the best performance. The highest yield obtained was 87.5% at 220 °C and 28.8 bar, after 3 h, from a solution water/glycerol volumetric ratio equal to 0.8 and KOH/glycerol molar ratio equal to 0.03. From this result, hydrothermal process can be seen as a promising method to add value to glycerol.

Keywords: Lactic Acid; Glycerol; Hydrothermal Conversion; Catalyst.

Nomenclatura

A	Fator pré-exponencial, min^{-1}
C_{0gli}	Concentração inicial de glicerol, g/L ou mol/L
$C_{ác. D-Gluc.}$	Concentração de ácido D-glucônico, g/L
$C_{ác. lát.}$	Concentração de ácido láctico, g/L
C_{gli}	Concentração final de glicerol para um determinado tempo de reação t , g/L ou mol/L
D	Distância entre os planos cristalinos, nm
E_a	Energia de ativação, J/mol
K	Constante de velocidade da reação de 1ª ordem, min^{-1}
m_{KOH}	Massa de KOH (Hidróxido de Potássio), g
m_{Cu/SiO_2}	Massa do catalisador Cu/SiO ₂ , g
N	Número inteiro, adimensional
n_{0gli}	Número inicial de mols de glicerol presente no reator, mols
$n_{ác.lát.}$	Número de mols de ácido láctico, mols
n_{gli}	Número de mols de glicerol obtido ao término da reação, mols
$n_{T-ind.}$	Número total de mols dos produtos indesejados formados, mols
$P_{ác. lát.}$	Produtividade de ácido láctico, g/L.h
R	Constante universal dos gases, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R²	Coefficiente de determinação
$S_{ác. D-Gluc.}$	Seletividade em relação ao ácido D-glucônico, % em mol

$S_{\text{ác.lát}}$	Seletividade em relação ao ácido láctico, % em mol
T	Temperatura, K
T	Tempo de reação na temperatura desejada, h ou min
X_{gli}	Conversão do glicerol, % em mol
$Y_{\text{ác. 3-HB}}$	Rendimento associado ao ácido 3-hidroxiбутírico, % em mol
$Y_{\text{ác. acrílico}}$	Rendimento associado ao ácido acrílico, % em mol
$Y_{\text{ác. lát.}}$	Rendimento associado ao ácido láctico, % em mol

Siglas

3-HPA	3-Hidroxiopropanaldeído
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B3	3% de biodiesel
B5	5% de biodiesel
BDDT	Brunauer, Deming, Deming e Teller
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CG-MS	Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massa
D	Dextrógiro
DHA	Di-hidroxiketona
DL	Mistura racêmica
DRX	Difração de raios-X
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>

FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
L	Levógiro
M.P.	Medida Provisória
OGR	Óleos e gorduras residuais
PA	Para Análise
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(L-ácido láctico)
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
SSE	<i>Sum of Squares of Residuals</i>
SST	<i>Total Sum of Squares</i>

Letras Gregas

θ	Ângulo associado ao intervalo analisado na difração de raios-X, °
λ	Comprimento de onda, nm

Lista de Figuras

Capítulo 2

- Figura 2.1** – Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal.....04
- Figura 2.2** – Distribuição do consumo da glicerina pelos diferentes setores industriais no Brasil (adaptado de [Mota, 2006](#)).....07
- Figura 2.3** – Enantiômeros do ácido lático ([Wu et al., 2012](#)).....10
- Figura 2.4** – Mecanismo de reação proposto para a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido lático (adaptado de [Kishida et al., 2005](#)).....23
- Figura 2.5** – Mecanismo de reação, proposto por [Lux et al. \(2010\)](#), para a conversão do glicerol em ácido lático (adaptado de [Lux et al., 2010](#)).....24
- Figura 2.6** – Mecanismo de reação, proposto por [Shen et al. \(2010\)](#), para a conversão do glicerol em ácido lático utilizando Au-Pt/TiO₂ (adaptado de [Shen et al., 2010](#)).....27

Capítulo 3

- Figura 3.1** – Aparato experimental utilizado para a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido lático.....30

Capítulo 4

- Figura 4.1** – Mecanismo de reação, proposto por Ueda *et al.* (2010), para a conversão do glicerol em propanal (adaptado de Ueda *et al.* (2010)).....46
- Figura 4.2** – Representação gráfica de $\ln(k)$ versus $1000/T$ 49
- Figura 4.3** – Concentração de glicerol: valores experimentais (◆) e valores calculados de acordo com o modelo cinético (—). Concentração de ácido lático: valores experimentais (▲) e valores calculados de acordo com o modelo cinético (—). Concentração de ácido D-glucônico: valores experimentais (■) e valores calculados de acordo com o modelo cinético (—).....51
- Figura 4.4a** – Concentração de ácido lático: valores experimentais (160 °C (◆), 190 °C (■) e 220 °C (▲)) e valores calculados (160 °C (—), 190 °C (—) e 220 °C (—)) usando a seletividade correspondente a cada condição operacional.....54
- Figura 4.4b** – Concentração de ácido D-glucônico: valores experimentais (160 °C (◆), 190 °C (■) e 220 °C (▲)) e valores calculados (160 °C (—), 190 °C (—) e 220 °C (—)) usando a seletividade correspondente a cada condição operacional.....55
- Figura 4.5** – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂, correspondente ao catalisador - Cu/SiO₂.....57
- Figura 4.6** – Tipos de histerese.....58
- Figura 4.7** – Difratoograma de raios-X do Cu/SiO₂.....59
- Figura 4.8** – Espectros Raman correspondentes ao catalisador Cu/SiO₂.....60

Apêndice

Figura A.1 – Curva de Calibração das soluções-padrão de ácido láctico.....	80
Figura B.1 – Representação gráfica de $\ln (C_{gli}/C_{0gli})$ versus t , a 160 °C.....	81
Figura B.2 – Representação gráfica de $\ln (C_{gli}/C_{0gli})$ versus t , a 190 °C.....	81
Figura B.3 – Representação gráfica de $\ln (C_{gli}/C_{0gli})$ versus t , a 220 °C.....	82
Figura B.4 – Representação gráfica de $\ln k$ versus $1/T$	83

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões e unidades da federação – 2005-2014 ([Anuário Estatístico ANP, 2015](#)).....5

Tabela 2.2 – Exemplos de produtos obtidos a partir do glicerol e suas respectivas formas de obtenção.....9

Tabela 2.3 – Resultados obtidos a partir da conversão hidrotérmica do glicerol utilizando catalisadores alcalinos.....17

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico para o processo hidrotérmico realizado a partir do uso de baixa concentração de glicerol.....41

Tabela 4.2 – Rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico para o processo hidrotérmico realizado a partir do uso de elevada concentração de glicerol.....43

Tabela 4.3 – Análise de fatores de perturbação sobre o rendimento de ácido láctico para o processo hidrotérmico realizado a baixa e a alta concentração de glicerol.....44

Tabela 4.4 – Rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico para a conversão hidrotérmica de glicerol, a partir do uso de elevadas concentrações iniciais de glicerol e de KOH como catalisador.....47

Tabela 4.5 – Avaliação do modelo da concentração de glicerol.....	53
Tabela 4.6 – Seletividades correspondentes ao ácido láctico e ao ácido D-glucônico.....	56
Tabela 4.7 – Propriedades texturais do catalisador (Cu/SiO ₂).....	58
Tabela 4.8 – Rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico para a conversão hidrotérmica de glicerol, via catálise heterogênea.....	61
Tabela 4.9 – Valores percentuais da conversão do glicerol e rendimentos do ácido láctico, ácido acrílico e ácido 3-hidroxibutírico.....	63

Apêndice

Tabela B.1 – Valores de $\ln k$ e de $1/T$ (K).....	82
Tabela B.2 – Valores obtidos de E_a e de A	83
Tabela C.1 – Valores obtidos de $C_{ác. lát.}$	84
Tabela C.2 – Valores de $C_{ác. lát.}$ e $C_{ác. D-gluc.}$ obtidos a partir do modelo cinético.....	85
Tabela D.1 – Valores obtidos de $C_{ác. lát.}$	86
Tabela D.2 – Valores obtidos de $C_{ác. D-Gluc.}$	86
Tabela D.3 – Valores de $C_{ác. lát.}$ e $C_{ác. D-gluc.}$ obtidos a partir do modelo cinético.....	87

Sumário

Nomenclatura.....	IX
Lista de Figuras.....	XII
Lista de Tabelas.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1 Biodiesel.....	04
2.2 Glicerina.....	06
2.3 Novas propostas para utilização do glicerol.....	08
2.4 Ácido lático.....	10
2.5 Conversão hidrotérmica do glicerol.....	14
2.5.1 Conversão hidrotérmica não-catalítica.....	14
2.5.2 Conversão hidrotérmica catalítica.....	15
2.5.2.1 Conversão hidrotérmica com catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos.....	15
2.5.2.2 Conversão hidrotérmica com catalisadores básicos.....	16
2.5.2.2.1 Conversão hidrotérmica com catalisadores básicos homogêneos.....	17
2.5.2.2.2 Conversão hidrotérmica com catalisadores básicos heterogêneos.....	19
2.6 Conversão hidrotérmica do glicerol em ácido lático, a partir do uso de catalisadores básicos homogêneos.....	20
2.6.1 Mecanismo de formação do ácido lático.....	23
2.6.2 A função do íon OH ⁻	24
2.6.3 Desvantagens da conversão hidrotérmica alcalina do glicerol em ácido lático, a partir do uso de catalisadores homogêneos.....	26

2.6.4	Modificação da conversão do glicerol com catalisadores homogêneos.....	26
2.6.5	Reatores utilizados na conversão hidrotérmica de glicerol em ácido láctico.....	27
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Materiais.....	29
3.2	Reação hidrotérmica.....	29
3.2.1	Catálise Homogênea – Conversão hidrotérmica e condições operacionais.....	30
3.2.2	Catálise Heterogênea – Conversão hidrotérmica e condições operacionais.....	31
3.2.2.1	Preparo do catalisador – Cu/SiO ₂	31
3.2.2.2	Caracterização do catalisador – Cu/SiO ₂	32
3.2.2.2.1	Caracterização textural do catalisador (Cu/SiO ₂).....	32
3.2.2.2.2	Difração de raios-X (DRX).....	33
3.2.2.2.3	Espectroscopia Raman.....	34
3.2.2.3	Conversão hidrotérmica via catálise heterogênea.....	35
3.3	Análises das amostras.....	35
3.4	Estudo cinético.....	37
3.4.1	Modelo cinético.....	38
3.4.1.1	Descrição do modelo cinético.....	38
3.4.1.2	Determinação dos parâmetros cinéticos.....	38
3.4.1.3	Verificação do modelo.....	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1	Conversão hidrotérmica via catálise homogênea.....	41
4.2	Energia de ativação da conversão hidrotérmica alcalina do glicerol a partir do uso de KOH como catalisador – catálise homogênea.....	48
4.2.1	Conversão hidrotérmica do glicerol utilizando de KOH como catalisador, em um reator tipo batelada.....	50
4.2.2	Verificação e avaliação do modelo.....	52
4.2.3	Produção de ácido láctico em reator batelada.....	53
4.3	Conversão hidrotérmica via catálise heterogênea.....	56
4.3.1	Caracterização textural do catalisador (Cu/SiO ₂).....	56

4.3.2 Difração de raios-X.....	59
4.3.3 Espectroscopia Raman.....	60
4.3.4 Conversão hidrotérmica do glicerol em ácido lático, via catálise heterogênea.....	61
5. CONCLUSÕES.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
Apêndice.....	80
Apêndice A.....	80
Apêndice B.....	81
Apêndice C.....	84
Apêndice D.....	86

1 – INTRODUÇÃO

A utilização de fontes alternativas de energia é uma das grandes prioridades atuais, que surge para contornar os graves problemas ocasionados pelo desenvolvimento tecnológico. A crise energética tem estimulado o mercado mundial de biocombustíveis. A economia global mantém-se em crescimento e a demanda por energia limpa e recursos renováveis encontra-se em contínuo aumento (Bilgen *et al.*, 2008).

Neste sentido, o biodiesel surgiu como um combustível alternativo ao diesel, o qual pode ser produzido a partir do uso de diferentes matérias-primas, tais como: soja, manona, semente de mostarda, colza, canola, semente de girassol, entre outras (Demirbas e Demirbas, 2011). A indústria do biodiesel tem crescido significativamente nas últimas duas décadas, isso porque o biodiesel tem atraído considerável atenção por ser um combustível renovável, biodegradável e não-tóxico (Xu *et al.*, 2003; Mu *et al.*, 2006).

No Brasil, a produção e comercialização de biodiesel possuem importantes vantagens devido à grande disponibilidade de matéria-prima para sua produção e ao crescimento contínuo da indústria de óleos vegetais e etanol (Oliveira *et al.*, 2009).

A produção de biodiesel está significativamente acelerada, uma vez que o governo brasileiro estabeleceu a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao combustível de petróleo mediante a lei 11.097/2005. Em 2013, a quantidade de biodiesel a ser adicionado era de 5% do volume total de diesel utilizado. Em novembro de 2014, este percentual subiu para 7% (Projeto de Lei de Conversão 14/2014, decorrente da Medida Provisória (M.P.) 647/2014).

A produção de biodiesel gera uma grande quantidade de glicerina (10% em massa) que é considerada um coproduto (Dasari *et al.*, 2005). A glicerina produzida em plantas de biodiesel pode conter até 50% de impurezas, tais como, álcool, água, sais e hidróxidos. O alto custo da purificação da glicerina impede seu uso econômico em

muitas atividades produtivas e, em geral, os produtores de biodiesel pagam para remover a glicerina de suas unidades.

Devido ao aumento na produção de biodiesel ocorreu um patamar acentuado de glicerina no mercado ao longo dos últimos anos. Em 2014, foram geradas 311,8 mil m³ de glicerina como coproduto da produção de biodiesel, 7,4% a mais do que em 2013 ([Anuário Estatístico ANP, 2015](#)).

Em função do excedente de glicerina existente no mercado, sua oferta acaba sendo maior do que a demanda, e como consequência disso há uma queda significativa nos preços desta matéria-prima.

Para aumentar o valor de mercado da glicerina, faz-se necessário convertê-la em outros produtos químicos, como por exemplo, em ácido lático, que está se tornando cada vez mais importante ([Kishida et al., 2006](#) e [Shen et al., 2009](#)). O ácido lático possui múltiplas aplicações nas indústrias de alimentos, têxtil, de couro, cosmética, química e farmacêutica. Atualmente, a demanda por ácido lático tem aumentado consideravelmente, devido a aplicações promissoras na síntese de poli(ácido lático), PLA, que é cada vez mais utilizado para a produção de embalagens biodegradáveis. No entanto, o uso de ácido lático é limitado pelo seu preço elevado, pois 95% do ácido lático obtido a nível mundial é produzido por via fermentativa ([He et al., 2008](#)).

O processo hidrotérmico é um processo promissor para a conversão do glicerol em produtos químicos de alto valor agregado ([Shen et al., 2009](#)). A conversão hidrotérmica do glicerol em ácido lático é vista como uma alternativa ao processo convencional de produção de ácido lático, assim como uma alternativa para o uso do glicerol obtido a partir do processo de produção de biodiesel.

A reação hidrotérmica ocorre em meio aquoso e envolve a aplicação de calor sob pressão. A reação global da conversão hidrotérmica alcalina da glicerina em ácido lático é representada pela Equação 1:



Neste trabalho, a conversão hidrotérmica de glicerina em ácido láctico foi, inicialmente, realizada utilizando NaOH, ou KOH, como catalisador homogêneo. Para as reações associadas à catálise heterogênea, foi utilizado um catalisador de Cu suportado em SiO₂. A influência da temperatura, da massa de catalisador e da razão volumétrica de água/glicerol sobre a conversão foi avaliada.

O presente estudo teve como objetivo utilizar o processo hidrotérmico para a produção de ácido láctico, em substituição ao processo fermentativo que é, atualmente, utilizado para a obtenção deste produto.

O principal caráter inovativo deste estudo consistiu no uso de significativas concentrações de glicerol (0,51 a 17,1 Molar), visando obter produtividades elevadas. No presente estudo, para a maioria dos experimentos realizados, as concentrações de glicerol utilizadas foram bastante superiores às concentrações de glicerol usadas nos estudos conduzidos por [Shen *et al.* \(2009\)](#), [Ramírez-López *et al.* \(2010\)](#) e [Long *et al.* \(2011\)](#).

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Biodiesel

A transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol ou etanol), utilizando bases de Brönsted-Lowry como catalisadores é a principal rota de obtenção do biodiesel (Figura 2.1). Neste processo, além da produção da mistura de monoésteres metílicos ou etílicos (biodiesel), também se produz o glicerol, que é um coproduto da transesterificação de glicerídeos a biodiesel.

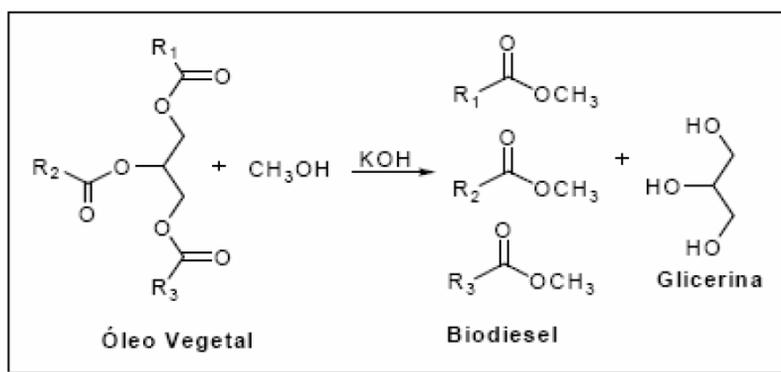


Figura 2.1 – Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal.

O Brasil é considerado um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, porém a sua participação no mercado de exportação é dependente de auxílios governamentais. Os custos de produção seguem altos e para que o mercado interno continue crescendo é necessária aplicação de investimentos e ainda mais subsídios (BiodieselBR, 2012; Centro de Produções Técnicas - CPT, 2015).

Em 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que previa que este biocombustível fosse adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3).

Em 2013, este percentual subiu para 5% (B5). A produção anual do biocombustível para adição de 5% ao óleo diesel no Brasil girou em torno de 2,6 milhões de toneladas (2,92 milhões de m³). Desse total, foram obtidos 290,3 mil m³ de glicerina (Anuário Estatístico ANP, 2014).

Em novembro de 2014, a proporção de biodiesel adicionado ao óleo diesel subiu para 7% (Projeto de Lei de Conversão 14/2014, decorrente da Medida Provisória (M.P.) 647/2014). Neste mesmo ano (2014) foram produzidos 3,42 milhões de m³ de biodiesel, 17,24% a mais do que em 2013 (BiodieselBR, 2014). Desse total, foram obtidos 311,8 mil m³ de glicerina (Tabela 2.1) (Anuário Estatístico ANP, 2015).

Tabela 2.1 – Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões e unidades da federação – 2005-2014 (Anuário Estatístico ANP, 2015).

GRANDES REGIÕES E UNIDADES DA FEDERAÇÃO	GLICERINA GERADA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (B100) - (M ³)										14/13 %
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
BRASIL	69	9.460	36.740	124.415	171.829	256.884	273.353	274.683	290.260	311.827	7,43
Região Norte	48	484	4.849	5.194	6.857	15.236	14.409	10.753	7.759	8.471	9,17
Rondônia	-	-	34	103	871	1.469	588	1.402	3.114	2.922	-6,17
Pará	48	484	1.092	3.210	1.616	1.375	-	-	-	-	..
Tocantins	-	-	3.722	1.881	4.370	12.392	13.821	9.351	4.645	5.549	19,45
Região Nordeste	14	7.258	18.451	15.601	16.894	17.547	16.275	30.527	27.979	21.463	-23,29
Maranhão	-	-	2.121	5.206	3.132	2.091	-	-	-	-	..
Piauí	14	2.669	4.491	934	537	-	-	-	-	-	..
Ceará	-	11	5.594	1.118	5.167	6.262	3.749	5.774	7.717	6.407	-16,98
Bahia	-	4.578	6.246	8.343	8.058	9.194	12.526	24.753	20.261	15.056	-25,69
Região Sudeste	4	1.057	4.297	21.952	35.068	49.533	41.862	25.326	25.846	25.477	-1,43
Minas Gerais	4	-	14	16,12	3.106	6.211	6.978	7.081	8.731	7.259	-16,87
Rio de Janeiro	-	-	-	-	1.325	4.219	1.358	2.002	929	2.223	139,21
São Paulo	-	1.057	4.283	21.936	30.637	39.103	33.526	16.243	16.186	15.995	-1,18
Região Sul	2	-	3.085	24.945	44.278	59.709	83.368	79.031	98.772	121.294	22,80
Paraná	2	-	-	768	2.555	6.009	10.549	10.800	19.966	30.392	52,22
Santa Catarina	-	-	-	-	-	-	-	-	5.847	7.676	31,29
Rio Grande do Sul	-	-	3.085	24.177	41.723	53.700	72.818	68.231	72.960	83.226	14,07
Região Centro-Oeste	-	661	6.057	56.724	68.732	114.859	117.440	129.045	129.904	135.121	4,02
Mato Grosso do Sul	-	-	-	-	859	1.705	8.166	13.982	22.401	19.019	-15,10
Mato Grosso	-	-	2.427	36.891	45.710	74.572	62.398	59.575	47.599	57.622	21,06
Goiás	-	661	3.630	19.833	22.163	38.582	46.877	55.488	59.904	58.480	-2,38

2.2 – Glicerina

A glicerina é um líquido claro, viscoso e incolor, de paladar adocicado e higroscópico à temperatura ambiente. Ocorre naturalmente em formas combinadas como acilglicerídeos em todos os óleos graxos de origem animal e vegetal. Pode ser recuperada como um coproduto quando estes óleos são saponificados no processo de manufatura de sabões ou quando óleos e/ou gorduras são transesterificados com metanol (ou outro álcool) para a produção de biodiesel. É raramente encontrada no estado livre em óleos e gorduras e está presente em todas as células animais e vegetais na forma de lipídios, como a lecitina e as cefalinas (Knothe *et al.*, 2006).

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados que normalmente contêm quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. Vários tipos de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características como cor, odor e teor de impurezas (Knothe *et al.*, 2006).

Há centenas de usos para a glicerina em uma ampla variedade de produtos, como cosméticos, alimentos, fármacos, cremes dentais, espumas de uretano e resinas sintéticas (Knothe *et al.*, 2006). No caso da glicerina bruta, particularmente resultante da transesterificação de óleos e gorduras residuais (OGR) para a produção de biodiesel, são necessários processos complexos e onerosos para que essa matéria-prima alcance o grau de pureza exigido pelo mercado, considerando, ainda, que a tecnologia exigida para a sua purificação tem custo elevado (Robra, Almeida Neto e Cruz, 2006).

Na indústria de alimentos, a glicerina é utilizada como aditivo em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, emulsificantes e umectantes. Na farmacêutica, a glicerina é um dos ingredientes mais utilizados para a composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e antissépticos. Na indústria de cosméticos, por ser atóxico, não irritante, sem cheiro e sabor, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Apresenta, também, um importante papel no processamento do tabaco, pois ajuda a

manter a umidade prevenindo o ressecamento do produto, além de ser empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas (Arruda, Rodrigues e Felipe, 2006; Knothe *et al.*, 2006). A Figura 2.2 mostra a distribuição do consumo da glicerina nos diferentes setores industriais brasileiros.

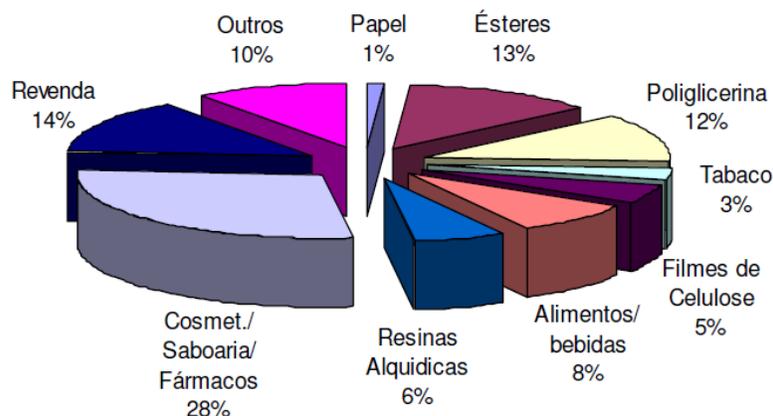


Figura 2.2 – Distribuição do consumo da glicerina pelos diferentes setores industriais no Brasil (adaptado de Mota, 2006).

