



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

MARIA ROSIENE ANTUNES ARCANJO

**CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE PALÁDIO E PLATINA SUPORTADOS
EM CARBONO ATIVADO**

FORTALEZA

2017

MARIA ROSIENE ANTUNES ARCANJO

CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS DE PALÁDIO E PLATINA SUPORTADOS EM CARBONO
ATIVADO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira
Coorientador: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A698c Arcanjo, Maria Rosiene Antunes.
Conversão de glicerol em ácido lático utilizando catalisadores heterogêneos de paládio e platina suportados em carbono ativado / Maria Rosiene Antunes Arcanjo. – 2017.
123 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.
Coorientação: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior.
1. Catálise. 2. Ácido lático. 3. Gliceroquímica. 4. Metais nobres. I. Título.

CDD 660

MARIA ROSIENE ANTUNES ARCANJO

CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS DE PALÁDIO E PLATINA SUPORTADOS EM CARBONO
ATIVADO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Aprovada em: 11/10/2017.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a. Sibebe Berenice Castellã Pergher
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Prof^a. Dr^a. Rita Karolinny Chaves de Lima
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Ivonete e Pedro e a minha
amada irmã Modiane.

AGRADECIMENTOS

À Deus e a São Francisco de Canindé pela proteção e saúde concedidas para que eu continuasse resiliente nessa caminhada. Aos meus amados pais (Ivonete e Pedro), minha eterna gratidão por tudo que fizeram e fazem por mim. A minha querida irmã (Modiane), minha melhor amiga e companheira, grata por todos esses anos ao meu lado.

Aos colegas e amigos do Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes pelas conversas produtivas e pelos momentos de descontração. Aos meus grandes amigos, Keuliane, Tiago e Micael, pela amizade verdadeira e apoio dados mesmo na distância.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo S. Vieira pela acolhida e confiança durante a realização deste estudo, assim como ao meu coorientador, Prof. Dr. Ivanildo J. S. Jr. Aos Professores Dr. Juan Antonio Melero, Dr. Gabriel Molares, Dr. José Iglesias e a Prof^a. Dra. Marta Paniagua pelas expressivas contribuições e valiosas sugestões em meu estágio de doutorado no exterior (Universidade Rey Juan Carlos, Espanha). Agradeço pela consideração e confiança que desde o princípio depositaram em mim.

Aos Laboratórios de: Polímeros e Inovação de Materiais do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, de Raio X do Departamento de Física, de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂), de Pesquisa em Processo Biotecnológicos (GPBio) do Departamento de Engenharia Química e a Central analítica ambos da Universidade Federal do Ceará, pelas análises realizadas.

À CAPES-FUNCAP e ao Programa de Doutorado Sanduiche no Exterior (PDSE) pelo apoio financeiro concedido.

À todos os que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho: Obrigado!

“E se você acordasse amanhã somente com o que você agradeceu hoje? O que você teria?”

RESUMO

Para cada 9 toneladas de biodiesel produzido, cerca de 1 tonelada de glicerol bruto é formado. Para 2020, estima-se que a produção mundial de glicerol atingirá 3 milhões de toneladas, enquanto a sua demanda não será superior a 500 mil toneladas, com isso são necessárias alternativas para o uso do glicerol residual, a fim de assegurar tanto a viabilidade econômica da produção de biodiesel quanto o impacto gerado no meio ambiente com esse volume excedente. Devido à sua elevada funcionalização, o glicerol pode ser transformado em diversos produtos de valor agregado, como o ácido lático. Nesse contexto, a presente tese investigou a produção de ácido lático a partir do glicerol, utilizando Pd (Paládio) e Pt (Platina) suportados em carbono ativado (CA) como catalisadores. Os catalisadores Pt e Pd suportados em CA foram sintetizados e caracterizados mediante as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), análise textural, espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS), espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e método de Boehm. Foram realizados estudos dos parâmetros que influenciam no desempenho dos catalisadores como: carga de metal (%), quantidade de catalisador (g), razão molar NaOH:Glicerol, pré-tratamento do suporte (CA), temperatura e tempo reacional. As condições operacionais que maximizaram o teor de ácido lático e seu rendimento foram: temperatura (230 °C), tempo de reação (180 min), carga de catalisador (5% Pt e 10% Pd) e NaOH:Glicerol (1,1) para ambos catalisadores. Os catalisadores estudados foram considerados estáveis por 5 ciclos de reuso, obtendo-se conversões que variaram de 85,9 a 99%, e 88,3 a 99% para 5% Pt e 10% Pd suportados em CA, respectivamente. Finalmente, testes catalíticos com a própria glicerina advinda da produção do biodiesel para ambos catalisadores estudados foram realizados, obtendo-se resultados menores em relação aos testes catalíticos realizados com glicerol puro, contudo considerados satisfatórios tendo em vista que a glicerina bruta ainda pode ser purificada para retirada de possíveis impurezas que podem estar influenciando o desempenho dos catalisadores estudados.

Palavras-chave: Catálise. Ácido lático. Gliceroquímica. Metais nobres.

ABSTRACT

For every 9 tons of biodiesel produced, about 1 ton of crude glycerol is formed. By 2020 it is estimated that world production of glycerol will reach 3 million tons, while its demand will not exceed 500 thousand tons, so alternatives are needed for the use of residual glycerol in order to ensure both economic viability of the biodiesel production and the impact generated in the environment with this surplus volume. Due to its high functionalization, glycerol can be transformed into several value-added products, such as lactic acid. In this context, the present thesis investigated the production of lactic acid from glycerol using Pd (palladium) and Pt (platinum) supported on activated carbon as catalysts. The Pt and Pd catalysts supported on AC were synthesized and characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission (TEM), Textural Analysis Techniques, Spectroscopy X-ray Photoelectron (XPS), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Boehm's method. It was studied the parameters that influence the performance of the catalysts as: metal loading (%), amount of catalyst (g), molar ratio NaOH:Glycerol, support pretreatment (AC), temperature and time reaction. The operating conditions which maximized the lactic acid content and its yield were: temperature (230 °C), reaction time (180 minutes), catalyst concentration (5% Pt and 10% Pd) and NaOH:Glycerol (1.1) for both catalysts. The catalysts studied were considered stable for 5 cycles of reuse, obtaining conversions ranging from 85.9 to 99%, and 88.3 to 99% for 5% Pt and 10% Pd for AC, respectively. Finally, catalytic tests with the own glycerine coming from the biodiesel production for both catalysts studied were obtained, obtaining smaller results in relation to the catalytic tests carried out with pure glycerol, however considered satisfactory considering that the crude glycerin can still be purified to removal of possible impurities that may be influencing the performance of the catalysts studied.

Keywords: Catalysis. Lactic acid. Glycerochemistry. Noble metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Conversão do glicerol em produtos de valor agregado.....	24
Figura 2	– Processo convencional da produção de ácido lático por bioprocessos.....	28
Figura 3	– Síntese química de produção do ácido lático.....	29
Figura 4	– Caminhos reacionais discutidos por (A) Shen et al. (2010), (B) Auneau et al. (2011) e (C) Purushothaman et al. (2014).....	38
Figura 5	– Fluxograma da metodologia experimental.....	46
Figura 6	– Resumo da síntese dos catalisadores de Pd/CA (A) e Pt/CA (B).....	48
Figura 7	– Procedimento reacional e separação de produtos e catalisadores.....	56
Figura 8	– Padrões de difração de raio X do suporte (CA), catalisadores novos (Pd/C-Novo, Pt/C-Novo) e usados (Pd/C-Usado, Pt/C-Usado).....	63
Figura 9	– Imagens de MEV: Carbono Ativado (A), Pd/C-Novo (B), Pd/C-Usado (C), Pt/C-Novo (D), Pt/C-Usado (E) em ampliações de 3000x.....	65
Figura 10	– Imagens de MET: Carbono Ativado (A1, A2, A3), Pd/C-Novo (B1, B2, B3), Pd/C-Usado (C1, C2, C3), Pt/C-Novo (D1, D2, D3), Pt/C-Usado (E1, E2, E3) em diferentes magnitudes.....	67
Figura 11	– Histogramas da distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores Pd/C-Novo (A), Pd/C-Usado (B), Pt/C-Novo (C) e Pt/C-Usado (D).....	68
Figura 12	– Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ correspondentes ao carbono ativado (A), 10% Pd/C (B) e 5% Pt/C (C) antes e depois da reação catalítica	69
Figura 13	– Espectros de XPS para os catalisadores novos e usados (A) 10%Pd/C na região do Pd 3d. (B) 5%Pt/C na região do Pt 4f.....	70
Figura 14	– Caminho reacional da conversão de glicerol em ácido lático proposto por Purushothaman <i>et al.</i> (2014).....	71

Figura 15	– Efeito do teor metálico na conversão do glicerol % (■), seletividade a AL % (●) e rendimento a AL % (▲): (a) Efeito do teor de paládio (0,2 g de catalisador) e (b) Efeito do teor de platina (0,5 g de catalisador). Condições reacionais: 100 mL de sol. (0,5 mol/L glicerol, 0,55 mol/L NaOH), 230 °C, 3 h.....	72
Figura 16	– Efeito da quantidade de catalisador na conversão do glicerol % (■), seletividade a AL % (□) e rendimento a AL % (■): (a) 10% Pd/C e (b) 5% Pt/C. Condições reacionais: 100 mL de sol. (0,5 mol/L glicerol, 0,55 mol/L NaOH), 230 °C, 3 h.....	74
Figura 17	– Efeito de NaOH/glicerol na conversão de glicerol % (■), seletividade a AL % (●) e rendimento a AL % (▲). (a) 10% Pd/C (0,2 g) e (b) 5% Pt/C (0,4 g). Condições reacionais: 100 mL de solução 0,5 mol/L glicerol, 230 °C, 3 h.....	75
Figura 18	– Efeito do tempo e temperatura de reação 200 °C (●), 230 °C (■) na: (a) conversão de glicerol e (b) seletividade a AL para 10% Pd/C. Condições de reação: 100 mL de sol. (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 M de NaOH), 0,2 g de catalisador.....	76
Figura 19	– Efeito do tempo e temperatura de reação, 200 °C (●), 230 °C (■) na: conversão de glicerol e seletividade a AL para o catalisador 5% Pt/C. Condições reacionais: 100 mL de sol. (0,5 mol/L glicerol, 0,55 mol/L de NaOH), 0,4 g de catalisador.....	77
Figura 20	– Efeito do reuso dos catalisadores no desempenho reacional. Condições reacionais: 100 mL de sol. (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 mol/L NaOH), (a) 0,2 g de 10% Pd/C, 230 °C, 3 h. (b) 0,4 g de 5% Pt/C, 230 °C, 3 h. Conversão % (■), seletividade % (□) e rendimento % (■).....	78
Figura 21	– Difratoograma de raios X do suporte sem pré-tratamento (— CA) e pré-tratados a 50 °C (— CA50), a 70 °C (— CA70) e a 90 °C (— CA90).....	83
Figura 22	– Difratoograma de raios X dos catalisadores de Pt/CA com diferentes cargas de Pt (1, 5 e 10%) suportados em CA pré-tratados a 50 °C (— CA50), a 70 °C (— CA70) e a 90 °C (— CA90).....	84
Figura 23	– Difratoograma de raios X dos catalisadores de Pd/CA com diferentes	

	cargas de metal (1, 5 e 10%) suportados em CA pré-tratados a 50 °C (— CA50), a 70 °C (— CA70) e a 90 °C (— CA90).....	84
Figura 24	– Difratoograma de raios X dos catalisadores de 5% Pt/CA50 (—) e 10% Pd/CA50 (—) após o processo catalítico.....	85
Figura 25	– Microscopias do CA antes do pré-tratamento (CA) e após o pré-tratamento com HNO ₃ 5% nas temperaturas de 50, 70 e 90 °C, com ampliação de 1500x.....	86
Figura 26	– Microscopias dos catalisadores de Pt/CA com diferentes cargas de Pt (1, 5 e 10%), com ampliações de 2000x e 2500x.....	87
Figura 27	– Microscopias dos catalisadores de Pd/CA com diferentes cargas de Pd (1, 5 e 10%), com ampliação de 2000x.....	87
Figura 28	– Histogramas da distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores (A) Pt/CA a 50 °C, (B) Pt/CA a 70 °C, (C) Pt/CA a 90 °C, (D) Pt/CA a 50 °C, (E) Pt/CA a 70 °C e (F) Pt/CA a 90 °C.....	88
Figura 29	– Microscopias dos catalisadores usados: 5% Pt/CA50 e 10% Pd/CA50 com ampliação de 2000x.....	89
Figura 30	– Histogramas da distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores (A) 5%Pt/CA50 e (B) 10%Pd/CA50 após o uso.....	90
Figura 31	– TEM imagens: 5% Pt/CA50 novo (A1 e A2) e 10% Pd/CA50 novo (B1 e B2).....	90
Figura 32	– Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ correspondentes ao carbono ativado pretratados (A), 5% Pt/CA novos (B) e 10% Pd/CA novos (C) e usados (D).....	92
Figura 33	– Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidos dos carbonos pré-tratados (A), catalisadores de Pt/C (B) e Pd/C (C) novos e usados (D).....	93
Figura 34	– (■) Conversão de glicerol (□) Seletividade a AL e (■) Rendimento a AL para os catalisadores com 1, 5 e 10% de Pt suportados em CA pré-tratados a 50, 70 e 90 °C. Condições reacionais: sol. aq. de 20 mL (0,5 mol/L de glicerol, 0, 55 mol/L de NaOH), 0,05 g de catalisador, 230 °C, 700 rpm, 180 min.....	95
Figura 35	– (■) Conversão de glicerol (□) Seletividade a AL e (■) Rendimento a AL para os catalisadores com 1, 5 e 10% de Pd suportados em CA pré-	

	tratados a 50, 70 e 90 °C. Condições reacionais: sol. aq. de 20 mL (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 mol/L de NaOH), 0,05 g de catalisador, 230 °C, 700 rpm, 180 min.....	96
Figura 36	– Conversão (■), Seletividade (●) e Rendimento a AL (▲) vs tempo (min) da produção de AL no meio reacional catalisado por 5% Pt/CA50 (A) e 10%Pd/CA50 (B). Condições reacionais: sol. Aq. de 100 mL (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 mol/L de NaOH), 0,2 g de catalisador, 230 °C, 700 rpm.....	97
Figura 37	– Efeito da NaOH:Glicerol (X_3) e da quantidade de catalisador (X_2) na conversão (A) e no rendimento (B) a AL utilizando 5%Pt/CA50 para temperatura ($X_1 = +1$).....	100
Figura 38	- Efeito da NaOH:Glicerol (X_3) e da quantidade de catalisador (X_2) na conversão (A) e no rendimento (B) a AL utilizando 10%Pt/CA50 para temperatura ($X_1 = +1$).....	100
Figura 39	– Desempenho do catalisador 5%Pt/CA50 em sucessivos ciclos de reação: Conversão (■), Seletividade a AL (□) e Rendimento (■).....	101
Figura 40	– Desempenho do catalisador 10%Pd/CA50 em sucessivos ciclos de reação: Conversão (■), Seletividade a AL (□) e Rendimento (■).....	102
Figura 41	– Avaliação dos catalisadores utilizando glicerol bruto advindo da produção do biodisel: conversão (■), seletividade a AL (□) e rendimento a AL (■).....	104

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	– Estrutura química da molécula do glicerol e suas propriedades.....	23
Tabela 2	– Derivados da conversão catalítica do glicerol.....	25
Tabela 3	– Estrutura da molécula do ácido láctico e suas propriedades.....	26
Tabela 4	– Estudos realizados com a conversão de glicerol em ácido láctico.....	33
Tabela 5	– Técnicas de caracterização utilizadas para o presente estudo.....	49
Tabela 6	– Fatores independentes e níveis utilizados para a otimização: quantidade de catalisador (g), NaOH/Glicerol e temperatura reacional do processo catalítico.....	58
Tabela 7	– Planejamento experimental de otimização do processo da produção de ácido láctico a partir da conversão de glicerol utilizando Pd e Pt suportados em CA.....	58
Tabela 8	– Propriedades texturais do suporte, catalisadores novos e usados: Area BET (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p).....	69
Tabela 9	– Grupos funcionais dos carbonos pré-tratados com HNO_3 (5%) em diferentes temperaturas.....	80
Tabela 10	– EDS dos catalisadores sintetizados com CA pré-tratado em diferentes temperaturas.....	89
Tabela 11	– Parâmetros estruturais do carbono ativado pré-tratado em diferentes temperaturas e dos catalisadores com melhor desempenho reacional.....	91
Tabela 12	– Planejamento experimental e resultados obtidos para a otimização da conversão, seletividade e rendimento a AL utilizando 5%Pt/CA50. Condições reacionais: 700 rpm, 40 minutos.....	99
Tabela 13	– Planejamento experimental e resultados obtidos para a otimização da conversão, seletividade e rendimento a AL utilizando 10%Pd/CA50. Condições reacionais: 700 rpm, 40 minutos.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
GRAS	Geralmente Reconhecido como Seguro
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	<i>Joint Committee For Powder Diffraction Standards</i>
CA	Carbônio Ativado
AL	Ácido Lático
DRX	Difração de Raio X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
ICP-OES	Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Introdução e justificativa.....	19
1.2	Objetivo geral.....	20
1.2.1	<i>Objetivos específicos.....</i>	21
2	ESTADO DA ARTE.....	22
2.1	Valorização do glicerol: conversão catalítica heterogênea em ácido láctico.....	22
2.2.1	<i>Fundamentação teórica.....</i>	22
2.2.2	<i>Glicerol e suas aplicações.....</i>	23
2.2.3	<i>Ácido láctico e suas aplicações.....</i>	25
2.2.4	<i>Produção de ácido láctico.....</i>	27
2.2.5	<i>Conversão catalítica do glicerol a ácido láctico.....</i>	29
2.2.5.1	<i>Catálise homogênea vs. Heterogênea.....</i>	29
2.2.5.2	<i>Influência do suporte e dos metais nobres.....</i>	31
2.2.5.3	<i>Catalisadores suportados em carbono ativado.....</i>	32
2.2.5.4	<i>Catalisadores utilizados na oxidação de glicerol.....</i>	33
2.2.6	<i>Perspectivas futuras e conclusões.....</i>	44
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	46
3.1	Materiais e métodos.....	46
3.1.1	<i>Materiais</i>	46
3.1.2	<i>Preparação do suporte e síntese dos catalisadores.....</i>	47
3.1.2.1	<i>Preparação do carbono ativado (CA).....</i>	47
3.1.2.2	<i>Síntese dos catalisadores de Pd e Pt.....</i>	47
3.3	Caracterização do suporte e catalisadores.....	49
3.3.1	<i>Difração de Raio X (DRX).....</i>	49
3.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....</i>	50
3.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</i>	51
3.3.4	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS).....</i>	51
3.3.5	<i>Adsorção e Dessorção de N₂ a -196 °C.....</i>	52

3.3.6	<i>Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado - ICP OES.....</i>	53
3.3.7	<i>Titulação de Boehm.....</i>	53
3.4	Testes catalíticos.....	56
3.4.1	<i>Testes catalíticos realizados na seção 4.1.....</i>	56
3.4.2	<i>Testes catalíticos realizados na seção 4.2.....</i>	57
3.4.3	<i>Reuso e estabilidade.....</i>	59
3.4.4	<i>Avaliação do uso da glicerina bruta no processo reacional.....</i>	59
3.5	Análise dos produtos.....	60
3.5.1	<i>Metodologia analítica utilizada na seção 4.1.....</i>	60
3.5.2	<i>Metodologia analítica utilizada na seção 4.2.....</i>	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1	Conversão de glicerol em ácido lático utilizando catalisadores de Pd e Pt suportados em carbono ativado.....	62
4.1.1	<i>Caracterização dos catalisadores.....</i>	62
4.1.1.1	<i>DRX.....</i>	62
4.1.1.2	<i>MEV-EDX.....</i>	64
4.1.1.3	<i>MET.....</i>	66
4.1.1.4	<i>Propriedades Texturais.....</i>	68
4.1.1.5	<i>XPS.....</i>	70
4.1.1.6	<i>ICP-OES.....</i>	71
4.1.2	<i>Testes Catalíticos.....</i>	71
4.1.2.1	<i>Influência (%) de metal Pd e Pt no suporte (Carbono Ativado).....</i>	72
4.1.2.2	<i>Influência da quantidade de catalisador (g) na reação.....</i>	73
4.1.2.3	<i>Influência da razão molar NaOH/Glicerol.....</i>	74
4.1.2.4	<i>Influência do tempo e temperatura reacional.....</i>	76
4.1.2.5	<i>Reuso e Estabilidade Catalítica.....</i>	78
4.1.3	<i>Conclusões parciais.....</i>	79
4.2	Pt/CA e Pd/CA como catalisadores na conversão de glicerol em ácido lático: efeito das modificações superficiais nas propriedades do suporte.....	79
4.2.1	<i>Caracterizações.....</i>	80
4.2.1.1	<i>Método de BOEHM.....</i>	80

4.2.1.2	<i>DRX</i>	82
4.2.1.3	<i>MEV-EDX e MET</i>	85
4.2.1.4	<i>Propriedades Texturais</i>	91
4.2.2	Testes catalíticos	94
4.2.2.1	<i>Influência do pré-tratamento do suporte no desempenho catalítico</i>	94
4.2.2.2	<i>Acompanhamento do desempenho da reação com o tempo</i>	97
4.2.2.3	<i>Otimização da conversão de glicerol em ácido lático</i>	98
4.2.2.4	<i>Reuso e Estabilidade dos catalisadores</i>	101
4.2.3	<i>Conclusões parciais</i>	102
4.3	Desempenho catalítico dos catalisadores sintetizados nos capítulos 4.1 e 4.2 utilizando glicerina advinda da produção do biodiesel	103
4.3.1	<i>Avaliação de 5%Pt/C, 10%Pd/C, 5%Pt/CA50 e 10%Pd/CA50</i>	103
5	CONCLUSÕES	106
	REFERÊNCIAS	107
	APÊNDICE A – MATERIAIS	120
	APÊNDICE B – CROMATOGRAMA HPLC	121
	APÊNDICE C – TRABALHOS PUBLICADOS	122

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução e justificativa

A utilização de biomassa renovável e derivados como alternativas aos combustíveis fósseis tem se tornado essencial para o desenvolvimento sustentável da sociedade, nesse contexto, a produção de biodiesel tem aumentado drasticamente nos últimos anos. No entanto, é produzido um enorme volume excedente de glicerol com a produção de biodiesel (cerca de 10% em peso), o que acelera a busca por alternativas para seu uso, além das aplicações já existentes no mercado mundial, tornando assim a cadeia produtiva do biodiesel também mais rentável. Para este fim, vários processos de conversão catalítica, têm sido propostos para a transformação desse excesso de glicerol em produtos químicos de alto valor agregado, como o ácido láctico.

O interesse crescente em ácido láctico (AL) está relacionado a muitos aspectos, entre os quais, citam-se: seu alto valor agregado, ser considerado um produto GRAS (Geralmente Reconhecido como Seguro), ser reconhecido como inofensivo pela *Food and Drug Administration* (FDA), possuindo ampla aplicação industrial. Tradicionalmente, o ácido láctico é utilizado na indústria alimentícia, mas recentemente vem sendo utilizado para a produção de polímeros diferentes, como o poli (ácido láctico) (PAL), que é um termoplástico biodegradável. O desenvolvimento de rotas de síntese química para a produção desse ácido tem despertado grande interesse nos pesquisadores devido ao custo e baixo impacto ambiental, como a utilização de catálise heterogênea.

Serão utilizados nesse estudo catalisadores heterogêneos de Paládio (Pd) e Platina (Pt) suportados em carbono ativado (CA) comercial. A vantagem desses catalisadores em relação aos catalisadores homogêneos é que eles apresentam características específicas como: utilização de reatores mais simples, maior resistência mecânica dos catalisadores, separação mais simples dos produtos e do catalisador, o que conseqüentemente minimiza as etapas de purificação. Além disso, catalisadores heterogêneos apresentam maior estabilidade e fácil regeneração. Estas características atendem de forma relevante a maioria das exigências para que o catalisador seja considerado ótimo industrialmente, contudo, o baixo custo dos catalisadores também é uma característica importante, sendo considerada relativa, uma vez que depende de quantos ciclos o catalisador poderá ser utilizado e sua atividade catalítica. O uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado dos metais nobres, uma diminuição da sua quantidade é economicamente vantajosa.

Os suportes possuem diversas funções, sendo a mais importante a promoção da área específica do catalisador. O suporte ideal é aquele cuja função é a de melhorar a dispersão das fases ativas (metálicas), sem apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis. Dentre toda a vasta gama de materiais disponíveis, um dos mais utilizados industrialmente é o carbono ativado, devido sua alta área, porosidade e estabilidade química. Atualmente há uma crescente necessidade de desenvolver catalisadores que sejam ativos e seletivos simultaneamente para os produtos desejados. O uso de catalisadores metálicos possui a vantagem de ter elevadas atividades catalíticas, como já reportados em alguns estudos, catalisadores de Pd e Pt são frequentemente utilizados em reações de oxidação, visto que possuem alto ponto de fusão e ebulição, são bons condutores de calor e possuem estados de oxidação variados com elétrons *d* desemparelhados para formação de diversas ligações.

A valorização do glicerol é uma das linhas de pesquisa do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal do Ceará (UFC), que visa o desenvolvimento de processos de conversão desse substrato por rotas químicas. Vale ressaltar que em um trabalho prévio realizado por Marques *et al.*, 2015 com catalisadores de paládio suportados em carbono ativado obteve-se um melhor desempenho na temperatura de 230 °C, no tempo total de 180 minutos de reação. Nestas condições foi possível obter 95,9% de conversão de glicerol e 52,3% de seletividade a ácido láctico, resultando em um rendimento em ácido láctico de 50,1%. Além disso, o catalisador apresentou estabilidade por cinco ciclos de reação sem perda significativa de atividade ou seletividade. Dessa forma, faz-se necessário um estudo aprofundado sobre todos os fatores que podem influenciar nesse processo catalítico, ressaltando o estudo da modificação química realizada na superfície do carbono ativado (suporte), visando valores de seletividade e rendimento maiores para a produção de ácido láctico.

1.2 Objetivo geral

Este estudo teve como objetivo geral a conversão de glicerol em ácido láctico utilizando catalisadores heterogêneos de Pd/CA e Pt/CA, centrando-se na busca pelo aumento da seletividade e rendimento ao ácido láctico, e conseqüentemente, contribuindo como alternativa viável ao uso do excesso de glicerol gerado pela indústria de biodiesel, ampliando com isso também o conhecimento sobre o uso desses catalisadores em processos semelhantes.