A partir do ano 2000, a produção mundial de glicerina foi fortemente incrementada pelo advento da produção de biodiesel, sendo que cerca de 10% em peso do produto formado na reação de obtenção deste bicomcombustível é glicerina (coproduto).

Grande parte da glicerina produzida atualmente é direcionada a produção de condimentos alimentares e produtos farmacêuticos (BiodieselBR, 2007). Contudo, após a obrigatoriedade da mistura de 5% de biodiesel ao diesel, imposta pela Lei 11.097/2005, a produção de biodiesel no Brasil aumentou em grande escala, e trouxe com ela a elevação na geração de resíduos na mesma escala. Hoje, conforme a Lei 13.033/2014, o percentual de adição obrigatório de biodiesel ao óleo diesel é de 7% (em volume).

A produção atual de glicerina excede a demanda e a capacidade de absorção dos mercados atuais, que é principalmente baseada no consumo de glicerol para cosméticos

e produtos alimentícios, além da revenda para consumo direto. Além disso, o volume do excedente de glicerol limita definitivamente sua estocagem em longo prazo e sua degradação microbiana em taxas suficientemente elevadas. Portanto, o glicerol é um produto cada vez mais abundante, que deve ser convertido industrialmente através de novas rotas catalíticas e de menor impacto ambiental em comparação com as rotas tradicionais (Umpierre *et al.*, 2013).

O excesso de glicerina acaba desvalorizando esta matéria-prima que, conseqüentemente, é descartada de forma incorreta no meio ambiente (Boni, 2008). Com isto, a glicerina produzida necessita de alternativas para evitar seu destino inadequado. Desta forma, diferentes rotas têm sido estudadas para que a glicerina tenha uma aplicação útil e possa obter um alto valor agregado comercial.

2.3 – Novas propostas para utilização do glicerol

Em 2000 a produção mundial de glicerol foi de 800 mil toneladas, sendo que 10% disto foram oriundos de indústrias responsáveis pela produção de biodiesel.

Apesar de haver uma demanda perene de glicerol na sociedade moderna, as quantidades de glicerol impostas pela produção de biodiesel não são absorvidas, e a necessidade de converter o glicerol em produtos de maior valor agregado é um dos gargalos tecnológicos para a introdução de biodiesel ao diesel de petróleo. Há diversas rotas químicas para a valorização do glicerol, mas o problema que se apresenta é de caráter tecnológico: desenvolver tecnologias de valorização viáveis economicamente em níveis industriais (Umpierre *et al.*, 2013).

Em decorrência do excedente de glicerina no mercado, sua oferta acaba sendo maior que a procura, o que leva a uma queda nos preços desta matéria-prima. A fim de compensar a defasagem do preço da glicerina pesquisas, atualmente desenvolvidas, visam contribuir auxiliando na obtenção de produtos de maior valor agregado. Uma significativa vantagem é que a glicerina pode ser empregada como matéria-prima em quase todos os tipos de indústrias. Atualmente, sua maior aplicação se dá em indústrias

de medicamentos, indústria de alimentos e bebidas, produtos de higiene bucal e indústria de cosméticos.

A literatura menciona uma série de processos de conversão da glicerina em produtos úteis. A partir de diversos estudos, foram propostas diversas rotas (Ramírez-López *et al.*, 2010; Mota *et al.*, 2009; Pagliaro *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2008; Ramírez-López *et al.*, 2011) para agregar valor ao glicerol, como por exemplo, a fermentação, a conversão hidrotérmica, a oxidação seletiva, a hidrogenólise seletiva, desidratação, a pirólise e as reações de reforma através das quais se torna a obtenção dos mais variados compostos, que desde monômeros para confecção de materiais poliméricos, até combustíveis de alto valor agregado, como diesel e gasolina, através da glicerina.

A Tabela 2.2 exhibe algumas das possíveis transformações do glicerol. Acroleína, etilenoglicol, propilenoglicol, di-hidroxicetona (DHA), gás de síntese, 3-hidroxipropanaldeído (3-HPA) e 1,3-propanodiol são alguns produtos citados em diversos estudos.

Tabela 2.2 – Exemplos de produtos obtidos a partir do glicerol e suas respectivas formas de obtenção.

Produtos	Processos	Referências
<i>Acroleína</i>	Desidratação	Pagliaro <i>et al.</i> , 2007; Li <i>et al.</i> , 2013
<i>Etilenoglicol</i>	Hidrogenólise	Pagliaro <i>et al.</i> , 2007
<i>Propilenoglicol</i>	Hidrogenólise	Pagliaro <i>et al.</i> , 2007
<i>Dihidroxicetona</i>	Oxidação	Pagliaro <i>et al.</i> , 2007
<i>Gás de Síntese</i>	Pirólise	Menéndez <i>et al.</i> , 2010
<i>3-hidroxipropanaldeído</i>	Fermentação	Menck, 2013
<i>1,3-propanodiol</i>	Fermentação	Menck, 2013
<i>Ácido Lático</i>	Fermentação	Ryu <i>et al.</i> , 2005; Parajó <i>et al.</i> , 2005
<i>Ácido Lático</i>	Conversão Hidrotérmica	Shen <i>et al.</i> , 2009; Ramírez-López <i>et al.</i> , 2010

Além destes produtos, destaca-se a produção de ácido láctico, que é um produto de grande interesse devido à sua capacidade de servir como matéria-prima para a produção de solvente verde, tal como o lactato de etila, além de servir como matéria-prima na síntese do poli(ácido láctico) (PLA), usado na fabricação de plásticos biodegradáveis, e do poli(L-ácido láctico) (PLLA) que é um polímero biodegradável e bioabsorvível.

2.4 – Ácido láctico

O ácido láctico puro é um líquido viscoso, com um ligeiro odor acre. Trata-se de um composto orgânico cuja fórmula molecular é: $C_3H_6O_3$ (nomenclatura da IUPAC: ácido 2-hidroxiopropanóico). O ponto de ebulição ácido láctico é de 122 °C, a 2 kPa. No entanto, não é estável quando aquecido à pressão atmosférica e rapidamente se decompõe em dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO).

O ácido láctico é um ácido alfa-hidroxi simples com um carbono assimético. Assim, o ácido láctico possui dois enantiômeros com atividade óptica, ou seja, possui duas formas capazes de desviar o sentido da rotação do plano de polarização da luz. Um dos enantiômeros – chamado dextrógiro – desvia a luz polarizada para a direita, enquanto o outro enantiômero – chamado levógiro – desvia a luz polarizada para a esquerda. As formas dextrógira e levógira do ácido láctico são chamadas de isômeros espaciais ou estereoisômeros. Os enantiômeros são isômeros em que uma das formas é a imagem especular da outra (Figura 2.3).

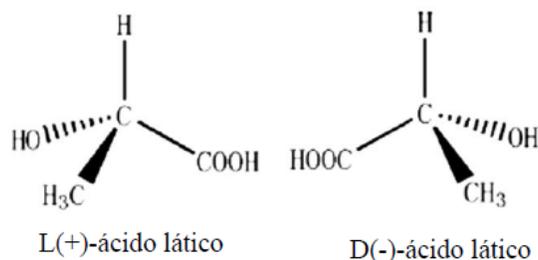


Figura 2.3 – Enantiômeros do ácido láctico (Wu *et al.*, 2012).

As propriedades físicas, tais como ponto de fusão, solubilidade, densidade, constante de dissociação e outras, são idênticas para esses tipos de isômeros. Dois enantiômeros possuem também propriedades químicas idênticas, excetuando-se as reações em que outros compostos com atividade óptica estejam presentes. Porém, cada um dos enantiômeros se comporta de maneira diferente nos tecidos vivos, sendo o ácido láctico encontrado mais frequentemente nos seres vivos na forma levógira. No homem, por exemplo, somente a forma levógira é produzida na contração muscular (Trindade, 2002).

A conversão metabólica do ácido L-láctico no homem é mais rápida do que a do ácido D-láctico e, portanto, a forma levógira é preferida nas aplicações em alimentos e medicina. O ácido láctico produzido por síntese química fornece apenas a mistura racêmica (Zhou *et al.*, 2003), em que as concentrações das formas D e L do ácido láctico são iguais, enquanto a fermentação permite a obtenção de um dos estereoisômeros do ácido láctico (Lee *et al.*, 1998). Porém, neste último caso, pode haver a produção de uma pequena quantidade do outro isômero (Hofvendahl e Hahn-Hagerdal, 2000).

A presença de um grupo carboxílico e um hidroxílico na estrutura molecular do ácido láctico possibilitam uma grande variedade de transformações químicas, estabilidade química, estabilidade térmica e biodegradabilidade (Ryu *et al.*, 2006). Além disso, o ácido láctico é reconhecido como não tóxico, conforme certificado pela FDA (*Food and Drug Administration*). Desta forma, o ácido láctico possui diversas aplicações na indústria.

O ácido láctico pode ser transformado em etanol, propilenoglicol e polímeros acrílicos nas indústrias químicas. Também possui aplicação na indústria de couro e peles, no processo de descalcinação, na indústria têxtil, como fixador em beneficiamento de tecidos e como anticongelante em substituição ao etilenoglicol, com maior eficiência e menor custo. Ésteres e sais derivados do ácido láctico são usados como solventes, emulsificantes e plastificantes.

O ácido láctico também é usado na indústria farmacêutica e na indústria de cosméticos para a formulação de pomadas, loções e umectantes.

Uma das principais aplicações do ácido lático ainda está relacionada com a indústria de alimentos, que representa cerca de 85% de sua demanda (Datta e Tsai, 1997). O ácido lático é utilizado como acidulante, flavorizante, tamponante, agente inibidor de bactérias deteriorantes em uma ampla variedade de alimentos processados, tais como, pães e produtos de panificação, bebidas, sopas, produtos lácteos, cerveja, doces e geléias, maionese, ovos e seus processados, muitas vezes em articulação com outros acidulantes (Datta *et al.*, 1995; Nampoothiri *et al.*, 2007).

O isômero ácido L-lático é preferido para as aplicações na indústria farmacêutica, na indústria de cosméticos e na indústria de alimentos, pois tal isômero é facilmente metabolizado nos mamíferos e, portanto, seu uso é seguro para a saúde humana (Zhang *et al.*, 2008). Já o isômero ácido D-lático e a mistura racêmica (DL) possuem diversas aplicações na indústria química.

O emprego de polímeros do ácido lático – materiais biorreabsorvíveis – na área médica vem crescendo significativamente. Esses materiais têm sido utilizados na regeneração de tecidos, suturas, fixação de fraturas, reposição óssea, reparo da cartilagem, reparo do menisco, fixação de ligamentos e implantes; podendo ser empregado na forma de parafusos, pinos, grampos e placas nas aplicações ortopédicas e cirurgias orais em humanos e animais (Sakata *et al.*, 2004). No entanto, para a aplicação de polímeros do ácido lático na medicina é necessário o uso de ácido L-lático de pureza bastante elevada, isto é, superior a 95% (Motta e Duek, 2008).

Um dos campos mais promissores da aplicação do ácido lático está relacionado com a produção de PLA (poli(ácido lático)), que pode ser utilizado para a obtenção de plásticos biodegradáveis. Sendo assim, o uso do PLA é visto como uma alternativa para substituir os plásticos petroquímicos, de modo que a substituição dos polímeros sintéticos existentes por polímeros biodegradáveis poderia reduzir significativamente a eliminação de resíduos.

As aplicações do PLA dependem da composição isomérica e da pureza do ácido lático. A produção de PLA para a obtenção de plásticos biodegradáveis, por exemplo, pode ser realizada a partir de um dos isômeros (D ou L) do ácido lático, ou da mistura racêmica (DL), e não requer um elevado grau de pureza por parte do ácido lático a ser

utilizado. No entanto, a produção de PLA para utilização na medicina, se restringe apenas ao uso do isômero ácido L-lático e requer um elevado grau de pureza.

A produção de ácido lático tem aumentado consideravelmente nos últimos 10 anos. Em 2005, a produção mundial de ácido lático foi de 100.000 toneladas (Buyondo e Liu, 2011). Já em 2013, a produção mundial de ácido lático foi de aproximadamente 800.000 toneladas (Grand View Research, 2014).

A produção comercial de ácido lático é obtida, principalmente, por fermentação anaeróbica de carboidratos, tais como, glicose, sacarose ou lactose (Nampoothiri *et al.*, 2007), e também por síntese química (Datta e Tsai, 1997).

No processo fermentativo, vários tipos de microorganismos podem ser usados na produção de ácido lático, tais como: *Lactobacillus delbrueckii*, *L. Bulgaricus*, *Enterococcus faecalis*, *Lactobacillus coryniformis*, e *L. leichmanii*. Além disso, uma ampla variedade de fontes de carbono pode ser utilizada no processo de fermentação.

A fermentação pode proporcionar um estereoisômero desejado de ácido lático (Datta e Tsai, 1997). Durante o processo de fermentação, um rendimento elevado (90%) de ácido lático pode ser alcançado, no entanto, vários problemas associados com o processo podem surgir, tais como, o elevado custo do meio de cultura devido aos requisitos específicos de que as bactérias sejam produtoras de ácido lático (Ryu *et al.*, 2003), a inibição do produto (Singh *et al.*, 2006) e o processo de purificação (Datta e Tsai, 1997).

Atualmente, as sínteses químicas são baseadas na conversão de lactonitrilo, um subproduto da síntese de acrilonitrilo, e só podem produzir o ácido lático racêmico. No entanto, devido à restrição de matérias-primas e os custos de transformação, a conversão química ocorre apenas em menor escala (Datta e Henry, 2006).

Os métodos sintéticos de produção do ácido lático são geralmente mais caros que os métodos fermentativos. Entretanto, a vantagem competitiva do ácido lático produzido por síntese química está nos menores custos de purificação e na mistura racêmica – igual concentração de ácido D-lático e L-lático – que, por sua vez, pode ser utilizada na produção de PLA para a obtenção de plásticos biodegradáveis.

Nos últimos anos, [Kishida et al. \(2005\)](#) proporcionou um novo método para produção de ácido láctico a partir do glicerol. O glicerol pode ser convertido em ácido láctico em meio alcalino, utilizando NaOH ou KOH como catalisador homogêneo, em meio aquoso, a cerca de 300 °C. Durante 90 minutos de reação, o rendimento do ácido láctico pode atingir até 90% (mol%), com 100% de conversão do glicerol, quando a reação ocorre a 300 °C com 1,25 M NaOH ou KOH e concentração inicial de glicerol de 0,33 M ([Kishida et al., 2005](#)).

Embora seja uma reação eficiente, a aplicação é limitada pela corrosão causada pelos catalisadores. A 300 °C, a alta concentração de OH⁻ a partir do NaOH ou do KOH causará corrosão severa nos reatores de aço inoxidável. A aplicação do método de síntese de ácido láctico a partir do glicerol requer técnicas que reduzam a severidade da condição reacional. Pode haver duas maneiras possíveis para superar os problemas causados pelo álcali na conversão do glicerol ([Chen, 2011](#)). A primeira solução consiste em alterar o processo de reação, adicionando o álcali continuamente com pequena taxa de injeção. O outro método é substituir o catalisador por outro menos corrosivo, tal como um catalisador de base sólida (heterogêneo), o qual irá reduzir a concentração de OH⁻ e, conseqüentemente, reduzirá a corrosão ([Chen, 2011](#)).

2.5 – Conversão hidrotérmica do glicerol

2.5.1 – Conversão hidrotérmica não-catalítica

A degradação hidrotérmica do glicerol depende fortemente das propriedades da água, em condições subcríticas e supercríticas. Diversos produtos são produzidos em diferentes condições operacionais e por diversos processos.

Em 1985, [Antal et al. \(1985\)](#) examinaram a decomposição do glicerol em água supercrítica. Acroleína, acetaldeído e outros produtos foram obtidos. [Bühler et al. \(2002\)](#) e [Qadariyah et al. \(2011\)](#) estudaram a degradação do glicerol em água subcrítica e supercrítica em um reator contínuo e um de batelada, respectivamente. Muitos produtos, tais como, metanol, acetaldeído, propionaldeído, acroleína, etanol, formaldeído, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio, foram observados

(Bühler *et al.*, 2002) No entanto, a taxa de conversão de glicerol foi baixa (31% em mol). Uma elevada taxa de conversão (99% em mol) foi obtida por Qadariyah *et al.* (2011) que estudou a degradação de glicerol usando o processo em batelada a 573 K, 30 MPa e um tempo reacional de 60 min. Acetaldeído foi formado apenas em água subcrítica e o álcool alílico foi formado apenas em água supercrítica, enquanto que a acroleína foi formada tanto em água subcrítica, quanto supercrítica.

Embora a decomposição hidrotérmica não-catalítica do glicerol possa atingir uma alta taxa de conversão de muitos produtos, a seletividade dos produtos é muito baixa (por exemplo, a seletividade de acroleína é de apenas 6,6%) (Bühler *et al.*, 2002). Assim, através da adição de catalisadores é possível aumentar o rendimento e seletividade de produtos desejados em condições menos graves (por exemplo, baixa temperatura e menor tempo de reação).

2.5.2 – Conversão hidrotérmica catalítica

2.5.2.1 – Conversão hidrotérmica com catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos

Existem na literatura muitos estudos sobre a conversão hidrotérmica do glicerol a acroleína e a hidroxiacetona, a partir do uso de um catalisador ácido. A adição de um catalisador ácido homogêneo, ou heterogêneo, é necessária para aumentar o rendimento e a seletividade, com relação ao(s) produto(s) desejado(s).

Na desidratação do glicerol, catalisada homogeneamente, um ácido inorgânico forte (por exemplo, ácido sulfúrico) é sempre utilizado. Em 1936, Groll, Okaland e Hearne (1936) estudaram a desidratação do glicerol na presença de ácido sulfúrico a 463 K. O rendimento da acroleína a partir do glicerol foi cerca de 50%.

Ramayya *et al.* (1987) estudaram a desidratação do glicerol catalisada homogeneamente por um ácido, utilizando um reator descontínuo, em condições operacionais próximas ao ponto crítico de água. Uma taxa de conversão do glicerol de

55% e seletividade a acroleína de 86% foram alcançadas nas condições hidrotérmicas de 623 K, 34,5 MPa e tempo reacional de 25 s, usando 5 mM de H₂SO₄.

Wanatabe *et al.* (2007) realizaram a conversão hidrotérmica de glicerol, a 573-673 K e 25-34,5 MPa, utilizando um reator contínuo e um descontínuo, e H₂SO₄ como catalisador. O maior rendimento da acroleína rendimento foi alcançado a partir do uso de uma maior concentração de glicerol e H₂SO₄, e de uma pressão mais elevada. Uma taxa de conversão do glicerol de 90% e seletividade a acroleína de 80% foram obtidas com 5 mM de H₂SO₄, a 673 K e 34,5 MPa. A partir desse estudo, Wanatabe *et al.* (2007) concluíram que em condições de maior temperatura e pressão, assim como uma maior concentração de H₂SO₄, uma maior conversão do glicerol em acroleína é alcançada.

No trabalho de Neher *et al.* (1994) a desidratação do glicerol, a partir do uso de vários catalisadores heterogêneos (por exemplo, zeólitas, óxidos metálicos, óxidos suportados ácidos inorgânicos ou heteropoliácidos), foi estudada. O glicerol (10-40% em peso) foi convertido a uma taxa de 8-25%, em 453-613 K, sobre os catalisadores heterogêneos com uma acidez de Hammet inferior a +2.

No estudo realizado por De Oliveira *et al.* (2011) o glicerol foi convertido em acroleína a partir da utilização de peneiras moleculares (HY, H β , Mor, SBA-15 e ZSM-23) como catalisadores, e descobriram que a estrutura e a acidez dos catalisadores regem a seletividade para a acroleína e hidroxiacetona. A partir do uso de HY, a 523 K e 7 MPa, foi possível alcançar uma taxa de conversão de 89% e seletividade de 99,5%.

2.5.2.2 – Conversão hidrotérmica com catalisadores básicos

O ácido láctico tem recebido, cada vez mais, atenção como a matéria-prima para a produção de um material biodegradável: o poli(ácido láctico) (PLA). Diversos estudos reportam que os carboidratos são convertidos de ácido láctico através da catálise (Jin *et al.*, 2010; Wei *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011; Jin *et al.*, 2011). Na presença de um catalisador básico, o ácido láctico, também pode ser produzido a partir de glicerol, em condições hidrotérmicas. A Tabela 2.3 apresenta os resultados típicos da conversão

hidrotérmica do glicerol a partir do uso de catalisadores básicos. Através da conversão hidrotérmica com catalisadores básicos, um elevado rendimento de ácido láctico (até 90%) pode ser obtido.

Tabela 2.3 – Resultados obtidos a partir da conversão hidrotérmica do glicerol utilizando catalisadores alcalinos.

Catalisador	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	Tipo de Reator	<i>t</i> (min)	<i>C</i> (%)	<i>Y</i> (%)	Referências
NaOH	573	9	Batelada	90	100	90	Kishida et al., 2005
KOH	573	9	Batelada	90	100	90	Shen et al., 2009
Ba(OH) ₂	573	9	Batelada	90	100	38	Shen et al., 2009
NaOH	553	7	Batelada	90	100	84,5	Ramírez-López et al., 2010
Na ₂ SiO ₃	573	9	Batelada	90	100	90	Long et al., 2011
NaOH(Cu ₂ O)	473	1,4	Batelada	360	95,1	76,4	Chaudhari et al., 2011
NaOH	553	10	Batelada	90	84	34,7	Yuksel et al., 2009
NaOH	553	10	Contínuo	90	92	16	Yuksel et al., 2010

T: Temperatura da reação; *P*: Pressão; *C*(%): Taxa de conversão do glicerol = (mols de glicerol convertidos/total de mols inicial de glicerol) × 100; *Y*(%): Rendimento de ácido láctico = (mols de ácido láctico formado/total de mols inicial de glicerol) × 100.

2.5.2.2.1 – Conversão hidrotérmica com catalisadores básicos homogêneos

Catalisadores básicos homogêneos (ex.: NaOH e KOH) são usados na produção de biodiesel, e após a reação, estes catalisadores dificilmente são recuperados e reutilizados. Uma alternativa encontrada combina o uso do catalisador utilizado durante o processo de produção do biodiesel, com o glicerol (coproduto) gerado neste processo, para a obtenção de novos produtos químicos, tais como o ácido láctico, a partir da conversão hidrotérmica.

Segundo o estudo realizado por [Kishida et al. \(2005\)](#), o glicerol pode ser convertido em ácido láctico, com um rendimento elevado e seletividade, utilizando hidróxidos de metais alcalinos como catalisadores. A 300 °C e 1,25 M de NaOH ou KOH, o rendimento de ácido láctico pode atingir cerca de 90% após de 90 minutos de reação ([Kishida et al., 2005](#)).

[Shen et al. \(2009\)](#) estudaram a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, utilizando hidróxidos de metais alcalinos, hidróxidos de metais alcalinos terrosos e hidróxido de alumínio. Para as reações hidrotérmicas, um reator do tipo batelada foi utilizado. A concentração inicial de glicerina utilizada nas reações foi 0,33 M e a concentração inicial de hidróxido variou de 0,25 a 2,5 M, a 300 °C e 9 MPa, durante um tempo reacional de 90 minutos.

Os resultados do estudo de [Shen et al. \(2009\)](#) mostraram que o rendimento do ácido láctico obtido depende, fortemente, da concentração de OH⁻. Portanto, hidróxidos de metais alcalinos têm muito melhor desempenho catalítico devido à sua forte alcalinidade e maior solubilidade em água se comparados com os hidróxidos de metais alcalinos terrosos. Além disso, de acordo com este estudo, nenhum rendimento de ácido láctico foi observado utilizando Al(OH)₃ como catalisador, devido ao seu caráter anfotérico e baixa solubilidade em água. [Shen et al. \(2009\)](#) obtiveram um excelente rendimento de ácido láctico (90%) durante a conversão hidrotérmica de glicerina, a 300 °C, usando NaOH e KOH como catalisador. Contudo, [Shen et al. \(2009\)](#) verificaram que o uso de KOH se mostrou mais eficaz do que o NaOH para a produção hidrotérmica de ácido láctico.

[Ramírez-López et al. \(2010\)](#) usaram glicerol bruto – aquele obtido durante o processo de transesterificação para a obtenção de biodiesel – para a síntese de ácido láctico, a partir do uso de catalisadores alcalinos e homogêneos durante a conversão hidrotérmica. Um rendimento de 84,5% de ácido láctico foi obtido a 280 °C e 90 min, a partir de uma concentração inicial de glicerol de 2,5 M e razão molar NaOH/glicerol igual a 1,1. Além disso, os resultados indicaram que a glicerina bruta pode usada como matéria-prima para a síntese de ácido láctico.

2.5.2.2.2 – Conversão hidrotérmica com catalisadores básicos heterogêneos

Wen *et al.* (2008) estudaram o efeito de catalisadores à base de Pt, Ni, Co e Cu, no processo de conversão de glicerol, para obtenção de H₂, usando um reator de leito fixo. Eles descobriram que a atividade dos quatro catalisadores de metal aumentava na seguinte ordem: Pt > Cu > Ni > Co. Tal sequência está associada com eletronegatividade destes metais.

Navarro *et al.* (2008) relataram que a maior taxa de conversão de glicerol (37%) foi obtida a partir do uso de um catalisador de Ni suportado em alumina modificada com La, utilizando 1% de glicerol, em peso, a 498 K e a 3 MPa.

Uma das transformações químicas mais interessantes do glicerol estudada atualmente é a hidrogenólise, sendo possível obter um bom rendimento para os glicóis (Maris *et al.*, 2007). No estudo realizado por Maris *et al.* (2007), catalisadores comerciais de Ru e Pt suportados em carbono foram utilizados durante a hidrogenólise do glicerol, em meio aquoso, a 473K e 40 bar, para a obtenção de glicóis. Na conversão de 20% de glicerol, utilizando Ru/C, uma seletividade de 68% foi obtida para o etilenoglicol, enquanto que uma seletividade de 32% foi obtida para o propilenoglicol. Por outro lado, na conversão de 20% de glicerol, utilizando Pt/C, uma seletividade de 79% foi obtida para o propilenoglicol, enquanto que uma seletividade de 17% foi obtida para o etilenoglicol.

Chen (2011) avaliou a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico a 280-300 °C, a partir do uso de óxido de cálcio (CaO) como o catalisador básico sólido. Diferentes fatores, incluindo o tempo de reação, temperatura, razão molar CaO/glicerol e teor de água foram estudados. As melhores condições foram obtidas a 290 °C, com um tempo de reação de 150 minutos e uma razão molar CaO/glicerol 0,3. O rendimento mais elevado de ácido láctico obtido foi de 40,8% em mol, com uma conversão de glicerol de 97,8% em mol.

2.6 – Conversão hidrotérmica do glicerol em ácido lático, a partir do uso de catalisadores básicos homogêneos

O ácido lático é um produto químico amplamente utilizado, que pode ser obtido a partir do glicerol (Kishida *et al.*, 2005; Ramírez-López *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2009; Ramírez-López *et al.*, 2011), podendo ser utilizado na indústria de alimentos (Datta e Tsai, 1997), bem como pode ser usado como produto químico de modo a formar outros compostos úteis, tais como, o ácido pirúvico (Werpy, 2002), ácido acrílico (Werpy, 2002) e o polímero de ácido lático – poli(ácido lático) (PLA) – que é conhecido por ser um dos melhores materiais para obtenção de um plástico biodegradável (Gruber *et al.*, 2000).

A produção atual de ácido lático é realizada, principalmente, a partir da fermentação de carboidratos, tais como, glicose, sacarose ou lactose (Nampoothiri *et al.*, 2007). Embora a produção de ácido lático a partir de processos fermentativos resulte em um elevado rendimento (90% em mols) de ácido lático, vários problemas são associados à fermentação, por exemplo, o alto custo do meio de cultura, devido à exigência específica da bactéria produtora de ácido lático (Ryu *et al.*, 2003). Além disso, os custos associados à purificação dos produtos são consideravelmente elevados (Datta e Tsai, 1997; Trindade 2002).

Kishida *et al.* (2005) propuseram um novo método de produção de ácido lático a partir do glicerol (0,33 M), utilizando uma concentração elevada de álcali (1,25 M), como por exemplo, NaOH ou KOH – usado como catalisador homogêneo. A 300 °C, durante 90 minutos de reação, o rendimento de ácido lático alcançado foi de 90% em mol e a conversão de glicerol foi de 100% em mol. No entanto, embora seja uma reação eficiente, a aplicação é caracterizada pela baixa produtividade e pela corrosividade dos catalisadores. No estudo preliminar realizado por Kishida *et al.* (2005), observou-se que a 300 °C e alta concentração de OH⁻, a partir do uso de NaOH ou KOH, a corrosividade em um reator de aço inoxidável foi bastante severa. Desta forma, Kishida *et al.* (2005) sugerem que é necessário desenvolver algumas técnicas para reduzir a corrosividade e aumentar a produtividade da reação de conversão hidrotérmica de glicerol em ácido lático.

Shen *et al.* (2009) estudaram a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, utilizando os seguintes catalisadores: LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ e Al(OH)₃. A concentração inicial de glicerol utilizado nas reações foi de 0,33 M e a concentração inicial de catalisador variou de 0,25 a 2,5 M, a 300 °C e 9 MPa, durante um tempo reacional de 90 minutos na temperatura desejada. Todas as reações hidrotérmicas foram conduzidas em um reator do tipo batelada.

Os rendimentos de ácido láctico obtidos por Shen *et al.* (2009) a partir do uso de hidróxidos de metais alcalinos foram maiores do que os rendimentos de ácido láctico obtidos a partir do uso de hidróxidos de metais alcalinos terrosos. Isso ocorre, porque a solubilidade de hidróxidos de metais alcalinos na água é superior à solubilidade de hidróxidos de metais alcalinos terrosos.

Devido ao caráter anfotérico e baixa solubilidade em água, nenhum rendimento de ácido láctico foi observado a partir da utilização do Al(OH)₃ como catalisador (Shen *et al.*, 2009).

Shen *et al.* (2009) obtiveram um ótimo rendimento de ácido láctico (90%) durante a conversão hidrotérmica de glicerina, a 300 °C, usando NaOH e KOH como catalisador. No entanto, o uso do KOH se mostrou mais eficaz do que o NaOH para a produção hidrotérmica de ácido láctico. Segundo o estudo de Shen *et al.* (2009), tal diferença ocorre uma vez que o raio iônico do K⁺ é superior ao raio iônico do Na⁺. Assim, quanto maior o raio iônico do metal, melhor será o desempenho do catalisador.

Ramírez-López *et al.* (2010) estudaram a síntese de ácido láctico a partir da conversão hidrotérmica alcalina do glicerol. Temperatura (250-290 °C), razão molar de NaOH/glicerol (1,1-1,75), concentração inicial de glicerol (2,5-3,5 M) e tempo de reação (30-250 min) foram as variáveis estudadas, sendo que a temperatura e a razão molar de NaOH/glicerol foram as variáveis de maior influência. O maior rendimento de ácido láctico foi de 84,5%, o qual foi obtido a 280 °C, durante 90 min de reação, a partir de uma concentração inicial de glicerol de 2,5 M e razão molar de NaOH/glicerol igual a 1,1. Ramírez-López *et al.* (2010) constataram que com a alta concentração de NaOH, a decomposição do produto – lactato de sódio – aumentaria, significativamente, quando a temperatura estivesse acima de 280 °C, resultando numa diminuição do rendimento de

ácido láctico. Além disso, o efeito da corrosão sobre aço inoxidável, a uma concentração elevada de NaOH, era perceptível, o que torna o processo inadequado para a produção industrial.

Yuksel *et al.* (2009) discutiram a viabilidade da utilização da eletrólise, a qual permite o uso de uma menor concentração de NaOH (50 mM). Apesar da conversão de glicerol chegar a 60%, o rendimento de ácido láctico – intimamente relacionado com a concentração do álcali – ficou em torno de 35%. A concentração inicial de glicerol utilizada foi de 0,1M, o que é particularmente baixa para um processo de produção de produtos químicos. Além disso, de acordo com Van Berkel (1998) a eletrólise também pode causar corrosão nos reatores de aço inoxidável, por causa da corrosão eletroquímica causada pelas elevadas concentrações de íons.

Chaudhari *et al.* (2011) utilizaram Cu₂O como co-catalisador e NaOH como catalisador na reação de conversão hidrotérmica de glicerol em ácido láctico. A rota catalítica usada no estudo de Chaudhari *et al.* (2011) resultou em rendimentos elevados a temperaturas que variaram entre 473 K e 513 K, e razões molares NaOH/glicerol de 0,5-1,5. No entanto, o tempo de reação utilizado foi de 6 h, e a produtividade de ácido láctico obtida foi muito baixa, se comparada com as produtividades obtidas por Shen *et al.* (2009) e Kishida *et al.* (2005).

Long *et al.* (2011) realizaram ambas as conversões, de óleo a biodiesel e glicerol a ácido láctico, utilizando o silicato de sódio (Na₂SiO₃) como catalisador. Inicialmente, para o processo de produção de biodiesel, o rendimento de biodiesel alcançado foi de 99,6%, com 3% (m/m) de silicato de sódio e uma razão molar metanol/óleo de 9/1. Em seguida, a conversão de glicerol em meio aquoso foi conduzida a 300 °C, com 0,300 M de glicerol e 0,625 M de sódio silicato. O rendimento máximo de ácido láctico foi de 90,7%, e a conversão de glicerol foi de quase 100%. Ao final do estudo, Long *et al.* (2011) usaram silicato de sódio (1,5 M) como o catalisador para a conversão 3 M de glicerol bruto – proveniente do processo de transesterificação do biodiesel. Após 90 min de reação a 300 °C, o rendimento de ácido láctico atingiu cerca de 89%.

Long *et al.* (2011) também reutilizaram o silicato de sódio na produção de biodiesel, e não houve diminuição significativa no rendimento do biodiesel após seis

reutilizações sucessivas. Apesar do catalisador utilizado – Na_2SiO_3 – no estudo ter sido aplicado tanto produção de biodiesel, quanto na produção de ácido láctico, o catalisador não pode ser regenerado após a conversão do glicerol a ácido láctico, porque o silicato de sódio (Na_2SiO_3) iria reagir irreversivelmente com ácido láctico formando lactato de sódio e ácido silícico.

2.6.1 – Mecanismo de formação do ácido láctico

Kishida, *et al.* (2005) inferiram que, durante a conversão de glicerol em ácido láctico, o glicerol é, inicialmente, convertido em 2-hidroxiacetaldeído e uma molécula de H_2 é eliminada. Em seguida, através da tautomerização ceto-enol, o 2-hidroxiacetaldeído é convertido em piruvato. No final, o ácido láctico é formado a partir do piruvato por rearranjo do ácido benzílico, como mostra a Figura 2.4.

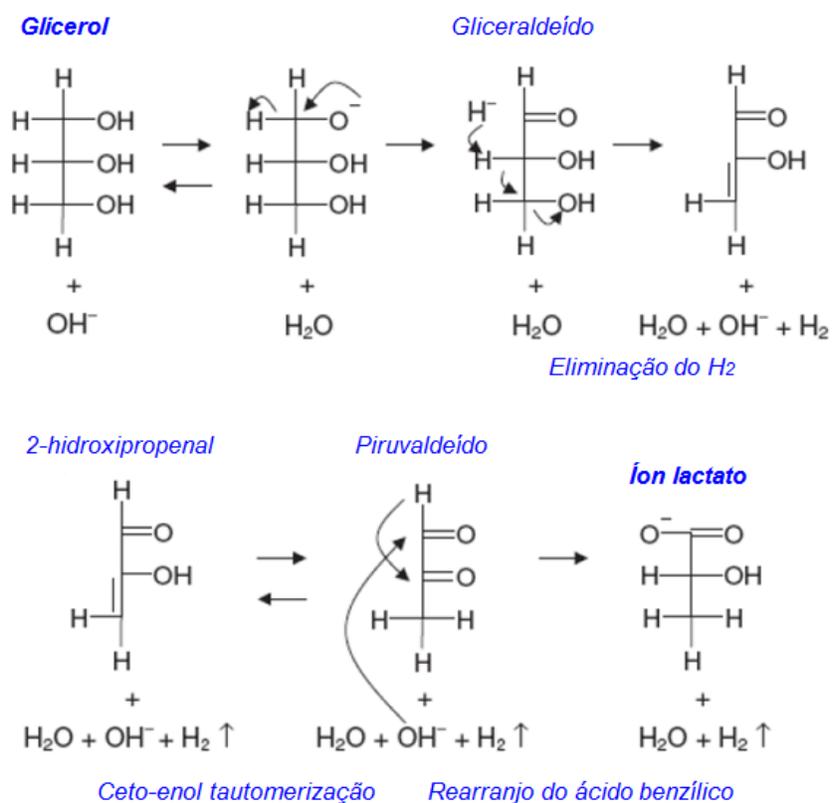


Figura 2.4 – Mecanismo de reação proposto para a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico (adaptado de Kishida *et al.*, 2005).

A hipótese apontada por Lux *et al.* (2010) sugere que a conversão de glicerol ocorre em duas etapas. Na primeira etapa o glicerol é convertido em di-hidroxiacetona (DHA) e, na segunda etapa, a di-hidroxiacetona é convertida em ácido láctico.

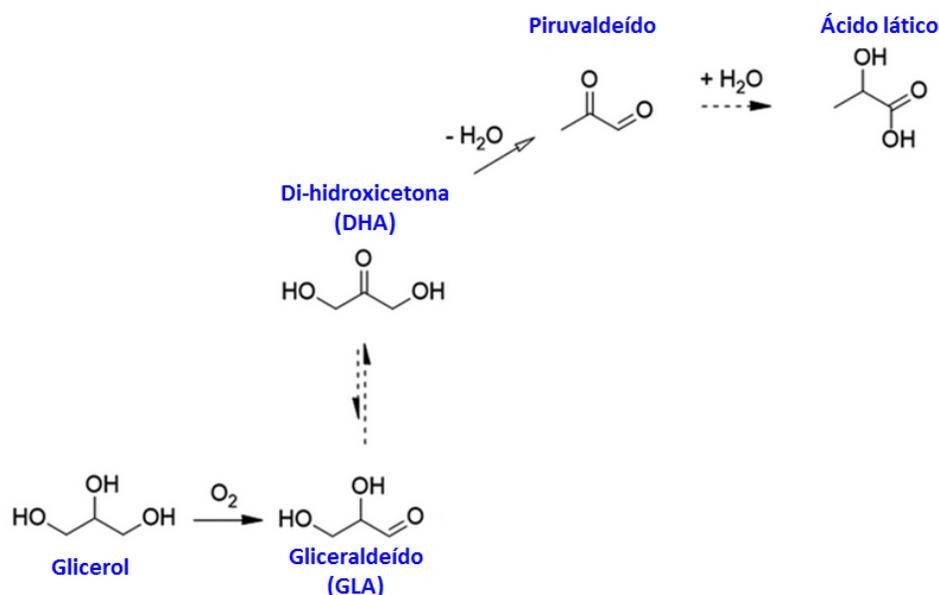


Figura 2.5 – Mecanismo de reação, proposto por Lux *et al.* (2010), para a conversão do glicerol em ácido láctico (adaptado de Lux *et al.*, 2010).

2.6.2 – A função do íon OH^-

Após a formação de ácido láctico, o produto reage instantaneamente com a base, formando o lactato. Este processo protege o ácido láctico da decomposição ou da polimerização sob condições severas – temperatura e pressão elevadas. A reação global foi resumida por Kishida *et al.* (2005), como mostra a Equação 2:



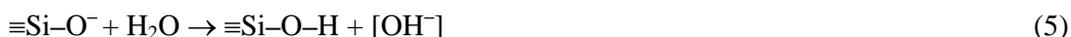
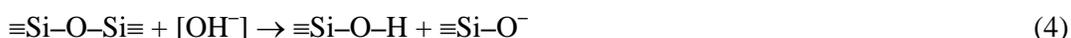
Desta forma, o grupo OH^- funciona não apenas como um catalisador, mas também como um reagente. A concentração de OH^- é fundamental para a reação. Isto

pode ser observado no estudo de Shen *et al.* (2009), no qual hidróxidos de diferentes metais, com a mesma concentração inicial, foram utilizados como catalisadores na conversão hidrotérmica da glicerina em ácido láctico.

O trabalho de Shen *et al.* (2009) mostrou que a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico depende, fortemente, da concentração de OH⁻. Além disso, a atividade catalítica da reação, obedeceu a seqüência de KOH > NaOH > LiOH > Ba(OH)₂ > Sr(OH)₂ > Ca(OH)₂ > Mg(OH)₂, o que é consistente com a solubilidade relativa de cada hidróxido na água. Deste modo, quanto maior a liberação do íon OH⁻, maior a solubilidade do catalisador em meio aquoso e, portanto, maior o rendimento de ácido láctico obtido a partir da conversão hidrotérmica do glicerol.

De acordo com o estudo de Shen *et al.* (2009), o uso de hidróxidos de metais alcalinos terrosos de Mg, Ca, Ba e Sr, resultou em uma menor produção de ácido láctico, se comparado com o uso de hidróxidos de metais alcalinos de Li, Na e K, o que indicou uma decomposição do ácido láctico. O uso de Ba(OH)₂ e Sr(OH)₂ resultou em mais quantidade de produtos de decomposição do que o uso de Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂. Acredita-se que o processo de decomposição do ácido láctico ocorra devido ao aumento do raio iônico em relação aos cátions do Grupo IA (Shen *et al.*, 2009), o que torna mais fácil, para os hidróxidos de metais alcalinos terrosos, a formação de um sal de estrutura anelar, com o ácido láctico. Esta estrutura em anel promove a decomposição do ácido láctico (Shen *et al.*, 2009).

No trabalho de Long *et al.* (2011), o silicato de sódio (Na₂SiO₃) foi usado como catalisador durante o processo de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico. O ácido láctico, com 90% de rendimento, foi obtido a 573 K, durante um tempo reacional de 90 minutos, a partir de uma concentração inicial de silicato de sódio de 0,625 M. Em comparação com os hidróxidos de metais alcalinos (por exemplo, NaOH ou KOH), o processo é diferente e prossegue nas três etapas seguintes (Masui *et al.*, 2002):



O $[\text{OH}^-]$ produzido nestas reações desempenha um papel crítico nas conversões hidrotérmicas subsequente. Segundo o estudo de Long *et al.* (2011), das equações e resultados experimentais, verifica-se que o silicato de sódio foi mais ativo do que o NaOH e o KOH, durante a conversão hidrotérmica de glicerol em ácido láctico, porque apenas metade do catalisador (Na_2SiO_3) foi utilizada.

2.6.3 – Desvantagens da conversão hidrotérmica alcalina do glicerol em ácido láctico, a partir do uso de catalisadores homogêneos

Segundo Ramírez-López *et al.* (2010), uma elevada concentração de OH^- é necessária para converter o glicerol em ácido láctico, e isso, por sua vez, pode resultar em corrosão. O estudo de Ramírez-López *et al.* (2010) mostrou que uma elevada concentração de OH^- (superior a 1 M), sob severas condições reacionais – temperatura e pressão elevada – irá causar grave corrosão em um reator de aço inoxidável. Temperaturas e pressões elevadas aumentam ainda mais a corrosão, o que dificulta o uso de soluções altamente alcalinas na produção industrial. Além disso, a exigência de elevada concentração de álcali limita a concentração inicial de glicerol, restringindo a produtividade do ácido láctico (quantidade de ácido láctico produzido por unidade de tempo e unidade de volume).

2.6.4 – Modificação da conversão do glicerol com catalisadores homogêneos

Por causa dos inconvenientes da conversão do glicerol, a partir do uso de catalisadores alcalinos, estudos recentes, neste campo, têm se concentrado, principalmente, na redução da temperatura de reação para reduzir a corrosividade. Shen *et al.* (2010) usaram Au-Pt/ TiO_2 e oxigênio (O_2) na reação de conversão do glicerol em ácido láctico. Shen *et al.* (2010) propuseram que a primeira etapa – cuja taxa é limitante – consiste na reação de oxidação do glicerol em gliceraldeído (ou di-hidroxiacetona). A fim de reduzir a temperatura da reação, o catalisador Au-Pt/ TiO_2 e o oxigênio (O_2) foram usados. As etapas associadas à formação de gliceraldeído, ou di-hidroxiacetona, e

ácido lático requerem condições alcalinas, caso contrário, os produtos da oxidação do glicerol são oxidados a ácido glicérico, como mostrado na Figura 2.6.

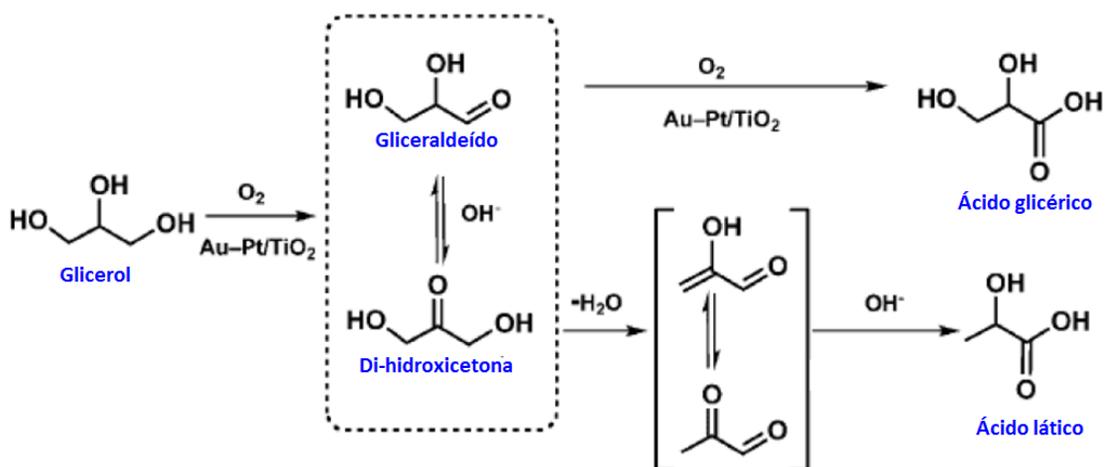


Figura 2.6 – Mecanismo de reação, proposto por Shen *et al.* (2010), para a conversão do glicerol em ácido lático utilizando $Au-Pt/TiO_2$ (adaptado de Shen *et al.*, 2010).

A reação do glicerol com $Au-Pt/TiO_2$ e O_2 , foi conduzida a 363 K (90 °C), com razão molar $NaOH/glicerol$ igual a 4. De acordo com Shen *et al.* (2010), embora a reação pudesse alcançar elevadas conversões de glicerol (até 100%) e seletividade de ácido lático (85%), a baixa temperatura, a produtividade de ácido lático (quantidade de ácido lático produzido por unidade de tempo e volume) era muito baixa, uma vez que a concentração inicial de glicerol usada era de apenas 0,22 M (2%). Além disso, o custo dos catalisadores $Au-Pt/TiO_2$ seria um obstáculo para o processo do ponto de vista industrial.

2.6.5 – Reatores utilizados na conversão hidrotérmica do glicerol em ácido lático

Do ponto de vista industrial, o tipo de reator e as condições operacionais para a produção industrial devem ser devidamente analisados. A decisão para selecionar um modo de processamento – batelada ou contínuo – envolve a determinação da

contribuição relativa das despesas de capital e despesas operacionais para o custo total do processo para o nível de capacidade proposto. Reatores do tipo batelada e contínuo podem ser usados para a conversão hidrotérmica de glicerol em ácido lático.

Os reatores contínuos são utilizados principalmente para reações em fase líquida quando um apreciável tempo de residência é requerido. Os reatores contínuos são preferíveis aos reatores batelada quando a capacidade de processamento requerida é grande. Além disso, os reatores contínuos são capazes de gerar produtos de forma contínua e com alta eficiência, admitindo remoção rápida de produtos e evitando a decomposição secundária dos mesmos (Fang e Long, 2012). No entanto, a conversão por unidade de volume do reator é baixa.