1.2.1 Objetivos Específicos

Sendo essa uma das linhas de pesquisa do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) do Departamento de Engenharia Química da UFC, resultados prévios apontaram para uma alta conversão a ácido láctico embora parâmetros como seletividade e rendimento ainda sejam considerados significativamente baixos. Para superar essas limitações e alcançar o objetivo geral desse estudo propõe-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar os catalisadores de Pd e Pt suportados em Carbono Ativado comercial (NORIT);
- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais: modificação química no suporte CA, razão molar NaOH: Glicerol (glicerol comercial), carga de metal no suporte (%), quantidade de catalisador (g), temperatura e tempo de reação na conversão, seletividade e rendimento do produto de interesse;
- Utilizar cromatografia líquida de alta performance (HPLC – High Performance Liquid Chromatography) para a identificação dos produtos da reação catalítica;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores por ciclos de reutilização na condição operacional de seu melhor desempenho;
- Caracterizar os catalisadores antes e após a reação de modo, a correlacionar suas propriedades físico-química com o desempenho do catalisador;
- Com as condições em que os catalisadores obtiveram melhor desempenho avaliar transformação da glicerina bruta (advinda de uma indústria de biodiesel) em ácido láctico;

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Valorização do glicerol: conversão catalítica heterogênea em ácido lático

Impulsionado pelo grande interesse em energias renováveis, o consumo e produção do biodiesel cresceu acentuadamente nas últimas décadas, gerando com isso volume excedente do seu principal subproduto, o glicerol. Visando alternativas para o uso desse subproduto, vários processos de conversão catalítica têm sido propostos para a transformação desse excesso de glicerol em produtos químicos de alto valor agregado, tais como: 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, éteres de glicerol, polímeros, gás de síntese, ácido acrílico e ácidos orgânicos, como o ácido lático. Esta revisão centra-se nos recentes estudos realizados sobre a conversão catalítica do glicerol em ácido lático utilizando diferentes catalisadores heterogêneos, avaliando com isso, os fatores de influência para o processo catalítico e mecanismos de reação propostos.

2.2.1 Fundamentação teórica

Pesquisas recentes preveem uma produção brasileira de biodiesel de aproximadamente 40 milhões de m³ para 2035, apenas com o processo de transesterificação, sendo que a produção mundial vai ultrapassar 100 milhões de m³. Contudo, com o aumento do uso mundial de biocombustíveis, o principal subproduto dessa produção, o glicerol tem sido acumulado no meio ambiente. Para cada 9 toneladas de biodiesel produzido, cerca de 1 tonelada de glicerol bruto é formado. Em 2020, estima-se que a produção mundial de glicerol atingirá 3 milhões de toneladas, enquanto sua demanda não será superior a 500 mil toneladas (POLETO *et al.*, 2016). Portanto, é necessário procurar formas alternativas para o uso do glicerol residual, a fim de assegurar tanto a viabilidade econômica da produção de biodiesel quanto o impacto gerado no meio ambiente com esse volume excedente (SIMON *et al.*, 2015).

Devido à sua elevada funcionalização, o glicerol pode ser transformado em diversos produtos de valor agregado, como o ácido lático. O ácido lático é utilizado convencionalmente como um acidulante e/ou conservante na indústria alimentícia, contudo, também tem sido utilizado como matéria-prima para a produção de produtos farmacêuticos, cosméticos, têxteis, couro e polímero biodegradável (Poli (ácido lático)). O poli (ácido lático) possui ampla aplicação em uma variedade de campos, devido a sua biodegradabilidade e

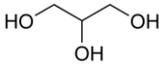
biocompatibilidade. Esse ácido orgânico pode ser produzido por síntese química ou por bioprocessos. No entanto, este último, que é o processo predominante da produção de ácido láctico, tem várias desvantagens, tais como a grande quantidade de gastos de água, baixa velocidade de reação e custo elevado, devido à sua separação e purificação nos processos de downstream. O desenvolvimento de rotas de síntese química para a produção desse ácido tem despertado grande interesse nos pesquisadores devido ao custo e baixo impacto ambiental (FENG *et al.*, 2014).

Ainda não foram encontrados dados que reportem a disponibilidade em grande escala para o aproveitamento excedente de glicerol, devido a sua baixa pureza (mistura com metanol que não reagiu, triglicerídeos, sais e catalisadores) e alta intensidade de energia necessária para a destilação (TASNADI-ASZTALOS *et al.*, 2015). As grandes diferenças entre o preço de glicerol bruto e glicerol refinado, somada à sua versatilidade química faz com que seja realizada uma intensa pesquisa para o desenvolvimento de usos alternativos e tecnologias práticas para utilizar o glicerol bruto com posterior separação e purificação do produto de interesse. Neste sentido, as possibilidades químicas de transformação de glicerol são reportadas a seguir.

2.2.2 Glicerol e suas aplicações

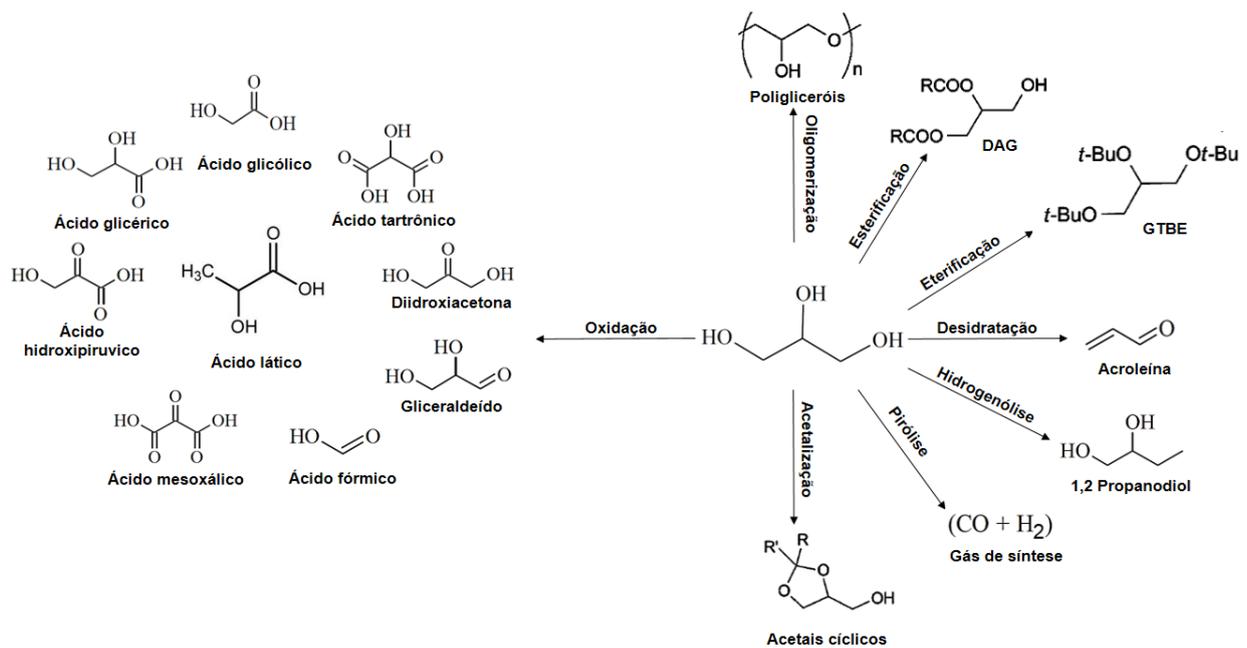
A molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol) é um tri-álcool altamente reativo composto por três grupos hidroxilas (TABELA 1). A presença de três grupos hidroxilas na estrutura da molécula do glicerol é responsável por sua solubilidade em água, por sua natureza higroscópica, sendo capaz de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Sua fácil utilização se dá devido à combinação entre as suas propriedades físico-químicas, a compatibilidade com outras substâncias e fácil manuseio (ARAÚJO; LIMA; LIMA, 2011).

Tabela 1 – Estrutura química da molécula do glicerol e suas propriedades.

Estrutura	Massa Molar	Densidade	Ponto de ebulição	Ponto de fusão
	92,09 g.mol ⁻¹	1,26 g.cm ⁻³	290 °C	18,1 °C

As aplicações tradicionais de glicerol são em indústrias de cosméticos, alimentícias e farmacêuticas, sendo que para estas aplicações comerciais a qualidade do glicerol deve possuir uma pureza aceitável $> 98\%$, que é diferente do glicerol obtido em usinas de biodiesel. Portanto, é necessário desenvolver processos que gerem produtos de maior valor agregado. Além disso, o uso adequado de glicerol pode reduzir os custos de produção de biodiesel em até $6,5\%$ (RASTEGARI & GHAZIASKAR, 2014). Atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas sobre a conversão do glicerol através de processos catalíticos, tais como reações de reforma líquida e gasosa, oxidação, hidrogenólise, etérificação, esterificação e desidratação (FIGURA 1).

Figura 1 – Conversão do glicerol em produtos de valor agregado.



Fonte: elaborado pela autora.

A Tabela 2 mostra alguns produtos principais obtidos a partir do glicerol, assim como alguns dos catalisadores utilizados nos processos catalíticos.

Tabela 2 – Derivados da conversão catalítica do glicerol.

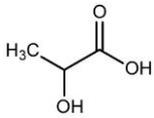
Tipo de reação	Catalisador	Produto	Referência
Oxidação	Pt/C e Pd/C	Ácido láctico	Arcanjo <i>et al.</i> , 2017*
	CuAu/CeZrO	Ácido glicérico	Kaminski; Zioleka; van
	Ag/Al ₂ O ₃ ;	Ácido glicólico	Bokhoven, 2017
			Skrzyńska <i>et al.</i> , 2016
	Au/C	Ácido mesoxálico	Xin <i>et al.</i> , 2012
	Co/Mg ₃ Al	Ácido oxálico	Jin <i>et al.</i> , 2016
	CuAu/CeZrO ₂	Ácido fórmico	Kaminski; Zioleka; van
			Bokhoven, 2017
	PtSb/C	Diidroxiacetona	Lee <i>et al.</i> , 2016
PtBi/C	Gliceraldeído	González-Cobos <i>et al.</i> , 2016	
Hidrogenólise	Ru/AC	1,2-Propanodiol	Mane <i>et al.</i> , 2017
	Pt/WO _x /Al ₂ O ₃	1,3-Propanodiol	García-Fernández <i>et al.</i> , 2017
	Cu/TiO ₂	1-Propanol	Zelazny <i>et al.</i> , 2017
Desidratação	T-Nb ₂ O ₅ /V	Ácido acrílico	Lacerda <i>et al.</i> , 2016
	HSiW/Al ₂ O ₃	Acroleína	Talebian-Kiakalaieh <i>et al.</i> , 2016
Pirólise	CeNi/Al ₂ O ₃	Gás de síntese	Shahirah <i>et al.</i> , 2017
Esterificação	HPW-SBA-15	monoglicerídios	Hoo & Abdullah, 2016
	Ar-SBA-15	Triacetina	Morales <i>et al.</i> , 2016
Eterificação	CE (casca de ovo)	Oligômeros de glicerol	Barros <i>et al.</i> , 2017
Polimerização	Al ₂ O ₃ /Fe	Polímeros	Sánchez <i>et al.</i> , 2016

* Resultados deste trabalho de tese.

2.2.3 Ácido láctico e suas aplicações

O ácido láctico (nome sistemático da IUPAC: ácido 2-hidroxipropiônico, CH₃CHOHCOOH), é um dos mais antigos ácidos orgânicos conhecidos, sendo amplamente encontrado na natureza. Possui um átomo de carbono quiral e existe em duas formas enantioméricas (Tabela 3).

Tabela 3 – Estrutura da molécula do ácido láctico e suas propriedades.

Estrutura	Massa Molar	Densidade	Ponto de ebulição	Ponto de fusão
	90,08 g.mol ⁻¹	1,20 g.cm ⁻³	122 °C	16,8 °C

O interesse em ácido láctico está relacionado a muitos aspectos, entre os quais está o seu alto valor agregado. Além de ser considerado um produto GRAS (Geralmente Reconhecido como Seguro), ser reconhecido como inofensivo pela *Food and Drug Administration* (FDA), tem um mercado com grande potencial de crescimento. O ácido láctico existe na forma de dois isômeros e possui diferentes aplicações. As indústrias alimentícias e farmacêuticas têm uma preferência para o isômero L, pois é o único que pode ser metabolizado pelo organismo humano; no entanto, a indústria química requer um dos isômeros puros ou uma mistura de ambos, de acordo com a aplicação (CASTILLO MARTINEZ *et al.*, 2013).

As maiores aplicações do ácido láctico na indústria alimentícia é como um conservante e agente no controle de pH. Na indústria farmacêutica está relacionado à produção de cosméticos, formulação de pomadas, loções, preparação de soluções antiacne e umectantes. Além dessas indústrias, o ácido láctico é também utilizado em muitos outros setores industriais, particularmente em indústrias têxteis e químicas. Em relação ao segmento químico, é utilizado como matéria-prima para a produção de ésteres (lactatos), ácido propiônico e ácido acrílico. O interesse crescente em ácido láctico, no entanto, é associado com a sua utilização na produção de poli (ácido láctico) ou PLA, conhecido como polímero biodegradável (ALBUQUERQUE *et al.*, 2015). A maioria dos produtos poliméricos são derivados de combustíveis fósseis, e tornam-se resíduos não-degradáveis no ambiente. Conseqüentemente, esforços globais vêm sendo feitos para criar polímeros verdes a partir de recursos renováveis.

Poli (ácido láctico) ou polilático (PLA) é um poliéster alifático termoplástico, biodegradável e biocompatível. Ao longo da última década, o PLA atraiu um amplo interesse industrial e acadêmico como um potencial substituto para polímeros à base de petróleo, tanto de embalagens para produtos quanto em aplicações biomédicas (NOFAR & PARK, 2014),

devido a sua disponibilidade comercial, sendo produzido em escala industrial por várias empresas ao redor do mundo e apresentando um equilíbrio interessante de propriedades. Estes polímeros são transparentes e a sua degradação pode ser controlada ajustando a composição e peso molecular. As suas propriedades físicas aproximam-se às de plásticos derivados do petróleo (OROZCO *et al.*, 2014).

2.2.4 Produção de ácido láctico

No mercado mundial, a demanda de ácido láctico está crescendo de 5 a 8% ao ano, devido ao aumento do interesse deste produto químico em *commodities* (XU & XU, 2014). O maior mercado de ácido láctico são os Estados Unidos, enquanto que Europa Ocidental e Ásia-Pacífico formam os outros grandes produtores e consumidores em uma escala global. O crescimento da produção intensiva na China vai aumentar significativamente a parcela da região asiática. A produção de ácido láctico foi anteriormente limitada a um pequeno número de companhias, por exemplo, Purac e Nature Works LLC, mas agora há também várias empresas asiáticas que produzem ácido láctico. Purac opera plantas de produção nos EUA, Holanda, Espanha, Brasil e Tailândia (HÖRHMMER *et al.*, 2014).

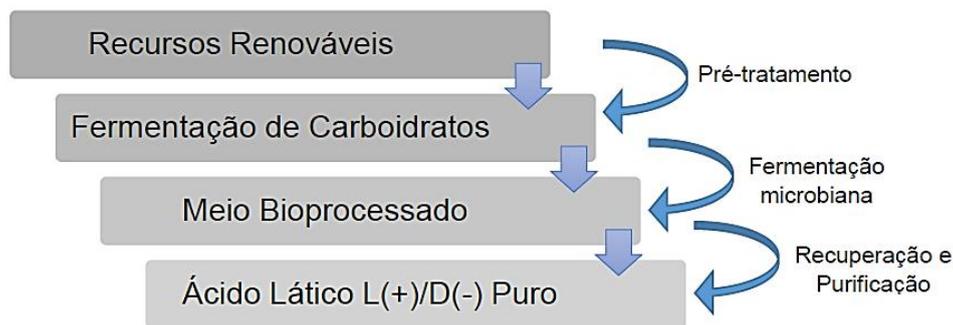
O potencial de AL e sua importância como um produto na plataforma química é bem visível no mercado de produtos químicos. Enquanto a produção mundial de AL foi de aproximadamente 40.000 toneladas/ano na década de 1990, as taxas de produção de AL convencional do mercado (excluindo o poli (ácido láctico), PLA) atingiu 260.000 toneladas/ano em 2008 e estas taxas deverão aumentar substancialmente. A revista *Plastics today* (2011) havia previsto um mercado de AL de 329.000 toneladas em 2015 e projeções recentes anunciaram uma produção estimada de PLA de 830.000 toneladas em 2020 (DRESCHKE *et al.*, 2015).

O ácido láctico pode ser produzido por uma série de vias diferentes, que podem ser agrupadas como processos bioquímicos (fermentação), síntese química comum com reagentes estequiométricos e reações catalíticas baseadas tanto em catalisadores homogêneos como heterogêneos (ALBUQUERQUE *et al.*, 2015).

Os bioprocessos são os métodos mais comuns para a produção de ácido láctico (FIGURA 2), mas é necessário entre 2 e 8 dias de produção e este processo tem uma capacidade de produção limitada (SÁNCHEZ *et al.*, 2014). Além disso, vários problemas são

associados aos bioprocessos, como o alto custo dos meios de cultura devido à exigência específica de bactérias produtoras de ácido lático, a inibição do produto, os processos de purificação do produto final e os baixos valores de produtividade obtidos, na faixa de $0,005-0,08 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ (CHEN, REN, YE, 2014).

Figura 2 – Processo convencional da produção de ácido lático por bioprocessos.



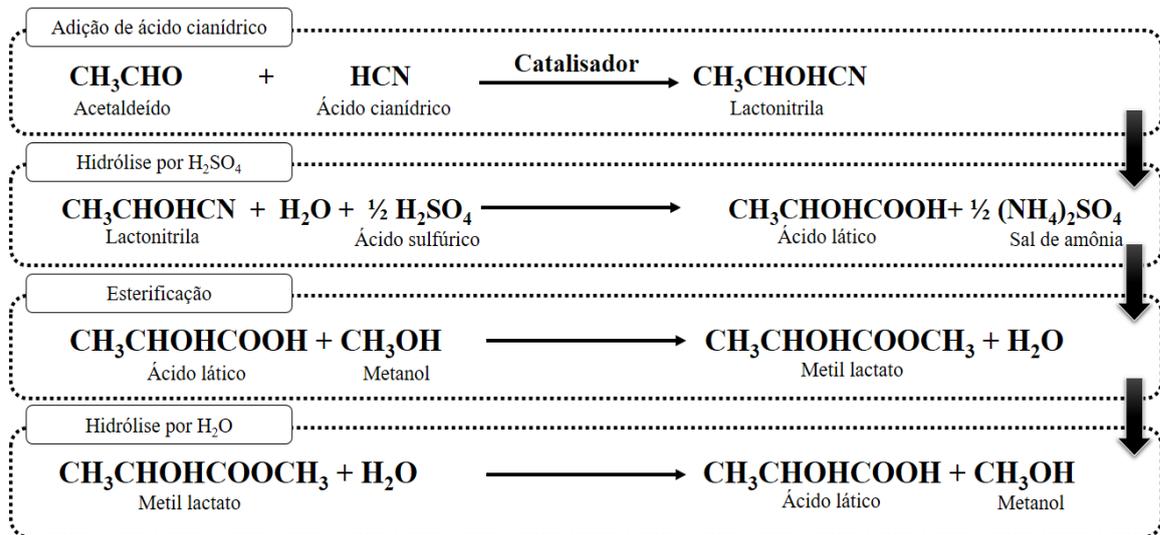
Fonte: elaborado pelo autora.

O processo mais antigo de obtenção do ácido lático por síntese química tem como base a lactonitrila (Figura 3). O ácido cianídrico é adicionado ao acetaldeído na presença de uma base para produzir a lactonitrila, sendo que esta reação ocorre na fase líquida sob alta pressão atmosférica. A lactonitrila é recuperada e purificada por destilação sendo hidrolisada a ácido lático mediante adição de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico; com isso, ocorre a produção de sais de amônio e ácido lático. A produção ocorre após a reação de esterificação, o ácido lático se une ao metanol e é possível a formação de um novo composto, o metil lactato. Por sua vez, o metil lactato pode sofrer hidrólise e os compostos iniciais podem ser recuperados (reação inversa) (CASTILLO MARTINEZ *et al.*, 2013; GHAFAR *et al.*, 2014). Em comparação com o processo de fermentação, esta via química tem elevada velocidade de reação. No entanto, HCN é altamente tóxico.

Alguns pesquisadores têm progredido na conversão de glicerol em ácido lático através de catálise química (LIU & YE, 2015), como reportados nos estudos de Kishida *et al.*, 2005, Shen *et al.*, 2009 e Ramirez-Lopez *et al.*, 2010, que utilizaram catálise homogênea para a produção do ácido lático. No entanto, devido à alta alcalinidade e temperatura elevada, é necessário utilizar reatores específicos, para evitar a alta corrosividade e preocupações relevantes em escala industrial. Os catalisadores homogêneos mais comumente usados são: os

hidróxidos alcalinos e os alcóxidos, que promovem a catálise básica. Costumam ser mais baratos, porém sua vida útil também é menor e tendem a formar emulsões.

Figura 3 – Síntese química de produção do ácido láctico.



Fonte: adaptado de NARAYANAN et al., 2004.

2.2.5 Conversão catalítica do glicerol a ácido láctico

2.2.5.1 Catálise homogênea vs. heterogênea

Um dos principais inconvenientes do uso de catalisadores homogêneos, embora eficazes, é que estes geram sérios problemas de contaminação, tornando a implementação de etapas de separação e purificação do produto um passo essencial, aumentando o custo de produção. Enquanto que o emprego de catalisadores heterogêneos poderá solucionar os problemas ocasionados pelo uso do meio homogêneo, destacando-se as seguintes vantagens: utilização de reatores mais simples, maior resistência mecânica dos catalisadores heterogêneos, separação mais simples dos produtos e do catalisador, o que conseqüentemente minimiza as etapas de purificação. Além disso, catalisadores heterogêneos apresentam maior estabilidade e fácil regeneração. Estas características atendem de forma relevante a maioria das exigências para que o catalisador seja considerado ótimo industrialmente, além de apresentar baixo custo, sendo esta última característica relativa, uma vez que depende de

quantos ciclos o catalisador poderá ser utilizado e sua atividade catalítica (WIDEGREN & FINKE, 2003).

A maioria das pesquisas utilizando catalisadores homogêneos realiza a conversão do glicerol sob condições hidrotérmicas, em elevadas temperaturas e altas concentrações de alcáli, como mostra os estudos realizados por Kishida *et al.* (2005) que utilizaram uma solução 0,33 mol/L de glicerol e 0,25 mol/L de NaOH a 300 °C por 60 minutos produzindo principalmente ácido láctico, além de pequenas quantidades de piruvaldeído, ácido acético e ácido fórmico. Os autores notaram que ao variarem as condições experimentais (temperatura, tempo e concentração de NaOH) afim de otimizar as condições reacionais, o aumento na concentração de NaOH levava a um grande aumento no rendimento de ácido láctico, alcançando o valor de 90% a 300 °C com uma concentração de NaOH de 1,25 mol/L e que o rendimento de ácido láctico a 260 °C foi baixo, mesmo na presença de 1,25 mol/L de NaOH, confirmando que para esse tipo de catálise é necessário altas temperaturas e concentrações de alcáli combinadas.

Já Shen *et al.* (2009) estudaram diferentes catalisadores alcalinos a 300 °C, e observaram que nas reações em que se utilizou uma concentração de 2,5 mol/L dos catalisadores KOH e NaOH houve a corrosão do reator. Além disso, foram detectados outros produtos além do ácido láctico, tais como: ácidos fórmico, acético e acrílico. Outro estudo que também fez uso de concentrações altas de alcáli e temperatura foi o de Ramírez-López *et al.* (2010) que utilizando 280 °C, durante 90 minutos de reação, verificaram não so a presença de ácido láctico, mas também de ácidos oxálico, fórmico e acrílico.

Estudos recentes de Marques *et al.* (2015) e de Arcanjo *et al.* (2017), utilizando catalisadores heterogêneos de Pd/C e Pt/C e fazendo uso de condições reacionais mais brandas que os estudos anteriores citados, como temperatura de 230 °C e concentração de NaOH de 0,55 mol/L, obtiveram apenas ácido láctico como produto da reação, mostrando com isso a seletividade ao produto de interesse. A redução no tempo de reação ou a diminuição da concentração de álcali são fatores extremamente importantes para a conservação de energia e para se evitar a corrosão na superfície interna do reator. Além do que os catalisadores heterogêneos se mostraram específicos e seletivos, não gerando subprodutos indesejáveis para a reação.

2.2.5.2 Influência do suporte e dos metais nobres

A eficiência de um catalisador depende de muitos fatores, especialmente da natureza do material poroso utilizado como suporte e do precursor do catalisador (ROMANENKO *et al.*, 2007). Os materiais carbonáceos são de grande interesse para a preparação direta de catalisadores eficientes, devido a uma variedade de estruturas viáveis e das propriedades da superfície. Os catalisadores metálicos, desde há muito tempo, são usualmente preparados como nanopartículas, dispersas em superfícies de materiais de áreas específicas elevadas e estáveis, tais como alumina, sílica ou carbono ativado (FERREIRA & RANGEL, 2009).

Nos estudos sobre catalisadores heterogêneos, a interface entre a superfície metálica e as moléculas adsorvidas é uma das principais etapas nos processos catalíticos. A estrutura e as propriedades catalíticas da superfície dos catalisadores estão diretamente relacionadas com a quantidade de átomos ao redor de um dado átomo na superfície destes materiais. Desta maneira, a forma, o tamanho e a morfologia das partículas metálicas são importantes variáveis que afetam o comportamento do catalisador e conseqüentemente a interação entre a superfície metálica e as moléculas adsorvidas. O controle da densidade eletrônica dos diferentes sítios catalíticos é muito importante, uma vez que a adsorção, a ativação e a reatividade química dos adsorventes são influenciadas pela interação entre os orbitais de valência das moléculas reagentes e os elétrons dos orbitais *d* do metal.