O reator do tipo batelada é versátil, uma vez que um único vaso pode permitir uma sequência de diferentes operações sem a necessidade de interromper a continuidade da manutenção do conteúdo no mesmo vaso, e é simples, pois requer pouca instrumentação. Além disso, o reator tipo batelada é de fácil operação, limpeza e manutenção. Segundo Kishida *et al.* (2006), o reator batelada é capaz de proporcionar elevadas conversões de glicerol durante o processo de conversão hidrotérmica. Por tal razão, o reator do tipo batelada é o mais utilizado na produção de ácido lático (Kishida *et al.*, 2006).

As principais desvantagens associadas ao uso do reator batelada em escala industrial incluem os altos custos de mão-de-obra e custos de manipulação de materiais envolvidos no preenchimento e esvaziamento do reator. No entanto, quando a capacidade de produção é baixa, processos baseados em reatores batelada terão, usualmente, menor investimento de capital do que os processos contínuos, tanto que reatores batelada são preferíveis quando está se testando um novo produto.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

Glicerina PA (Synth – Brasil), glicerina bruta (Petrobras Biocombustível, Quixadá-CE), água deionizada, hidróxido de sódio PA (Dinâmica – Brasil) e hidróxido de potássio PA (Vetec – Brasil) foram utilizados nas reações hidrotérmicas alcalinas, as quais envolveram a catálise homogênea. Para os experimentos associados à catálise heterogênea, foram utilizados: o catalisador de cobre suportado em sílica (Cu/SiO₂) e glicerina PA (Synth – Brasil). Entre outros produtos químicos utilizados destacam-se: o metanol PA (Synth – Brasil) e o ácido sulfúrico PA (Synth – Brasil).

3.2 – Reação hidrotérmica

As reações hidrotérmicas foram realizadas em um reator (Metalquim Ind. – Brasil) do tipo batelada, de aço inoxidável de alta pressão, de 350 mL, equipado com dispositivos de medição de temperatura e pressão, além de um agitador magnético, um aquecedor e um controlador de temperatura (Metalquim Ind. – Brasil). A Figura 3.1 ilustra o aparato experimental utilizado para a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico.

O processo em batelada é o mais utilizado na produção de ácido láctico (Kishida *et al.*, 2006; Irshad *et al.*, 2014). Segundo Kishida *et al.* (2006), o sistema em batelada é simples e de fácil controle das variáveis operacionais (temperatura, pressão e velocidade de agitação) e, geralmente, oferece elevadas conversões de glicerol. Além disso, elevadas concentrações de ácido láctico podem ser obtidas a partir do processo em batelada (Irshad *et al.*, 2014). Por tais razões, o reator tipo batelada foi escolhido, no presente estudo, para a realização das reações de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico.

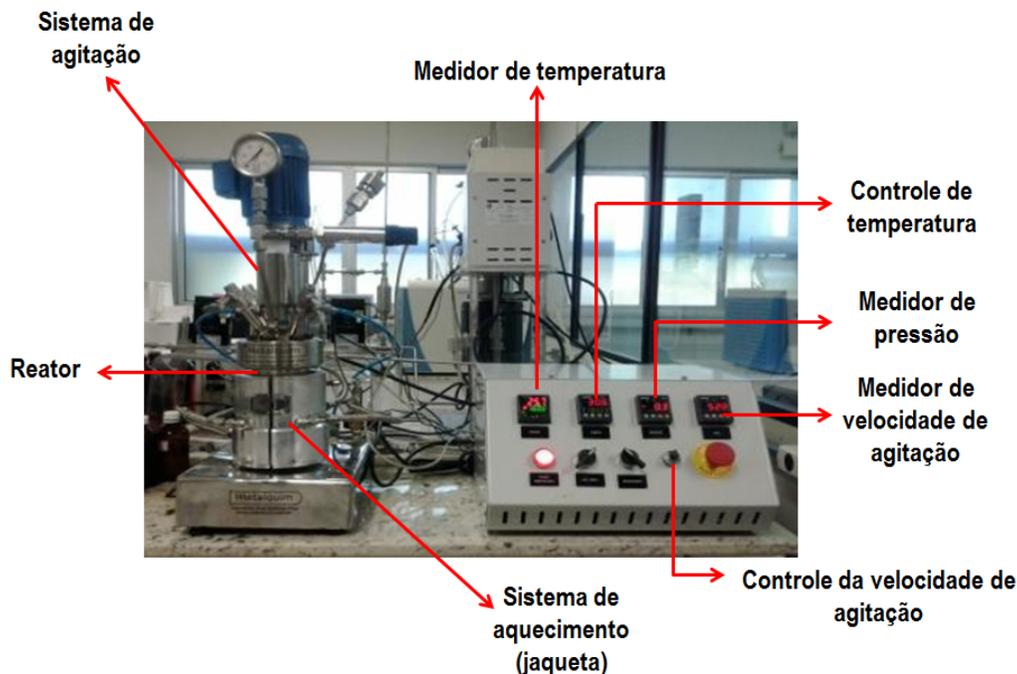


Figura 3.1 – Aparato experimental utilizado para a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico.

Tomando como referência a capacidade volumétrica do reator tipo batelada utilizado por [Ramírez-López *et al.* \(2010\)](#), o volume de reagentes e a velocidade de rotação, no presente estudo o volume total de reagentes utilizado em todos os ensaios experimentais foi de aproximadamente 200 mL e a velocidade de agitação foi fixada em 500 rpm. Este volume – 200 mL – foi utilizado em todos os ensaios experimentais, uma vez que tal volume ocupava de forma adequada o interior do reator a ponto de permitir que o impelidor do sistema de agitação ficasse totalmente submerso à mistura reacional, possibilitando uma homogeneização eficaz.

3.2.1 – Catálise Homogênea – Conversão hidrotérmica e condições operacionais

A conversão hidrotérmica alcalina homogênea do glicerol em ácido láctico foi realizada a temperatura de 240-280 °C, pressão de 29-43 bar, razões volumétricas de

água/glicerol ($[A/G]_V$) de 0,8-31,0, razão molar catalisador/glicerol ($[Cat/G]_M$) de 0,01-1,02. O tempo total de aquecimento foi de 3 horas, sendo que tempo de reação na temperatura desejada foi de 1,5 h. Os catalisadores utilizados foram o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH).

As reações iniciais foram caracterizadas pelo uso de uma baixa concentração de glicerina (0,51 M) e as reações posteriores foram caracterizadas pelo uso de uma maior concentração de glicerina (10,9 a 17,1 M), a fim de obter maiores níveis de concentração e produtividade de ácido láctico.

3.2.2 – Catálise Heterogênea – Conversão hidrotérmica e condições operacionais

Reações de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, utilizando catálise heterogênea, foram realizadas a fim de avaliar o desempenho do catalisador heterogêneo escolhido, quanto à conversão do glicerol e quanto aos valores de rendimento, concentração e produtividade do ácido láctico.

O catalisador de Cu suportado em SiO_2 – Cu/ SiO_2 – foi escolhido para ser utilizado nas reações de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, via catálise heterogênea. O cobre é um metal bastante interessante em reações que envolvem a transformação do glicerol, pois é bem conhecido por evitar a ruptura das ligações C–C e possui um alto poder desidrogenante (Xia *et al.*, 2012). Além disso, é barato e está entre os metais nobres mais abundantes.

De acordo com a literatura, o Cu/ SiO_2 é utilizado em reações de conversão do glicerol em 1,2-propanodiol, 2-propanol, etilenoglicol e ácido láctico (Xia *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2008; Chaudhari *et al.*, 2011).

3.2.2.1 – Preparo do catalisador – Cu/ SiO_2

O Cu/ SiO_2 foi preparado através da metodologia de impregnação úmida com 20% em massa de CuO, seguindo procedimento similar ao reportado por Xia *et al.*

(2012). Uma quantidade apropriada de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M), calculada a fim de obter 20% em peso de CuO no catalisador calcinado, foi solubilizada em 50 mL de água destilada. Esta solução foi misturada com a sílica – suporte a ser impregnado. A mistura foi submetida à agitação durante 3 h, à temperatura ambiente, e, posteriormente, a solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ foi precipitada pela adição da solução aquosa de NaOH (4 Molar) até que o pH fosse maior do que 10. Em seguida, a mistura foi aquecida a 80 °C por 4 h. O material foi lavado com água destilada até que o pH fosse igual a 7. Ao término desta etapa de impregnação, a amostra foi seca em estufa a 120 °C durante 12 h e, posteriormente, foi calcinada a 500 °C durante 3 h a uma taxa de 20 °C.min⁻¹.

3.2.2.2 – Caracterização do catalisador – Cu/SiO₂

Para a caracterização do catalisador foram utilizadas algumas técnicas clássicas, tais como, a área superficial pelo método BET, a difração de raios-X e a espectroscopia Raman.

3.2.2.2.1 – Caracterização textural do catalisador (Cu/SiO₂)

Muitos catalisadores industriais são materiais porosos, em que a maior parte da superfície é interna. A estrutura do catalisador é definida pela distribuição espacial dos átomos ou íons que constituem o sólido. Entretanto, a textura é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos e determina sua porosidade. A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético do catalisador (características difusionais), e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área superficial, volume específico de poros e distribuição de tamanhos dos poros. Estes parâmetros são normalmente determinados a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona a temperatura constante, a quantidade da substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa.

Assim, para determinar as características texturais do catalisador Cu/SiO₂ foram realizados ensaios de adsorção/dessorção de gás N₂ a 77 K, em um analisador por adsorção gasosa modelo Autosorb-1 MP da *Quantachrome Instruments* (EUA), utilizando-se modelo proposto por BET (Brunauer- Emmett- Teller) durante a análise dos dados. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da amostra (catalisador - Cu/SiO₂) foram obtidas variando P/P_0 de 0,02 a 0,99. Neste tipo de análise são geradas isotermas de adsorção e dessorção e, a partir destas, é possível obter informações sobre a área superficial, o volume de poros, morfologia e distribuição de tamanhos de poros.

O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado no método volumétrico, através do qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e após o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. Este equipamento ainda dispõe de um sistema de aquisição de dados e um *software* capaz de apresentar os gráficos dos experimentos e realizar os cálculos necessários para avaliação das propriedades texturais dos materiais.

A determinação da área superficial catalisador sólido – Cu/SiO₂ – foi obtida pelo método BET, desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller. O método BET é o mais utilizado em laboratórios de pesquisa e em indústrias (Rouquerol *et al.*, 1999). Este método tem como base a teoria da fisissorção em multicamadas, na qual o equilíbrio estabelecido entre o gás na fase gasosa e na fase adsorvida é observado por um número variável de camadas moleculares, de modo que este equilíbrio é observado desde a superfície livre do adsorvente até um número de camadas delimitado pelas dimensões dos poros.

3.2.2.2 – Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica de caracterização que permite conhecer a estrutura cristalina do material (catalisador), a existência de espécies químicas presentes no catalisador e o seu estado de dispersão com o suporte, em conjunto com uma estimativa do diâmetro médio das partículas para as fases identificadas. Esta técnica, por sua vez, está baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo plano cristalino.

Desde os primeiros estudos, determinou-se a relação entre a radiação utilizada com o comprimento de onda λ , e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a relação de Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ (Anderson e Pratt, 1985).

A partir da relação de Bragg pode-se conhecer a distância entre planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente, o tipo de átomo ou de molécula responsável pelo espalhamento do feixe que são fundamentais para a identificação das diferentes fases cristalinas (Anderson e Pratt, 1985).

A análise de difração de raios-X (DRX ou XDR – *X-ray diffraction*) do catalisador, Cu/SiO₂, foi realizada em um difratômetro PANalytical X'PERT Highscore, usando radiação de CuK α de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. O intervalo analisado foi de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de 0,02 e tempo de contagem de 1 s por passo a 40 kV e 40 mA.

3.2.2.2.3 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica que fornece informação química e estrutural de materiais (inorgânicos ou orgânicos), permitindo assim, sua identificação. A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da radiação eletromagnética monocromática pelas moléculas de um material. Sendo assim, quando um fóton com energia $h\nu$ muito maior que a separação entre os níveis vibracionais/rotacionais das moléculas de um material incide nesse material, esse fóton pode ser espalhado elástica ou inelasticamente pelas moléculas do meio. Esta técnica fornece informações adicionais e complementares em relação a outras metodologias, em particular com a DRX.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro LabRam com microscópio, ao longo do intervalo de $50 - 2200 \text{ cm}^{-1}$. Acoplado a este equipamento há um microscópio confocal Olympus que dispõe de uma lente objetiva de aumento de 100 vezes, a qual foi usada simultaneamente para iluminação e coleta de dados. Uma linha de emissão de laser de 532 nm foi utilizada para a excitação espectral. Para cada

amostra, 16 espectros de acumulação foram coletados com resolução de 4 cm^{-1} e potência de 10 mW na amostra.

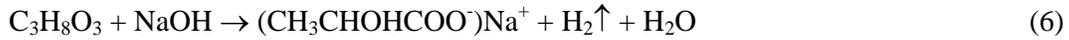
3.2.2.3 – Conversão hidrotérmica via catálise heterogênea

A conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, via catálise heterogênea, utilizando um catalisador de Cu suportado em SiO_2 , foi conduzida a temperatura de 160-260 °C, pressão de 2-5 bar, razão volumétrica de água/glicerol de 0,8, razão molar catalisador/glicerol de 0,03 e o tempo total de aquecimento foi de 3 horas, sendo que tempo de reação na temperatura desejada foi de 1,5 h. A concentração de glicerol usada nos experimentos foi de 16,92 M.

3.3 – Análises das Amostras

As amostras obtidas ao final de cada reação, foram analisadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (CG-MS – Trace™ Ultra – Thermo Scientific, EUA), utilizando o detector FID (*flame ionization detector* ou detector de ionização de chama) e coluna capilar OV-1 (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μm de espessura de filme). A temperatura do injetor foi fixada em 250 °C. A temperatura do forno, inicialmente, era de 50 °C e foi elevada para 150 °C a uma taxa de 5 °C/min, durante 2 min.

O ácido láctico é um ácido orgânico não-volátil e não pode ser quantificado diretamente no CG-MS. Só após a metilação do ácido láctico com metanol é possível quantificá-lo. Sendo assim, 10 mL da mistura reacional obtida ao final da reação hidrotérmica, foram misturados com 25 mL de metanol (CH_3OH) e 6 gotas de H_2SO_4 . As Equações (6), (7) e (8) descrevem, respectivamente, a reação hidrotérmica alcalina utilizando NaOH como catalisador homogêneo alcalino, a hidrólise pelo uso de H_2SO_4 e a esterificação pelo uso de CH_3OH .



Glicerol *Lactato de Sódio*



Lactato de Sódio *Ácido Lático*



Ácido Lático *Lactato de Metila*

Padrões analíticos de lactato de metila (85%) foram utilizados como referência nas análises no CG-MS e uma curva de calibração (ver Apêndice A) foi estabelecida para inferir a concentração de cada amostra obtida nos experimentos.

Após a quantificação das amostras foi possível determinar os valores de conversão do glicerol, bem como os valores de rendimento, concentração e produtividade e seletividade correspondentes ao ácido lático.

A conversão do glicerol é dada pela relação quantitativa do número de mols de glicerol que reage e o número inicial de mols de glicerol. A partir da Equação (9) foi possível calcular os valores de conversão do glicerol.

$$X_{gli} = \frac{(n_{0gli} - n_{gli})}{n_{0gli}} \cdot 100 \quad (9)$$

Em que n_{0gli} corresponde ao número inicial de mols de glicerol presente no reator; n_{gli} é o número de mols de glicerol obtido ao término da reação; X_{gli} é a conversão do glicerol (% em mol).

Através da Equação (10) foram determinados os valores de rendimento de ácido lático que, por sua vez, é definido como a razão entre o número de mols de ácido lático formado ao final da reação e o número de mols do reagente de referência (glicerol).

$$Y_{ác.lát.} = \frac{n_{ác.lát.}}{n_{0gli} - n_{gli}} \cdot 100 \quad (10)$$

Em que $n_{ác.lát.}$ é o número de mols de ácido láctico; n_{gli} corresponde ao número inicial de mols de glicerol; n_{gli} é o número de mols de glicerol ao término da reação e $Y_{ác. lát.}$ corresponde ao rendimento associado ao ácido láctico (% em mol).

A seletividade correspondente ao ácido láctico foi calculada a partir da Equação (11), por sua vez, é definida como a razão entre o número de mols do produto desejado (ácido láctico) formado ao final da reação e o número total de mols dos demais produtos formados (produtos indesejados).

$$s_{ác.lát.} = \frac{n_{ác.lát.}}{n_{T-ind.}} \cdot 100 \quad (11)$$

Em que $n_{ác.lát.}$ é o número de mols de ácido láctico; $n_{T-ind.}$ é o número total de mols dos demais produtos formados (produtos indesejados) e $s_{ác.lát.}$ é a seletividade em relação ao ácido láctico (% em mol).

A produtividade correspondente ao ácido láctico obtido ao final de cada reação foi calculada a partir da Equação (12).

$$P_{ác.lát.} = \frac{C_{ác.lát.}}{t} \quad (12)$$

Em que $C_{ác. lát.}$ é a concentração de ácido láctico (g/L); $P_{ác. lát.}$ é a produtividade de ácido láctico (g/L.h) e t é o tempo de reação (h).

3.4 – Estudo Cinético

As reações associadas ao estudo cinético foram realizadas no mesmo reator descrito no item 3.2. Glicerina PA (Synth – Brasil), água deionizada e hidróxido de potássio PA (Vetec – Brasil) – catalisador homogêneo – foram os reagentes utilizados em todos os experimentos correspondentes ao estudo cinético.

Os ensaios experimentais ocorreram em três temperaturas: 160 °C, 190 °C e 220 °C. A concentração inicial de glicerol usada nos experimentos foi de 16,92 M, a razão volumétrica de água/glicerol foi de 0,8 e a razão molar de KOH/glicerol foi de 0,03.

A concentração de 16,92 M foi utilizada, pois a quantidade disponível de glicerina bruta de concentração de 13,7 M não era suficiente para a realização dos ensaios utilizando KOH como catalisador. Além disso, concentrações intermediárias de glicerol, variando entre 0,51 e 16,92 Molar, não foram usadas, pois em testes realizados aleatoriamente a 160 °C, 190 °C e 220 °C verificou-se que, para esta faixa de concentração de glicerol, baixas conversões (< 10%) eram obtidas.

Cerca de 200 mL, correspondente ao volume total dos reagentes, foram utilizados em todos os experimentos e a velocidade de agitação foi de 500 rpm. Os tempos reacionais, na temperatura desejada, foram de 30, 60, 90 e 100 min.

3.4.1 – Modelo Cinético

3.4.1.1 – Descrição do Modelo Cinético

De acordo com [Kishida *et al.* \(2006\)](#), a conversão hidrotérmica do glicerol, a partir do uso de um catalisador alcalino, segue uma cinética de primeira ordem. Portanto, o modelo cinético, para as concentrações de glicerol utilizadas neste estudo, baseia-se também na cinética de 1ª ordem que, por sua vez, está associada aos parâmetros de concentração inicial de glicerol, tempo de reação, concentração final de glicerol e temperatura reacional.

3.4.1.2 – Determinação dos parâmetros cinéticos

As Equações 13 e 14 descrevem, respectivamente, o balanço molar para um reator batelada de volume constante e a sua forma integral, para a reação de primeira ordem.

$$-dC_{gli}/dt = kC_{gli} \quad (13)$$

$$-k.t = \ln(C_{gli}/C_{0gli}) \quad (14)$$

Em que k é a constante de velocidade da reação de 1ª ordem (min^{-1}); t é o tempo de reação (min); C_{0gli} é a concentração inicial de glicerol (mol/L); C_{gli} é a concentração final de glicerol para um determinado tempo de reação t (mol/L).

Com base na equação da cinética de 1ª ordem, as velocidades reacionais, a diferentes temperaturas, foram obtidas a partir de uma série de experimentos realizados nas temperaturas de 160 °C, 190 °C e 220 °C. Para cada temperatura os tempos reacionais foram de 30, 60 e 90 min. Assim, a partir do coeficiente angular obtido pelo gráfico de $\ln(C_{gli}/C_{0gli})$ versus t , para cada temperatura, é possível obter a constante de velocidade (k) correspondente à conversão do glicerol.

Com base na Equação de Arrhenius (15), a energia de ativação necessária para a conversão hidrotérmica de glicerol, em meio alcalino homogêneo, no caso, utilizando KOH como catalisador, pode ser determinada através da representação gráfica de $\ln(k)$ versus $1/T$.

$$k = A.e^{-E_a/RT} \quad (15)$$

Em que k é a constante de velocidade (1/min); E_a corresponde à energia de ativação (J/mol); A é o fator pré-exponencial (1/min), T é a temperatura reacional (K) e R corresponde à constante dos gases (8,314 J/(mol·K)).

A constante de velocidade pode ser substituída utilizando a equação de Arrhenius (Equação 15), resultando na Equação 16.

$$C_{gli} = C_{0gli} \cdot \exp(-A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot t) \quad (16)$$

Em que C_{gli} é a concentração de glicerol para um dado tempo t (mol/L); C_{0gli} é a concentração inicial de glicerol (mol/L) e t é o tempo de reação na temperatura desejada (min).

3.4.1.3 – Verificação do modelo

O modelo utilizado para determinar a concentração de glicerol foi representado no mesmo gráfico contendo os dados experimentais de concentração de glicerol. A adequação do modelo foi testada através do erro quadrático médio (RMSE - *Root Mean Square Error*) e do coeficiente de determinação (R^2).

O modelo foi validado por um conjunto de experimentos. Em todos os experimentos a concentração inicial de glicerol foi de 16,92 M e as temperaturas variaram de 160 °C a 220 °C. Os tempos reacionais, na temperatura desejada, foram de 30, 60, 90 e 100 min.

Assim, o primeiro conjunto de experimentos foi conduzido a uma concentração inicial de glicerol de 16,92 M, a 160 °C. O segundo conjunto de experimentos foi realizado a uma concentração inicial de glicerol de 16,92 M, a 190 °C. E o terceiro conjunto de experimentos foi conduzido a uma concentração inicial de glicerol de 16,92 M, a 220 °C.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Conversão hidrotérmica via catálise homogênea

Os ensaios iniciais, utilizando baixa concentração de glicerol (0,51 M), foram realizados como base para a comparação entre os processos hidrotérmicos que utilizam concentrações altas e baixas de glicerol. A conversão máxima de glicerol alcançada foi de 64,0% (Ensaio 2, Tabela 4.1). Os resultados mostraram rendimentos de ácido láctico de até 76,4%.

Tabela 4.1 – Rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico para o processo hidrotérmico realizado a partir do uso de baixa concentração de glicerol.

Ensaio	T (°C)	$[A/G]_V$	$[NaOH/G]_M$	X_{gli} (%)	$Y_{ác. lát.}$ (%)	$C_{ác. lát.}$ (g/L)	$P_{ác. lát.}$ (g/L.h)
1	247	31,0	0,44	56,6	67,6	26,0	8,7
2	250	31,0	0,44	64,0	76,4	29,4	9,8
3	240	27,0	0,44	42,8	51,1	22,5	7,5
4	250	31,0	0,73	42,8	51,3	19,7	6,6
5	252	31,0	0,73	44,7	53,4	20,5	6,8
6	245	27,0	0,73	42,1	50,2	22,1	7,4
7	241	31,0	1,02	39,4	47,1	18,1	6,0
8	244	31,0	1,02	42,0	50,2	19,3	6,4
9	240	27,0	1,02	36,4	43,4	19,1	6,4

Diante dos dados da Tabela 4.1, observa-se que os maiores valores de rendimento ($Y_{ác. lát.}$), concentração ($C_{ác. lát.}$) e produtividade ($P_{ác. lát.}$) foram obtidos a partir da menor razão molar de NaOH/glicerol ($[NaOH/G]_M$) – 0,44. Além disso, observa-se que entre os ensaios 1, 2 e 3, o maior valor de rendimento ($Y_{ác. lát.}$), concentração ($C_{ác. lát.}$) e produtividade ($P_{ác. lát.}$) foi obtido a partir da maior temperatura. As temperaturas mais elevadas contribuem para a obtenção das maiores conversões e dos maiores rendimentos. Do mesmo modo, quanto menor a quantidade do catalisador –

NaOH – no meio reacional, maiores são os valores de conversão do glicerol e de rendimento de ácido láctico. Logo, é possível afirmar que processo foi influenciado principalmente pelas temperaturas mais altas e razões molares de NaOH/glicerol mais baixas.