O carbono ativado é um material que tem todas as características requeridas para ser utilizado como suporte de catalisador e, adicionalmente, tem propriedades únicas como a sua estabilidade tanto em meio ácido quanto em meio básico, a possibilidade de fácil recuperação de metais suportados sobre ele e de adaptar suas propriedades texturais e químicas de superfície de acordo com os objetivos almejados no estudo. A literatura sugere que os grupos oxigenados na superfície, que formam locais de ancoragem para precursores metálicos, bem como para metais, determinam predominantemente as propriedades do carbono ativado como um material de suporte. Os grupos ácidos na superfície diminuem a hidrofobicidade do carbono, levando à acessibilidade da superfície aos precursores metálicos aquosos enquanto os grupos menos ácidos aumentam a interação do precursor do metal ou a partícula de metal com o suporte e, como consequência, minimizam a propensão de sinterização do metal sobre o carbono (AKSOYLU *et al.*, 2001).

Nos últimos anos, tem havido muitos estudos com a oxidação do glicerol em intermediários químicos utilizando catalisadores suportados com nanopartículas de metais

nobres tais como Pd, Pt e principalmente Au em diversos suportes. Numerosas publicações foram escritas sobre carbono e sua utilização como suporte de catalisador: Au/C; Pd/C; Pt/C (BIANCHI *et al.*, 2005), Pd/C (LI *et al.*, 2005), Pt/C (LIANG *et al.*, 2009), Au/C; Pd/C; Au-Pd/C (VILLA *et al.*, 2009), Pd-Cu/C; Pt-Cu/C (SOARES *et al.*, 2010), Au/C; Pt/C; Pd/C; Rh/C; Ir/C (RODRIGUES *et al.*, 2011) e Pd/C (KUBOTA *et al.*, 2012).

2.2.5.3 Catalisadores suportados em carbono ativado

Materiais carbonosos têm sido amplamente utilizados como suportes em catálise heterogênea por causa de suas vantagens (elevada área específica, estabilidade em condições ácidas e básicas e uma fácil recuperação do metal nobre). Estudos dos últimos anos reportam o uso de catalisadores suportados em carbono para produzir AL a partir da oxidação de glicerol: Ketchie *et al.* (2007); Maris e Davis, (2007); Maris *et al.* (2007); Auneau *et al.* (2007); Auneau *et al.* (2012); Chornaja *et al.* (2013); Purushothaman *et al.* (2014); Marques *et al.* (2015); Arcanjo *et al.* (2017); Zhang *et al.* (2016) e Ftouni *et al.* (2015).

Os catalisadores à base de carbono ativado (CA) oferecem vantagens significativas contra os catalisadores convencionais por que possuem elevada área específica, porosidade, permiti a fácil recuperação de metais suportados por simples combustão do suporte e possuem distintos grupos funcionais em sua superfície que incluem quinona, carbonilo, carboxílico, lactônicos e grupos fenólicos conferindo a este diferentes propriedades químicas superficiais (WANG *et al.*, 2015). A natureza química da superfície do CA desempenha um papel importante na atividade catalítica e pode ser alterada pelas interações entre a superfície do carbono e os reagentes adsorvidos, tais como tratamentos com oxidantes (O₂, HNO₃, H₂O₂, KMnO₄, (NH₄)₂S₂O₈, HClO₄ e assim por diante) (XUE *et al.*, 2008).

Sabe-se que a atividade catalítica do catalisador suportado é fortemente dependente da dispersão das espécies ativas em relação ao suporte. Estudos anteriores demonstraram que a superfície com grupos oxigenados melhoraram a hidrofiliabilidade do CA permitindo fácil acesso dos metais em soluções com seus precursores durante o processo de impregnação, fornecendo locais adicionais de nucleação, o que poderia melhorar ainda mais a dispersão de espécies ativas (ZHANG *et al.*, 2015).

Para aplicações em catálise, em que o carbono suporta os metais de transição, as modificações podem ser realizadas em locais específicos, de modo a obter uma elevada

dispersão do metal resultando em uma utilização eficiente do mesmo. Assim, quando o carbono é usado como suporte, a química da superfície regula a dispersão do catalisador, a sua carga, bem como a atividade catalítica, seletividade e estabilidade (AXET *et al.*, 2016). A dispersão dos metais sobre o carbono tem sido objeto de numerosos estudos, como os de Biniak *et al.* (1997); Krishnankutty, Li e Vannice (1998); Figueiredo *et al.* (1999); Farkas *et al.* (2000); Gurrath *et al.* (2000); Zhu *et al.* (2000); Aksoylu *et al.* (2001); Fraga *et al.* (2002); Li *et al.* (2005); Xue *et al.* (2008); Liang *et al.* (2009); Rau *et al.* (2010); Rodrigues *et al.* (2011); Cao *et al.* (2014); Zhang *et al.* (2015) e Din *et al.*, (2016).

No entanto, a maioria desses estudos não estavam objetivando a produção de ácido láctico a partir do glicerol utilizando catalisadores de platina suportados em CA, portanto, uma investigação mais aprofundada de modificações superficiais do suporte tem se tornado atraente de ambas as perspectivas acadêmicas e industriais.

2.2.5.4 Catalisadores utilizados na oxidação de glicerol a ácido láctico

A conversão de glicerol utilizando nanopartículas metálicas principalmente suportadas tem sido extensivamente estudada para se obter outros ácidos (ácido acético, ácido glicólico, ácido glicérico, ácido fórmico) e têm mostrado que o ácido láctico pode ser gerado a partir de glicerol utilizando catálise heterogênea também (Lakshmanan *et al.*, 2013). Alguns estudos relataram a formação de ácido láctico usando catalisadores suportados, tais como: Ru/C, Pt/C, Au/C, PtRu/C e AuRu/C (Maris & Davis, 2007; Maris *et al.*, 2007), Au/TiO₂, Pt/TiO₂, Pd/TiO₂ e AuPt/TiO₂ (Shen *et al.*, 2010), Cu/SiO₂ e CuO/Al₂O₃ (Roy *et al.*, 2011), Rh/C e Ir/C (Auneau *et al.*, 2011), Au/n-CeO₂, Pt/n-CeO₂ e AuPt/n-CeO₂ (Purushothamana *et al.*, 2014), Pd/C (Marques *et al.*, 2015) e Pt/C e Pd/C (Arcanjo *et al.*, 2017). A Tabela 4 mostra os estudos que foram realizados ao longo da última década para este processo.

Tabela 4 – Estudos realizados com a conversão de glicerol em ácido láctico.

Matéria-prima	Catalisador	S_{AL} (%)*	X (%)**	Referências
Glicerol 0,5 mol/L NaOH 0,55 mol/L	Pt/AC, Pd/AC	68, 74	99	ARCANJO et al., 2017
Glicerol 1,08 mol/L LiOH 1,62 mol/L	Pt/AC	100	69,3	ZHANG et al., 2016

Tabela 2.4 – Estudos realizados com a conversão de glicerol em ácido láctico (continuação).

Matéria-prima	Catalisador	S_{AL} (%)*	X (%)**	Referências
Glicerol 1,1 mol/L	Ag ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	93	99	TAO et al., 2016
Glicerol 0,2 mol/L	Pt-PVP/TiO ₂	63	>99	KOMANOYA et al., 2016
Glicerol 1,4 mol/L	CuO/ZrO ₂	94,6	100	YANG et al., 2016
NaOH 1,4 mol/L				
Glicerol 1,37 mol/L	Cu/ZnO,	89,0; 90,0 e	84,2; 95,4 e	MOREIRA et al., 2016
NaOH 0,68 mol/L	Cu/MgO e Cu/Al ₂ O ₃	92,5%	88,6	
Glicerol 0,5 mol/L	Pd/C	46	99	MARQUES et al., 2015
NaOH 0,55 mol/L				
Glicerol 0,5 mol/L	Pt/ZrO ₂	80	95	FTOUNI et al., 2015
NaOH 0,9 mol/L				
Glicerol 0,2 mol/L	Pt ₁ N ₁ O _x /TiO ₂	62,6	99,1	LI et al., 2014
NaOH 0,8 mol/L				
Glicerol 0,2 mol/L	Pt/Sn-MFI	80,5	89,8	CHO et al., 2014
Glicerol 0,3 mol/L	AuPt/USY-600	60	80	PURUSHOTHAMAN et al., 2014a
Glicerol 0,17 mol/L	Au-Pt/n-CeO ₂	80	99	PURUSHOTHAMAN et al., 2014
NaOH 0,68 mol/L				
Glicerol 0,17 mol/L	AuPd/TiO ₂ , AlCl ₃	47,6	100	XU et al., 2013
Glicerol 0,25 mol/L	Au/CeO ₂	83	98	LAKSHMANAN et al., 2013
NaOH 1 mol/L				
Glicerol 0,54 mol/L	Rh/C e Ir/C	~48, 45	~100, 90	AUNEAU et al., 2012
NaOH 1 mol/L				
Glicerol 0,68 mol/L	Pt/ZnO,	~100, 85,	~55, 70, 60	CHECA et al., 2012
NaOH 1 mol/L	Pd/ZnO, Rh/ZnO	~100 e 25	e 63	
Glicerol 0,54 mol/L	Ir/C	58	~95	AUNEAU et al., 2011
NaOH 1 mol/L				
Glicerol 0,22 mol/L	Au-Pt/TiO ₂	86	100	SHEN et al., 2010
NaOH 0,88 mol/L				
Glicerol 0,1 mol/L	Pt/C, Au-Ru/C	62, 60	25, 21	MARIS et al., 2007
NaOH 0,8 mol/L				

*Seletividade a ácido láctico (%) **Conversão de glicerol (%)

Maris *et al.* (2007), observaram a formação de ácido láctico durante a hidrogenólise de glicerol (200 °C, em 40 bar H₂) em soluções básicas usando catalisadores monometálicos (Ru e Pt) e bimetálicos (Pt-Ru e Au-Ru) suportados em carbono ativado. A seletividade a ácido láctico obtida foi de 62% (a conversão de 25% de glicerol) para Pt/C e de 60% (a conversão de 21%) para Au-Ru/C, embora a seletividade tenha diminuído consideravelmente com concentrações de glicerol mais elevadas.

Shen *et al.* (2010) realizaram um estudo em que propuseram uma síntese mais eficiente do ácido láctico, em que ocorre a oxidação aeróbica do glicerol utilizando um catalisador bimetálico (Au-Pt/TiO₂). Eles comentaram que os estudos realizados anteriormente, como o de Kishida *et al.* (2005) sugeriram a formação do ácido láctico na presença de bases através do intermediário gliceraldeído formado pela desidrogenação do glicerol, e que esta transformação aparentemente é termodinamicamente mais favorável sob condições oxidantes. Desta forma, eles relataram a conversão eficiente do glicerol em ácido láctico a pressão atmosférica pela combinação da oxidação do glicerol com O₂, sobre o catalisador, aos intermediários gliceraldeído e diidroxiacetona e a sua reação instantânea com NaOH em água (FIGURA 4A).

Neste estudo foram preparados catalisadores monometálicos de Au, Pt e Pd e bimetálico Au-Pt (com razões atômicas Au/Pt variando de 3:1 a 1:3) suportados em TiO₂ pelo método de redução com borohidreto em único passo. A carga total de metal nestes catalisadores foi mantida próxima de 1%. Segundo os autores, estes catalisadores possuíam partículas metálicas de tamanhos similares, entre 2,7 e 3,8 nm. As reações foram realizadas em balão de três bocas a 90 °C com O₂ a pressão atmosférica fluindo através da solução de reação mantida sob agitação vigorosa. A concentração de glicerol era 0,22 mol/L, a carga de metal de $2,5 \times 10^{-3}$ mmol e a razão molar NaOH:Glicerol de 4. Os melhores resultados foram alcançados com o catalisador bimetálico com razão atômica Au/Pt de 1:1 (Au-Pt/TiO₂ - 1:1), com o qual se obteve uma seletividade a ácido láctico de aproximadamente 86%, com 100% de conversão de glicerol. Estes resultados foram superiores aos obtidos com os catalisadores monometálicos de cada metal e podem ser explicados pela interação e sinergismo entre os dois metais, comprovados pela formação de uma liga metálica entre eles. Este catalisador também demonstrou excelente reusabilidade, uma vez que não se observou nenhum declínio significativo no rendimento de ácido láctico após cinco ciclos sucessivos de uso do mesmo. Este resultado é consistente com a caracterização realizada, pois não se observou lixiviação dos metais na mistura reacional e nem alteração no diâmetro médio das nanopartículas de Au-

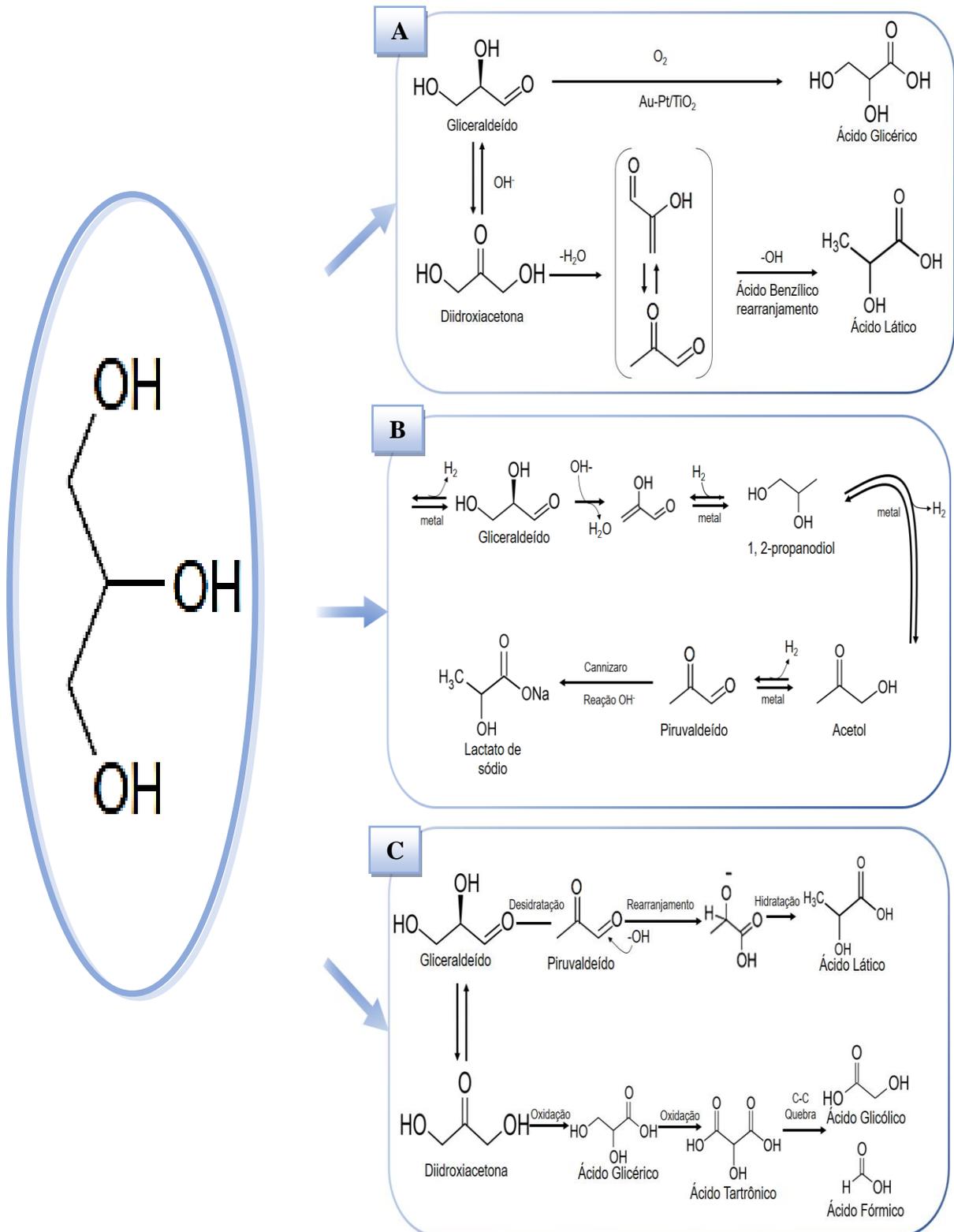
Pt ou de sua distribuição de tamanhos após os cinco ciclos. Os autores demonstraram que o catalisador Au-Pt/TiO₂ é ativo e seletivo na oxidação aeróbica do glicerol a ácido láctico, além de ser estável e reciclável nas condições de reação utilizadas no estudo.

Já Auneau *et al.* (2011) estudaram as transformações sofridas por soluções alcalinas de glicerol na presença de catalisadores suportados de irídio, sob atmosfera redutora (H₂) ou inerte (He) a 180 °C. O catalisador de irídio suportado em carbono ativado (Ir/C) foi preparado por troca iônica usando [Ir(NH₃)₅Cl]Cl₂ como precursor metálico. O teor de irídio no catalisador variou entre 0,6 e 0,8% em massa, dependendo do lote. A difração de raios X do catalisador não mostrou nenhum pico característico de irídio, indicando que os cristalitos provavelmente eram muito pequenos. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que o catalisador consistia de partículas de irídio relativamente pequenas (2 – 3 nm) homogeneamente distribuídas por todo o suporte. O efeito da temperatura na conversão e distribuição de produtos foi estudado sob atmosfera de H₂ (50 bar) e He (30 bar) nas seguintes condições de reação: 6 mL de solução de 5% em massa de glicerol em NaOH 1 mol/L, 30 mg de catalisador 0,8% Ir/C durante 12 horas de reação. Sob atmosfera de H₂, o produto principal obtido foi o 1,2-propanodiol, que obteve a melhor seletividade (64%) em 180 °C, com uma conversão de aproximadamente 65%. Sob atmosfera de He, a conversão foi mais alta que sob H₂ em todas as temperaturas, mas a seletividade mudou em favor do ácido láctico. Neste ambiente, a maior conversão ocorreu em 200 °C (~95%) e a seletividade a ácido láctico foi de aproximadamente 58% em 8 h de reação. Os autores propuseram um caminho reacional apresentado na Figura 4B para a conversão de glicerol em 1,2 propanodiol e ácido láctico. Neste mecanismo, gliceraldeído (GAL) é formado por desidrogenação do glicerol e em seguida é desidratado a piruvaldeído (PAL). Por fim, este intermediário é sucessivamente hidrogenado a acetol e 1,2-propanodiol (1,2-PDO). O ácido láctico (AL) pode ser facilmente obtido por reação de Cannizzaro a partir de piruvaldeído.

Em outro estudo, Auneau *et al.* (2012) investigaram a transformação heterogênea de glicerol em ácido láctico utilizando catalisadores de ródio suportado em carbono (Rh/C) e irídio suportado em carbono (Ir/C) em meio básico. Os ensaios catalíticos foram realizados com 500 mg de catalisador em solução aquosa de glicerol 0,54 mol/L e NaOH 1 mol/L, sob atmosfera de He ou H₂ e temperatura de 180 °C. Após 12 h de reação foram obtidos valores de conversão de glicerol de aproximadamente 100% e 90% para Rh/C e Ir/C, respectivamente, com seletividades a ácido láctico de 48% e 45% para Rh/C e Ir/C, respectivamente.

Checa *et al.* (2012), além de estudarem o desempenho catalítico de Rh, avaliaram também outros metais nobres (Pt, Pd e Au) suportados em ZnO na conversão de glicerol a ácido láctico. Os ensaios catalíticos foram realizados com 500 mg de catalisador com 5% em peso de carga da fase ativa (Pt, Pd, Rh ou Au), em solução aquosa de glicerol 0,68 mol/L, 20 bar de pressão (He) e temperatura de 180 °C. Após 12 h de reação tanto em meio neutro quanto em meio alcalino (pH 13) os resultados foram analisados. Os autores observaram que a conversão de glicerol foi consideravelmente maior em meio alcalino, aproximadamente de 100% com os catalisadores de Pt e Rh, e de cerca de 85 e 25% com os catalisadores de Pd e Au, respectivamente. O rendimento para o ácido láctico obtido nestes ensaios catalíticos foi de aproximadamente 61, 55, 60 e 15%, respectivamente, para os catalisadores de Rh, Pt, Pd e Au. Os ensaios catalíticos em meio neutro nas mesmas condições, apresentaram valores de conversão de 35% (Pt) e 15% (Rh) com aproximadamente 5% e 1% de rendimento para ácido láctico, respectivamente. No entanto, a conversão de glicerol foi praticamente nula em reações realizadas com os catalisadores de Pd e Au neste mesmo meio. Lakshmanan *et al.* (2013) buscaram uma nova via de síntese para os catalisadores de ouro suportados em CeO₂ (1, 3 e 5% em peso de Au) e sua atividade catalítica na oxidação do glicerol à pressão atmosférica. Segundo os autores, para obter nanopartículas de ouro suportadas no óxido de cério, a redução térmica a 300 °C sob H₂ é mais utilizada, porém, este método forma pequenas partículas de ouro (<5 nm) mesmo com maior carga de ouro. Neste estudo, os autores avaliaram os catalisadores Au/CeO₂ reduzidos através de um novo método: redução química com glicerol (CRG). As amostras quimicamente reduzidas resultantes foram comparadas com as suas homólogas reduzidas em hidrogênio. O método CRG gerou primariamente partículas de ouro com tamanhos médios maiores do que o método de redução de H₂. Importante, a rota CRG permitiu a variação do tamanho médio de nanopartículas de ouro sem requerer qualquer outro reagente, o que é particularmente vantajoso para o sistema Au/CeO₂. A eficiência destes catalisadores em relação à oxidação aeróbica do glicerol também foi testada obtendo-se resultados promissores, com conversão de glicerol de 98% e seletividade a ácido láctico de 83%, à pressão atmosférica. Os autores concluíram que os catalisadores quimicamente reduzidos mostraram aumento da seletividade a ácido láctico em relação aos catalisadores reduzidos em hidrogênio devido ao maior tamanho das partículas de ouro.

Figure 4 – Caminhos reacionais discutidos por (A) Shen et al. (2010), (B) Auneau et al. (2011) e (C) Purushothaman et al. (2014).



Fonte: Adaptado de Shen et al. (2010), Auneau et al. (2011) e Purushothaman et al. (2014).

Xu *et al.* (2013) utilizaram AuPd/TiO₂ como catalisador na presença de AlCl₃, obtendo ácido láctico como produto predominante. Os autores demonstraram que AuPd/TiO₂ e AlCl₃ desempenharam papéis sinérgicos na produção de ácido láctico. Os resultados obtidos mostraram que para uma conversão de glicerol de 100% foi possível a obtenção de 47,6% de seletividade a ácido láctico. A possível via de reação foi proposta, na qual glicerol foi primeiramente oxidado a gliceraldeído (GLA) e di-hidroxiacetona (DHA), catalisado por AuPd/TiO₂, seguido pela formação de ácido, catalisado por AlCl₃. Enquanto Cho *et al.* (2014), estudaram a conversão do glicerol sob condições livres do uso de base e brandas de reação, conseguindo cerca de 80,5% de seletividade a ácido láctico com uma conversão de 89,8% de glicerol utilizando um catalisador bifuncional de Pt/Sn-MFI. Os autores concluíram que na via de reação proposta a oxidação seletiva de glicerol é atribuída ao sinergismo de Pt/Sn-MFI que exibe a acidez de Lewis para converter GLA em DHA e DHA no produto final, ácido láctico.

Enquanto, Li *et al.* (2014), analisaram o efeito promotor do Ni em catalisadores de metais nobres como Pt_mNi_nO_x/TiO₂, Pd₁Ni₁O_x/TiO₂. Os autores verificaram que o Ni melhorou significativamente a atividade dos metais nobres para catalisar a conversão do glicerol em ácido láctico (AL). A influência da composição do metal na conversão de glicerol e no rendimento ao AL exibiu que o Pt₁Ni₁O_x/TiO₂ apresentou o melhor desempenho catalítico, com uma seletividade a AL de 62,6%, em uma conversão de glicerol de 99,1%.

Purushothaman *et al.* (2014), estudaram o uso de catalisadores monometálicos (Au e Pt) e bimetálicos (Au-Pt) suportados em CeO₂ nanocristalino (n-CeO₂) em solução aquosa na presença de uma base e de oxigênio na conversão de glicerol em ácido láctico, a Figura 4C mostra o possível caminho da reação proposto pelos autores.

Os autores observaram que o desempenho dos catalisadores bimetálicos foi consideravelmente melhor do que os monometálicos e que isso era atribuído aos efeitos sinérgicos, isto é, quando o efeito dos dois juntos é melhor do que um isolado. O sistema bimetálico apresentou uma alta seletividade (80%) para ácido láctico a 99% de conversão de glicerol (100 °C, NaOH:Glicerol = 4 mol/mol e 5 bar de O₂). O catalisador Au-Pt/nCeO₂ foi reciclado 5 vezes, com isso os autores notaram que não houve queda significativa na atividade e seletividade do ácido láctico, indicativo de uma boa estabilidade do catalisador. A rota envolve inicialmente uma oxidação-desidrogenação do glicerol em gliceraldeído. Em condições básicas, gliceraldeído se encontra em equilíbrio com a di-hidroxiacetona. Sabe-se

que uma triose como gliceraldeído e di-hidroxiacetona sofrem rearranjo em ácido láctico sob condições alcalinas.

Um catalisador ótimo para a conversão de glicerol em ácido láctico, portanto, deve ter uma forte capacidade de desidrogenação oxidante sob condições suaves e ao mesmo tempo ser um catalisador de oxidação altamente ineficiente para a conversão de gliceraldeído em ácido glicérico e produtos de oxidação subsequentes (Purushothaman *et al.*, 2014). Já em outro estudo, Purushothaman *et al.* (2014a), investigaram a oxidação do glicerol livre do uso da base com oxigênio molecular em água utilizando catalisadores bimetálicos Au-Pt em três suportes de zeólitos ácidos diferentes (H-mordenite, H-β e H-USY). Foram testadas temperaturas entre 140 e 180 °C. A formação de ácido láctico foi considerada significativa, obtendo uma seletividade de 60% de ácido láctico com 80% de conversão de glicerol utilizando Au-Pt/USY-600 (180 °C). No entanto, foi observado em reações realizadas a 100 °C a presença de ácido glicérico.

Liu *et al.* (2015) investigaram a utilização combinada de uma base sólida e de um catalisador à base de cobre para converter o glicerol em ácido láctico. Durante o estudo dessa conversão, os autores observaram que hidrogênio foi formado, o qual poderia ser utilizado *in situ* para gerar propileno-glicol catalisado pelo catalisador à base de cobre. Este novo caminho foi atestado pelos resultados de um estudo experimental sistemático. Diferentes combinações de catalisadores e condições de reação proporcionaram bons resultados de rendimento de ácido láctico e propileno-glicol. A ênfase foi colocada no uso combinado de CuO e CaO devido à sua disponibilidade barata e facilidade de reciclagem. Em condições ótimas de reação, os autores obtiveram um rendimento de ácido láctico (52%) maior que o rendimento de propileno-glicol (31%).

Marques *et al.* (2015), apresentaram um estudo sobre as propriedades do catalisador de paládio suportado em carbono (Pd/C) (novo e usado), com isso foram realizadas técnicas de caracterização que corroborassem para o objetivo da pesquisa, como: DRX, fississorção de N₂, MEV-EDS, MET, XPS e espectroscopia Raman. A atividade catalítica de Pd/C foi determinada na conversão de glicerol em ácido láctico. Os resultados indicaram que a preparação conduziu a sólidos com altas propriedades texturais, nas quais as espécies PdOx ou Pd⁰ estão bem dispersas na superfície interna e externa do carbono funcionalizado. O catalisador mostrou uma promissora atividade catalítica e seletividade para o ácido láctico, fornecendo uma conversão de glicerol de aproximadamente 99% e seletividade de 46% ao ácido láctico, evidência de efeito sinérgico entre o transportador e as espécies de

paládio, segundo os autores. O catalisador estudado apresentou resistência contra a sinterização pois não exibiu perda da atividade catalítica durante 5 ciclos de reuso.

Ftouni *et al.* (2015), mostraram neste estudo que o glicerol pode ser efetivamente convertido em ácido láctico sob atmosfera inerte usando um catalisador Pt/ZrO₂. A partir de glicerol puro, a 180 °C e sob uma pressão de 30 bar (He), os autores conseguiram atingir até 80% de rendimento de ácido láctico após um tempo de reação de 8 h. Os resultados dos catalisadores de Pt/TiO₂, Pt/C e Pt/ZrO₂ foram comparados, mostrando que usando Pt/ZrO₂, obteve-se altas conversões e seletividade ao ácido láctico, sendo estável durante todo o processo. Além disso, utilizando Pt/ZrO₂ a seletividade ao ácido láctico foi menos sensível à natureza da atmosfera de reação enquanto se utiliza H₂ ou He. Foram realizados experimentos com glicerina bruta (85% de pureza), obtendo-se uma taxa de reação mais baixa na presença de Pt/ZrO₂, no entanto foi mantida a elevada seletividade para AL (~ 80%). Enquanto, Tao *et al.* (2015), relataram a eficiência na conversão de glicerol em ácido láctico catalisada por heteropoliácidos (HPAs) sob condições suaves, sem a presença de base. O desempenho catalítico dos HPAs moleculares mostraram estar correlacionados com o potencial redox e acidez de Brønsted. O catalisador H₃PMo₁₂O₄₀ (HPMo) exibiu a melhor seletividade para AL (90%) com 88% de conversão de glicerol. Já HPMo suportado em carbono (HPMo/C) melhorou ainda mais a produtividade em AL, resultando em 94% de seletividade, com 98% de conversão sob reação otimizada. A reação ocorre através da formação de dihidroxiacetona/gliceraldeído e piruvaldeído como intermediários. Não se observou lixiviação de HPMo sob a condições de reação e HPMo/C foram reciclados 5 vezes sem perda significativa de atividade.

No último ano, alguns autores continuaram avaliando a conversão de glicerol em ácido láctico, como Moreira *et al.* (2016), que utilizaram catalisadores de cobre (20% em peso de CuO) suportados em Al₂O₃, ZnO e MgO. A reação foi conduzida a 240 °C, 35 atm, com solução aquosa de glicerol 1,37 mol/L e razão molar de NaOH:Glicerol variando de 0,5, 0,75 e 1,0. Os autores realizaram teste sem o uso da base (NaOH), utilizando o catalisador Cu/ZnO (a escolha desse catalisador foi devido a alta atividade catalítica apresentada na mais baixa razão molar NaOH:Glicerol), não sendo detectado a produção de ácido láctico. Com isso, os autores concluíram que tanto o catalisador (Cu) quanto o meio alcalino eram necessários para transformação de glicerol em ácido láctico. Os catalisadores Cu/ZnO e Cu/MgO exibiram um aumento progressivo na conversão do glicerol (62-84% e 29-95%, respectivamente) com o aumento da razão molar NaOH:Glicerol, este efeito também foi observado para o catalisador

de Cu/Al₂O₃, mas em baixa intensidade (83-88%). A partir de todas as análises, os autores concluíram que com razões molares acima de 0,75 era possível obter valores de conversão acima de 80% para todos os catalisadores. Além disso, a conversão obtida com o catalisador Cu/Al₂O₃ não foi influenciada significativamente pela razão molar NaOH:Glicerol, concluindo-se que isso pode estar associado a elevada área superficial metálica do Cu. Sobre o mecanismo de reação, os autores mencionaram que o primeiro passo para a transformação do glicerol em ácido láctico (desidrogenação) ocorre nos sítios metálicos e este passo depende diretamente da área metálica. Por outro lado, o aumento da concentração de NaOH melhora a seletividade e o rendimento ao ácido láctico, por que o segundo passo ocorre em solução na presença do grupo hidroxila (OH). Todos os catalisadores mostraram um aumento na seletividade com o aumento da razão molar NaOH:Glicerol, principalmente o Cu/Al₂O₃. No entanto, os testes catalíticos apresentados com o catalisador Cu/MgO exibiram a mais baixa influência (66,6 – 90%) com o aumento da concentração de NaOH. Por fim, os catalisadores exibiram aproximadamente o mesmo valor de seletividade a ácido láctico nas reações realizadas com razão molar NaOH:Glicerol igual a 1,0 (Cu/ZnO = 89,0%, Cu/MgO = 90,0% e Cu/Al₂O₃ = 92,5%).

Já Zhang *et al.* (2016), relataram o estudo sobre a oxidação de glicerol em ácido láctico utilizando catalisador Pt/CA em soluções aquosas alcalinas sob à pressão atmosférica de O₂. Os efeitos do tipo de base (LiOH, NaOH, KOH e Ba(OH)₂) e a razão molar base/glicerol no desempenho catalítico também foram investigados. Os autores avaliaram a produção de ácido láctico sem uso da base ou do catalisador e observaram que na ausência de Pt/CA, o NaOH convertia quantidades traços de glicerol em ácido glicólico (33,4%) como principal produto, junto com 17,5% de seletividade a ácido láctico e 24,6% de seletividade a ácido glicérico. Já em um ambiente sem base, a conversão de glicerol foi de 18,6% com 86,3% de seletividade para ácido glicérico e o ácido láctico não foi detectado. Os resultados demonstram que o catalisador Pt/CA desempenhou um papel decisivo na ativação do glicerol, provavelmente por que a eliminação do H primário ocorre muito mais facilmente no catalisador metálico do que na solução básica sozinha. O papel da base é aumentar a taxa de oxidação do glicerol ajudando na desprotonação inicial sobre o catalisador de Pt, e favoravelmente deslocar o equilíbrio formando produtos salinos. Sugerindo assim que, a colaboração do catalisador metálico e base é indispensável para a produção de ácido láctico na oxidação de glicerol. Ao avaliarem as diferentes bases os autores notaram que a correspondente seletividade do ácido láctico foi na seguinte ordem de LiOH > NaOH > KOH >

Ba(OH)₂. Um aumento na razão molar LiOH/glicerol causou elevada conversão do glicerol e a seletividade do ácido láctico até certo ponto, mas o excesso de LiOH inibiu a transformação de glicerol em ácido láctico. Na presença de catalisador Pt/CA, a seletividade máxima de ácido láctico foi de 69,3% com uma conversão de glicerol de 100% após 6 h a 90 °C, utilizando a razão molar de LiOH/ glicerol de 1,5. Os autores analisaram também a reutilização do catalisador Pt/CA por cinco ciclos, encontrando uma ligeira diminuição da conversão de glicerol e seletividade de ácido láctico.

Yang *et al.* (2016) prepararam catalisadores de óxido de cobre suportados em zircônio com várias composições e caracterizaram por: espectroscopia de absorção atômica, adsorção física de N₂, redução programada pela temperatura, difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Estes catalisadores foram avaliados quanto à conversão de glicerol a ácido láctico em solução aquosa na presença de uma base e sob uma atmosfera inerte. Os resultados mostraram que CuO/ZrO₂ com carga de 30% de Cu apresentou a maior atividade para a conversão de glicerol. Sob condições ótimas, 100% de conversão de glicerol e 94,6% de seletividade para ácido láctico foram obtidas acima de 30% de CuO/ZrO₂ ao se fazer reagir 10 mL de solução de glicerol (1,4 mol/L), utilizando 0,2 g de catalisador na presença de NaOH (razão molar NaOH/Glicerol 1:1) a 180 °C e 1,4 MPa N₂ durante 8 h.

Komanoya *et al.* (2016), avaliaram o uso de um catalisador combinado de nanopartículas de Pt e TiO₂ (Pt-PVP+TiO₂). A seletividade a ácido láctico atingiu 63% com uma conversão de glicerol de aproximadamente 99%, em atmosfera de oxigênio sem a utilização de quaisquer aditivos tais como bases fortes. O teste de estabilidade do catalisador foi realizado com 3 ciclos de reuso sem perda significativa do desempenho catalítico do mesmo. Os autores sugeriram que as nanopartículas de Pt em TiO₂ oxidaram seletivamente glicerol em C3 aldeído/cetona e os sítios de ácido de Lewis sobre TiO₂ promoveram suavemente a desidratação e as reações de reidratação/rearranjo dos intermediários para produzir ácido láctico eficientemente.

Tao *et al.* (2016), investigaram a produção de ácido láctico a partir de glicerol avaliando um processo catalítico em cascata que utilizou catalisadores combinados contendo sítios catalíticos oxidativos e ácidos. Os autores prepararam catalisadores de Ag_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀, (x = 1 ~ 3), para serem utilizados na oxidação do glicerol com O₂ como um oxidante para produzir o ácido láctico (AL) sem adicionar nenhuma base. Entre todos, o Ag₃PMo foi o mais ativo com seletividade a AL de 93% e uma conversão de glicerol de 99% sob condições

suaves de 5 h a 60 °C. Foi demonstrado que catalisador utilizado atuou por 12 ciclos de reuso sem perda da atividade catalítica, os autores sugeriram que a elevada eficiência atribuiu-se a geração de fortes sítios de ácido de Lewis, potenciais redox e tolerância à água. É relevante ressaltar que o Ag₃PMo apresentou tolerância ao glicerol bruto advindo da produção de biodiesel.

Outro estudo recentemente realizado neste ano, foi o de Arcanjo *et al.* (2017) que estudaram a oxidação do glicerol em ácido láctico usando Pd e Pt suportados em carbono ativado como catalisadores heterogêneos. Os autores avaliaram vários parâmetros de reação, como: a carga metálica no suporte (%), quantidade de catalisador (g), razão molar NaOH/Glicerol, temperatura e tempo de reação. As propriedades estruturais e texturais dos catalisadores suportados em carbono (novos e usados) foram avaliadas por isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C, DRX, MEV, EDX, MET e XPS. Foi possível alcançar uma conversão de glicerol de cerca de 99% com seletividade a ácido láctico de 68% e 74% utilizando 10% Pd/C e 5% Pt/C como catalisadores, respectivamente, a 230 °C durante 3 h de reação. Além disso, foram realizados os testes de reuso dos catalisadores de Pd/C e Pt/C que em 5 ciclos de reação não perderam atividade significativamente.

2.2.6 Perspectivas futuras e conclusões

Esta revisão analisa a produção de ácido láctico através da conversão de glicerol como uma alternativa viável para o aproveitamento do excesso de glicerina bruta vinda da produção do biodiesel. Com o crescimento do mercado do biodiesel houve conseqüentemente um aumento do volume excedente do seu subproduto, a glicerina. O aumento substancial da glicerina criou a necessidade de converter grandes quantidades em produtos úteis, pois seus usos tradicionais não são suficientes para acomodar tal excesso. A grande questão, hoje, é encontrar processos que transformem este subproduto em aplicações viáveis no mercado a baixo custo e curto prazo. Futuramente, espera-se que a conversão de glicerina bruta em um produto de maior valor agregado será reconhecida como uma medida essencial dentro de uma biorrefinaria integrada.

Processos catalíticos vem sendo estudados para conversão de glicerol em outros produtos de maior valor agregado através de reações de oxidação, hidrogenólise, eterificação, esterificação, desidratação e oligomerização. Nas reações de oxidação com catalisadores

heterogêneos, pode-se obter produtos como o ácido láctico, um ácido orgânico amplamente utilizado em indústrias alimentícias, farmacêuticas e químicas. Estudos recentes relataram a formação de ácido láctico usando catalisadores suportados, tais como: Ru/C, Pt/C, Au/C, PtRu/C e AuRu/C Au/TiO₂, Pt/TiO₂, Pd/TiO₂, AuPt/TiO₂, Cu/SiO₂, CuO/Al₂O₃, Rh/C, Ir/C, Au/n-CeO₂, Pt/n-CeO₂, AuPt/n-CeO₂, Pt/C e Pd/C. O uso desses catalisadores se mostraram promissores, mas ainda assim necessitam serem estudados minuciosamente para uma maior eficiência do processo. Com isso, esses processos mais rentáveis e respeitadores do ambiente, com o uso de catalisadores heterogêneos estão sendo avaliados em numerosos estudos. Estes processos são considerados relevantes para o desenvolvimento de tecnologias integradas nas usinas e produtores de biodiesel afim de que invistam em pesquisas voltadas para o aproveitamento da glicerina bruta, o que implicará num aumento da competitividade dentro do mercado emergente da bioenergia.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

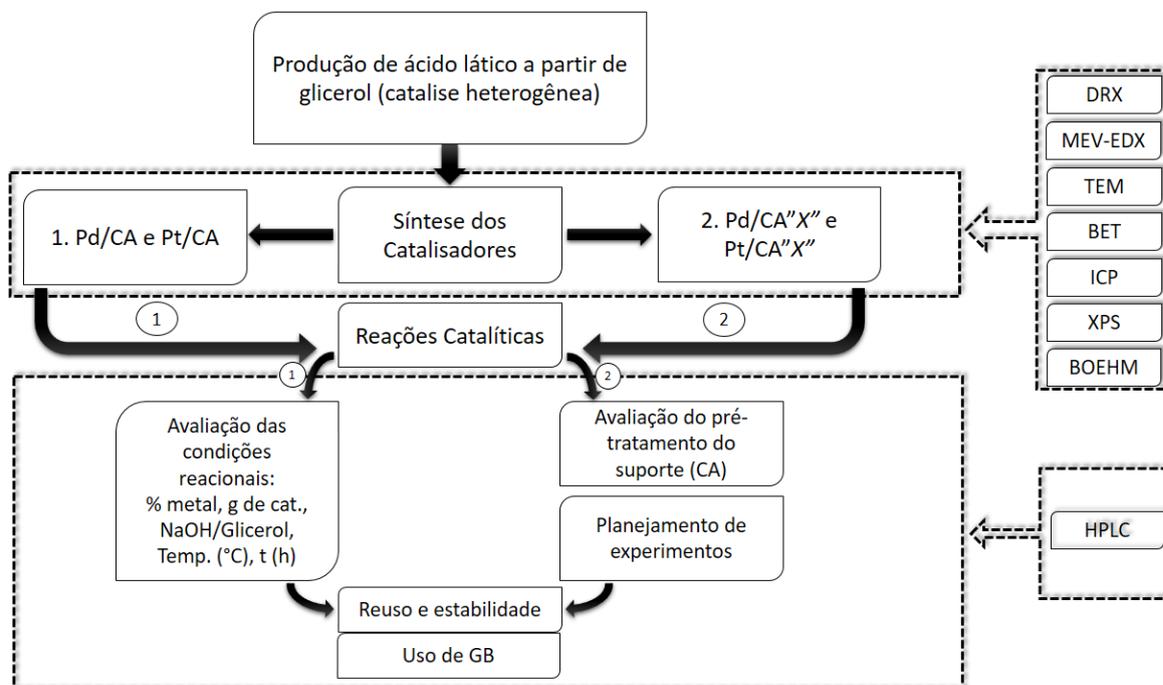
Esta seção tem como objetivo descrever os materiais, os procedimentos experimentais, as metodologias de preparação dos catalisadores e das condições reacionais, assim como, a análise dos produtos e caracterização dos materiais estudados antes e após a reação utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Materiais

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados no apêndice A. Na figura 5 a seguir é apresentado um fluxograma geral da metodologia experimental do estudo realizado, desde a síntese dos catalisadores a sua aplicação na reação de interesse e avaliação dos parâmetros reacionais. Assim como, as análises de caracterização dos sólidos e dos produtos formados.

Figura 5 – Fluxograma da metodologia experimental.



Fonte: elaborado pelo autora.

3.1.2 Preparação do suporte e síntese dos catalisadores

3.1.2.1 Preparação do carbono ativado (CA)

- Pré-tratamento do CA utilizado na seção 4.1

A amostra de carbono ativado comercial foi pré-tratada com uma solução de HNO_3 (10% p/v - 5 mL.g^{-1}) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação durante 3 horas, a fim de obter uma superfície funcionalizada. Sendo posteriormente, recuperado por filtração a vácuo, seguido de lavagem com água ultrapura e secagem à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. O suporte foi identificado como CA.

- Pré-tratamento do CA utilizado na seção 4.2

O pré-tratamento do CA foi realizado utilizando uma solução de HNO_3 a 5% p/v (5 mL.g^{-1}) durante 6 h sob refluxo em diferentes temperaturas: (i) $50 \text{ }^\circ\text{C}$; (ii) $70 \text{ }^\circ\text{C}$; (iii) $90 \text{ }^\circ\text{C}$, a fim de aumentar a quantidade de grupos superficiais contendo oxigênio sobre o suporte. Após o tratamento oxidativo, as amostras de CA foram filtradas a vácuo e extensivamente lavadas com água ultrapura até o pH neutro. Posteriormente, secou-se as amostras a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda a noite. Os carbonos previamente tratados foram identificados como CAX, em que X é a temperatura do pré-tratamento: CA $50 \text{ }^\circ\text{C}$, CA $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e CA $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.2.2 Síntese dos catalisadores de Pd e Pt

- Paládio suportado em carbono ativado

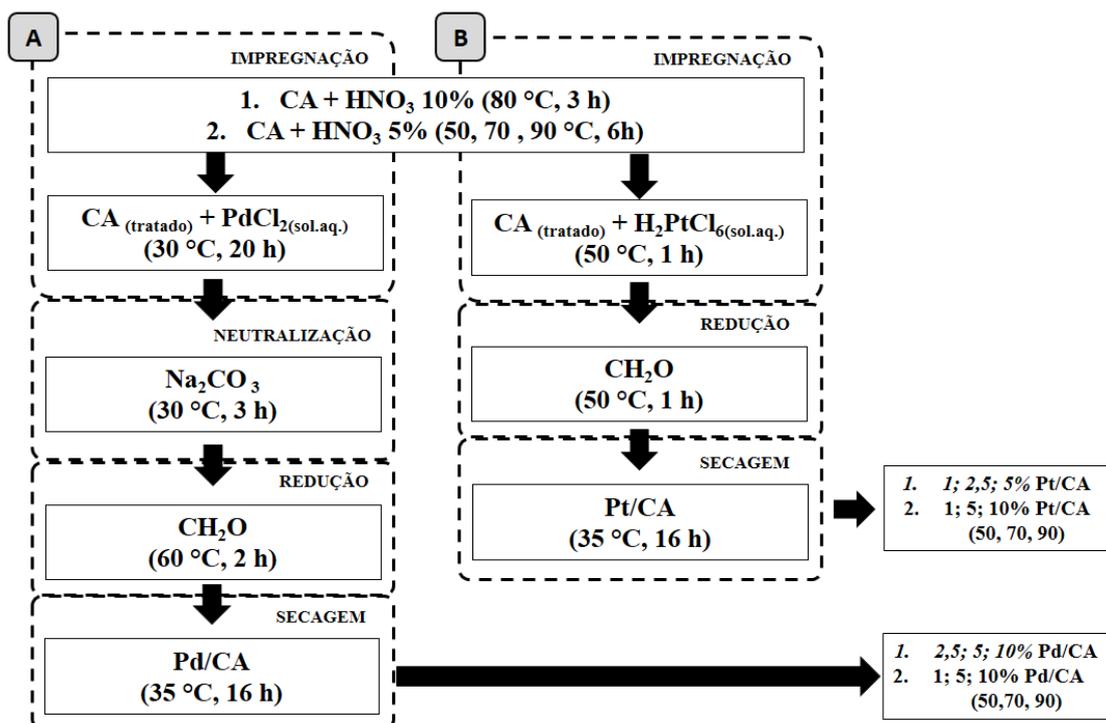
Foi preparado utilizando como precursor o PdCl_2 , de acordo com o método desenvolvido por Kubota *et al.* (2012). Os catalisadores de paládio contendo carga teórica de metal de 1; 2,5; 5 e 10% (0,094; 0,377; 0,783 e 1,57 mmol, respectivamente) foram preparados pela suspensão do precursor em água (10 mL), seguida pela adição de 12 mL de uma solução de HCl 1 mol/L. Posteriormente, 1,0 g do carbono pré-tratado foi adicionado à solução anterior e deixado sob agitação a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 h. Os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo, e em seguida disperso em uma solução de Na_2CO_3 , e mantida sob agitação a 30

°C durante 3 h, sendo posteriormente reduzida com formaldeído (37%) sob agitação a 60 °C durante 2 h. O catalisador obtido foi recuperado por filtração a vácuo, seguido de lavagem com água ultrapura e secagem à temperatura ambiente durante 16 h. Os catalisadores foram identificados como x Pd/CA-novo ou usado, onde x é a porcentagem em peso de metal (1; 2,5; 5 ou 10%).

- Platina suportada em carbono ativado:

Foi preparado utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor, seguindo a metodologia adaptada por Liang *et al.* (2009). Para este fim, foi adicionado 1,0 g de carbono pré-tratado a uma solução contendo a concentração desejada do precursor de platina sob agitação a 50 °C, sendo posteriormente reduzida com formaldeído (37%) durante 1 h à mesma temperatura. O catalisador obtido foi recuperado por filtração a vácuo, seguido de lavagem com água ultrapura e secagem à temperatura ambiente. Os catalisadores foram identificados como x Pt/CA-novo ou usado, onde x é a porcentagem em peso de platina 1; 2,5; 5 ou 10 %, (0,363; 0,907; 1,81 e 3,63 mmol, respectivamente) (FIGURA 6).

Figura 6 – Resumo da síntese dos catalisadores de Pd/CA (a) e Pt/CA (b).



Fonte: elaborada pelo autora.

3.3 Caracterização do suporte e catalisadores

É crescente o interesse pela área de análise e caracterização de materiais devido à necessidade de seleção adequada do material baseado no desempenho do sistema em estudo. Esta caracterização das propriedades visa principalmente descrever os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dos materiais. A caracterização dos catalisadores foi realizada nos Laboratórios: de Raio X do Departamento de Física (UFC), de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂) do Departamento de Engenharia química (UFC), de Central analítica (UFC), de Microscopia Eletrônica do Departamento de Geologia (UFC), e nos Laboratórios de Serviço Central de Apoio à Pesquisa (SCAI) da Universidade de Málaga, e nos laboratórios do Centro de Apoio Tecnológico (CAT) da Universidade Rey Juan Carlos, Espanha.

As técnicas utilizadas neste estudo e o respectivo objetivo são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Técnicas de caracterização utilizadas para no presente estudo.

Técnica	Objetivo
DRX	Tamanho das partículas metálicas nos catalisadores
MEV-EDX	Morfologia e composição química dos sólidos
MET	Dispersão metálica nos catalisadores
XPS	Análise química da superfície dos sólidos
Adsorção de N ₂ (B.E.T)	Áreas específicas e o volume de poros
ICP-OES	Quantificação dos metais (lixiviação)
Titulação de Boehm	Quantificar grupos funcionais de superfície nos suportes

3.3.1 Difração de Raio X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica que serve para a caracterização estrutural da amostra, após o processo de síntese da mesma. A análise dos resultados é realizada comparando os dados experimentais obtidos com os dados padrões existentes na literatura. O difratograma é um gráfico que apresenta a radiação espalhada em função do ângulo de incidência. Este difratograma é único para cada composto. O espalhamento dos feixes de raios X pelos átomos da rede cristalina é causado pelo arranjo estrutural da rede cristalina do

composto, onde, considerando os planos atômicos com distâncias interplanares d e os ângulos de reflexão dos feixes incidentes iguais aos ângulos de incidência, que é definida pela Lei de Bragg. As determinações de estruturas cristalinas desempenham um papel importante numa gama de aplicações científicas. Conhecendo-se a estrutura de um dado composto, é possível correlacionar estrutura com função e compreender certas propriedades físicas e químicas, obtendo-se informações úteis para produzir sínteses, modificar compostos e planejar mecanismos de reações químicas.

As análises de Difração de Raio X dos catalisadores de Pd/CA e Pt/CA foram realizadas em um difratômetro (Modelo PANalytical Empyrean) equipado com um monocromador e usando radiação de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$), com ângulo de incidência variando de 10 a 80° (2θ). O uso desta técnica permitiu a identificação da estrutura cristalina dos catalisadores sintetizados novos e usados. A identificação das fases cristalinas presentes no pó foi realizada através de comparação entre o difratograma obtido e os presentes no banco de dados do *Joint Committee For Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é realizada em um microscópio capaz de emitir um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície de um material e a interação entre esse feixe de elétrons com o material gera um sinal captado pelo detector, produzindo uma imagem. Quando o feixe interage com o material, ocorrem retroespalhamento de elétrons, e esses são captados pelo detector e geram uma imagem de BSE (imagem de elétrons retroespalhados). A interação do feixe-amostra também acaba por excitar os átomos do material, fazendo com que elétrons das camadas de valência, para retornarem a sua energia inicial, liberem energia na faixa dos raios X. Como para cada átomo há uma energia específica para arrancar um elétron de sua camada de valência, essa energia captada gera o sinal de EDX. Dessa forma, é possível diferenciar a composição atômica do material analisado. O poder da técnica de MEV em conjunto com EDX está na possibilidade de conseguir captar e medir as diversas radiações provenientes da interação elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações sobre a natureza da amostra incluindo morfologia, estrutura e composição de um material (SOARES e SARON, 2010).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um

microscópio eletrônico (INSPECT 50) operando a uma voltagem de aceleração de 20 kV com Detector de Energia Dispersiva de raios X, para caracterizar a morfologia de Pd/CA e Pt/CA e quantificação dos elementos metálicos. Inicialmente, as amostras foram depositadas sobre um suporte de amostra de alumínio e recobertas com ouro, sendo em seguida realizadas as medidas de MEV.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a visualização de projeções de amostras com ampliações de até 1.000.000 de vezes. O princípio de funcionamento do MET é baseado no bombardeamento da amostra por um feixe de elétrons de alta energia, e na projeção em uma tela fluorescente dos elétrons transmitidos através da amostra. Essa interação com a amostra traz informações internas do material analisado como morfologia, estrutura cristalina e defeitos.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram obtidas utilizando um microscópio Philips DX4 CM200 SuperTwin-174 operando a 200 kV, afim de determinar o tamanho médio das partículas, distribuição do tamanho de partícula e a análise morfológica dos catalisadores suportados. As amostras previamente sintetizadas foram suspensas e dispersas em etanol para, então, serem depositadas no porta amostras de cobre (300 mesh).