Os valores de rendimento de ácido láctico ($Y_{ác. lát.}$) obtidos no presente estudo foram menores do que os resultados relatados por [Shen et al. \(2009\)](#), que obtiveram rendimentos de até 90% a partir da mesma quantidade inicial de água, glicerol e concentração de NaOH, mas sob condições operacionais mais severas (300 °C e 90 bar). A diferença entre os resultados mostram a importância de operar a temperaturas mais elevadas se os rendimentos mais elevados forem desejados.

A concentração de ácido láctico e a produtividade obtida por [Shen et al. \(2009\)](#) – a 300 °C e 90 bar – foram de 26,7 g/L e 8,9 g/L.h, respectivamente. No presente estudo, os valores obtidos para a concentração e para a produtividade de ácido láctico foram levemente superiores (Ensaio 2, Tabela 4.1). Como tal, é possível alcançar uma produtividade mais elevada em condições operacionais menos severas, especialmente em temperatura mais baixa e, portanto, sob menor consumo de energia.

Para os processos fermentativos usados na produção de ácido láctico, os valores finais das concentrações de ácido láctico variam entre 50 e 60 g/L e das produtividades variam de 1,0 a 5,0 g/L.h ([Guilherme et al., 2011](#); [Oliveira et al., 2009](#); [Silveira et al., 2010](#)). Por exemplo, a produção de ácido láctico a partir de melão de cana hidrolisado fermentado por *Lactobacillus casei*, apresentou uma concentração máxima de ácido láctico de 58,9 g/L e um rendimento máximo de 1,2 g/L.h ([Oliveira et al., 2009](#)) e a produção de ácido láctico a partir do pedúnculo do caju fermentado por *Lactobacillus casei*, apresentou uma concentração máxima de ácido láctico de 59,3 g/L, rendimento de até 96% e produtividade máxima de 1,7 g/L.h ([Guilherme et al., 2011](#)). Produtividades elevadas (entre 19 e 22 g/L.h) e concentrações de até 38 g/L foram obtidas por [Schepers et al. \(2006\)](#) a partir da fermentação do soro de leite e extrato de levedura utilizando *Lactobacillus helveticus* na produção de ácido láctico. Produtividades mais elevadas do que as obtidas no processo hidrotérmico realizado com baixa concentração de glicerol também foram relatadas por [Plessas et al. \(2008\)](#).

Apesar dos elevados rendimentos obtidos pelo processo hidrotérmico, as concentrações de ácido láctico no meio reacional foram baixas, se comparadas com os valores de concentração de ácido láctico obtido a partir do processo fermentativo. Uma alternativa para aumentar a concentração de ácido láctico no meio reacional e também a produtividade do processo seria aumentar a quantidade de glicerol alimentado no reator.

A Tabela 4.2 exibe os resultados obtidos no segundo planejamento experimental, o qual teve como base o uso de glicerol proveniente do processo de transesterificação do biodiesel e NaOH como catalisador. Neste segundo planejamento experimental, uma maior concentração de glicerina bruta (13,7 M) foi utilizada.

Tabela 4.2 – Rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico para o processo hidrotérmico realizado a partir do uso de elevada concentração de glicerol.

Ensaio	T (°C)	$[A/G]_V$	$[NaOH/G]_M$	X_{gli} (%)	$Y_{ác. lát.}$ (%)	$C_{ác. lát.}$ (g/L)	$P_{ác. lát.}$ (g/L.h)
10	260	1,0	0,04	21,4	19,9	122,5	40,8
11	260	1,0	0,07	7,4	6,9	42,2	14,1
12	260	1,0	0,11	2,5	2,3	13,9	4,6
13	270	1,0	0,07	11,1	10,3	63,4	21,1
14	270	1,0	0,11	1,9	1,8	11,2	3,7
15	280	1,0	0,04	19,0	17,7	109,2	36,4
16	280	1,0	0,07	18,5	17,2	105,9	35,3
17	280	1,0	0,11	2,2	2,1	13,0	4,3
18	270	0,8	0,07	6,7	6,2	42,5	14,2
19	270	1,3	0,09	6,4	6,0	32,9	11,0
20	270	1,7	0,12	5,4	5,0	22,9	7,6

A partir da Tabela 4.2, observa-se que os valores de conversão (X_{gli}) e rendimento ($Y_{ác. lát.}$) obtidos foram baixos, se comparados com os rendimentos obtidos no primeiro planejamento experimental (Tabela 4.1). A maior conversão de glicerol foi de 21,4% e o maior rendimento de ácido láctico foi de apenas 19,9% (Ensaio 10, Tabela 4.2). No entanto, os valores de concentração e produtividade foram superiores, uma vez

que a quantidade de glicerol usada no segundo planejamento experimental foi superior à quantidade de glicerol usada no primeiro planejamento experimental.

No segundo planejamento experimental, as menores razões molares de NaOH/glicerol ($[NaOH/G]_M$) exerceram maior influência sobre o processo, permitindo que fossem obtidos os maiores valores de X_{gli} , $Y_{ác. lát.}$, $C_{ác. lát.}$ e $P_{ác. lát.}$. Tal observação é relatada no estudo de [Ramírez-López et al. \(2010\)](#), em que os maiores valores de conversão do glicerol e rendimento de ácido láctico foram obtidos a partir das menores razões molares de NaOH/glicerol.

A Tabela 4.3 apresenta a análise dos fatores de perturbação para o processo hidrotérmico. As estatísticas indicam que o principal fator que influencia a reação foi a razão molar de NaOH/glicerol, que apresentou um forte efeito negativo sobre a reação.

Tabela 4.3 – Análise de fatores de perturbação sobre o rendimento de ácido láctico para o processo hidrotérmico realizado a baixa e a alta concentração de glicerol*.

Fator	Efeito	Valor p
<i>Processo hidrotérmico realizado a partir do uso de <u>baixa</u> concentração de glicerol</i>		
Mean	50,13 ± 2,00	0,0001
T	14,41 ± 3,81	0,0325
T²	- 8,55 ± 4,16	0,1317
Cat	- 17,24 ± 3,34	0,0141
Cat²	18,19 ± 5,56	0,0467
T x Cat	- 11,27 ± 4,55	0,0895
<i>Processo hidrotérmico realizado a partir do uso de <u>elevada</u> concentração de glicerol</i>		
Mean	7,20 ± 1,71	0,0040
T	3,17 ± 5,18	0,5586
Cat	- 6,01 ± 2,15	0,0268
T x Cat	0,50 ± 2,70	0,8579

*As variáveis em negrito representam uma influência significativa a 90% de significância. T - temperatura; Cat - razão molar catalisador/glicerol.

Os dados das Tabelas 4.1 e 4.2 indicam que o rendimento de ácido láctico é superior à baixa concentração de catalisador, mas há um limite inferior para o teor de catalisador, como é indicado pelos sinais opostos dos valores linear e quadrático do catalisador apresentados na Tabela 4.3.

Para elevadas concentrações de glicerol, a influência da temperatura foi pouco significativa. As estatísticas também corroboram com essas observações (Tabela 4.3). A variável mais importante para o processo foi a razão molar de NaOH/glicerol que, por sua vez, exerceu um efeito negativo sobre o rendimento de ácido láctico, indicando que razões molares de NaOH/glicerol mais baixas levam a rendimentos mais elevados. A temperatura e a razão volumétrica de água/glicerol não foram estatisticamente significativas para o processo hidrotérmico utilizando elevadas concentrações de glicerol e razão volumétrica de água/glicerol entre 0,8 e 1,3.

Embora tenha sido observada uma diminuição no rendimento, uma significativa melhora da produtividade e da concentração de ácido láctico foi obtida. A produtividade do processo para a produção de ácido láctico aumentou em 300%, o que reflete num valor bastante considerável. Sob estas condições, a produtividade de ácido láctico obtida a partir do processo hidrotérmico, é maior do que a produtividade de ácido láctico obtida a partir de processos fermentativos. Sendo assim, sob estas condições, o processo hidrotérmico pode ser considerado tecnicamente viável para a produção de ácido láctico.

Em alguns ensaios realizados a 260, 270 e 280 °C, nos quais o NaOH foi usado como catalisador durante a conversão hidrotérmica do glicerol, além do ácido láctico foi detectada a presença de propanal (ou propionaldeído), evidenciando a existência de reações secundárias.

O propanal se fez presente nas amostras correspondentes aos ensaios 12, 14, 17 e 20, cuja razão molar de NaOH/glicerol foi igual ou maior do que 0,11, e cuja razão volumétrica de água/glicerol variou entre 1,0 e 1,7. Este aldeído foi detectado a partir das análises realizadas no CG-MS, e embora não tenha sido determinada a quantidade de propanal, foi observado que as áreas dos picos correspondentes ao propanal, obtidas através do CG-MS, se mostraram levemente superiores às áreas correspondentes ao ácido láctico nas amostras dos ensaios 12, 14, 17 e 20.

Segundo Ueda *et al.* (2010), inicialmente, uma molécula de água é eliminada a partir da protonação do glicerol no grupo OH do carbono secundário, e então o 3-hidroxiopropanal (ou 3-hidroxiopropanaldeído) é produzido pela sua tautomização. Após isto, ocorre a desidratação do 3-hidroxiopropanaldeído gerando a acroleína. O propanal,

por sua vez, é gerado pela hidrogenação da acroleína que é formada a partir do 3-hidroxiopropanal (Ueda *et al.*, 2010). A Figura 4.1 exibe o mecanismo de reação proposto por Ueda *et al.* (2010) correspondente à produção de propanal a partir do glicerol.

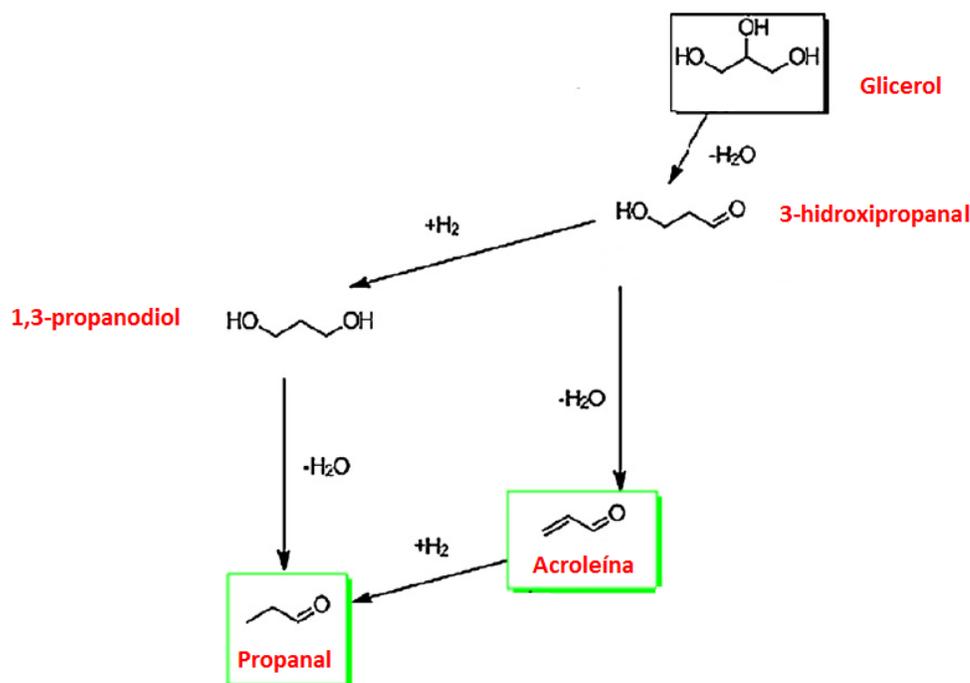


Figura 4.1 – Mecanismo de reação, proposto por Ueda *et al.* (2010), para a conversão do glicerol em propanal (adaptado de Ueda *et al.* (2010)).

A Tabela 4.4 exibe os dados obtidos a partir dos ensaios realizados, utilizando o KOH como catalisador. A conversão máxima de glicerol alcançada foi de 41,5% (Ensaio 30, Tabela 4.4). Os maiores valores de rendimento e produtividade de ácido láctico obtidos, utilizando o KOH, superam os maiores valores de rendimento e produtividade obtidos a partir do uso do NaOH como catalisador, em um meio reacional caracterizado pela baixa razão volumétrica água/glicerol e elevada concentração de glicerol.

Shen *et al.* (2009) relataram em seu estudo, que o desempenho do catalisador KOH, durante as reações de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, foi

superior ao desempenho do NaOH, uma vez que o íon K^+ apresenta um raio iônico maior do que o raio iônico do Na^+ . Para um raio iônico maior, como é o caso do K^+ , a densidade de carga positiva no íon diminui e ele passa a ser menos solvatado pelo meio, se comparado com o Na^+ , e isto por sua vez, contribui para aumento do desempenho catalítico do íon metálico. Por isso, o KOH foi escolhido e utilizado durante os ensaios de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, no terceiro planejamento experimental do presente estudo.

Tabela 4.4 – Rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico para a conversão hidrotérmica de glicerol, a partir do uso de elevadas concentrações iniciais de glicerol e de KOH como catalisador.

Ensaio	T (°C)	$[A/G]_V$	$[KOH/G]_M$	X_{gli} (%)	$Y_{ác. lát.}$ (%)	$C_{ác. lát.}$ (g/L)	$P_{ác. lát.}$ (g/L.h)
21	260	1,3	0,07	0,7	0,4	2,4	0,8
22	260	0,8	0,04	4,3	2,6	18,1	6,0
23	250	1,3	0,07	9,8	5,9	32,6	10,9
24	260	1,0	0,06	2,3	1,4	8,4	2,8
25	250	0,8	0,01	1,7	1,0	6,6	2,2
26	245	0,8	0,01	10,3	6,2	42,2	14,1
27	250	1,0	0,04	5,3	3,2	17,5	5,8
28	255	0,8	0,03	4,3	2,6	18,1	6,0
29*	255	0,8	0,03	4,3	2,6	18,1	6,0
30	250	1,3	0,05	41,5	25,1	137,3	45,8

*Tempo total: 4 horas.

Ao utilizar a mesma razão volumétrica água/glicerol e a mesma razão molar de KOH/glicerol – ver dados correspondentes aos ensaios 21 e 23, e 25 e 26 – é possível obter um melhor rendimento e uma maior produtividade na condição de menor temperatura.

Comparando os valores de rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico das amostras correspondentes aos ensaios 30 (Tabela 4.4) e 10 (Tabela 4.2), cuja temperatura, razão volumétrica de água/glicerol e razão molar catalisador/glicerol são

bastante semelhantes, verifica-se que o uso de KOH como catalisador se mostra mais favorável.

Além disso, a partir dos dados associados aos ensaios 30 (Tabela 4.4) e 10 (Tabela 4.2), é possível observar que os valores de rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico dos ensaios correspondentes à conversão hidrotérmica utilizando glicerol de grau analítico e glicerina bruta, foram praticamente similares. Assim, a partir de uma visão do ponto de vista econômico, não é necessário refinar a glicerina bruta antes de usá-la no processo de conversão hidrotérmica alcalina. Apenas uma simples filtragem seria necessária para remover materiais em suspensão.

Comparando os dados associados às amostras correspondentes aos ensaios 28 e 29 (Tabela 4.4), observa-se que o tempo reacional mais longo não contribui para o aumento dos valores de rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico. Tais ensaios mostraram que, após 3 horas, o rendimento da reação havia atingido o equilíbrio. Assim, não há necessidade em se gastar mais tempo e energia após 3 horas de reação.

4.2 – Energia de ativação da conversão hidrotérmica alcalina do glicerol a partir do uso de KOH como catalisador – catálise homogênea

Para a determinação das constantes de velocidade de reação, vários ensaios foram realizados a 160 °C, 190 °C e 220 °C. A concentração inicial de glicerol (glicerina PA) usada nos experimentos foi de 16,92 M. A razão volumétrica de água/glicerol foi de 0,8, a razão molar de KOH/glicerol foi de 0,03 e os tempos reacionais, na temperatura desejada, foram de 30, 60, 90 e 100 min.

As Equações 14 e 15 foram utilizadas numa planilha eletrônica Excel (Microsoft® Excel 2010) para o desenvolvimento dos gráficos (Apêndice B).

Inicialmente, a constante de velocidade (k), para cada temperatura, foi obtida a partir do coeficiente angular obtido pelo gráfico de $\ln(C_{gli}/C_{0gli})$ versus t . Em seguida, a energia de ativação (E_a) necessária para a conversão hidrotérmica de glicerol foi

determinada através da representação gráfica de $\ln(k)$ versus $1000/T$ (Figura 4.2). Por fim, com base na Equação de Arrhenius (15), foi possível determinar o valor do fator pré-exponencial (A).

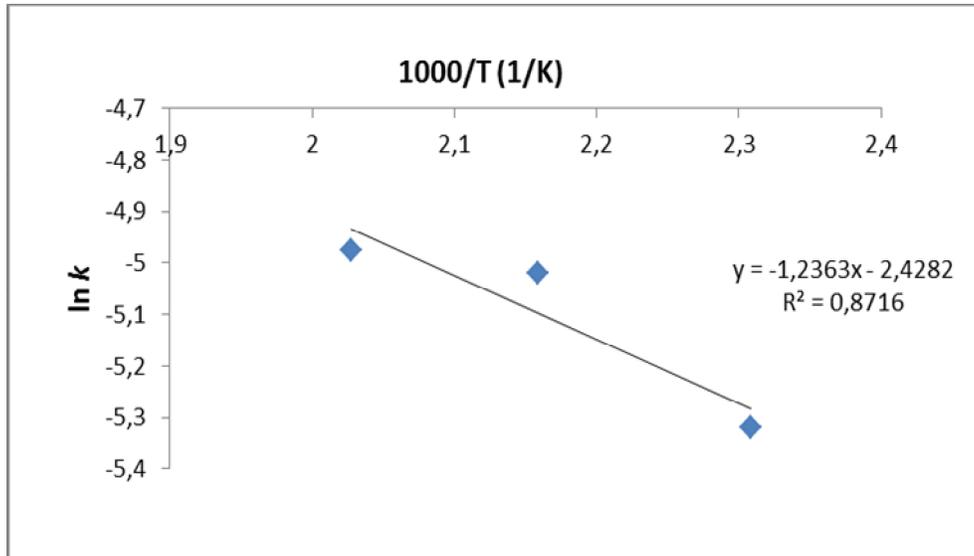


Figura 4.2 – Representação gráfica de $\ln(k)$ versus $1000/T$.

Os valores correspondentes à energia de ativação (E_a) e ao fator pré-exponencial (A) obtidos no presente estudo, foram os seguintes:

$$E_a = 10,28 \text{ kJ/mol}$$

$$A = 8,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

A energia de ativação necessária para a conversão hidrotérmica de glicerol, utilizando NaOH como catalisador, obtida no estudo realizado por Kishida *et al.* (2006), foi de 174 kJ/mol (Kishida *et al.*, 2006). A diferença entre o valor reportado por Kishida *et al.* (2006) e o obtido no presente estudo deve-se ao uso de um catalisador diferente – no caso o KOH – e, sobretudo, as diferentes condições reacionais – baixa temperatura e baixa pressão.

4.2.1 – Conversão hidrotérmica do glicerol utilizando KOH como catalisador, em um reator tipo batelada

A conversão hidrotérmica de glicerol – $C_{0gli} = 16,92 \text{ M}$ – em ácido láctico, utilizando KOH como catalisador, foi realizada em um reator do tipo batelada, a $220 \text{ }^\circ\text{C}$. A concentração de KOH foi de $0,45 \text{ M}$ ($m_{KOH} = 2 \text{ g}$).

Com os parâmetros obtidos na seção anterior, o modelo para determinação da concentração de glicerol pode ser escrito conforme as Equações 16 e 17.

$$C_{gli} = C_{0gli} \cdot \exp^{(-A \cdot \exp^{(-E_a/RT)} \cdot t)} \quad (16)$$

$$C_{gli} = C_{0gli} \cdot \exp^{(-0,088 \cdot \exp^{(-10280/8,314T)} \cdot t)} \quad (17)$$

Assim, com base no modelo cinético para a concentração de glicerol (Equação 16), a concentração de ácido láctico pode ser descrita utilizando a seguinte equação:

$$C_{ác.lát.} = s_{ác.lát.} \cdot C_{0gli} \cdot (1 - \exp^{(-A \cdot \exp^{(-E_a/RT)} \cdot t)}) \quad (18)$$

Em que $C_{ác. lát.}$ é a concentração molar de ácido láctico no instante t , $s_{ác.lát.}$ é a seletividade de ácido láctico na conversão de glicerol (% em mol), C_{0gli} é a concentração molar inicial de glicerol, A é o fator pré-exponencial (min^{-1}), E_a corresponde à energia de ativação (J/mol), T é a temperatura reacional (K) e R corresponde à constante dos gases ($8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$).

Além do ácido láctico, outro produto formado durante a conversão hidrotérmica do glicerol foi o ácido D-glucônico que, por sua vez, foi obtido em menor quantidade, se comparado com o ácido láctico. E da mesma forma, o modelo cinético foi utilizado para prever a concentração molar de ácido D-glucônico no instante t .

Na Figura 4.3 são exibidos os dados experimentais correspondentes às concentrações de glicerol, ácido láctico e ácido D-glucônico, a $220 \text{ }^\circ\text{C}$, obtidos a partir dos ensaios realizados, e os dados obtidos a partir do modelo cinético (ver equações 16

e 18). Os dados obtidos experimentalmente e através do modelo cinético estão disponíveis no Apêndice C.

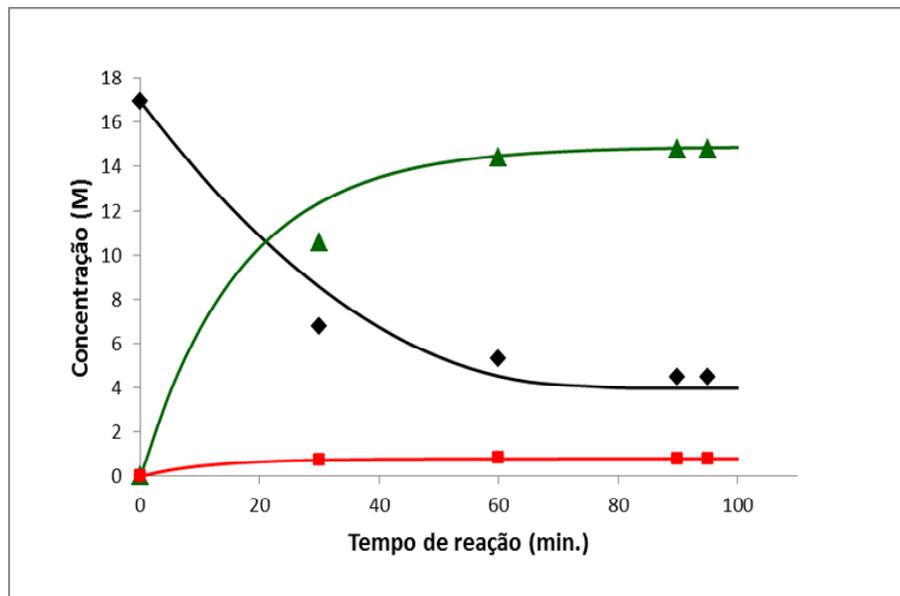


Figura 4.3 – Concentração de glicerol: valores experimentais (◆) e valores calculados de acordo com o modelo cinético (—). Concentração de ácido láctico: valores experimentais (▲) e valores calculados de acordo com o modelo cinético (—). Concentração de ácido D-glucônico: valores experimentais (■) e valores calculados de acordo com o modelo cinético (—).

A partir da Figura 4.3 é possível verificar que o modelo cinético – baseado na cinética de primeira ordem – se ajusta relativamente bem aos dados experimentais.

A conversão do glicerol obtida foi de 73,5% em mol. A concentração de ácido láctico obtida foi de 14,8 mols/L (1333,9 g/L) e o rendimento alcançado foi de 87,5% em mol. Já a concentração e o rendimento de ácido D-glucônico foram iguais a 0,80 mols/L (155,8 g/L) e de 4,7% em mol, respectivamente.