3.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

É uma técnica muito sensível ao estado das superfícies. Fundamenta-se em irradiar a amostra com raio X de preferência monoenergético e analisar a emissão de elétrons pela energia. Os átomos superficiais das amostras são excitados como fontes de raios X, utilizando-se as linhas principais do Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) com larguras de linhas respectivamente 0,7 eV e 0,8 eV. Essas linhas são as mais intensas e frequentemente as mais utilizadas porque com essa energia é suficiente para excitar pelo menos um fotoelétron de praticamente quase todos os elementos da tabela periódica. De acordo com o modelo atômico, os elétrons de um átomo existem em níveis bem definidos em energia, característicos de cada elemento. Os fótons de raio X tem um poder de penetração no sólido na ordem de 1 a 10 micrômetros, dependendo de sua energia e do material. Contudo somente elétrons próximos a superfície da amostra contribuem. A interação dos fótons com os

átomos na região da superfície, causa a emissão de elétrons pelo efeito fotoelétrico. A técnica de XPS reproduz diretamente as estruturas eletrônicas desde as camadas mais internas até a camada mais superficial, revelando os elementos da tabela periódica, exceto H e He. Entre as vantagens do XPS como técnica superficial podemos citar como sendo uma técnica não destrutiva das amostras. É sensível a praticamente a todos os elementos e é uma das poucas técnicas que fornece informação sobre a natureza química da ligação. Além disso, cada elemento tem um único grupo de energia de ligação. Então o XPS pode ser usado para identificar a estequiometria dos elementos na superfície.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas em um espectrômetro Physical Electronic PHI 5700, equipado com um analisador de elétrons hemisférico multicanal modelo Electronics 04-548 e uma fonte de raios-X monocromática de Mg-K α ($h\nu = 1253,6$ eV). A fonte de raios X ocorreu a uma potência de 300 W (10 keV e 30 mA). Todos os espectros foram obtidos usando uma área de análise de 720 μm de diâmetro. As amostras foram analisadas com um ângulo de 45° em relação ao plano da superfície. A fonte de raios-X foi localizada a 54° em relação ao eixo do analisador em 5.10^{-10} Torr de vácuo.

3.3.5 Adsorção e Dessorção de N₂ a -196 °C

As propriedades de superfícies são fundamentais para diversas áreas de pesquisas associadas à catálise, cromatografia, deposições em superfícies, etc. Uma das medidas fundamentais em relação a essas superfícies corresponde a sua área específica. Em partículas sólidas essa área tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET que fornece como resultado a área superficial específica.

Para todos os materiais a área específica foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N₂ usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de p/p_0 , o volume de poro total e o diâmetro médio de poro foram determinados de acordo com a isoterma de adsorção de N₂ usando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

As propriedades texturais foram obtidas experimentalmente por fisissorção de N₂ a -196 °C, em um analisador de área superficial e porosidade Micromeritics modelo ASAP 2020. As amostras foram previamente desgaseificadas a 200 °C a um vácuo de 10^{-5} bar por

16h. Essa técnica foi utilizada para a determinação da área superficial específica, volume de poros e distribuição dos diâmetros de poro das amostras. O diâmetro dos poros foi calculado de acordo com a fórmula: $4V/a_s(BET)$.

3.3.6 Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A determinação de elementos traço por ICP OES é muito empregada por se tratar de uma técnica rápida, multielementar, precisa, automatizada e com alta sensibilidade, além disso, possui uma grande faixa linear e necessita de pouco volume de amostras para análise. A técnica de ICP-OES utiliza o plasma, um gás parcialmente ionizado, como fonte de excitação dos elementos a serem determinados. A temperatura alcançada pelo plasma é suficientemente alta (podendo chegar a 10000 K) para atomizar, ionizar e excitar a maioria dos elementos da tabela periódica. Sua formação se deve a uma descarga elétrica em um gás inerte (geralmente o argônio) em um campo magnético gerado e mantido por uma fonte de alta frequência. Essa descarga elétrica é responsável pela ionização do argônio formando diversas espécies que constituem o plasma (elétrons, átomos neutros de argônio; íons de Ar^+ , X^+ , íons moleculares, N_2^+ , NO^+ e moléculas MX, OH, NO, Ar, ArN, entre outros).

Os teores de paládio e platina nos catalisadores foram determinados usando um ICP-OES (Thermo Fischer Scientific, modelo iCAP 6000). A curva de calibração padrão foi realizada utilizando-se soluções aquosas de Pd e Pt preparadas com HNO_3 a 2% (v/v), em concentrações de 0,1; 0,5; 1,5 e 10 mg. L^{-1} . Depois de um ciclo de reação, as amostras foram dissolvidas em água deionizada. Os comprimentos de onda utilizados para determinar Pd e Pt foram de 340,4 e 214,4 nm, respectivamente. Todas amostras foram medidas em quintuplicata.

3.3.7 Titulação de Boehm

Para a quantificação de grupos oxigenados na superfície do carbono ativado, utilizou-se titulação de Boehm. Trata-se de uma metodologia baseada no uso de reações químicas orgânicas, para a caracterização dos oxigênios quimissorvidos na superfície do carbono ativado, tais como grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos. Estes grupos de superfície oxigenados podem ser determinados por meio de uma titulação seletiva, que tem

sido usada por décadas e envolve a titulação de uma suspensão de carbono em água utilizando bases de caráter forte (BOEHM, 2002).

Diversos grupos funcionais oxigenados podem estar presentes na cadeia aromática do carvão ativado. Os mais comumente encontrados são os grupos carboxílicos, que podem originar anidridos carboxílicos, se os mesmos estiverem localizados bem próximos na cadeia carbônica. Muito próximos aos grupos hidroxila ou mesmo aos carboxílicos, encontram-se os grupos carbonílicos, que originam grupos lactona ou formam lactóis. Grupos formados por uma única hidroxila (OH-) nas bordas das cadeias aromáticas podem ser de caráter fenólico. A existência dos grupos carbonílicos é muito complicada, pois podem estar isolados ou arrançados como quinonas. Outros arranjos podem ser obtidos para as funções tipo quinona, dependendo da maneira como esta se encontra ligada à cadeia carbônica aromática. Finalmente, o oxigênio pode simplesmente ser substituído nos átomos de carbono, como por exemplo, na forma de éteres. Grupos funcionais individuais, como os grupos carboxílicos, apresentam uma constante de dissociação influenciada pelos grupos vizinhos e também pelo tamanho da camada gráfica. As constantes ácidas dos grupos carboxílicos, lactonas ou grupos fenólicos diferem em várias ordens de magnitude, estabelecendo-se assim que estes grupos podem ser definidos por seu comportamento de neutralização, o que pode ser observado pela titulação de Boehm.

O método de titulação de Boehm foi realizado de acordo com os procedimentos descritos por Li *et al.* (2005) adotando adaptações. Esta análise foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes na superfície do carbono após o pré-tratamento em diferentes temperaturas realizado.

Soluções padrões de: HCl 0,1 mol/L, NaOH 0,1 mol/L, NaHCO₃ 0,1 mol/L e Na₂CO₃ 0,1 mol/L foram preparadas e padronizadas a fim de se obter a concentração real de cada uma delas. Em frascos de 250 mL contendo 0,3 g de amostra (carbono), foram adicionados 50 mL de cada solução padrão separadamente em frascos Erlenmeyer vedados. Os procedimentos foram feitos em triplicata com um branco correspondente, tomando-se 25 mL de cada solução padrão sem adição de carbono ativado. Os frascos foram mantidos sob rotação a 100 rpm por 24 horas em uma mesa agitadora a temperatura ambiente.

- Determinação dos grupos básicos

Após a filtração da mistura contendo HCl 0,1 mol/L e a amostra, foram coletados 25 mL do filtrado, que foram titulados com solução de NaOH 0,1 mol/L, usando-se o

indicador fenolftaleína. Foi feita uma prova em branco, em duplicata, tomando-se os 25 mL da solução padrão de HCl 0,1 mol/L, sem a adição da amostra, e titulando-se com a solução padrão de NaOH 0,1 mol/L da mesma forma anterior. A quantidade de grupos básicos (Q_B), em mol/g, foi determinada pela equação (3.1):

$$Q_B(\text{mol/g}) = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad (1)$$

Em que V_{am} é o volume gasto para titular a amostra (mL); V_b é o volume gasto para titular o branco (mL); M é a concentração real da solução de NaOH (M); V_e é o volume de solução utilizado inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e m é a massa da amostra (g).

- Determinação dos grupos ácidos

Para a determinação dos grupos ácidos, foram coletados 25 mL do filtrado de cada mistura contendo as soluções padrões: NaOH 0,1 mol/L, NaHCO₃ 0,1 mol/L e Na₂CO₃ 0,1 mol/L e adicionados, a cada uma delas, 40 mL de solução de HCl 0,1 mol/L. E posteriormente foi titulada com solução de NaOH 0,1 mol/L usando-se a fenolftaleína como indicador. Um branco de cada solução básica foi preparado em duplicata e titulado da mesma forma. A quantidade de grupos carboxílicos (Q_C), lactônicos (Q_L) e fenólicos (Q_F) é dada pelas equações abaixo (3.2, 3.3 e 3.4):

$$Q_C(\text{mol/g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad (2)$$

$$Q_L(\text{mol/g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - Q_C \quad (3)$$

$$Q_F(\text{mol/g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - Q_L \quad (4)$$

Em que V_{am} é o volume gasto para titular a amostra (mL); V_b é o volume gasto para titular o branco (mL); M é a concentração real da solução de NaOH (M); V_e é o volume

de solução utilizado inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e m é a massa da amostra (g).

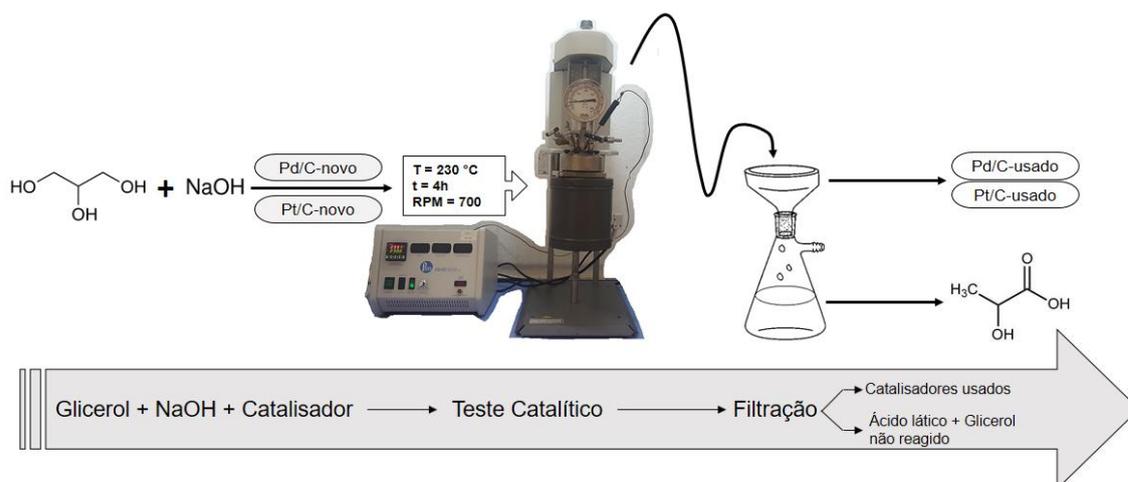
Segundo Boehm (2002), o número de grupos ácidos é determinado usando a consideração de que NaOH neutraliza grupos carboxila, lactonas e fenólicos; Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaHCO_3 neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos é determinado pela quantidade de HCl que reage com a amostra (VALDÉS *et al.*, 2002).

3.4 Testes catalíticos

3.4.1 Testes catalíticos realizados na seção 4.1

As reações foram realizadas num reator batelada de aço inoxidável (Parr) de 300 ml de capacidade útil equipado com agitador mecânico (700 rpm). Num experimento típico, foram empregadas diferentes quantidades de catalisador (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 g), onde 100 mL de solução aquosa de glicerol e de NaOH (razão molar NaOH:Glicerol = 0,75; 1,1 e 1,25) foram carregados no reator. A reação foi conduzida a 200 e 230 °C, com tempo reacional de 4 h. Após esta etapa, o catalisador foi separado por filtração a vácuo e então seco em temperatura ambiente (FIGURA 7). Os parâmetros da reação investigados foram: carga de metal (%), massa de catalisador (g), razão molar NaOH:Glicerol, temperatura e tempo de reação.

Figura 7 – Procedimento reacional e separação de produtos e catalisadores.



Fonte: elaborado pelo autora.

3.4.2 Testes catalíticos realizados na seção 4.2

- Avaliação do suporte (CA)

As reações foram realizadas num reator de autoclave de aço inoxidável (AUTOCLAVE ENGINEERS) equipado com um agitador mecânico (700 rpm), controlador de temperatura e pressão para monitorar as condições reacionais. Num experimento típico, foram empregadas 0,05 g de catalisador, onde 20 mL de solução aquosa de glicerol e NaOH (NaOH: Glicerol = 1,1) foram carregados no reator durante 3 h a 230 °C. Após esse tempo, o catalisador usado foi separado da amostra líquida por filtração a vácuo e seco em temperatura ambiente.

- Otimização das condições de reação na produção de AL

As técnicas de planejamento são utilizadas para elucidar as seguintes questões: a) como uma resposta é afetada sobre uma região de interesse por um dado conjunto de variáveis de entrada (fatores); b) quais variáveis de entrada resultarão num produto dentro das especificações desejadas; c) quais valores das variáveis de entrada levarão à melhor resposta específica e como é a superfície de resposta próxima a este ponto. A utilização do planejamento experimental permite uma redução do número de experimentos ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados. Isto significa uma sensível diminuição do trabalho e conseqüentemente do tempo e do custo final (PEREZ, 2009).

Com o objetivo de otimizar a quantidade catalisador (g), a razão molar NaOH:Glicerol e a temperatura de reação e estudar seus efeitos no processo catalítico para produção de ácido láctico, foi conduzido um planejamento experimental fatorial (2^3) com quatro pontos centrais, variando-se a quantidade de catalisador inicial na reação na faixa de 0,05 a 0,15 g, razão molar NaOH:Glicerol na faixa de 1,1 a 1,25 e temperatura reacional na faixa de 190 a 230 °C (Tabelas 6 e 7) utilizando-se a metodologia de análise de superfície de resposta (MELERO *et al.*, 2010) para a análise dos resultados. Os valores de quantidade de catalisador, NaOH/Glicerol e temperatura do planejamento foram fundamentados em estudos prévios realizados.

Tabela 6 – Fatores independentes e níveis utilizados para a otimização: quantidade de catalisador (g), NaOH/Glicerol e temperatura reacional do processo catalítico.

Fatores	Nível codificado		
	-1	0	+1
X_1 : Temperatura (°C)	190	210	230
X_2 : Quantidade de Catalisador (g)	0,05	0,10	0,15
X_3 : NaOH/Glicerol	1,1	1,17	1,25

Tabela 7 – Planejamento experimental de otimização do processo da produção de ácido láctico a partir da conversão de glicerol utilizando Pd e Pt suportados em CA.

Ensaio	X_1 : Temp (°C)	X_2 : Catalisador (g)	X_3 : NaOH/GLY
1	230 (+1)	0,05 (-1)	1,1 (-1)
2	210 (0)	0,10 (0)	1,17 (0)
3	190 (-1)	0,15 (+1)	1,1 (-1)
4	230 (+1)	0,05 (-1)	1,25 (+1)
5	230 (+1)	0,15 (+1)	1,1 (-1)
6	190 (-1)	0,15 (+1)	1,25 (+1)
7	210 (0)	0,10 (0)	1,17 (0)
8	190 (-1)	0,05 (-1)	1,25 (+1)
9	210 (0)	0,10 (0)	1,17 (0)
10	230 (+1)	0,15 (+1)	1,25 (+1)
11	210 (0)	0,10 (0)	1,17 (0)
12	190 (-1)	0,05 (-1)	1,1 (-1)

As reações foram realizadas num reator de autoclave de aço inoxidável (AUTOCLAVE ENGINEERS) equipado com um agitador mecânico (700 rpm). Foi realizado um planejamento experimental para otimização das condições de produção de AL, no qual foram empregadas diferentes quantidades de catalisador (0,05; 0,10; 0,15 g), diferentes razões molares de NaOH:Glicerol (1,1; 1,17; 1,25) e distintas temperaturas (190, 210 e 230 °C) foram carregados no reator durante 40 minutos. Após esse tempo, o catalisador foi separado

da amostra líquida por filtração a vácuo e seco em temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram analisados, utilizando o software Statgraphics.

3.4.3 Reuso e estabilidade

A reutilização do catalisador foi avaliada considerando as condições otimizadas da reação para os catalisadores que apresentaram melhor desempenho catalítico. Entre cada ciclo, o catalisador foi filtrado, lavado extensivamente com água ultrapura e seco para a reação seguinte.

3.4.4 Avaliação do uso da glicerina bruta no processo reacional

As amostras de glicerina bruta utilizadas neste trabalho foram gentilmente fornecidas pela empresa FIAGRIL situada em Lucas do Rio Verde/MT. Para a utilização dessa glicerina alguns procedimentos de caracterização preliminares foram realizados, conforme descrito a seguir.

Sabe-se que a glicerina oriunda do processo de produção do biodiesel pode estar sob a forma de glicerina livre ou glicerina combinada. A soma da concentração entre a glicerina livre e a glicerina combinada é denominada glicerina total. A glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Para a determinação da glicerina livre e combinada foi utilizado o procedimento da Tecnologia Bioenergética (TECBIO). Os resultados foram calculados utilizando a equação 3.5, que pode ser utilizada para as análises de glicerina livre (GL), combinada (GC) ou total (GT), verificando-se os volumes gastos de titulante, o volume de diluição, as massas e alíquotas empregadas em cada tipo de análise de glicerina.

$$\text{Glicerina (\%)} = \frac{(V_b - V_t) \times T \times N}{m} \times f \quad (5)$$

$$f = \frac{V_{\text{balão}}}{V_{\text{aliquota}}}$$

Em que:

V_b = volume (mL) de arsenito gasto na titulação do branco;

V_t = volume (mL) de arsenito gasto na titulação da amostra;

T = título da solução de arsenito de sódio;

N = normalidade da solução de arsenito de sódio;

f = fator de diluição;

m = massa (g) da amostra;

$V_{\text{balão}}$ = volume do balão volumétrico utilizado para diluição (mL);

$V_{\text{alíquota}}$ = volume da alíquota utilizada para análise.

3.5 Análise dos produtos

3.5.1 Metodologia analítica utilizada na seção 4.1

As amostras obtidas foram analisadas quanto ao teor de glicerol e ácido láctico, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O equipamento utilizado foi um sistema UFLC Prominence (Shimadzu), com detector de índice de refração RID-10A. O sistema foi equipado com coluna Biorad Aminex HPX-87H operando a 60 °C, usando como eluente uma solução de H_2SO_4 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, com fluxo de 0,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e o volume de injeção de 20 μL . As concentrações foram determinadas usando curvas de calibração obtidas através da injeção de soluções-padrão de concentrações conhecidas (0 a 18 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol, ácido láctico e outros possíveis produtos da reação).

3.5.2 Metodologia analítica utilizada na seção 4.2

O equipamento utilizado foi um sistema HPLC (Varian ProStar) equipado com coluna Metacarb 67H e detector de índice de refração (Varian 356-LC). Foi utilizado uma solução aquosa de H_2SO_4 0.25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eluente, operando a 65 °C, utilizando uma taxa de fluxo de 0.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e volume de injeção de 5 μL . As concentrações foram determinadas usando curvas de calibração obtidas através da injeção de soluções-padrão de concentrações conhecidas (0 a 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de glicerol, ácido láctico e outros possíveis produtos da reação.

A conversão de glicerol (%X), a seletividade para o ácido láctico (% S_{AL}) e rendimento de ácido láctico (%Y) foram calculados de acordo com as equações abaixo (6, 7 e 8):

$$\%X = \frac{(mols\ Gli_{in} - mols\ Gli_{out}) \times 100}{mols\ Gli_{in}} \quad (6)$$

$$\%S_{AL} = \frac{mols\ de\ produto\ formado \times 100}{mols\ de\ glicerol\ reagidos} \quad (7)$$

$$\%Y = \frac{\%X \times \%S_{AL}}{100} \quad (8)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Conversão de glicerol em ácido láctico utilizando catalisadores de Pd e Pt suportados em carbono ativado

Essa seção teve como objetivo investigar a oxidação do glicerol em ácido láctico utilizando catalisadores heterogêneos de Pd e Pt suportados em carbono ativado. Foram avaliados parâmetros da reação, como: carga do metal (%), massa de catalisador (g), razão molar de NaOH/glicerol, temperatura e tempo de reação. As propriedades texturais e estruturais dos catalisadores suportados em carbono (novos e usados) foram avaliados por: fisissorção de N₂ a -196 °C, DRX, MEV, EDX, TEM e XPS. Foi possível alcançar uma conversão de glicerol de aproximadamente 99% com seletividade para ácido láctico de 68% e 74% usando 10% de Pd/C e 5% Pt/C, respectivamente, a 230 °C. Além disso, Pd/C e Pt/C foram reutilizados por cinco ciclos de reação, sem perda significativa de atividade, destacando a grande estabilidade dos catalisadores preparados.

4.1.1 Caracterização dos catalisadores

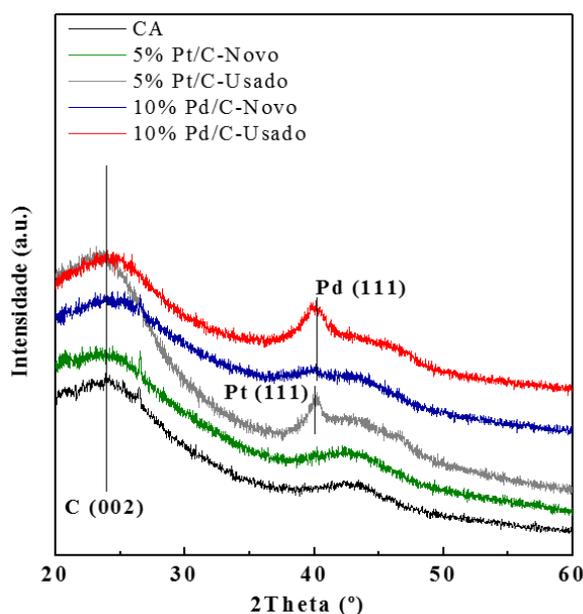
4.1.1.1 DRX

A figura 8 apresenta os padrões de difração de raios X do suporte de carbono (C), assim como os catalisadores sintetizados novos e usados (Pd/C-novo, Pd/C-usado, Pt/C-novo, Pt/C-usado). Um parâmetro importante na caracterização estrutural de carbonos é o espaço entre as camadas das pilhas (D002), o que reflete a distância entre as camadas de grafeno nas pilhas de carbono. De acordo com Takagi *et al.* (2004), o valor de D002 está relacionado com o aperfeiçoamento na periodicidade da estrutura de empilhamento, uma diminuição deste valor (D002 para a estrutura de grafite é 0,335 nm), é indicativo de uma estrutura mais ordenada.

A faixa localizada entre $2\theta = 20-30^\circ$ é característica de materiais amorfos. Em ambos os difratogramas (amostras de carbono ativado e dos catalisadores Pd/C, Pt/C novos e usados) pode ser visualizado um pico a $2\theta = \sim 24,1^\circ$ em relação ao plano de difração (002) do carbono grafítico hexagonal de acordo com a ficha JCPDS nº 75-1621. Este resultado sugere

que o material tem um baixo grau de cristalinidade, com grafite hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$ com picos largos em $2\theta = 20-30^\circ$ (002). Estas reflexões estão provavelmente associadas à ligação de carbono- sp^2 , consistente com grafite (ARAUJO *et al.*, 2010).

Figura 8 – Padrões de difração de raio-X do suporte (CA), catalisadores novos (Pd/C-Novo, Pt/C-Novo) e usados (Pd/C-Usado, Pt/C-Usado).



A partir da Figura 8 nota-se que os difratogramas de raios X dos catalisadores novos (Pd/C e Pt/C) são semelhantes aos do carbono ativado. Observa-se que o pré-tratamento com ácido e o posterior processo de impregnação dos sais precursores de paládio ou platina não mudaram a estrutura do carbono ativado. No difratograma correspondente a 10% Pd/C-Novo, não foram observados picos relacionados com a fase tetragonal PdO (HAMIDA *et al.*, 2001) e de Pd⁰ cúbico (LI *et al.*, 2014). Isto sugere que as partículas de paládio devem estar distribuídas homogeneamente sobre a superfície do suporte, com um tamanho de partícula menor ou em concentração baixa para ser detectada por difração de raios X (CASSINELLI, 2006). Para o catalisador de 10%Pd/C-Usado foi observado um pico significativo em $2\theta = 40,1^\circ$ (111) (JCPDS ficha nº 62-2867), característica de paládio metálico.

O pico de Pt ($2\theta = \sim 39^\circ$) também estava ausente no DRX de 5% Pt/C-Novo, sugerindo que a espécie de Pt também está uniformemente distribuída como minúsculos grãos

ou com um baixo grau de cristalinidade sobre o suporte. Um padrão de DRX diferente foi observado para o catalisador utilizado, mostrando um pico em $2\theta = \sim 39^\circ$, atribuída ao (111) de reflexão de platina (JCPDS ficha nº 04-0802), indicando que a temperatura utilizada no processo reacional (230°C) pode ter sido elevada o suficiente para que ocorresse a aglomeração de partículas, o que gerou a detecção do pico de platina.

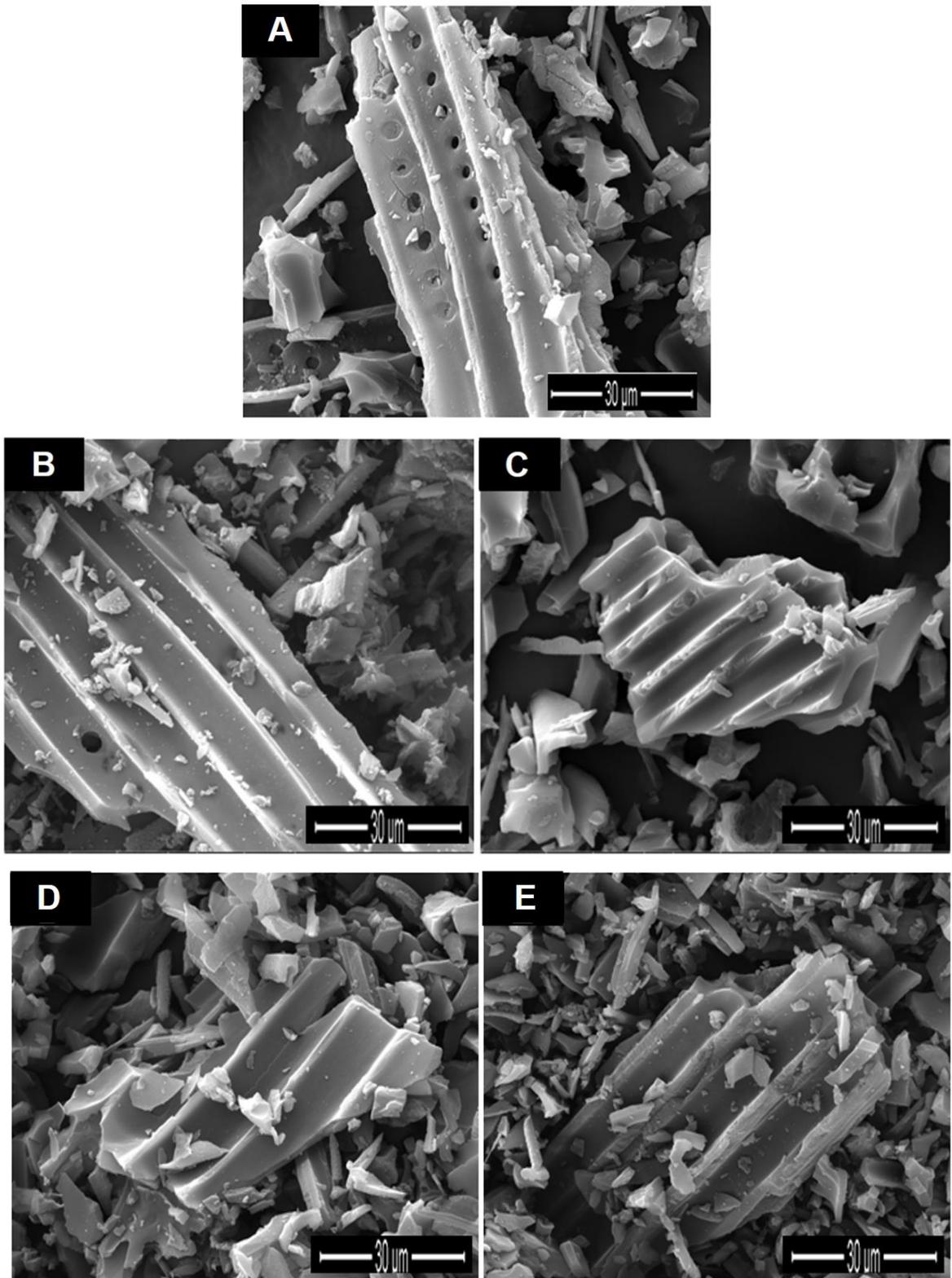
Em um trabalho anterior, realizado por Marques *et al.* (2015), foi observado também planos de difração (002) e (101) correspondentes às reflexões da estrutura de carbono grafítico hexagonal. Não foram visualizados picos relacionados ao Pd no difractograma do catalisador novo, sugerindo que a dispersão de espécies de Pd sobre o carbono foi promovida de forma eficiente. Os autores notaram que o contrário foi observado no catalisador usado de Pd/CA, em que um pico em $2\theta = 40^\circ$ pode ser visto, o que confirma a presença de cristalitos de paládio sobre a superfície do catalisador e que mostra um certo grau de sinterização depois de cinco ciclos de utilização do catalisador, o que não afeta significativamente o desempenho do mesmo.

Já Ftouni *et al.* (2015) utilizando catalisadores de Pt/C na conversão de glicerol em ácido láctico observaram que tanto os difractogramas dos suportes quanto dos correspondentes catalisadores de platina suportados foram similares, com ausência de picos de Pt, sugeriu que o diâmetro médio das partículas de Pt foi pequeno para que pudesse ter sido detectado pelo equipamento.

4.1.1.2 MEV-EDX

A figura 9 mostra as micrografias correspondentes a 10% de Pd/C (Figuras 9B e 9C) e 5% de Pt/C (Figuras 9D e 9E) com ampliações de 3000 vezes, antes e depois da reação. As partículas de carbono ativado tem estrutura tubular regular, provavelmente devido a estrutura vascular da fonte de carbono (Fig. 9A). Não houve alteração na estrutura do carbono após a deposição de Pd ou Pt (Fig. 9B e 9D), provavelmente devido às condições de deposição suaves usadas. É importante ressaltar que apesar da elevada temperatura de reação (200 e 230°C), a estrutura do suporte permaneceu estável após a reação nos catalisadores usados (9C e 9E), provavelmente devido a resistência química e física do carbono ativado.

Figura 9 – Imagens de MEV: Carbono Ativado (A), Pd/C-Novo (B), Pd/C-Usado (C), Pt/C-Novo (D), Pt/C-Usado (E) em ampliações de 3000x.



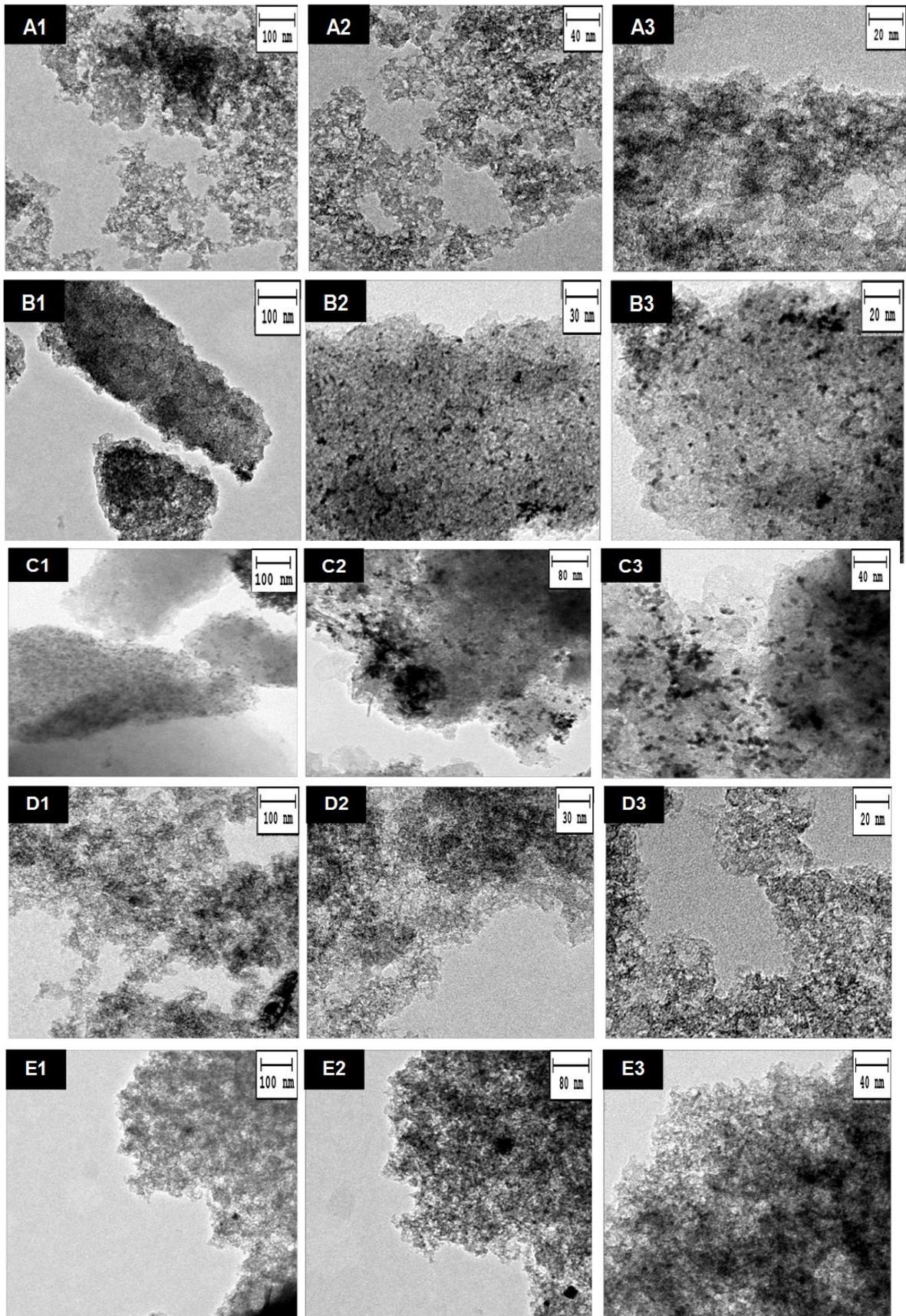
As análises de EDX apontam a presença de Pd com cerca de 4,96% (0,779 mmol) \pm 0,857% em peso na superfície do suporte. Este valor é aproximadamente cerca de 50% do carregamento experimental (10% Pd/C). Enquanto, a quantidade de Pt obtida pela análise de EDX, foi cerca de 3,8% (1,38 mmol) \pm 0,635% em peso sobre a superfície do suporte. Esta quantidade é aproximadamente cerca de 60% da carga experimental (5% de Pt/C). De acordo com Marques *et al.* (2015), esta diferença na carga de metal teórica pode ser explicada em decorrência da baixa reatividade de superfície de carbono ativado, apesar do procedimento de lavagem ácida realizada brevemente.

4.1.1.3 MET

A análise de MET fornece informações sobre a dimensão e dispersão das nanopartículas metálicas. As micrografias de MET para carbono ativado, catalisadores de Pd/C e Pt/C são apresentadas na figura 10. Partículas escuras dispersas uniformemente no suporte de carbono podem ser observadas, o que evidencia partículas metálicas embutidas. Os resultados indicam que as nanopartículas de Pd estão bem dispersas, com uma distribuição de tamanhos estreita na faixa de 0,5-2,5 nm como observado no histograma correspondente (Figura 11), concluindo-se que o método utilizado para a síntese do catalisador de Pd/C conduziu à presença de nanopartículas de Pd distribuídas homogeneamente.

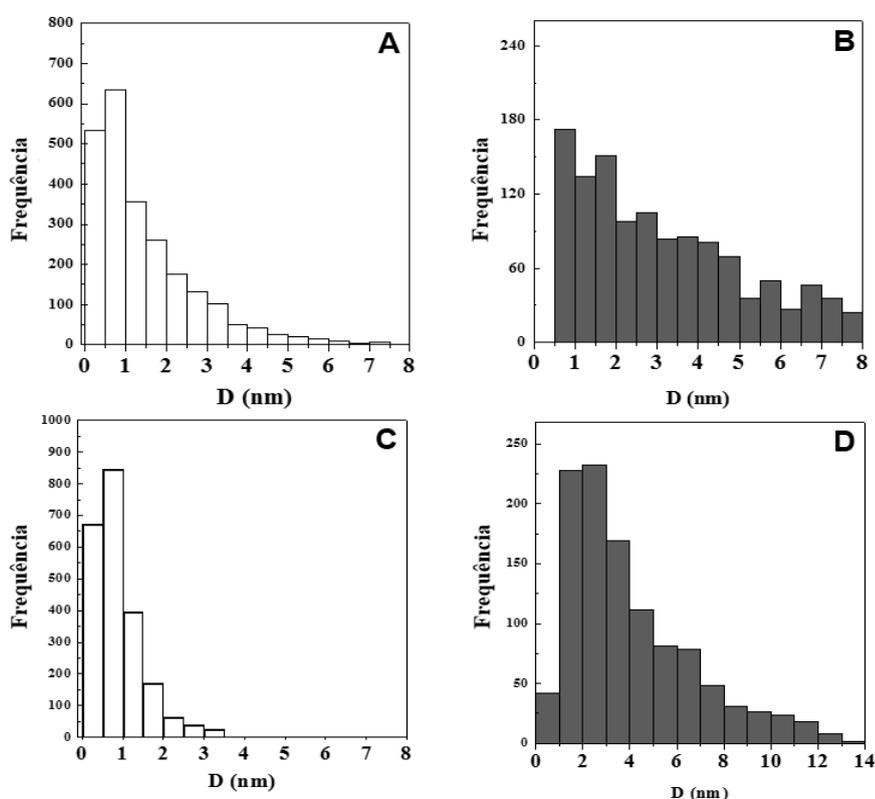
Esta dispersão está em arcordância com os resultados obtidos das análises de DRX para 10% Pd/C-novo, onde não foram observados os picos de difração de Pd. No caso da amostra usada, 10% de Pd/C-Usado (Fig. 10C1, 10C2, 10C3), observa-se também a existência de algumas partículas aglomeradas de Pd, o que sugere que esse ocorrido pode ter sido influenciado pela temperatura elevada utilizada no sistema reacional. Estes resultados estão novamente de acordo com a análise por DRX, que mostraram a presença de um pico de difração ($2\theta = 40,1^\circ$), em relação ao plano de reflexão de Pd⁰. No entanto, este aglomerado não foi considerado significativo uma vez que não houve influência sobre a atividade catalítica do material estudado. Em relação ao catalisador de Pt, partículas muito pequenas foram observadas nos catalisadores recém preparados e usados. Barrabés *et al.* (2009), observaram que as partículas de Pt não foram visíveis para 0,5% de Pt/CeO₂ preparado pelo método de impregnação, o que sugere que as partículas de metal poderiam ser inferior a 1 nm. A distribuição do tamanho das partículas revelaram uma grande proporção na faixa de 0,5-1,5nm.

Figura 10 – Imagens TEM: Carbono Ativado (A1, A2, A3), Pd/C-Novo (B1, B2, B3), Pd/C-Usado (C1, C2, C3), Pt/C-Novo (D1, D2, D3), Pt/C-Usado (E1, E2, E3) em diferentes magnitudes.



Após o processo catalítico (Fig. 10E1, 10E2, 10E3), observou-se a presença de partículas maiores e a distribuição do tamanho de partícula foi mais ampla e com valores mais elevados. No entanto, o processo de sinterização foi menos evidente do que no caso da amostra de Pd. Estes dados podem explicar a estabilidade apresentada por esta amostra utilizada em cinco ciclos reacionais sucessivos.

Figura 11 – Histogramas da distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores Pd/C-Novo (A), Pd/C-Usado (B), Pt/C-Novo (C) e Pt/C-Usado (D).

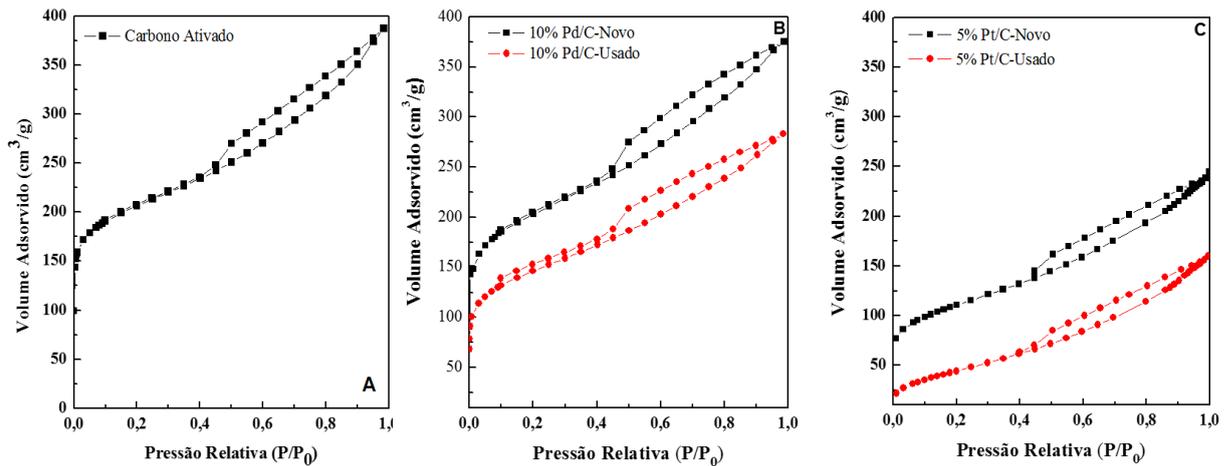


4.1.1.4 Propriedades Texturais

As propriedades texturais das amostras preparadas foram avaliadas a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$. O volume total de poros foi tomado como a quantidade de nitrogênio adsorvido na pressão relativa de 0,99. As isotermas são representados na Figura 12. As isotermas obtidas são do tipo IV (de acordo com a recente classificação da IUPAC, 2015). O ciclo de histerese é do tipo H3, característico de carbono ativado mesoporoso. Além disso, ambas as amostras apresentam grande adsorção a pressões relativamente baixas, o que indica que os microporos estão também presentes. Após o teste,

ambas as amostras sofreram um decréscimo de volume a baixa pressão, indicando que os microporos são aqueles afetados pela incorporação de metal nobre.

Figura 12 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ correspondentes ao carbono ativado (A), 10% Pd/C (B) e 5% Pt/C (C) antes e depois da reação catalítica.



A Tabela 8 mostra os valores das propriedades texturais dos catalisadores antes e após a sua utilização.

Tabela 8 – Propriedades texturais do suporte, catalisadores novos e usados: Area BET (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p).

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p^* (nm)
Carbono ativado	779	0,60	3,0
10% Pd/C-Novo	758	0,58	3,0
10% Pd/C-Usado	534	0,43	3,2
5% Pt/C-Novo	388	0,36	5,1
5% Pt/C-Usado	166	0,24	5,5

* D_p : $4V/A$, $A = S_{BET}$

Comparando os valores de área BET, nota-se uma redução da área BET dos catalisadores em comparação com a área BET do suporte (aproximadamente 43% de Pt/C-novo e aproximadamente 21% de Pt/C-usado) e (aproximadamente 97% de Pd/C-novo e aproximadamente 68% de Pd/C-usado), causada possivelmente por microporos obstruídos pela deposição de metal. Além disso, uma diminuição também é notado após o teste catalítico, esta redução de área BET é acompanhada de uma redução do volume de poro, indicativo da acumulação de reagentes e produtos, depois do processo da reação na superfície do catalisador.

4.1.1.5 XPS

A fim de conhecer os estados químicos dos catalisadores de 10% Pd/C e 5% Pt/C, as superfícies foram caracterizadas por análise de XPS (Figura 13). O sinal de Pd 3d é formada por dois dupletos Pd 3d_{5/2} e Pd 3d_{3/2} (Fig. 13A). O sinal de Pd 3d_{5/2} é composto de duas contribuições de 336,0 e 337,7 eV atribuído a Pd⁰ e Pd²⁺, respectivamente (CHATTERJEE *et al.*, 2014; INFANTES-MOLINA *et al.*, 2007; VILARRASA-GARCÍA *et al.*, 2010). Estes são os estados de valência típicos para Pd e os valores dos picos são comparáveis com os da literatura. De acordo com os perfis deconvoluídos para catalisadores de Pd novos e usados, mostrado na Fig. 13, Pd estaria presente em dois estados de oxidação diferentes. Uma fração do metal seria como PdCl₂ (337-338 eV) (BRIGGS *et al.*, 1990). Esta porcentagem é muito semelhante nos catalisadores novos e usados, o que indica que a presença de cloreto de paládio esta relacionada com o precursor utilizado na síntese do catalisador.

Figura 13 – Espectros de XPS para os catalisadores novos e usados (A) 10%Pd/C na região do Pd 3d. (B) 5%Pt/C na região do Pt 4f.

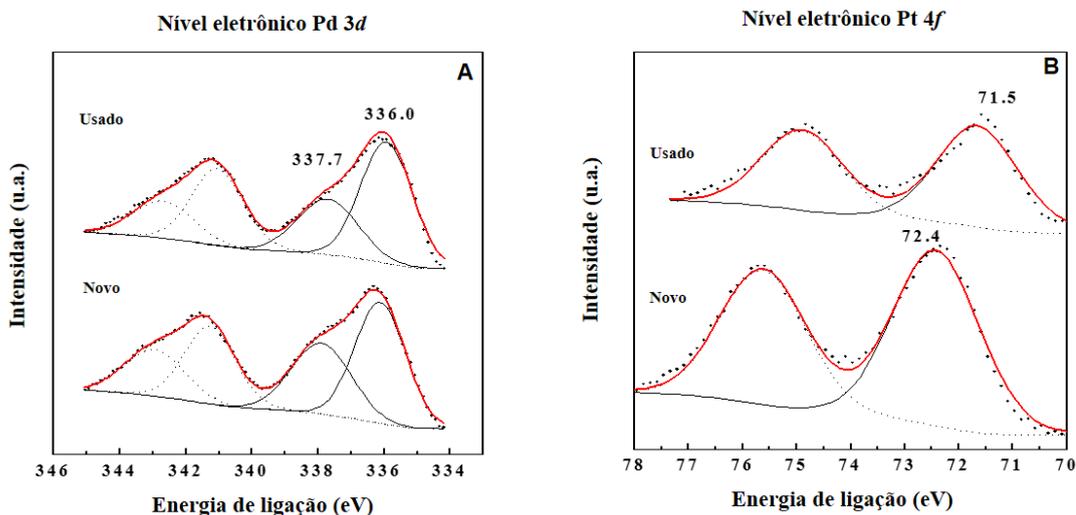


Figura 13B mostra espectros de Pt $4f$ para as amostras de 5% Pt/C novas e usadas. A decomposição dos espectros dá origem a um duplete em ambos os casos: $4f_{7/2}$ componente linha-sólida e $4f_{5/2}$ componente linha-pontilhada. O Pt $4f_{7/2}$ está localizado em 72,4 eV para o catalisador novo e a 71,5 eV para o usado e pode ser atribuído a Pt^{2+} e Pt^0 , respectivamente, o que sugere que as espécies Pt estavam presentes como Pt^{2+} na amostra nova e reduzida durante o curso da reação (LI *et al.*, 2014; ELEZOVIC *et al.*, 2015).

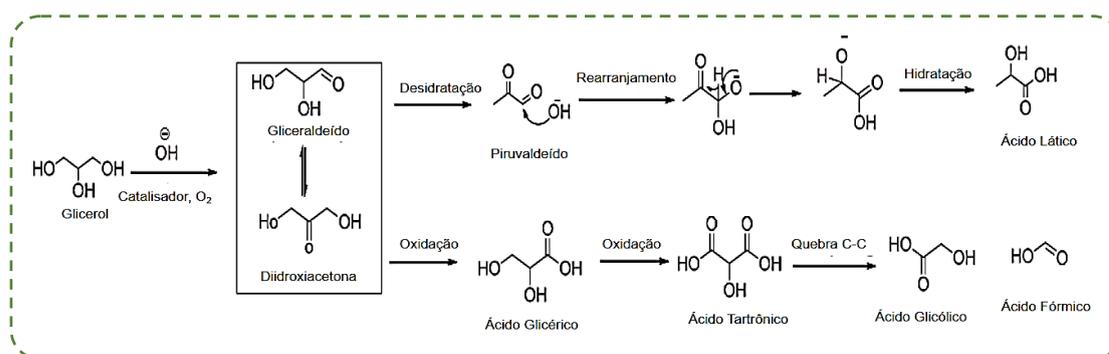
4.1.1.6 ICP-OES

A técnica de ICP foi realizada para determinar a quantidade de Pd e Pt em fase fluida, depois da reação de conversão de glicerol. Estas análises foram executadas de modo a investigar se ocorreu o processo de lixiviação dos metais. O teor de Pd e Pt em fase fluida após a conversão de glicerol (230 °C, 3 h) foi de $0,822 \pm 0,0003$ mg/l (que corresponde a 0,05% (m/m) de carga de Pd no catalisador) e $0,117 \pm 0,0007$ mg/L (corresponde a 0,002% (w/w) de carga de Pt no catalisador).

4.1.2 Testes Catalíticos

Como afirmado anteriormente, os catalisadores preparados foram estudados na reação de conversão do glicerol em ácido láctico. A Figura 14 mostra o possível caminho reacional proposto por Purushothaman *et al.* (2014). Esse caminho envolve inicialmente uma oxidação-desidrogenação do glicerol em gliceraldeído. Em condições básicas, gliceraldeído se encontra em equilíbrio com a diidroxiacetona. Sabe-se que trioses como gliceraldeído e diidroxiacetona podem sofrer rearranjo em ácido láctico sob condições alcalinas.

Figura 14 – Caminho reacional da conversão de glicerol em ácido láctico proposto por Purushothaman *et al.* (2014).

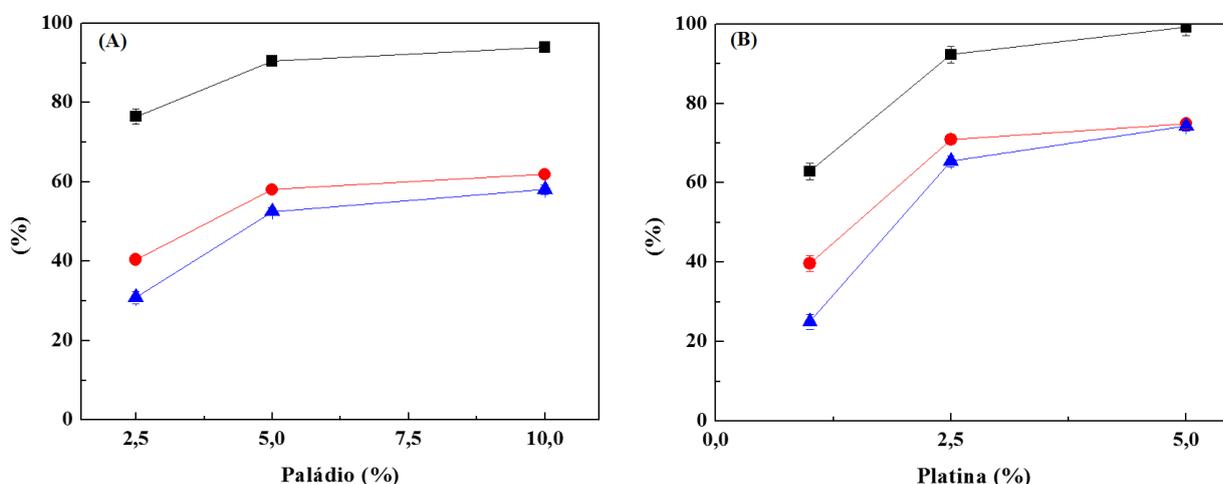


Fonte: Adaptada de Purushothaman *et al.* (2014).