Após 90 minutos de reação a 220 °C, utilizando KOH como catalisador, a seletividade associada ao ácido láctico foi de 87,3% em mol, enquanto que a seletividade a ácido D-glucônico foi de apenas 4,7% em mol. Logo, diante das condições reacionais

utilizadas, é possível afirmar que a seletividade a ácido láctico é bastante satisfatória, uma vez que a quantidade de ácido láctico obtida, a partir da conversão hidrotérmica do glicerol, é significativamente superior à quantidade de ácido D-glucônico.

4.2.2 – Verificação e avaliação do modelo

A partir dos valores correspondentes à energia de ativação (E_a) e ao fator pré-exponencial (A) – ver seção 4.2 – o modelo para a concentração de glicerol pode ser escrito conforme a Equação 17.

$$C_{gli} = C_{0gli} \cdot \exp^{(-0,088 \cdot \exp^{(-10280 / 8,314 \cdot T)}) \cdot t} \quad (17)$$

A previsão do modelo é representada na Figura 4.3 (linhas contínuas). Em seguida, as seguintes estatísticas foram utilizadas para avaliar o modelo, incluindo o erro quadrático médio (RMSE - *Root Mean Square Error*), a soma dos quadrados dos resíduos (SSE - *Sum of Squares of Residuals*), a soma total dos quadrados (SST - *Total Sum of Squares*) e o coeficiente de determinação (R^2). As fórmulas para as estatísticas são como se segue (Draper e Smith, 1998).

$$RMSE = ((\sum(\text{observado} - \text{previsto})^2)/(n-1))^{1/2} \quad (19)$$

$$SSE = \sum(\text{observado} - \text{previsto})^2 \quad (20)$$

$$SST = \sum(\text{observado} - \text{média observada})^2 \quad (21)$$

$$R^2 = 1 - (SSE/SST) \quad (22)$$

RMSE corresponde à soma dos resíduos que irão mostrar o nível de precisão da previsão do modelo, ou seja, o RMSE mede a variação dos valores estimados em relação aos valores observados. SSE indica quão próximo o modelo se ajusta aos dados. SST é definido como a soma das diferenças de cada observação da média global. R^2 , varia entre 0 e 1, indicando, o quanto o modelo consegue explicar os valores

observados. Quanto maior o R^2 , mais explicativo é modelo, e melhor ele se ajusta à amostra (Everitt, 2002).

A Tabela 4.5 exibe os valores de RMSE, SSE, SST e R^2 que foram obtidos a partir do uso da função PROJ.LIN no Microsoft® Excel 2010.

Tabela 4.5 – Avaliação do modelo da concentração de glicerol.

Modelo para concentração de glicerol	
RMSE	0,0472
SSE	0,0089
SST	0,0604
R^2	0,8716

A partir dos resultados, observa-se que 87,2% da variância da concentração de glicerol pode ser explicada pelo modelo.

O modelo foi testado a partir da concentração inicial de glicerol de 16,92 M. Os resultados são exibidos na Figura 4.3. O ajuste associado à concentração de glicerol foi bom (com $R^2 = 0,8716$, e $RMSE = 0,0472$), pois o modelo para a concentração de glicerol é baseado na cinética de primeira ordem. O valor de RMSE obtido foi baixo ($< 0,50$), e quanto menor o RMSE, menor o erro obtido pelo modelo utilizado para realizar a previsão.

4.2.3 – Produção de ácido lático em reator batelada

Seguindo o modelo cinético para a concentração de glicerol (Equação 16), a concentração de ácido lático pode ser descrita utilizando a seguinte equação:

$$C_{ác.lát.} = s_{ác.lát.} C_{0gli} \cdot (1 - \exp^{(-A \cdot \exp^{(-E_a / RT)} \cdot t)}) \quad (18)$$

Em que $C_{ác. lát.}$ é a concentração molar de ácido láctico no instante t , $s_{ác.lát.}$ é a seletividade de ácido láctico na conversão de glicerol (% em mol), C_{0gli} é a concentração molar inicial de glicerol, A é o fator pré-exponencial (min^{-1}), E_a corresponde à energia de ativação (J/mol), T é a temperatura reacional (K) e R corresponde à constante dos gases (8,314 J/(mol·K)).

Assim, a Equação 18 pode ser utilizada para prever a concentração de ácido láctico ($C_{ác.lát.}$) para cada temperatura de reação em um dado instante t . E de maneira similar, o modelo cinético pode ser utilizado para prever a concentração de ácido D-glucônico ($C_{ác. D-Gluc.}$) num dado instante t .

Nas Figuras 4.4a e 4.4b, de baixo para cima, estão representados graficamente os dados experimentais e os dados obtidos de acordo com o modelo cinético (ver valores no Apêndice D), associados às concentrações de ácido láctico e de ácido D-glucônico nas temperaturas de 160 °C, 190 °C e 220 °C, respectivamente.

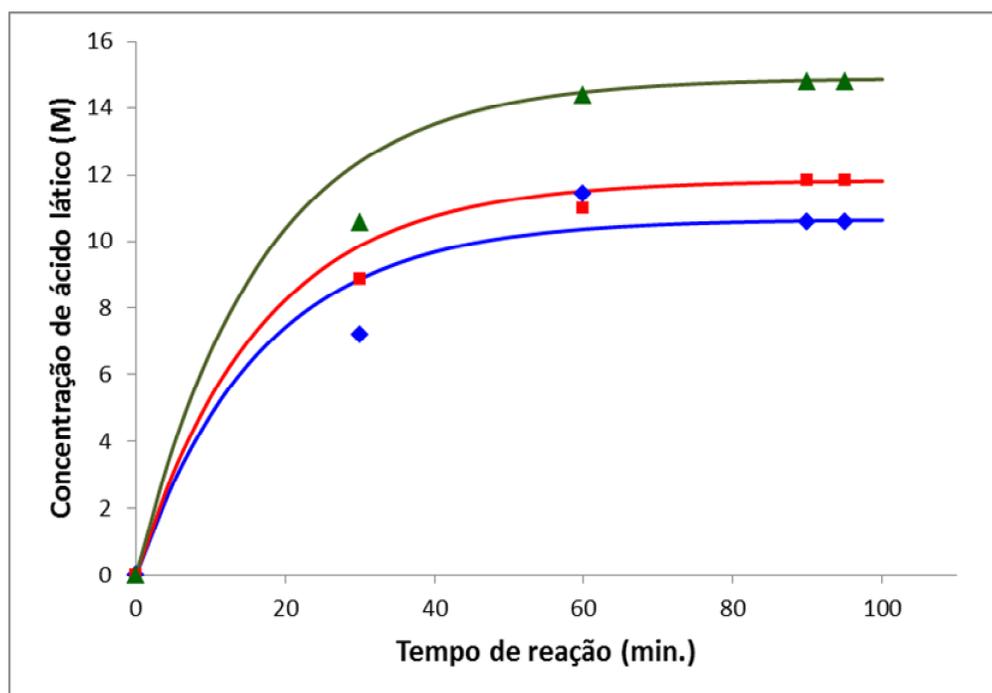


Figura 4.4a – Concentração de ácido láctico: valores experimentais (160 °C (◆), 190 °C (■) e 220 °C (▲)) e valores calculados (160 °C (—), 190 °C (—) e 220 °C (—)) usando a seletividade correspondente a cada condição operacional.

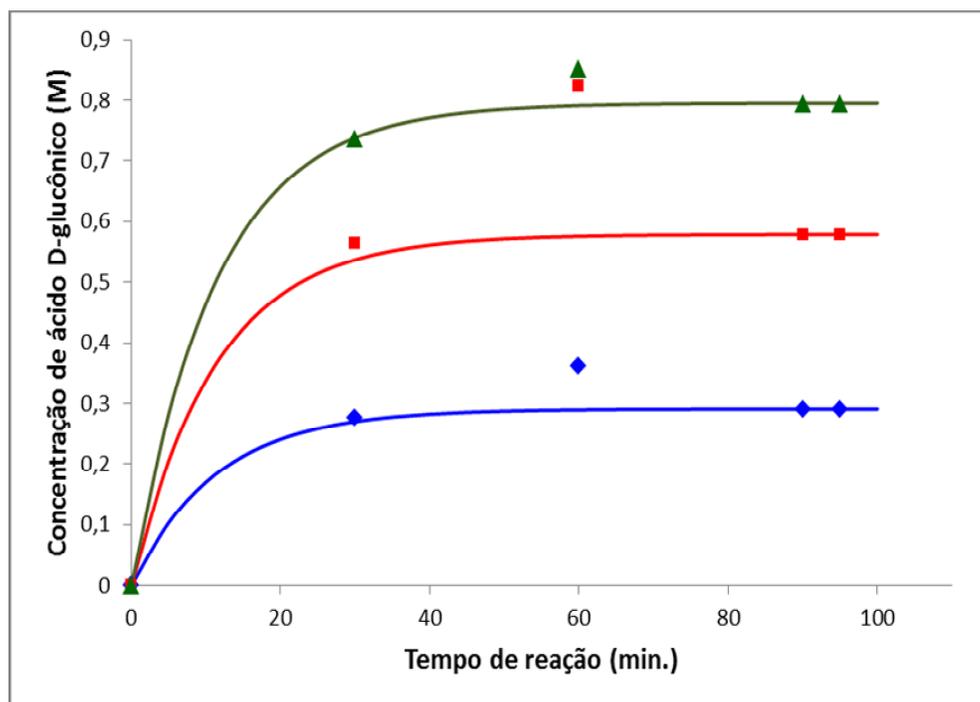


Figura 4.4b – Concentração de ácido D-glucônico: valores experimentais (160 °C (◆), 190 °C (■) e 220 °C (▲)) e valores calculados (160 °C (—), 190 °C (—) e 220 °C (—)) usando a seletividade correspondente a cada condição operacional.

Conforme as Figuras 4.4a e 4.4b, observa-se que as curvas correspondentes às concentrações tanto do ácido lático, quanto do ácido D-glucônico, obtidas a partir do modelo cinético, adequam-se razoavelmente bem aos dados experimentais, ou seja, o modelo cinético utilizado conseguiu prever razoavelmente bem os dados experimentais ao longo do tempo e para cada temperatura reacional.

Na Tabela 4.6 são exibidas as seletividades finais correspondentes ao ácido lático e ao ácido D-glucônico, obtidas após 90 min de reação para cada temperatura – 160 °C, 190 °C e 220 °C.

Tabela 4.6 – Seletividades correspondentes ao ácido lático e ao ácido D-glucônico.

Ensaio	T (°C)	C_{gli} (g/L)	$S_{ác. lát.}$ (% em mol)	$S_{ác. D-Gluc.}$ (% em mol)	Conversão do glicerol (% em mol)
31	160	625,0	62,5	1,7	59,9
32	190	425,7	70,0	3,4	72,7
33	220	413,3	87,3	4,7	73,5

A partir dos dados da Tabela 4.6 observa-se que a maior conversão do glicerol (X_{gli}) se deu a 220 °C, condição na qual a conversão foi de 73,5% em mol. Além disso, de acordo com a Tabela 4.6, observa-se que o melhor valor de seletividade associada ao ácido lático foi obtido a 220 °C.

Alguns fatores podem afetar a seletividade do ácido lático, tais como, temperatura, tempo de reação e concentração de catalisador. Com base nos experimentos realizados, apenas algumas informações preliminares podem ser fornecidas sobre o efeito da temperatura.

4.3 – Conversão hidrotérmica via catálise heterogênea

4.3.1 – Caracterização textural do catalisador (Cu/SiO₂)

A Figura 4.5 exibe a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, correspondente ao Cu/SiO₂.

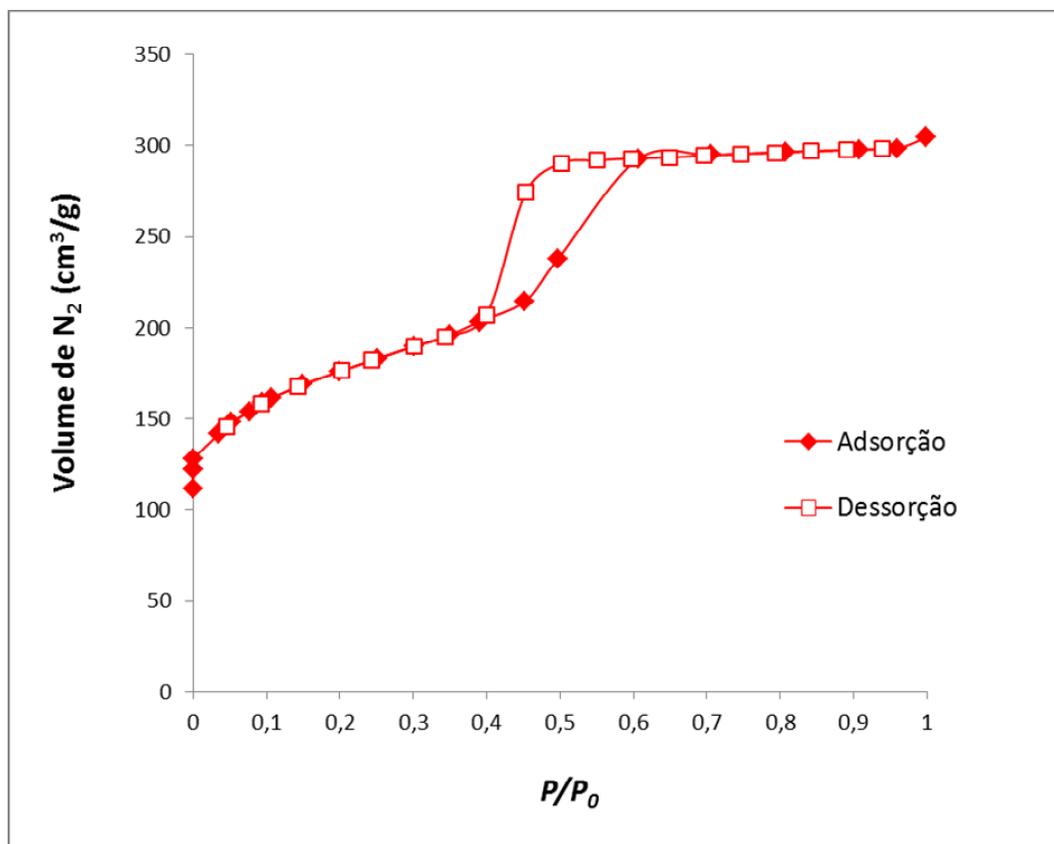


Figura 4.5 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , correspondente ao catalisador - Cu/SiO_2 .

Observa-se que a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K obtida para o Cu/SiO_2 , conforme a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), é do tipo IV. A característica principal da isoterma do tipo IV é a histerese, que é associada à condensação capilar em materiais mesoporosos e à formação de um segundo platô (*loop*) que delimita a máxima concentração adsorvida a elevadas pressões.

De acordo com a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para isotermas de adsorção, há quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4. Estes tipos de histerese são ilustrados na Figura 4.6.

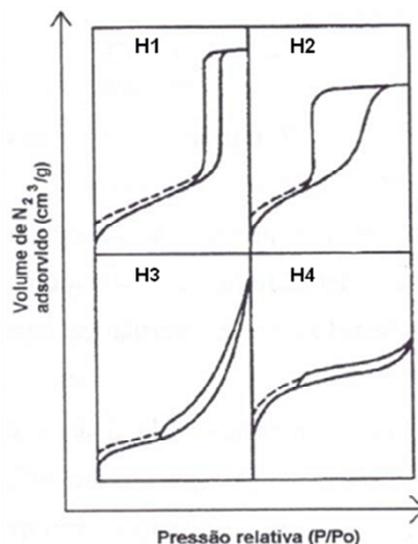


Figura 4.6 – Tipos de histerese.

A histerese obtida para o catalisador Cu/SiO₂ é do tipo H2 (ver Figura 4.6), indicando a possível presença de poros cilíndricos, abertos e fechados, com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “gargalo de garrafa” (Aguero *et al.*, 2009; Gregg e Sing, 1982). Geralmente associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo.

O ensaio de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K permitiu determinar os principais parâmetros texturais do catalisador Cu/SiO₂ (Tabela 4.7).

Tabela 4.7 – Propriedades texturais do catalisador (Cu/SiO₂).

Catalisador	Área Superficial – BET (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Diâmetro de Poro (nm)
Cu/SiO ₂	285,2	0,52	4,16

De acordo com a classificação dos poros em função de seu diâmetro, estabelecida por Gregg e Sing (1982), o catalisador Cu/SiO₂ é mesoporoso.

4.3.2 – Difração de raios-X

A Figura 4.7 exibe o difratograma de raios-X obtido para o catalisador, Cu/SiO₂. Tal catalisador foi preparado de modo a admitir 20% em massa de CuO na composição.

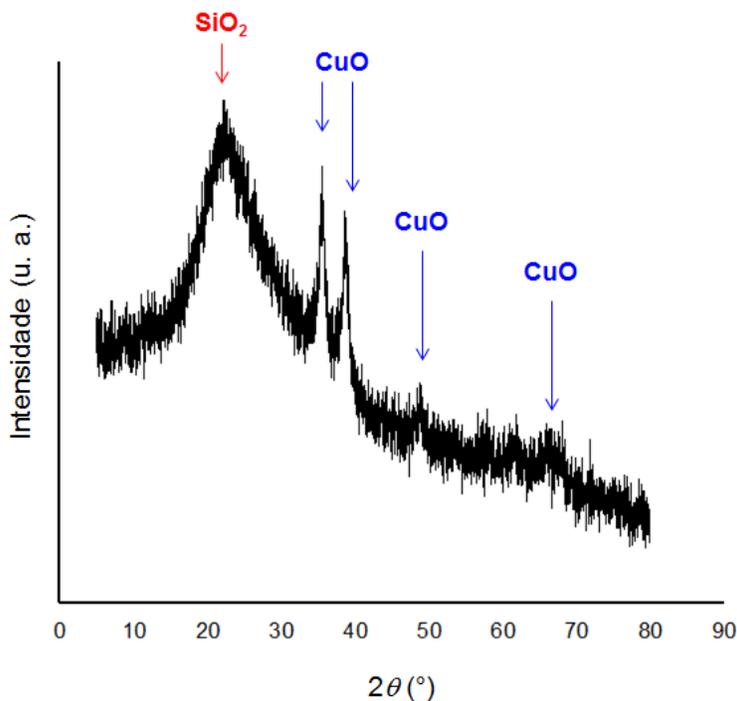


Figura 4.7 – Difratograma de raios-X do Cu/SiO₂.

Os picos de difração $2\theta = 35, 38, 48$ e 68° são atribuídos ao CuO, associado a um sistema de cristal monoclinico e de grupo espacial C2/c. O pico de difração em $2\theta = 22^\circ$ é característico do óxido de silício (SiO₂). Os picos mais intensos para CuO ocorrem em $2\theta = 35^\circ$ (-111) e $2\theta = 38^\circ$ (111). Tais resultados, por sua vez, se assemelham aos resultados obtidos por [Balzer et al. \(2013\)](#).

Diante dos dados obtidos, pode-se concluir que o grande tamanho do cristal estabelece uma boa estabilidade e proporciona um contato mais próximo entre as

partículas de Cu e SiO₂, contribuindo para um melhor desempenho do catalisador Cu/SiO₂.

4.3.3 – Espectroscopia Raman

A Figura 4.8 exibe os espectros Raman correspondentes ao catalisador calcinado Cu/SiO₂.

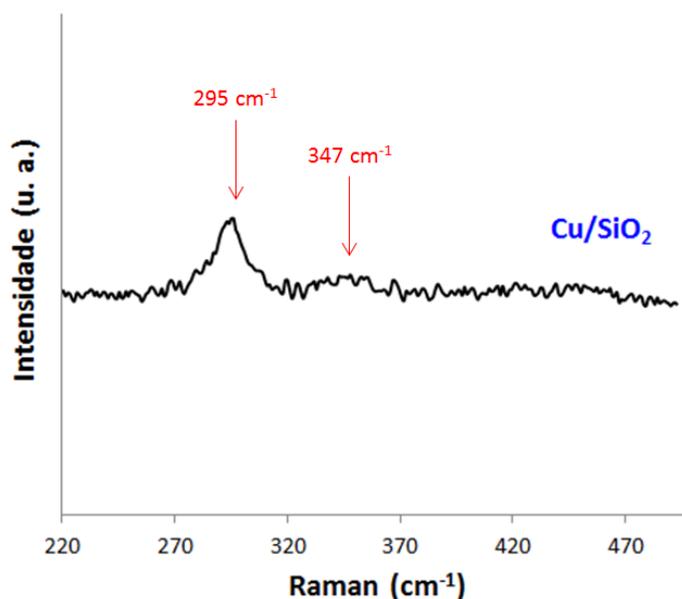


Figura 4.8 – Espectros Raman correspondentes ao catalisador Cu/SiO₂.

Os espectros de Raman, obtidos no presente estudo, para o catalisador calcinado – Cu/SiO₂ – apresentaram duas bandas características: a 295 e 347 cm⁻¹. [Zhu et al. \(2015\)](#) encontraram três bandas características associadas ao Cu/SiO₂ calcinado, contendo também 20% em massa de CuO: 293, 340 e 627 cm⁻¹. Portanto, realizando a comparação entre os respectivos dados, nota-se que as bandas características correspondentes ao catalisador Cu/SiO₂, obtidas no presente estudo, foram bem preservadas. Além disso, comparando os resultados obtidos no presente estudo com os resultados obtidos por [Zhu et al. \(2015\)](#), nota-se que bandas de maior intensidade do catalisador impregnado, praticamente, não apresentam alterações significativas quanto

ao número de onda, refletindo em uma satisfatória interação entre as espécies Cu e SiO₂ na amostra impregnada.

4.3.4 – Conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, via catálise heterogênea

Os experimentos correspondentes à conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, via catálise heterogênea, utilizaram uma concentração inicial de glicerol de 16,92 M, temperaturas que variaram entre 160-260 °C, razão volumétrica de água/glicerol de 0,8 e massa de catalisador – Cu suportado em SiO₂ – de 2 g ($m_{Cu/SiO_2} = 2$ g). O tempo total de aquecimento foi de 3 horas. Os rendimentos de ácido láctico, sob estas condições, são apresentados na Tabela 4.8. Os resultados mostraram rendimentos de até 40,5%.

Tabela 4.8 – Rendimento, concentração e produtividade de ácido láctico para a conversão hidrotérmica de glicerol, via catálise heterogênea.

Ensaio	T (°C)	$[A/G]_V$	m_{Cu/SiO_2}	X_{gli} (%)	$Y_{ác. lát.}$ (%)	$C_{ác. lát.}$ (g/L)	$P_{ác. lát.}$ (g/L.h)
34	160	0,8	2	0,45	0,4	5,6	1,9
35	190	0,8	2	22,5	20,0	305,0	101,7
36	220	0,8	2	45,5	40,5	617,5	205,8
37	250	0,8	2	0,0	0,0	0,0	0,00
38	260	0,8	2	0,0	0,0	0,0	0,00

A partir dos dados da Tabela 4.8 é possível observar que o ácido láctico se fez presente apenas nas amostras correspondentes aos ensaios realizados a 160, 190 e 220 °C. O maior valor de rendimento, assim como os maiores valores de concentração e produtividade associadas ao ácido láctico, foi obtido a 220 °C. A esta temperatura, a conversão do glicerol (X_{gli}) foi de 45,5%.

Os rendimentos obtidos no presente estudo foram inferiores se comparados com os resultados relatados por Long *et al.* (2011), que obtiveram rendimento de até 90,7%.

Long *et al.* (2011) utilizaram uma concentração de glicerol de 0,3 M, 2 g de Na_2SiO_3 (ou 0,625 M de Na_2SiO_3 no meio reacional), temperatura de 300 °C e tempo de reação na temperatura desejada (300 °C) de 1,5 h. A diferença entre os resultados mostra que baixas concentrações de glicerol na mistura reacional, contribui para a obtenção de rendimentos de ácido láctico mais elevados. Isso, por sua vez, também pode ser observado nos ensaios realizados no presente estudo, associado à conversão hidrotérmica via catálise homogênea. Para a amostra 2 (Tabela 4.1), por exemplo, um rendimento de 76,4% foi obtido, utilizando 0,51 M de glicerol e 2 g de NaOH, a 250 °C.