4.1.2.1 Influência (%) de metal Pd e Pt no suporte (Carbano Ativado)

O efeito da porcentagem de metal sobre o suporte (carbano ativado) é mostrado na Figura 15 A (paládio) e B (platina).

Figura 15 - Efeito da porcentagem metálica na conversão do glicerol % (■), seletividade a AL % (●) e rendimento a AL % (▲): (A) Efeito do teor de paládio (0,2 g de catalisador) e (B) Efeito do teor de platina (0,5 g de catalisador). Condições reacionais: 100 mL de sol. (0,5 mol/L glicerol, 0,55 mol/L NaOH), 230 °C, 3 h.



A conversão de glicerol e seletividade a ácido láctico (AL) apresentaram um aumento gradual com o aumento da carga metálica sobre o suporte para ambos catalisadores. Utilizando-se 2,5%Pd/C, a conversão de glicerol foi de aproximadamente $76,4\% \pm 1,92$ e a seletividade a AL de $40,4\% \pm 0,96$, enquanto que para 5%Pd/C obteve-se uma conversão de glicerol de cerca de $90,4\% \pm 0,96$ com $58\% \pm 0,92$ de seletividade a AL. O uso do teor mais elevado de Pd alcançou valores ainda maiores de conversão de glicerol ($93,8\% \pm 1,07$) e seletividade a AL ($61,9\% \pm 1,02$).

Comparando-se os valores obtidos para o catalisador de Pt, observou-se diferença ainda maior entre os teores de metal avaliados. Com o uso de 1%Pt/C foi possível obter uma conversão de glicerol de $62,9\% \pm 2,03$ com seletividade a AL de $39,6\% \pm 1,94$, já com 2,5%Pt/C os valores de conversão ($92,3\% \pm 2,06$) e seletividade a AL ($70,9\% \pm 1,32$) aumentaram ligeiramente em relação a carga de metal anterior. Os resultados com 5%Pt/C atingiram valores máximos de conversão de glicerol e seletividade a AL de $99,2\% \pm 2,17$ e

74,9% \pm 1,19, respectivamente. Os rendimentos atingiram valores elevados de 58,1% \pm 1,16 e 74,3% \pm 1,19 para 10%Pd/C e 5%Pt/C, respectivamente.

Checa *et al.* (2012) realizaram a conversão de glicerol em ácido láctico utilizando também catalisadores de Pd e Pt, porém suportados em ZnO. Os testes catalíticos foram avaliados com cerca de 5% de cada precursor do metal em uma solução aquosa de 0,68 mol/L de glicerol, a 180 °C durante 12 h. Os autores alcançaram conversões de aproximadamente 100% e 85% para Pt/ZnO e Pd/ZnO, respectivamente. Sendo seus rendimentos de 55% e 60% para Pt/ZnO e Pd/ZnO, respectivamente. Comparando com os resultados obtidos neste estudo podemos notar que apesar da baixa temperatura utilizada no estudo de Checa *et al.* (2012), os autores fizeram uso de algum tipo de gás como H ou He e obtiveram esses resultados com um tempo reacional muito maior do que o realizado nos procesos desses estudo.

O aumento da conversão com o aumento do teor de metal suportado sugere que quanto maior a quantidade dos sais precursores do metal impregnado no carbono ativado, mais sitios ativos estarão disponíveis para que a reação ocorra na superfície do catalisador, levando aos resultados apresentados. Portanto, para estudar os outros parâmetros experimentais, foram empregados 10% de Pd e 5% Pt nos catalisadores.

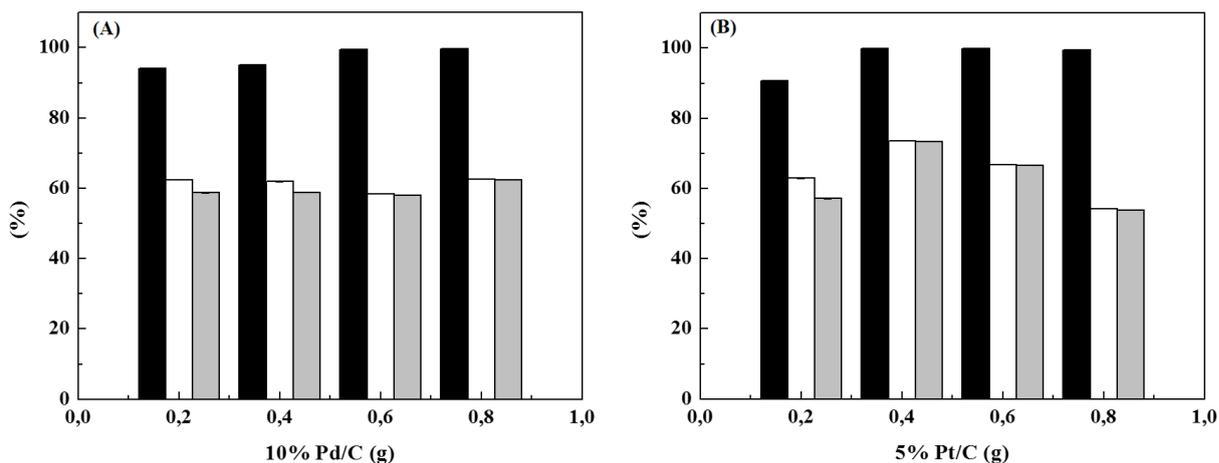
4.1.2.2 *Influência da quantidade de catalisador (g) na reação*

A quantidade de catalisador utilizado é outro parâmetro que deve ser otimizado porque influencia não só na velocidade da reação, mas também na conversão, seletividade e consequente rendimento do proceso catalítico. Observa-se que, aumentando a quantidade do catalisador 10% Pd/C de 0,2 para 0,8 g, a conversão de glicerol (93,9% \pm 0,07 para 99,6% \pm 0,08) e seletividade para AL (62,4% \pm 0,02 para 62,6% \pm 0,03) não se alteraram significativamente (FIGURA 16A). Uma tendência semelhante foi observado para o rendimento (58,8% \pm 0,06 para 62,4% \pm 0,07).

No caso do catalisador 5% Pt/C (FIGURA 16B), foi observado um comportamento semelhante. Ao aumentar a quantidade de catalisador de 0,4 para 0,8 g, não houve alteração significativa nos valores de conversão (99,8% \pm 0,07 para 99,4% \pm 0,07). No entanto, a seletividade e o rendimento a ácido láctico sofreram uma pequena diminuição com o aumento da massa de 0,2 para 0,8 g, com valores variando de 62,9% \pm 0,02 a 54,2% \pm 0,02 e 57,1% \pm 0,07 a 53,9% \pm 0,06, respectivamente. Por conseguinte, 0,2 g foi a quantidade de

catalisador de 10%Pd e 0,4 g de 5%Pt usadas para os próximos experimentos.

Figura 16 - Efeito da quantidade de catalisador na conversão do glicerol % (■), seletividade a AL % (□) e rendimento a AL % (▒): (A) 10% Pd/C e (B) 5% Pt/C. Condições reacionais: 100 mL de sol. (0,5 mol/L glicerol, 0,55 mol/L NaOH), 230 °C, 3 h.



4.1.2.3 Influência da razão molar NaOH:Glicerol

Dusselier *et al.* (2013), explicaram que, geralmente o mecanismo de reação para a conversão de glicerol em ácido láctico formalmente requer uma oxidação e uma etapa de desidratação/re-hidratação (tal como apresentado no mecanismo de reação na Figura 14). A oxidação pode ser realizada por uma desidrogenação sob condições redutivas ou inertes, por oxidação com oxidantes ou eletroquimicamente. A desidratação geralmente requer condições ácidas, mas muitas reações de glicerol têm sido relatadas em meios alcalinos.

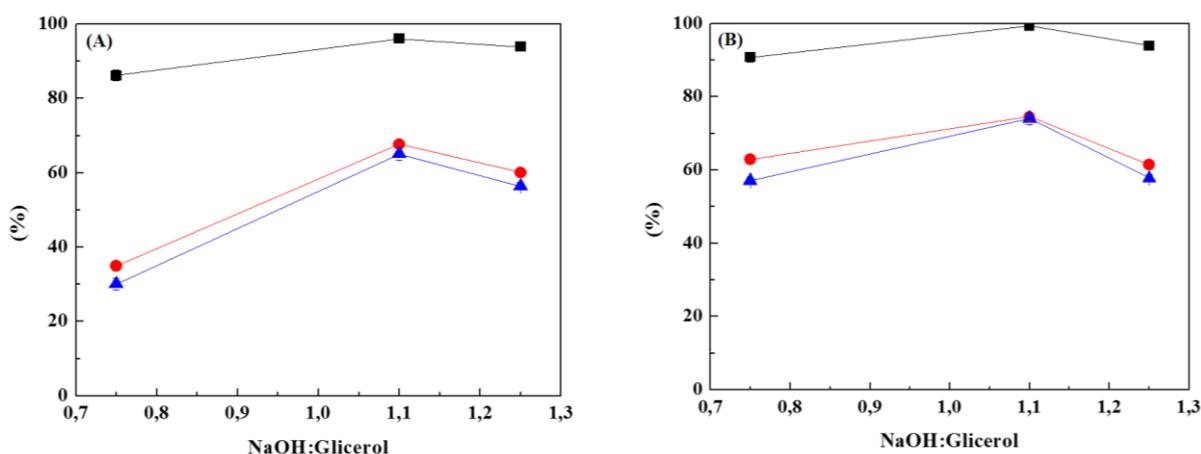
Segundo Roy *et al.* (2011), a base acelera a formação de ácido láctico devido a dois fatores: (1) favorecendo a transformação de piruváldo em ácido láctico e (2) deslocando o equilíbrio para a formação do ácido láctico (através da redução da concentração do ácido láctico como resultado da formação de Na-lactato e lactato reduzindo a concentração eficaz de base na mistura reacional).

O efeito da razão molar NaOH:Glicerol é apresentado na figura 17A (10%Pd/C) e figura 17B (5%Pt/C). Usando a razão molar de 0,75 os valores de conversão de glicerol foram de $86,2\% \pm 1,47$ e $90,7\% \pm 1,23$, para os catalisadores de 10% Pd/C e 5%Pt/C,

respectivamente. Aumentando a proporção até 1,25, as conversões alcançadas foram maiores e aproximadamente a mesma para ambas as amostras, de $93,9\% \pm 0,57/0,76$. No entanto, a maior conversão de glicerol foi obtido para uma razão molar de 1,1, aproximadamente $96,1\% \pm 0,99$ e $99,3\% \pm 0,92$ para os catalisadores de 10%Pd/C e 5%Pt/C, respectivamente. De acordo com Shen *et al.* (2009), que investigaram os efeitos de diferentes bases como, metais alcalinos e metais alcalino-terrosos em conversão hidrotermal de glicerol em ácido láctico, concluíram que os hidróxidos de metais alcalinos foram mais eficazes que os hidróxidos de metais alcalinos-terrosos. A conversão de glicerol de $\sim 90\%$ foi obtida a $300\text{ }^\circ\text{C}$ com NaOH ou KOH como catalisador homogêneo.

Ramirez-Lopez *et al.* (2010) também avaliaram a razão molar NaOH/Glicerol, trabalhando com valores que variaram de 1,1 a 1,75 e notaram que com razões molares acima de 1,3 a seletividade a ácido láctico diminuiu drasticamente. Eles reportaram que os melhores resultados foram obtidos com a razão molar de 1,1 atingindo uma conversão de glicerol de $\sim 98\%$, porém com o uso de uma temperatura mais elevada ($280\text{ }^\circ\text{C}$) que as usadas nesse estudo e usando uma elevada concentração de glicerol de $2,5\text{ mol/L}$.

Figura 17 - Efeito de NaOH:Glicerol na conversão de glicerol % (■), seletividade a AL % (●) e rendimento a AL % (▲). (A) 10% Pd/C (0,2 g) e (B) 5% Pt/C (0,4 g). Condições reacionais: 100 mL de solução 0,5 mol/L glicerol, $230\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h.



Neste estudo, o desempenho apresentado pelos catalisadores 10% Pd/C e 5% Pt/C mostrou-se promissor já que valores elevados de conversão foram atingidos, porém com menor temperatura e baixa concentração de glicerol ($0,5\text{ mol/L}$) do que os valores

encontrados na literatura. Em estudos anteriores sobre a produção de ácido lático a partir de glicerol usando 5% Pd/C, obteve-se 95% de conversão de glicerol com razão molar de 1,1 NaOH/glicerol (Marques *et al.*, 2015).

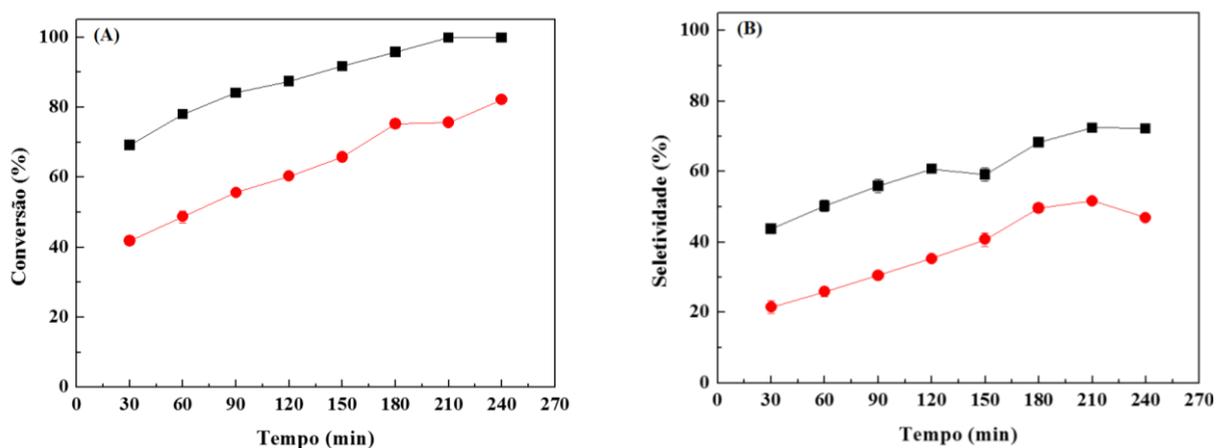
Valores elevados de seletividade também foram observados com NaOH:Glicerol = 1,1 sendo $68\% \pm 0,82$ (10% Pd/C) e $74,5\% \pm 1,09$ (5% Pt/C). Aumentando a razão molar de 1,1 para 1,25, houve uma diminuição na seletividade ao ácido lático. De acordo com Marques *et al.* (2015), este comportamento indica que o aumento da razão molar de NaOH:Glicerol favorece a formação de outros produtos além do ácido lático ou a degradação do ácido lático pré-formado.

Além disso, os resultados apresentados são promissores, uma vez que é reivindicado na literatura, o desenvolvimento de catalisadores ativos, capazes de funcionar em condições menos agressivas, tais como a concentração mais baixa -OH, bem como as temperaturas de reação mais baixas para minimizar a corrosão severa de reatores de aço inoxidável, tornando o processo adequado para uso em produção industrial.

4.1.2.4 Influência do tempo e temperatura reacional

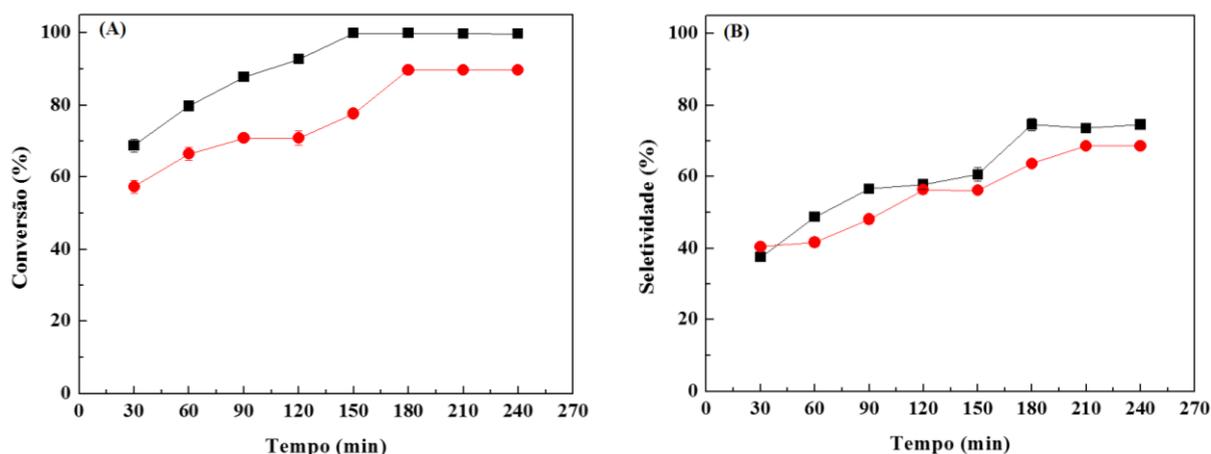
A influência da temperatura na conversão de glicerol e rendimento a ácido lático foram estudadas em 2 temperaturas (200 e 230 °C) com acompanhamento do tempo por 4 h com NaOH:Glicerol = 1,1, com 10% Pd/C e 5% Pt/C (Figuras 18 e 19, respectivamente).

Figura 18 - Efeito do tempo e temperatura de reação 200 °C (●), 230 °C (■) na: (A) conversão de glicerol e (B) seletividade a AL para 10% Pd/C. Condições de reação: 100 mL de sol. (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 mol/L de NaOH), 0,2 g de catalisador.



Observa-se que a temperatura influencia a seletividade da reação, uma vez que a seletividade para o ácido láctico aumenta em temperaturas elevadas como mostrado nas Figuras 18 e 19, para ambos os catalisadores. Ftouni *et al.* (2015), estudaram a conversão de glicerol em ácido láctico usando catalisador de Pt/ZrO₂, no entanto, foi detectado a presença de outros produtos reacionais tais como ácido fórmico, 1,2-PDO, 1,3-PDO, etilenoglicol, ácido acético e etanol em pequenas quantidades, a 180 °C e sob a pressão de 30 bar. No presente estudo, a presença dos possíveis produtos listados acima não foi detectada, uma vez que a temperatura usada foi de 230 °C, o que provavelmente não favoreceu a produção de outros compostos em adição ao ácido láctico.

Figura 19 – Efeito do tempo e temperatura de reação, 200 °C (●), 230 °C (■) na: (A) conversão de glicerol e (B) seletividade a AL para o catalisador 5% Pt/C. Condições reacionais: 100 mL de sol. (0,5 mol/L glicerol, 0,55 mol/L de NaOH), 0,4 g de catalisador.



Ramirez-Lopez *et al.* (2010), mostraram que temperaturas elevadas (> 277 °C) são necessárias na conversão de glicerol em ácido láctico em processos hidrotérmicos. No entanto, a decomposição do ácido láctico e piruváldo é significativa a esta temperatura, afetando negativamente a seletividade para o ácido láctico.

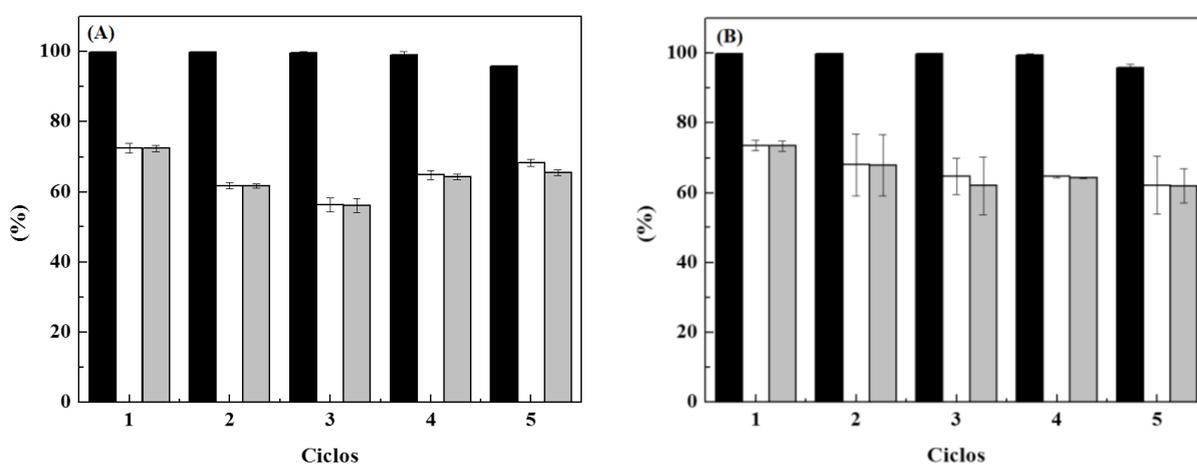
No que se refere ao tempo de reação, as duas amostras em ambas as temperaturas de reação estudadas, mostraram um aumento da conversão e seletividade para AL. De acordo com Perosa & Tundo (2005), tal comportamento está relacionado com a disposição da área interfacial do catalisador utilizado no meio reacional que, afeta diretamente o coeficiente de transferência de massa total do sistema e, conseqüentemente, a velocidade da reação. O consumo de glicerol também é acelerado pelo aumento da temperatura, uma vez que esta é uma reação endotérmica e, por conseguinte, favorecida por temperaturas elevadas, pois sob

condições suaves existe uma dificuldade para remover os grupos -OH de glicerol e oxidar o glicerol em gliceraldeído (ou diidroxiacetona) (MARQUES *et al.*, 2015) no primeiro passo da reação de acordo com o mecanismo de reação sugerido na Fig. 14. Vale ressaltar que foram realizados experimentos a 230 °C e 180 minutos de tempo de reação utilizando apenas o suporte do catalisador para fins de comparação com os catalisadores suportados, e estes experimentos alcançaram rendimentos de aproximadamente 5%, evidenciando que os metais impregnados no suporte desempenham um papel decisivo na ativação do glicerol, provavelmente por que segundo Zhang *et al.* (2016) a eliminação do H primário ocorre mais facilmente no catalisador metálico.

4.1.2.5 Reuso e Estabilidade Catalítica

Após a conclusão da reação, os catalisadores foram facilmente recuperados por filtração seguida por lavagem com água e reutilizados para as execuções subsequentes. Os catalisadores recuperados mostraram uma capacidade de reciclagem eficiente sem qualquer mudança no tempo de reação e no rendimento do produto. Sugerindo uma estabilidade eficaz da estrutura catalítica com valores de conversão de glicerol e seletividade a ácido lático, não apresentando diferenças significativas em cinco ciclos consecutivos (Figura 20).

Figura 20 - Efeito do reuso dos catalisadores no desempenho reacional. Condições reacionais: 100 mL de sol. (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 mol/L NaOH), (A) 0,2 g de 10% Pd/C, 230 °C, 3 h. (B) 0,4 g de 5% Pt/C, 230 °C, 3 h. Conversão % (■), seletividade % (□) e rendimento % (▒).



4.1.3 Conclusões parciais

Catalisadores de paládio e platina suportados em carbono ativado se mostraram eficazes para a conversão de glicerol em ácido láctico em solução aquosa na presença de uma base, a uma temperatura de 230 °C. Os resultados catalíticos revelaram que a carga de Pd e Pt e as condições de reação apresentaram efeitos significativos sobre o desempenho catalítico. No entanto, a quantidade do catalisador influenciou apenas na seletividade para o AL no caso de catalisadores de platina. Assim, apenas 0,2 g de Pd/C e 0,4 g de Pt/C foram suficientes para atingir um nível elevado de conversão de glicerol e seletividade para AL. Dessa forma, foram obtidas seletividades a AL de até 68% e 74% sob as condições ótimas para 10% Pd/C e 5% Pt/C, respectivamente, com as conversões de glicerol de aproximadamente 99%. A reutilização das amostras preparadas também foi elevada, visto que elas não perderam a atividade após 5 ciclos reacionais. Em comparação com o processo hidrotermal, este processo catalítico requer baixa temperatura, razão molar de glicerol/alcali inferiores e não há necessidade de adição de oxigênio ou hidrogênio.

4.2 Pt/CA e Pd/CA como catalisadores na conversão de glicerol em ácido láctico: efeito das modificações superficiais nas propriedades do suporte

Embora muitos pesquisadores tenham progredido no estudo da conversão de glicerol em ácido láctico, existem poucas investigações que lidam com a influência das propriedades superficiais do suporte. O uso de carbono ativado (CA) como suporte de catalisadores heterogêneos tem crescido nas últimas décadas, uma vez que eles oferecem algumas vantagens, como o seu baixo custo, elevada área superficial, a possibilidade de modificar a distribuição do tamanho de poros, boas propriedades redutoras e a facilidade de recuperar o metal ativo do catalisador. Neste contexto, objetivou-se investigar a influência de diferentes temperaturas (50, 70 e 90 °C) no pré-tratamento do carbono ativado e atividade catalítica de Pt/CA e Pd/CA na produção de ácido láctico a partir de glicerol. As propriedades texturais e estruturais dos catalisadores suportados em carbono (novos e usados) foram avaliados por: MEV-EDS, MET, DRX, fisissorção de N₂ e Método de Boehm. Os resultados indicaram que a quantidade de grupos oxigenados e a impregnação de metal (Pt e Pd) dependem fortemente da temperatura do processo de pré-tratamento do CA. Foi possível alcançar uma conversão média de glicerol de 80,9% com seletividade de 96,9% e rendimento

a ácido láctico de 78,5% utilizando 5%Pt/CA50 e 88,3%, 88,9% e 78,7% de conversão, seletividade rendimento, respectivamente para o 10%Pd/CA50. Adicionalmente, o catalisador foi estável por 5 ciclos de reação, sem perda significativa de atividade.