A concentração de ácido láctico e a produtividade obtida por Long *et al.* (2011), nas condições operacionais descritas anteriormente, foram de 0,27 g/L e 0,18 g/L.h, respectivamente. No presente estudo, os valores correspondentes à concentração de ácido láctico e à produtividade das amostras 35 e 36 (Tabela 4.8) são bastante superiores aos obtidos por Long *et al.* (2011). Logo, é possível alcançar uma produtividade mais elevada em condições operacionais de temperatura mais baixa e, portanto, com menor gasto energético.

No estudo de Chen (2011), os maiores valores de rendimento em ácido láctico, concentração e produtividade foram obtidos a 290 °C, utilizando 0,154 g de CaO (catalisador), 0,33 M de glicerol (ou 0,846 g de glicerol), razão molar CaO/glicerol de 0,3 e um tempo de reação de 2,5 h. Nestas condições Chen (2011) obteve um rendimento de ácido láctico de 40,8%, concentração de ácido láctico de 0,49 g/L e produtividade de 0,20 g/L.h. No presente estudo, conforme descrito na Tabela 4.8, os maiores valores de rendimento de ácido láctico, concentração e produtividade foram obtidos a 220 °C, os quais foram iguais a 40,5%, 617,5 g/L e 205,8 g/L.h, respectivamente.

Assim, comparando os dados obtidos por Chen (2011) com os dados obtidos neste estudo, nota-se que é possível obter um rendimento de ácido láctico de aproximadamente 40%, além de valores de concentração e produtividade de ácido láctico maiores do que os obtidos por Chen (2011), à temperatura de 220 °C. Logo, é possível obter um bom rendimento, além de uma boa produtividade, reduzindo os gastos energéticos.

Nas amostras correspondentes aos ensaios 35, 36, 37 e 38, durante a análise quantitativa, além de ácido láctico, foi detectada a presença de ácido acrílico e ácido 3-hidroxiбутírico (ou ácido β -hidroxiбутírico). Na Tabela 4.9 são exibidos os valores percentuais de conversão do glicerol e rendimentos de ácido láctico, ácido acrílico e ácido 3-hidroxiбутírico.

Tabela 4.9 – Valores percentuais da conversão do glicerol e rendimentos do ácido láctico, ácido acrílico e ácido 3-hidroxiбутírico.

Ensaio	T (°C)	X_{gli} (%)	$Y_{ác. lát.}$ (%)	$Y_{ác. acrílico.}$ (%)	$Y_{ác. 3-HB.}$ (%)
35	190	38,2	20,0	11,6	8,4
36	220	45,5	40,5	7,2	0,2
37	250	15,0	0,0	17,6	1,1
38	260	2,0	0,0	1,9	0,4

A partir dos dados da Tabela 4.9 verifica-se que a 190 °C, foi possível obter um percentual mássico de ácido acrílico e de ácido 3-hidroxiбутírico bastante considerável, o que permite constatar que nesta condição operacional, reações secundárias exercem uma significativa concorrência frente à reação de conversão do glicerol em ácido láctico, utilizando Cu/SiO₂ como catalisador.

A 250 °C, observa-se que a conversão do glicerol é baixa – apenas 15%. No entanto, nesta condição, verifica-se que a maior parte da glicerina foi convertida em ácido acrílico.

Na literatura é possível encontrar alguns estudos nos quais o ácido acrílico é obtido a partir do glicerol. No trabalho desenvolvido por Ueda *et al.* (2010), por exemplo, catalisadores de óxidos mistos de vanádio e molibdênio foram usados para a conversão do glicerol em ácido acrílico. Os rendimentos de ácido acrílico obtidos por Ueda *et al.* (2010) variaram entre 23-28%, a 280-300 °C, após 5 h de reação.

A partir do uso de catalisadores de óxidos mistos de cobre, a 260 °C, pressão de 2,5 bar e tempo reação de 5 h, é possível alcançar um rendimento 37% de ácido acrílico a partir da conversão do glicerol (Dubois, Duquenne e Holderich, 2011).

Assim, diante dos exemplos citados, observa-se que um maior tempo reacional – se comparado com o tempo reacional utilizado no presente estudo – foi necessário para alcançar valores moderados de rendimento de ácido acrílico. No presente estudo, no qual o Cu/SiO₂ foi utilizado como catalisador, a 250 °C, foi possível obter um rendimento de ácido acrílico de 17,6%, após 3 h de reação, o que corresponde a um gasto energético inferior, principalmente se comparado com os rendimentos de ácido acrílico obtidos por Ueda *et al.* (2010).

O uso de Cu/SiO₂ como catalisador, a 250 °C, durante a conversão do glicerol se mostra bastante favorável à formação de ácido acrílico. Sendo assim, tal condição pode ser vista como uma outra alternativa para agregar valor ao glicerol, dada a crescente produção de biodiesel.

Outro fator avaliado diz respeito ao custo do catalisador. Catalisadores de óxidos mistos de vanádio e molibdênio, utilizados por Ueda *et al.* (2010), por exemplo, têm um custo mais elevado se comparado com o Cu/SiO₂ usado no presente estudo, que por sua vez tem o melhor custo benefício.

O processo de conversão do glicerol via catálise heterogênea, utilizando o Cu/SiO₂ como catalisador, se mostra interessante, visto que, além do ácido láctico, ocorre a formação de outros produtos de alto valor agregado: o ácido acrílico e o ácido 3-hidroxi-butírico. O ácido acrílico, cuja principal rota de produção é a partir da oxidação do propileno, é aplicado na produção de polímeros e na produção de acrilato de butila que é usado na fabricação de tintas, adesivos e argamassas. Enquanto que o ácido 3-hidroxi-butírico pode ser usado para a obtenção de poli (ácido 3-hidroxi-butírico) que por sua vez é utilizado na produção de bioplásticos e de embalagens para alimentos.

No entanto, o grande gargalo da produção de ácido láctico, ácido acrílico e ácido 3-hidroxi-butírico, a partir da conversão do glicerol via catálise heterogênea, usando o Cu/SiO₂ como catalisador, estaria associado à separação destes produtos.

Os processos de separação industriais tendem a representar uma grande parcela do custo de produção e capital (Wankat, 2007), tornando a otimização do processo de separação do ácido láctico impreterível. Entre os diversos processos de separação e purificação do ácido láctico, destacam-se: a precipitação, a destilação, a extração por solvente, a eletrodialise, a osmose reversa e a separação por adsorção a partir do uso de resinas de troca iônica.

Em uma situação em que a conversão do glicerol via catálise heterogênea, utilizando o Cu/SiO₂ resulte na produção de produção de ácido láctico, ácido acrílico e ácido 3-hidroxibutírico, a separação da solução obtida ao final da reação e do catalisador sólido pode ser feita através de uma filtração simples. No entanto, a separação e/ou purificação dos produtos existentes na solução final – ácido láctico, ácido acrílico e ácido 3-hidroxibutírico, além do glicerol não convertido – será bastante complexa, envolvendo pelo menos dois processos de destilação e separação por troca iônica.

5 – CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a utilização de altas concentrações de glicerol no processo hidrotérmico aumenta a produtividade e a concentração de ácido láctico no meio reacional. No entanto, a maior produtividade é obtida à custa de uma menor conversão de glicerol em ácido láctico.

A partir do processo de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, sob condições operacionais específicas, tais como as condições usadas nos ensaios 33 e 36, é possível obter concentrações e produtividades de ácido láctico mais elevadas do que no processo fermentativo (principal rota industrial real para a produção de ácido láctico).

O glicerol pode ser eficientemente convertido em ácido láctico em um reator tipo batelada. Neste estudo, um reator batelada foi utilizado para a conversão do glicerol em ácido láctico via catálise homogênea e heterogênea. Nos ensaios envolvendo catálise homogênea, NaOH e KOH foram utilizados como catalisador. E para os ensaios associados à catálise heterogênea, Cu/SiO₂ foi o catalisador utilizado.

Para os ensaios experimentais, nos quais o NaOH foi usado como catalisador, foi observado que o aumento da quantidade de glicerol na mistura de reacional exerce uma grande influência sobre o rendimento e sobre a produtividade de ácido láctico. Neste caso, diante deste estudo, foi constatado que, embora o aumento da quantidade de glicerol na mistura de reacional resulte em baixos rendimentos de ácido láctico, a produtividade de ácido láctico aumenta significativamente.

A maior conversão de glicerol foi alcançada com 16,92 M de concentração inicial de glicerol durante 90 min, a 220 °C, e utilizando KOH como catalisador. O rendimento de ácido láctico atingiu 87,5% em mol, e a conversão de glicerol alcançada foi de 73,5% em mol.

Um modelo cinético para determinação da concentração de glicerol convertido em reator batelada foi desenvolvido. Os parâmetros foram obtidos a partir do estudo cinético da conversão de glicerol. O modelo se mostrou bastante fiel na predição da

concentração de glicerol, e foi verificado sob a concentração inicial de glicerol (16,92 M) e sob diferentes temperaturas de reação. Não foram realizadas verificações do modelo cinético a partir do uso de baixas concentrações iniciais de glicerol ($\leq 0,51$ M), pois este estudo teve como propósito usar uma maior quantidade (concentração) de glicerol – uma vez que tal matéria-prima é abundante – a fim de obter os maiores valores de concentração e produtividade de ácido lático.

O uso de reator batelada e o modelo para a determinação da concentração de glicerol podem servir como bons instrumentos para a conversão de glicerol em ácido lático, usando KOH como catalisador homogêneo. O rendimento máximo ácido lático alcançado foi de 87,5% em mol, com 73,5% em mol de conversão de glicerol.

O uso de Cu/SiO₂ na conversão do glicerol em ácido lático foi satisfatório, uma vez que, a 220 °C, foi possível obter um rendimento de ácido lático de 40,5%, além de valores de concentração e produtividade de ácido lático superiores aos valores obtidos por [Chen \(2011\)](#). Deste modo, é possível obter um bom rendimento, além de uma boa produtividade, reduzindo os custos energéticos do processo de conversão.

A partir da utilização de Cu/SiO₂ durante a conversão do glicerol foi possível verificar condições favoráveis à obtenção de outros produtos, entre os quais destaca-se o ácido acrílico. Tal produto, por sua vez, possui diversas aplicações nas indústrias de revestimentos, tintas, têxteis, adesivos, plásticos e polímeros superabsorventes (usados em fraldas descartáveis). Sendo assim, a conversão do glicerol em ácido acrílico, a partir do uso de Cu/SiO₂ como catalisador, pode ser vista como uma outra alternativa para agregar valor ao glicerol, principalmente em função da quantidade deste coproduto disponível no mercado.

Comparando o desempenho dos catalisadores utilizados nos processos de conversão do glicerol em ácido lático, via catálise homogênea e via catálise heterogênea, verifica-se que o KOH, a 220 °C, apresentou o melhor desempenho. Assim, a partir de uma concentração inicial de glicerol elevada (16,92 M), a 220 °C, foi possível obter uma significativa conversão de glicerol (73,5%) e um rendimento de ácido lático de 87,5%. Também vale ressaltar que o uso de elevadas concentrações de glicerol é favorável à obtenção de produtividades altas.

Outra importante questão associada ao uso do KOH como catalisador, durante o processo de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico, à temperatura de 220 °C e pressão de aproximadamente 30 bar, diz respeito à ausência de corrosão no reator. Segundo o estudo de [Ramírez-López *et al.* \(2010\)](#) o uso de elevadas concentrações de OH⁻ (superiores a 1 M), sob severas condições reacionais – temperatura e pressão elevada (300 °C e 90 bar) – irá causar grave corrosão em um reator de aço inoxidável. No presente estudo, certamente, a baixa concentração de KOH utilizada – 0,45 M – contribuiu para que a corrosão no reator se mantivesse ausente.

Além disso, a partir da conversão do glicerol em ácido láctico, a 220 °C, via catálise homogênea, utilizando o KOH como catalisador, é obtida uma solução final contendo lactato de potássio, glicerol não convertido e uma pequena – e praticamente desprezível – quantidade de ácido D-glucônico, de modo que a separação do ácido láctico se dá de uma maneira menos complexa, se comparada com o processo de conversão do glicerol, a 220 °C, via catálise heterogênea, utilizando o Cu/SiO₂ como catalisador. Isso, pois para a solução final obtida via catálise homogênea uma destilação, além da hidrólise e da esterificação, bastaria para realizar a separação do ácido láctico. Enquanto que para a solução final obtida via catálise heterogênea, pelo menos dois processos de destilação e separação a partir do uso de resinas de troca iônica seriam necessários para separar o ácido láctico dos demais produtos.

A partir da conversão hidrotérmica do glicerol, em elevadas concentrações iniciais (16,92 M), é possível obter o ácido láctico, que por sua vez pode ser destinado à indústria de plásticos, a qual seria capaz de absorver o excedente de glicerina existente no mercado através da conversão desta (glicerina) em ácido láctico e, conseqüentemente, o uso do ácido láctico na síntese de poli(ácido láctico), PLA, que é cada vez mais utilizado para a produção de plásticos biodegradáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguero, F. N., Barbero, B. P., Gambaro, L., Cadus, L. E. *Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnO_x/Al₂O₃ catalyst*. Appl. Catal., B 91, 108–112, 2009.

Anderson, J. R., Pratt, K. C. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. Academic Press, 1985.

Antal, M. J., Mok, W. S. L., Roy, J. C., Raissi, A. T., Anderson, D. G. M. *Pyrolytic source of hydrocarbons from biomass*. J. Anal. Appl. Pyrol. 8:291–303, 1985.

Anuário Estatístico ANP 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=73191>>. Acesso em: agosto de 2015.

Anuário Estatístico ANP 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=78135>>. Acesso em: janeiro de 2016.

Arruda, P. V., Rodrigues, R. C., Felipe, M. G. *Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica*. Revista Analytica, n. 26, p. 56-62, 2006.

Balzer, R., Drago, V., Schreiner, W. H., Probst, L. F. D. *Removal of BTX Compounds in Air by Total Catalytic Oxidation Promoted by Catalysts Based on SiO_{2(1-x)}Cu_x*. J. Braz. Chem. Soc., vol. 24, n. 10, 1592-1598, 2013.

Bilgen, S., Keles, S., Kaygusuz, A., Sari, A., Kaygusuz, K. *Global warming and renewable energy sources for sustainable development: a case study in Turkey*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, p. 372-396, 2008.

BiodieselBR, 2007. Alternativas para ampliar os usos e mercado da glicerina (2007). Disponível em: <<http://www.uff.br/sbqrio/novidades/Novidades2009/Biodiesel%20Glicerina%20Glicerol.html>> Acesso em: outubro de 2013.

BiodieselBR, 2012. Os desafios para a exportação do biodiesel brasileiro (2012). Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/exp/desafios-exportacao-biodiesel-230512.htm>>. Acesso em: dezembro de 2013.

BiodieselBR, 2014. Produção brasileira de glicerina bate recorde em 2013 (2014). Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/producao-glicerina-brasileira-recorde-2013-120814.htm>>. Acesso em: agosto de 2015.

Boni, L. A. B. Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel. 2008. 115 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia – Energia, Ambiente e Materias, Universidade Luterana do Brasil, 2008.

Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H. J., Kruse, A., Mas, C. *Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water*. J. Supercrit. Flu., 22: 37–53, 2002.

Buyondo, J. P., Liu, S. Lactic acid production by *Lactobacillus pentosus* from wood extract hydrolysates. Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes. vol.1, 3: 38–47, 2011.

Chaudhari, R. V., Roy, D., Subramaniam, B. *Cu-based catalysts show low temperature activity for glycerol conversion to lactic acid*. ACS Catal., 1(5): 548–551, 2011.

Chen, L. *Conversion of Glycerol to Lactic Acid under Low Corrosive Conditions with Homogeneous and Heterogeneous Catalysts*. Master's Thesis, University of Tennessee, 2011.

Centro de Produções Técnicas - CPT, 2015. Aumento de 25% da produção nacional de biodiesel em 2015 (2015). Disponível em: <<http://www.cpt.com.br/noticias/aumento-de-25-da-producao-nacional-de-biodiesel-em-2015>>. Acesso em: janeiro de 2016.

Dasari, M. A., Kiatsimkul, P. P., Sutterlin, W. R., Suppes, G. J. *Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol*. Appl. Catal. A: Gen., 281, p. 225, 2005.

Datta, R., Henry, M. *Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies - a review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81(7): 1119-1129, 2006.

Datta, R., Tsai, S. P. *Lactic acid production and potential uses: a technology and economics assessment*. ACS Symp. Ser. Fuels and Chemicals from Biomass, v. 666, p. 224-236, 1997.

Datta, R., Tsai, S. P., Bonsignore, P., Moon, S. H., Frank, J. R. *Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives*. FEMS Microbiology Reviews. 16:221-231, 1995.

De Oliveira, A. S., Vasconcelos, S. J. S., De Sousa Jr., De Sousa, F. F., Filho, J. M., Oliveira, A. C. *Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies*. Chem. Eng. J. 168:765-774, 2011.

Demirbas, A., Demirbas, M. F. *Importance of algae oil as a source of biodiesel*. Energy Conversion and Management, 52(1): 163-170, 2011.

Draper, N. R., H. Smith, H. Applied Regression Analysis. New York, Wiley-Interscience. 1998.

Dubois, J. L., Duquenne, C., Holderich, W. *Method for producing acrylic acid from glycerol*. U.S. Patent PI 2558520, junho de 1951, 22 de março de 2011.

Everitt, B. S. The Cambridge Dictionary of Statistics. Cambridge, Cambridge University Press. 2002.

Fang, Z., Long, Y. D. *Hydrothermal conversion of glycerol to chemicals and hydrogen: review and perspective*. Biofuels, Bioproducts & Biorefining, 6:686-702, 2012.

Grand View Research, 2014. Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market analysis by application (packaging, agriculture, transport, electronics, textiles) and segment forecasts to 2020. Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market#whatech.com/98342>>. Acesso em: setembro de 2015.

Gregg, S. J., Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 1982, p. 41, 1982.

Groll, H. P. A., Okaland, Hearne, G. *Process of converting a polyhydric alcohol to a carbonyl compound*. U.S. Patent 2042224, 1936.

Gruber, P. R., Drumright, R. E., Henton, D. E. *Polylactic Acid Technology*. Adv. Mater., v. 12, n. 23, p. 1841–1846, 2000.

Guilherme, A. A., Silveira, M. S., Fontes, C. P. M. L., Rodrigues, S., Fernandes, F. A. N. *Modeling and Optimization of Lactic Acid Production using Cashew Apple Juice as Substrate*. Food and Bioprocess Technology, 5(8): 3151–3158, 2011.

He, W., Li, G., Kong, L., Wang, H., Huang, J., Xu, J. *Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes*. Resources Conservation and Recycling, 52, 691–699, 2008.

Hofvendahl, K., Hahn-Hagerdal, B. *Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources*. Enzyme and Microbial. Technol. Review. n. 26, p. 87-107, 2000.

Irshad, M., Ghaffar, T., Anwar, Z., Aqil, T., Zulifqar, Z., Tariq, A., Kamran, M., Ehsan, N., Mehmood, S. *Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 7, p. 222-229, 2014.

Jin, F. M., Yan, X. Y., Tohji, K., Kishita, A., Enomoto, H. *Hydrothermal conversion of carbohydrate biomass to lactic acid*. AIChE J. 56:2727–2733, 2010.

- Jin, F. M., Zhang, S. P., Hu, J. J., Huo, Z. B. *Improvement of lactic acid production from cellulose with the addition of Zn/Ni/C under alkaline hydrothermal conditions*. *Bioresource Technol.* 102:1998–2003, 2011.
- Kishida, H., Jin, F., Zhou, Z., Moriya, T., Enomoto, H. *Conversion of glycerine into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction*. *Chemical Letters* 34(11): 1560–1561, 2005.
- Kishida, H., Jin, F., Zhou, Z., Moriya, T., Enomoto, H. *Kinetic study on conversion of glycerin to lactic acid by alkaline hydrothermal reaction*. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, v.32, n. 6, p.535-541, 2006.
- Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Ramos, L. P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher Editora, 2006.
- Lee, E. G., Moon, S. H., Chang, Y. K., Yoo, I. K., Chang, H. N. *Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modeling*. *Journal of Membrane Science*. 145, p. 53-66, 1998.
- Li, C., Gu, Y., Liu, S., Cui, Q. *Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts*. *Journal of Catalysis*, 301:93–102, 2013.
- Long, Y. D., Guo, F., Fang, Z., Tian, X. F., Jiang, L. Q., Zhang, F. *Production of biodiesel and lactic acid from rapeseed oil using sodium silicate as catalyst*. *Bioresource Technol.*, v. 102, n. 13, 6884–6886, 2011.
- Lux, S., Stehring, P., Siebenhofer, M. *Lactic acid production as a new approach for exploitation of glycerol*. *Separation Science and Technology*, v. 45, p. 1921-1927, 2010.
- Maris, E. P., Ketchie, W. C., Murayama, M., David, R. J. *Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts*. *Journal of Catalysis*, 251(2):281-294, 2007.
- Masui, H, Chen, D., Akai, T., Yazawa, T. *Hydration in alkali-silicate glasses studied by two dimensional multi-quantum magic angle spinning*. *Zeitschrift fur Naturforschung*, A57: 473–478, 2002.

Menck, C. F. M. Development of strategies for transformation of glycerol via biotechnological and chemical routes. Bioen (FAPESP), 2013. Disponível em: <http://bioenfapesp.org>, consultado em novembro de 2013.

Menéndez, J. A., Fernández, Y., Arenillas, A. *Comparative study of conventional and microwave-assisted pyrolysis, steam and dry reforming of glycerol for syngas production, using a carbonaceous catalyst*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 88 (2), 155-159, 2010.

Mota, C. J. A. *Gliceroquímica: A Petroquímica Renovável*. Periódico Tchê Química, v.3, n. 6, p. 26-31, 2006.

Mota, C. J. A., Silva, C. X. A., Gonçalves, V. L. C. *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel*. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

Motta, A. C., Duek, E. A. R. *Estudo inicial da degradação "in vitro" de poli (L-co-DL ácido lático) sintetizado em laboratório*. Revista Matéria, v. 13, n. 3, pp. 429-438, 2008.

Mu, Y., Teng, H., Zhang, D. J., Wang, W., Xiu, Z. L. *Microbial production of 1,3-propanediol by Klebsiella pneumoniae using crude glycerol from biodiesel preparations*. Biotechnology Letters 28(21):1755-1759, 2006.

Nampoothiri, K. M., John, R. P., Pandey, A. *Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 74(3):524–534, 2007.

Navarro, R. M., Iriondo, A., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Arias, P. L., Güemez, M. B., Sánchez-Sánchez, M. C., Fierro, J. L. G. *Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La*. Top Catal. 49:46–58, 2008.

Neher, A., Haas, T., Dietrich, A., Klenk, H., Girke, W. *Acrolein prodn.-by dehydration of a glycerin-water mixt. using a solid acid catalyst, esp. a zeolite*. German Patent 4238493-C1, 1994.

Oliveira, L. C. A., Silva, A. C., Nogueira, F. G. E., Nogueira, A. E. *Processo de transferência de tecnologia da universidade para a indústria: estudo de caso: envolvendo a conversão de glicerol*. Química Nova, v. 34, n. 10, p. 1852-1855, 2011.

Oliveira, R. F., Sousdaleff, M., Lima, M. V. S., Barata, M., Lima, H. O. S. *Produção fermentativa de ácido láctico a partir do melaço da cana-de-açúcar por Lactobacillus casei*. Braz. J. Food Technol., 7, p. 1-7, 2009.

Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M.; Pina, C. D. *From Glycerol to Value-Added Products*. Angew. Chem. Int. Ed., v. 46, n. 24, p. 4434-4440, 2007.

Parajó, J. C., Yáñez, R., J.L. Alonso, J. L. *D-lactic acid production from waste cardboard*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 80: 76–84, 2005.

Plessas, S., Bosnea, L., Psarianos, C., Koutinas, A. A., Marchant, R., Banat, I. M. *Lactic acid production by mixed cultures of Kluyveromyces marxianus, Lactobacillus delbrueckii ssp., bulgaricus and Lactobacillus helveticus*. Bioresource Technology, 99(13): 5951–5955, 2008.

Projeto de Lei de Conversão 14/2014, decorrente da MP 647/2014. Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/atividade/materia/getPDF.asp?t=151885&tp=1>>. Acesso em: dezembro de 2014.

Qadariyah, L., Mahfud, Sumarno, Machmudah, S., Wahyudiono, Sasaki, M., Goto, M. *Degradation of glycerol using hydrothermal process*. Bioresource Technol. 102:9267–9271, 2011.

Ramayya, S., Brittain, A., De Almeida, C., Mok, W., Antal, M. J. *Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water*. Fuel 66:1364–1371, 1987.

Ramírez-López, C. A., Ochoa-Gómez, J. R., Gil-Río, S., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Torrecilla-Soria, J. *Chemicals from biomass: synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of sorbitol*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86(6), 867–874, 2011.

Ramírez-López, C. A., Ochoa-Gómez, J. R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Alonso-Vicario, A., Torrecilla-Soria, J. *Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol at high glycerol concentration*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 6270–6278, 2010.

Robra, S., Almeida Neto, J. A., Cruz, R. S. *Usos alternativos para a glicerina resultante da produção de biodiesel: Parte 1 – Compostagem*. Anais I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. Disponível em: <<http://www.rbb.ba.gov.br/arquivo/401/pdf>>. Acesso em: janeiro de 2013.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, San Diego, 1999.

Ryu, H. W., Oh, H., Wee, Y. J., Yun, J. S. *Lactic Acid Production Through Cell-Recycle Repeated-Batch Bioreactor*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v.3, p. 105–108, 2003.

Ryu, H. W., Oh, H., Wee, Y. J., Yun, J. S., Han, S. H., Jung, S. *Lactic acid production from agricultural resources as cheap raw materials*. *Bioresour. Technol.* 96, 1492–1498, 2005.

Ryu, H. W., Wee, Y. J., Kim, J. N. *Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications*. *Food Technol. Biotechnol.* 44 (2), 163–172, 2006.

Sakata, M. M., Rincon, M. C. A., Duek, E. A. R. *Estudo da interação polímero/cartilagem/osso utilizando Poli (ácido lático-co-ácido glicólico) e Poli (p-Dioxanona) em condilo femural de coelhos*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 3, p. 176-180, 2004.

Schepers, A. W., Thibault, J., Lacroix, C. *Continuous lactic acid production in whey permeate/yeast extract medium with immobilized *Lactobacillus helveticus* in a two-stage process: model and experiments*. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 324–337, 2006.

Shen, Y., Zhang, S., Li, H., Ren, Y., Liu, H. *Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO₂ Catalysts*. Chemistry - A European Journal, 16(25): 7368-7371, 2010.

Shen, Z., Jin, F., Zhang, Y., Wu, B., Kishita, A., Tohj, K., Kishida, H. *Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 48, n. 19, p. 8920–8925, 2009.

Silveira, M. S., Fontes, C. P. M. L., Guilherme, A. A., Fernandes, F. A. N., Rodrigues, S. *Cashew Apple Juice as Substrate for Lactic Acid Production*. Food and Bioprocess Technology, 5(3): 947–953, 2010.

Singh, S. K., Ahmed, S. U., Pandey, A. *Metabolic engineering approaches for lactic acid production*. Process Biochemistry 41(5): 991-1000, 2006.

Trindade, M. C. Estudo da recuperação de ácido láctico proveniente do soro de queijo pela técnica de membranas líquidas surfactantes. 2002. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2002.

Ueda, W., Deleplanque, J., Dubois, J. L., Devaux, J. F. *Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts*. Catalysis Today, 157, p. 351–358, 2010.

Umpierre, A. P., Machado, F. *Gliceroquímica e valorização do glicerol*. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013.

Van Berkel, G. J. *Electrolytic corrosion of a stainless-steel electrospray emitter monitored using an electrospray-photodiode array system*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13(7): 603-607, 1998.

Wang, F. W., Huo, Z. B., Wang, Y. Q., Jin, F. M. *Hydrothermal conversion of cellulose into lactic acid with nickel catalyst*. Res. Chem. Intermed., 37:487–492, 2011.

Wankat, P. C. *Equilibrium staged separations*. 2^a ed., New York, Prentice Hall, 2007.

Watanabe, M., Iida, T., Aizawa, Y., Aida, T. M., Inomata, H. *Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water*. *Bioresource Technol.*, 98:1285–1290, 2007.

Wei, Z., Jin, F., Zhang, G., Zhang, S., Yao, G. *Catalytical conversion of carbohydrates into lactic acid via hydrothermal reaction*. *AIP Conf. Proc.*, 1251, 264-267, 2010.

Wen, G. D., Xu, Y. P., Ma, H. J., Xu, Z. S., Tian, Z. J. *Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33:6657–6666, 2008.

Werpy, T. *Value Added Products from Glucose via Thermal Conversion*. Biomass Office Program Review, 2002.

Wu, J.; Hu, Y.; Zhou, J.; Qian, W.; Lin, X.; Chen, Y.; Chen, X.; Xie, J.; Bai, J.; Ying, H. *Separation of d-lactic acid from aqueous solutions based on the adsorption technology*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 407, p. 29-37, 2012.

Xia, C., Huang, Z., Cui, F., Kang, H., Chen, J., Zhang, X. *Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method: a simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis*. *Chem. Mater.*, 20, 5090–5099, 2008.

Xia, C., Huang, Z., Cui, F., Xue, J., Zuo, J., Chen, J. *Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition–precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol*. *Catalysis Today*, 183, 42– 51, 2012.

Xu, Y., Du, W., Liu, D., Zeng, J. *A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium*. *Biotechnology Letters* 25(15): 1239-1241, 2003.

Yuksel, A., Koga, H., Sasaki, M., Goto, M. *Electrolysis of glycerol in subcritical water*. *J. Renew. Sust. Energy*, 1(033112):1–12, 2009.

Yuksel, A., Koga, H., Sasaki, M., Goto, M. *Hydrothermal electrolysis of glycerol using a continuous flow reactor*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49:1520–1525, 2010.

Zhang, S.; Xu, G.; Chu, J.; Zhuang, Y.; Wang, Y. *Effects of vitamins on the lactic acid biosynthesis of Lactobacillus paracasei NERCB 0401*. Biochemical Engineering Journal, v. 38, p. 189-197, 2008.

Zhou, C. H., Beltramini, J. N., Fan, Y. X., Lu, G. Q. *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*. Chemical Society Reviews, v. 37, p. 527-549, 2008.

Zhou, S., Causey, T. B., Hasona, A., Shanmugam, K. T., Ingram, L. O. *Production of optically pure D-lactic acid in mineral salts medium by metabolically engineered Escherichia coli W3110*. Applied and Environmental Microbiology, v. 69, n. 1, p. 399-407, 2003.

Zhu, S., Gao, X., Zhu, Y., Fan, W., Wang, J., Li, Y. *A highly efficient and robust Cu/SiO₂ catalyst prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol*. Catalysis and Science Technology, n. 5, p. 1169-1180, 2015.

APÊNDICE A**A. Curva de calibração com padrões de ácido láctico.**

Para a quantificação do ácido láctico presente nas amostras obtidas após as reações de conversão hidrotérmica do glicerol, uma curva de calibração foi construída com soluções-padrão de ácido láctico. Para isso, 6 padrões de ácido láctico foram preparados nas concentrações de 120 g/L a 1020 g/L. Os padrões de ácido láctico foram hidrolisados com H_2SO_4 e a esterificados com CH_3OH . Em seguida, todos os padrões foram injetados no CG-MS, em ordem crescente de concentração. As áreas dos picos foram plotadas contra as concentrações injetadas em um gráfico e uma equação de regressão foi obtida a partir dos dados experimentais.

A Figura A.1 exibe a Curva de Calibração obtida a partir do CG-MS.

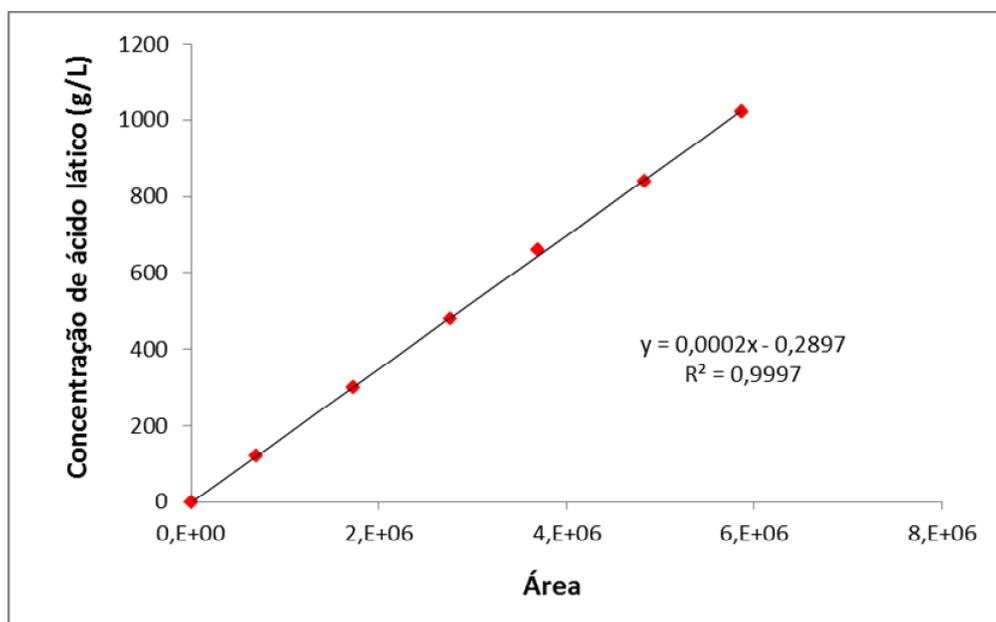


Figura A.1 – Curva de Calibração das soluções-padrão de ácido láctico.

APÊNDICE B

B. Energia de Ativação necessária para a conversão do glicerol em ácido láctico, a partir do uso do KOH como catalisador.

As constantes de velocidade de reação (k), para cada temperatura, foram obtidas a partir do coeficiente angular obtido pelo gráfico de $\ln (C_{gli}/C_{0gli})$ versus t . Os resultados são mostrados nas Figuras B.1, B.2 e B.3.

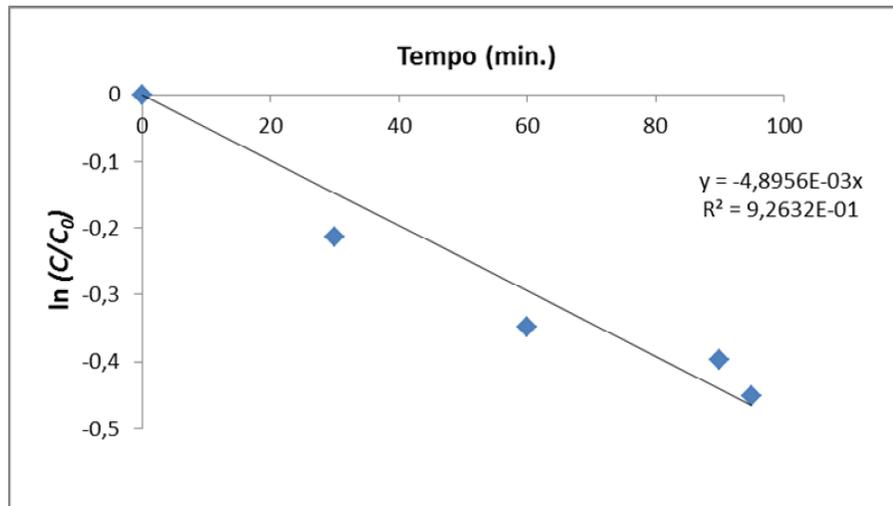


Figura B.1 – Representação gráfica de $\ln (C_{gli}/C_{0gli})$ versus t , a 160 °C.

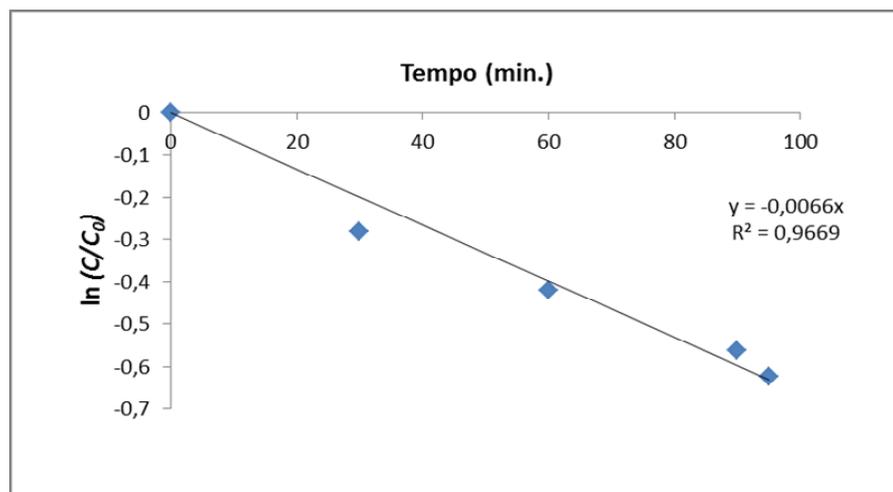


Figura B.2 – Representação gráfica de $\ln (C_{gli}/C_{0gli})$ versus t , a 190 °C.

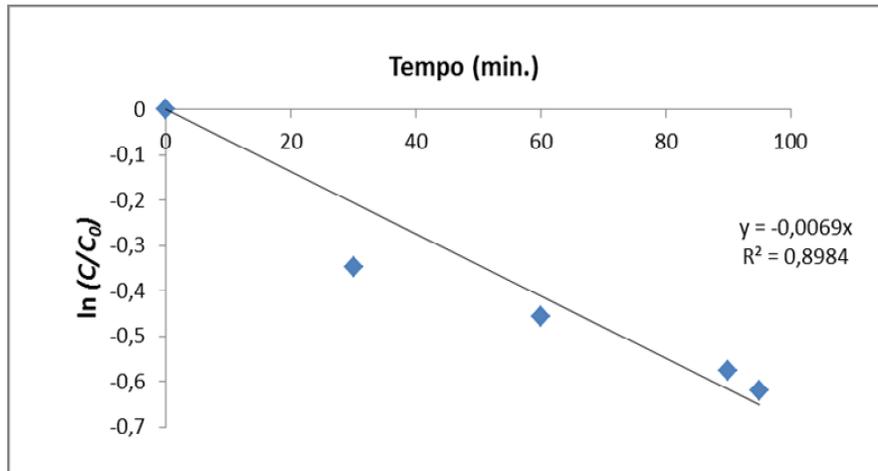


Figura B.3 – Representação gráfica de $\ln(C_{gli}/C_{0gli})$ versus t , a 220 °C.

A Tabela B.1 exibe os valores de $\ln k$ obtidos para cada conjunto de experimentos e de $1/T$ (K).

Tabela B.1 – Valores de $\ln k$ e de $1/T$ (K).

k (min ⁻¹)	$\ln k$	T (K)	$\times 1/T$ (1/K)
0,0049	-5,3185	433,15	0,00231
0,0066	-5,0206	463,15	0,00216
0,0069	-4,9762	493,15	0,00203

A partir dos dados de $\ln k$ e de $1/T$ (K) da Tabela B.1 foi possível plotar o gráfico de $\ln k$ e de $1/T$ (K). Assim, a energia de ativação (E_a) necessária para a conversão hidrotérmica de glicerol foi determinada através da representação gráfica de $\ln(k)$ versus $1/T$. A Figura B.4 exibe a representação gráfica de $\ln k$ versus $1/T$.

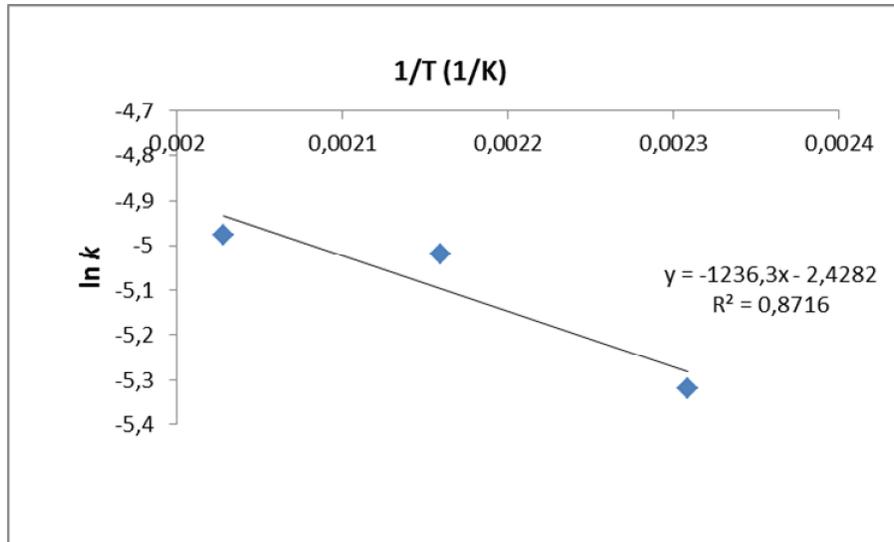


Figura B.4 – Representação gráfica de $\ln k$ versus $1/T$.

Com base na Equação de Arrhenius (15) a energia de ativação (E_a) pode ser determinada através da representação gráfica de $\ln(k)$ versus $1/T$. O valor do coeficiente angular obtido pelo gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$ (ou $\ln(k)$ versus $1000/T$, conforme a Figura 4.2) corresponde à razão de $-E_a/R$. Já o valor do coeficiente linear obtido pelo gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$, corresponde ao valor de $\ln A$. Sendo assim, é possível determinar graficamente os valores de E_a e de A .

A Tabela B.2 exibe os valores de E_a e de A os quais podem ser obtidos tanto a partir da representação gráfica de $\ln(k)$ versus $1/T$, quanto através da Equação de Arrhenius (15).

Tabela B.2 – Valores obtidos de E_a e de A .

$[(1/T_0) - (1/T_f)] (K^{-1})$	$\ln(k_f/k_0)$	$E_a/R (K)$	$E_a (kJ/mol)$	$\ln A$	$A (min^{-1})$
0,000281	0,034229	1236,3	10,28	-2,43	$8,8 \times 10^{-2}$

APÊNDICE C

C. Dados experimentais e dados obtidos a partir do modelo cinético, correspondentes às concentrações de glicerol, ácido láctico e ácido D-glucônico, a 220 °C.

Na Tabela C.1 são exibidos os valores de $C_{gli.}$, $C_{ác. lát.}$ e $C_{ác. D-Gluc.}$, obtidos experimentalmente, a 220 °C.

Tabela C.1 – Valores obtidos de $C_{ác. lát.}$.

t (min.)	$C_{gli.}$ (g/L)	$C_{ác. lát.}$ (g/L)	$C_{ác. D-Gluc.}$ (g/L)
0	16,92	0	0
30	6,78612	10,575	0,7368
60	5,32704	14,382	0,852
90	4,48721	14,805	0,7944
95	4,48721	14,805	0,7944

Com base no modelo cinético para a concentração de glicerol (Equação 16), a concentração de ácido láctico ($C_{ác. lát.}$) foi obtida utilizando a Equação 18 (ver item 4.2.1). De maneira similar, o modelo cinético foi usado para prever a concentração de ácido D-glucônico ($C_{ác. D-Gluc.}$) num dado instante t . A Tabela C.2 exhibe os valores de $C_{gli.}$, $C_{ác. lát.}$ e $C_{ác. D-Gluc.}$, obtidos experimentalmente, a 220 °C.

Tabela C.2 – Valores de $C_{ác. lát.}$ e $C_{ác. D-gluc.}$ obtidos a partir do modelo cinético.

t (min.)	$C_{gli.}$ (g/L)	$C_{ác. lát.}$ (g/L)	$C_{ác. D-Gluc.}$ (g/L)
0	16,92	0	0
5	15,228	3,834271	0,28251024
10	13,656	6,681166	0,46465828
15	12,204	8,794947	0,582097947
20	10,872	10,3644	0,657816991
25	9,66	11,5297	0,706636728
30	8,568	12,39492	0,738113177
35	7,596	13,03733	0,758407569
40	6,744	13,51432	0,771492347
45	6,012	13,86847	0,779928738
50	5,4	14,13142	0,785368087
55	4,908	14,32667	0,7888751
60	4,536	14,47163	0,79113624
65	4,284	14,57926	0,792594107
70	4,152	14,65918	0,793534065
75	4,082	14,71851	0,794140101
80	4,006	14,76257	0,794530842
85	3,9927	14,79528	0,794782771
90	3,9915	14,81957	0,794945203
95	3,9908	14,8376	0,79504993
100	3,9902	14,85099	0,795117453

Os dados das Tabelas C.1 e C.2 foram plotados no gráfico representado pela Figura 4.3.

APÊNDICE D

D. Dados experimentais e dados obtidos a partir do modelo cinético.

As Tabelas D.1 e D.2 exibem os valores de $C_{\text{ác. lát.}}$ e $C_{\text{ác. D-Gluc.}}$, respectivamente, os quais foram obtidos experimentalmente para as temperaturas de 160 °C, 190 °C e 220 °C.

Tabela D.1 – Valores obtidos de $C_{\text{ác. lát.}}$.

t (min.)	$C_{\text{ác. lát.}}$ (g/L)		
	160 °C	190 °C	220 °C
0	0	0	0
30	7,191	8,883	10,575
60	11,421	10,998	14,382
90	10,575	11,844	14,805
95	10,575	11,844	14,805

Tabela D.2 – Valores obtidos de $C_{\text{ác. D-Gluc.}}$.

t (min.)	$C_{\text{ác. D-Gluc.}}$ (g/L)		
	160 °C	190 °C	220 °C
0	0	0	0
30	0,276	0,564	0,7368
60	0,3624	0,8232	0,852
90	0,2904	0,5784	0,7944
95	0,2904	0,5784	0,7944

A concentração de ácido láctico ($C_{\text{ác. lát.}}$) foi obtida usando a Equação 18 (ver item 4.2.1). De forma análoga, o modelo cinético foi usado para prever a concentração de ácido D-glucônico ($C_{\text{ác. D-Gluc.}}$) num dado instante t . A Tabela D.3 exhibe os valores de

$C_{ác. lát.}$ e $C_{ác. D-Gluc.}$, para as temperaturas de 160 °C, 190 °C e 220 °C, obtidos a partir do modelo cinético.

Tabela D.3 – Valores de $C_{ác. lát.}$ e $C_{ác. D-gluc.}$ obtidos a partir do modelo cinético.

t (min.)	$C_{ác. lát.}$ (g/L)			$C_{ác. D-Gluc.}$ (g/L)		
	160 °C	190 °C	220 °C	160 °C	190 °C	220 °C
0	0	0	0	0	0	0
5	2,744169	3,049562	3,834271	0,103358	0,205545	0,28251
10	4,781888	5,31393	6,681166	0,170008	0,338079	0,464658
15	6,295025	6,995275	8,794947	0,212987	0,423536	0,582098
20	7,418625	8,243712	10,3644	0,240702	0,478638	0,657817
25	8,25297	9,170705	11,5297	0,258574	0,514168	0,706637
30	8,872524	9,859018	12,39492	0,270099	0,537077	0,738113
35	9,332582	10,37011	13,03733	0,27753	0,551849	0,758408
40	9,674205	10,7496	13,51432	0,282323	0,561374	0,771492
45	9,927881	11,03138	13,86847	0,285413	0,567515	0,779929
50	10,11625	11,24061	14,13142	0,287406	0,571475	0,785368
55	10,25613	11,39597	14,32667	0,288691	0,574029	0,788875
60	10,36	11,51133	14,47163	0,289519	0,575675	0,791136
65	10,43713	11,59698	14,57926	0,290054	0,576737	0,792594
70	10,4944	11,66059	14,65918	0,290398	0,577421	0,793534
75	10,53693	11,70781	14,71851	0,290621	0,577863	0,79414
80	10,56851	11,74288	14,76257	0,290764	0,578147	0,794531
85	10,59196	11,76891	14,79528	0,290856	0,578331	0,794783
90	10,60937	11,78825	14,81957	0,290916	0,578449	0,794945
95	10,6223	11,8026	14,8376	0,290954	0,578526	0,79505
100	10,6319	11,81326	14,85099	0,290979	0,578575	0,795117

A partir dos dados das Tabelas D.1, D.2 e D.3, foram construídos os gráficos representados pelas Figuras 4.4a e 4.4b.