4.2.1 Caracterizações

4.2.1.1 Método de BOEHM

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos pela titulação de Boehm para os diferentes suportes pré-tratados. Estes resultados mostraram um aumento dos grupos ácidos, tais como, carboxílico, lactônicos e fenólicos na superfície do CA após tratamento com ácido nítrico. Este aumento tornou-se mais significativo com o aumento da temperatura utilizada no processo (50, 70 e 90 °C).

A literatura justifica o uso de agentes oxidantes como o HNO₃ por que este fornece grupos ácidos na superfície do CA (fornecendo locais adicionais de ancoragem para os metais) diminuindo assim a sua hidrofobicidade, o que leva à acessibilidade da superfície pelos precursores de metal nas soluções aquosas, enquanto que os grupos menos ácidos aumentam a interação do precursor de metal ou das partículas de metal com o suporte e, como consequência, minimizam a propensão de sinterização do metal na superfície do carbono (AKSOYLU *et al.*, 2001).

Tabela 9 – Grupos funcionais dos carbonos pré-tratados com HNO₃ (5%) em diferentes temperaturas.

PRÉ-TRATAMENTO	Carboxílicos (mmol/g)	Lactônicos (mmol/g)	Fenólicos (mmol/g)	Básicos (mmol/g)
Carbono Ativado	0,482	0,731	1,959	0,831
Carbono Ativado (50 °C)	1,409	0,149	1,826	0,033
Carbono Ativado (70 °C)	2,338	0,447	2,404	0,165
Carbono Ativado (90 °C)	3,068	1,26	2,660	0,215

Os resultados da Tabela 9 mostram que o carbono sem o pré-tratamento apresenta uma baixa concentração de grupos ácidos carboxílicos (0,482 mmol/g) na superfície, existindo uma concentração maior de grupos fenólicos (1,959 mmol/g), que segundo

Medeiros (2008) são considerados ácidos mais fracos, do que os carboxílicos, conferindo assim uma acidez moderada. Uma concentração significativa de grupamentos básicos também pode ser observada, e segundo sugerido por BOEHM (2002), seriam o cromeno e a pirona.

Nos CAs pré-tratados com ácido nítrico em diferentes temperaturas notou-se que o aumento da temperatura favoreceu a formação de grupos oxigenados ácidos na superfície carbonácea e uma diminuição da concentração dos grupos básicos.

A quantidade de grupos contendo oxigênio no CA pré-tratado em diferentes temperaturas indicaram que a quantidade de grupos oxigenados e a acidez total nos CAs é altamente dependente da temperatura utilizada. A acidez total do CA pré-tratado em temperatura de 90 °C (6,988 mmol/g) é cerca de 2 vezes maior do que o CA não tratado (3,172 mmol/g). Essa quantidade de oxigênio total indica o grau de oxidação superficial do suporte (grupos oxigenados na superfície), o que pode sugerir possivelmente uma correlação entre a dispersão/impregnação dos metais na superfície do suporte e os grupos ácidos, já que as partículas metálicas podem ser claramente observadas nas imagens de MEV. Ainda é possível verificar que o pré-tratamento do CA a temperatura de 90 °C formou mais grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, comparado ao CA na temperatura de 50 °C. Observa-se também que há diminuição na concentração dos grupos básicos em menores temperaturas.

A predominância de grupos superficiais oxigenados também foi relatada por outros autores: Biniak *et al.*, 1997; Figueiredo *et al.*, 1999; Gurrath *et al.*, 2000; Aksoylu *et al.*, 2001; Fraga *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2005; Xue *et al.*, 2008; Liang *et al.*, 2009; Rau *et al.*, 2010; Rodrigues *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2015; Din *et al.*, 2016.

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl e outras. Ao ser a estrutura do carbono tão desordenada, e os tamanhos dos microcristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados a este é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 2004).

Orfão *et al.* (2006) e Chingombe *et al.* (2005) avaliaram o tratamento com ácido nítrico e mostraram que os carbonos ativados com esse ácido apresentaram na sua superfície grupos como ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis e carbonilas. Como todos estes grupos apresentam caráter ácido, o carbono ativado obtido através desta metodologia apresentou características ácidas. Adicionalmente, Shamsijazeyi e Kaghazchi (2010), Takaoka *et al.* (2007), Kang *et al.* (2005) e Park *et al.* (2004) comprovaram que, através da ativação com o agente oxidante HNO₃, um aumento no diâmetro médio dos poros e uma diminuição significativa da área de superfície total, do volume de microporos e volume total de poros foi

observada. Os autores sugeriram que este comportamento pode ser explicado pela formação de novos grupos oxigenados nas entradas e paredes dos microporos, além da presença de uma grande quantidade de radicais livres. Também se observou que grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas foram formados na superfície do CA oxidado com o ácido nítrico.

De acordo com Bellachemi *et al.* (2009), o oxigênio é o principal heteroátomo que aparece na rede de carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Estes grupos superficiais influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção do material. O CA pode ser modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos orgânicos e inorgânicos. Os principais grupos ácidos são: carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e fenólicos (-OH), enquanto que os grupos básicos podem ser cromeno e pirona (BOEHM, 2002).

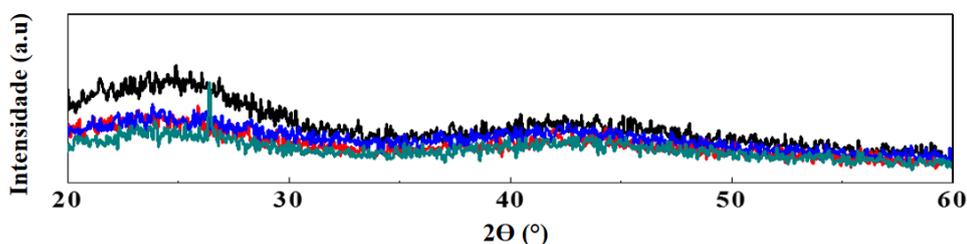
4.2.1.2 DRX

As figuras 21, 22 e 23 apresentam os difratogramas do carbono sem o pré-tratamento e dos carbonos pré-tratados com HNO₃ 5% em diferentes temperaturas, do catalisador de Pt/CA e Pd/CA, respectivamente. Sabendo-se que a faixa localizada entre $2\theta = 20-30^\circ$ é característica de materiais amorfos, observa-se nos difratogramas apresentados na Figura 4.15 que as amostras de CA sem pré-tratamento e pré-tratadas com ácido em diferentes temperaturas não sofreram mudanças em sua estrutura comparadas ao padrão de difração da ficha JCPDS nº 75-1621 de carbono ativado. As análises realizadas destas amostras no DRX apresentam picos na região de aproximadamente $2\theta = 24,65^\circ$ e $44,63^\circ$ característicos de um material com uma estrutura amorfa com planos gráfiticos desordenados (JIANG, 2012), que confirma a formação do carbono ativado.

Os difratogramas apresentados nas figuras 22 e 23 evidenciam que a incorporação de espécies de platina no suporte catalítico sintetizados com diferentes cargas de metal, não mostraram a presença de picos de difração característicos de espécies de Pt ($2\theta = \sim 39^\circ$), podendo ser atribuído este resultado a i) uma boa dispersão das partículas de Pt sobre a superfície do suporte, ii) tamanho de partícula menor e iii) concentração baixa para ser detectada por difração de raios X.

Comparando os difratogramas dos catalisadores (Pd/CA e Pt/CA) com os difratogramas do suporte pré-tratado em diferentes temperaturas é possível observar que o processo de impregnação de paládio ou platina não mudaram a estrutura do carbono ativado, apresentando gráficos semelhantes para ambos.

Figura 21 – Difratoograma de raio X do suporte sem pré-tratamento (— CA) e pré-tratados a 50 °C (— CA50), a 70 °C (— CA70) e a 90 °C (— CA90).



BATISTA, (2003) analisando o DRX de uma amostra de Pd/Al₂O₃ também observou a não ocorrência do pico de paládio, o que o autor sugeriu como sendo relativos aos cristalitos de paládio tão pequenos (< 5 nm) ou amorfos que não puderam ser analisados por difração de raios X. CASSINELLI, (2006), e SOUSA, (2001), utilizaram catalisadores de paládio com teores de 0, 1, 6, 12 e 20% em pesos impregnados em suportes de alumina. Os resultados de DRX mostraram apenas picos de difração referentes à fase da Al₂O₃, não sendo observado pico referente à espécie de PdO, o que de acordo com o autor, estes resultados sugerem que o paládio encontra-se bem disperso sobre a superfície do suporte, com um tamanho de partícula menor ou em concentração baixa para ser detectada por difração de raios X.

Curiosamente, não são observados picos de Pt⁰ nos difratogramas dos catalisadores com CA pré-tratado a 90 °C, apesar da aglomeração de metal em certos pontos da superfície do suporte (conforme confirmado por MEV-EDS), o que de acordo com Checa *et al.* (2012), indica que o tamanho de partícula de platina, ainda assim, é baixo. Na verdade, as micrografias de MEV mostraram diâmetros de partículas médias de 0,2 μm e 5 μm. No caso do paládio, os difratogramas dos catalisadores 5% Pd/CA90 e 10% Pd/CA90 novos (Fig. 4.16) exibiram picos em $2\theta = 40,05^\circ$ (1 1 1) e $2\theta = 46^\circ$ (2 0 0) que podem ser atribuídos a espécies de Pd⁰ (JCPDS ficha nº 65-2867), sugerindo que o tamanho das partículas de paládio é maior, comparado ao da Pt. Isto sugere também que as partículas de paládio não devem estar bem distribuídas sobre a superfície do suporte, o que corrobora com os resultados obtidos pelo método de Boehm sobre a superfície do suporte em relação ao pré-tratamento a 90 °C, em que o aumento da quantidade de grupos oxigenados faz com que haja mais sítios ativos ácidos com conseqüente ligação forte com uma quantidade maior de metal em um mesmo ponto da superfície.

Figura 22 – Difratoograma de raio X dos catalisadores de Pt/CA com diferentes cargas de Pt (1, 5 e 10%) suportados em CA pré-tratados a 50 °C (— CA50), a 70 °C (— CA70) e a 90 °C (— CA90).

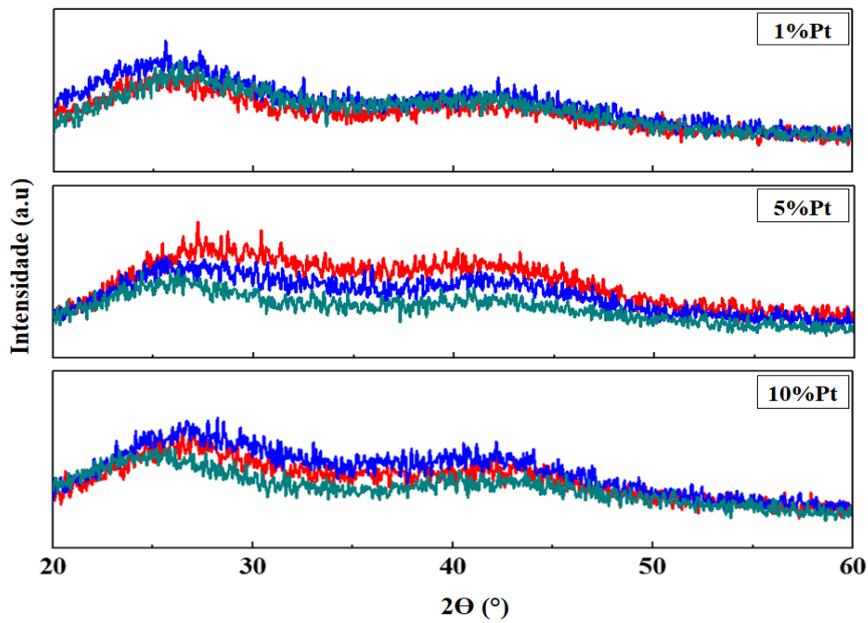


Figura 23 – Difratoograma de raios X dos catalisadores de Pd/CA com diferentes cargas de metal (1, 5 e 10%) suportados em CA pré-tratados a 50 °C (— CA50), a 70 °C (— CA70) e a 90 °C (— CA90).

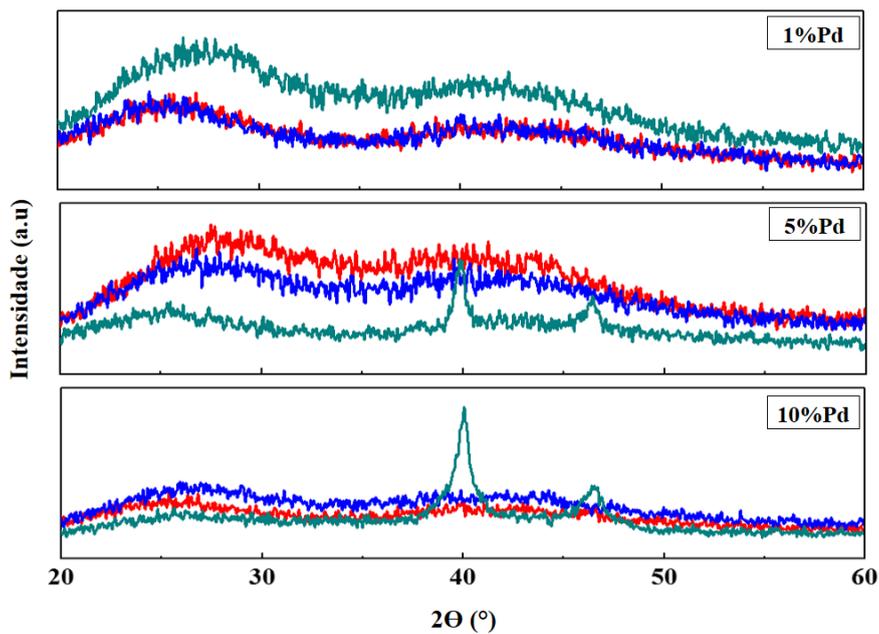
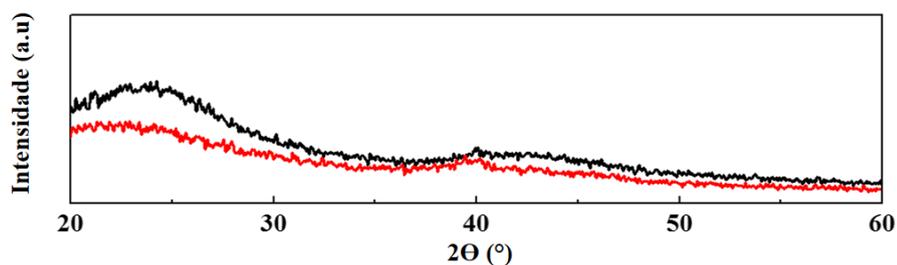


Figura 24 – Difratoograma de raios X dos catalisadores de 5% Pt/CA50 (—) e 10% Pd/CA50 (—) após o processo catalítico.



Observando os difratogramas dos catalisadores 5% Pt/CA50 e 10% Pd/CA50 usados que mostraram melhor desempenho reacional (Fig. 24), podemos notar que não houve a presença de picos de Pt e Pd característicos significativos, indicando com isso que apesar da temperatura reacional elevada utilizada (230 °C), esses catalisadores não sofreram o processo de aglomeração das partículas metálicas, permanecendo com perfis semelhantes aos catalisadores recém sintetizados apresentados nas figuras 22 (Pt) e 23 (Pd), sugerindo uma boa dispersão do metal sobre o suporte.

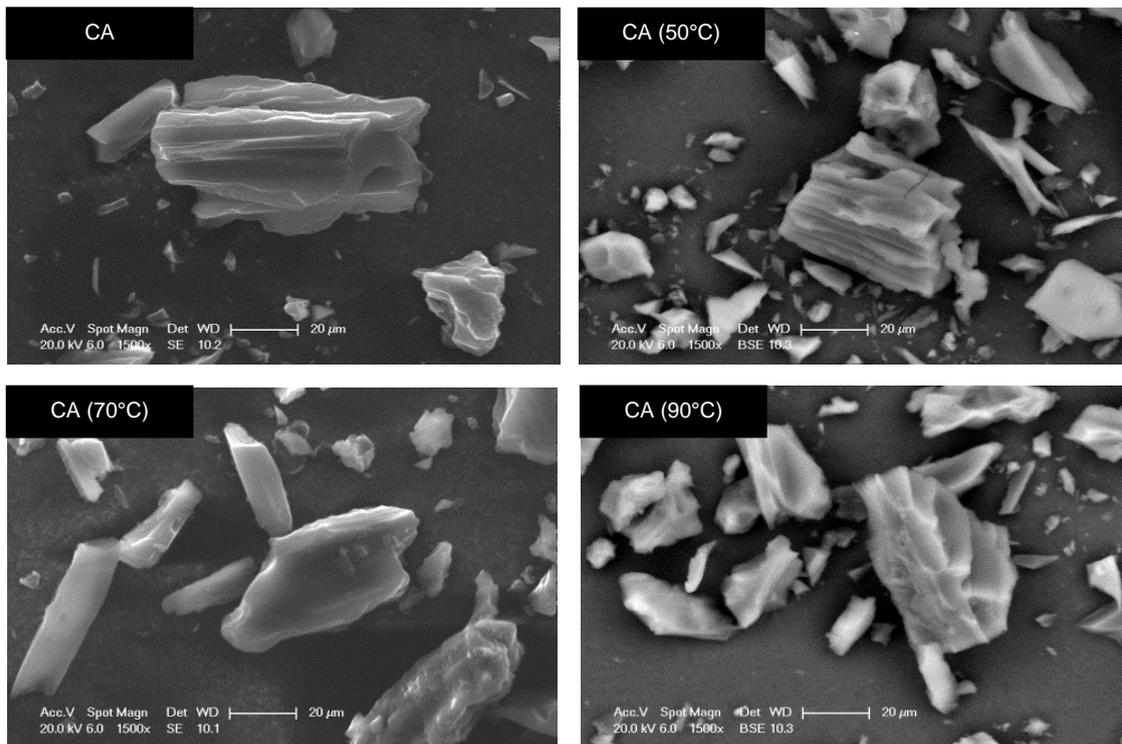
4.2.1.3 MEV-EDS e MET

O estudo morfológico dos materiais utilizados como catalisadores neste trabalho foi feito através de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e de transmissão (MET). A morfologia do CA sugere a presença de partículas de agregados tubulares e irregulares, provavelmente oriundo da estrutura vascular da fonte de carbono. Aparentemente, após o pré-tratamento com ácido nítrico em diferentes temperaturas, a estrutura física do carbono não foi alterada, como pode ser observado na Figura 25, possivelmente devido às condições relativamente suaves utilizadas para a ativação da superfície.

Como foi sugerido nos resultados obtidos pelo método de Boehm, com o aumento da temperatura do pré-tratamento, houve um aumento também da quantidade de grupos contendo oxigênio, o que conseqüentemente, pode influenciar diretamente na distribuição das partículas de Pt e Pd sobre o suporte, resultando numa forte interação entre os grupos oxigenados e o precursor do metal, o que também pode dificultar a distribuição homogênea das partículas de Pt e Pd sobre o CA, dependendo da concentração de grupos oxigenados formados. Essa evidência pode ser observada nas Figuras 26 e 27, onde são apresentadas as

micrográfias dos catalisadores de Pt/AC e Pd/CA nas diferentes cargas metálicas avaliadas e para todos os pré-tratamentos realizados.

Figura 25 – Microscopias do CA antes do pré-tratamento (CA) e após o pré-tratamento com HNO₃ 5% nas temperaturas de 50, 70 e 90 °C, com ampliação de 1500x.



Os pontos brancos no suporte de carbono que podem ser observados (Fig. 26 – partículas de platina e Fig. 27 – partículas de paládio), sugerem aglomerações do metal, que estão distribuídas mais uniformemente em temperaturas mais baixas do pré-tratamento. Portanto, nota-se que a interação do precursor do metal de Pt e Pd com o suporte de CA é altamente dependente das propriedades químicas de grupos oxigenados na superfície do suporte, já que essas interações determinam a quantidade de metal que pode ser carregado e sua distribuição das partículas no CA (AKSOYLU *et al.*, 2001).

Com as mesmas amostras utilizadas para a medida de microscopia, realizou-se espectroscopia de energia dispersa, esta permitiu identificar quais elementos estavam presentes nas amostras.

Figura 26 – Microscopias dos catalisadores de Pt/CA com diferentes cargas de Pt (1, 5 e 10%), em ampliações de 2000x e 2500x.

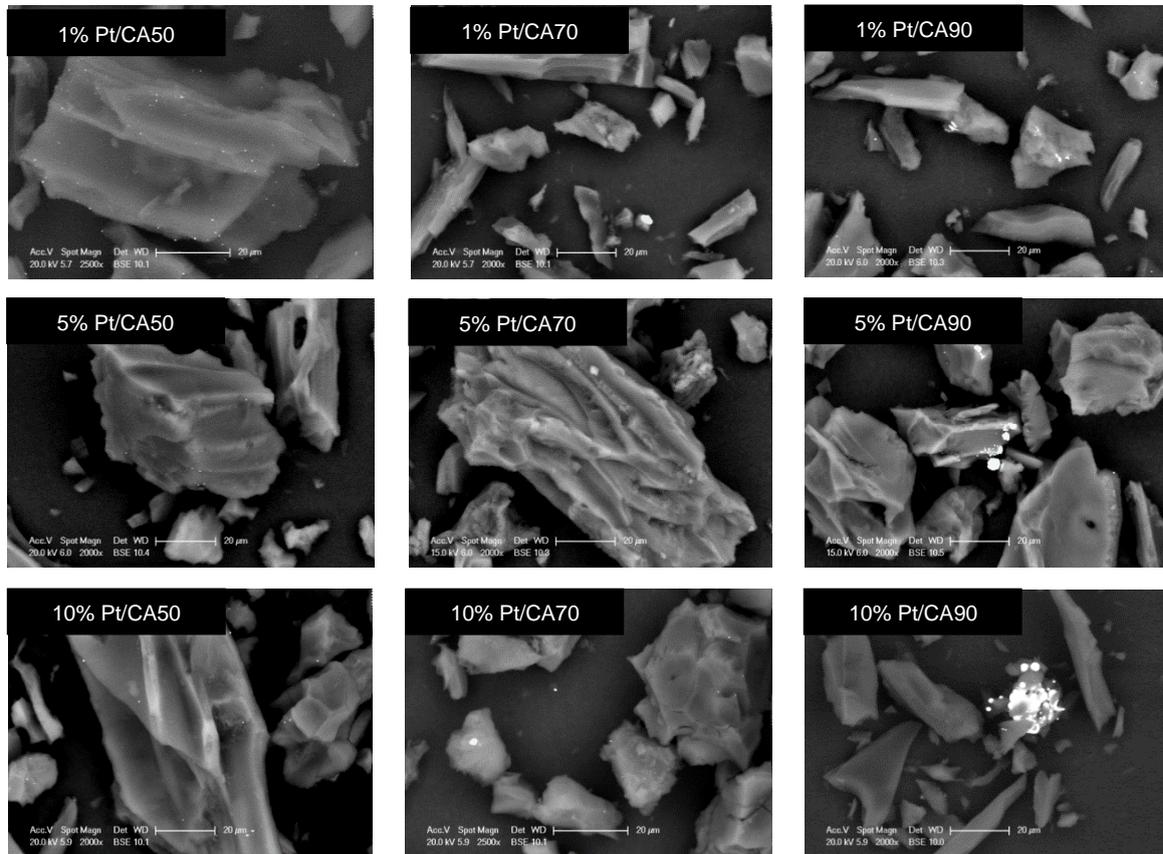
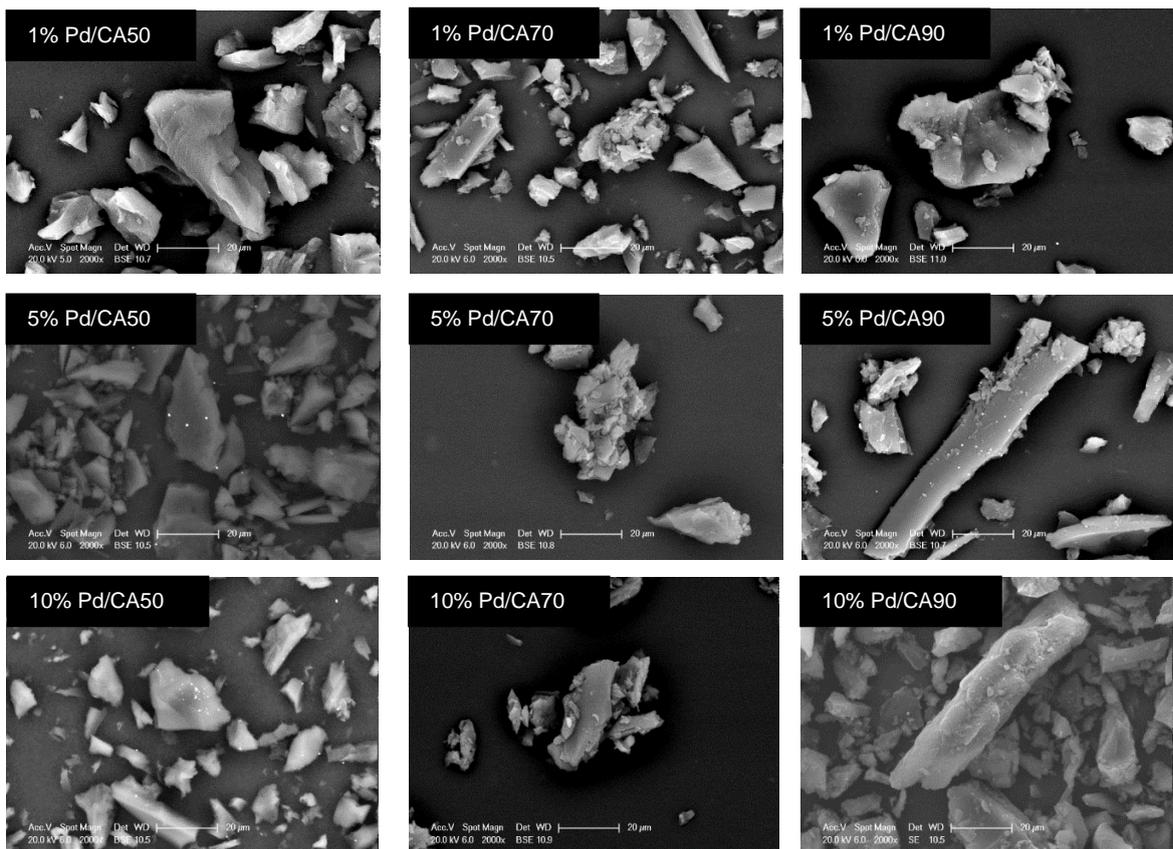
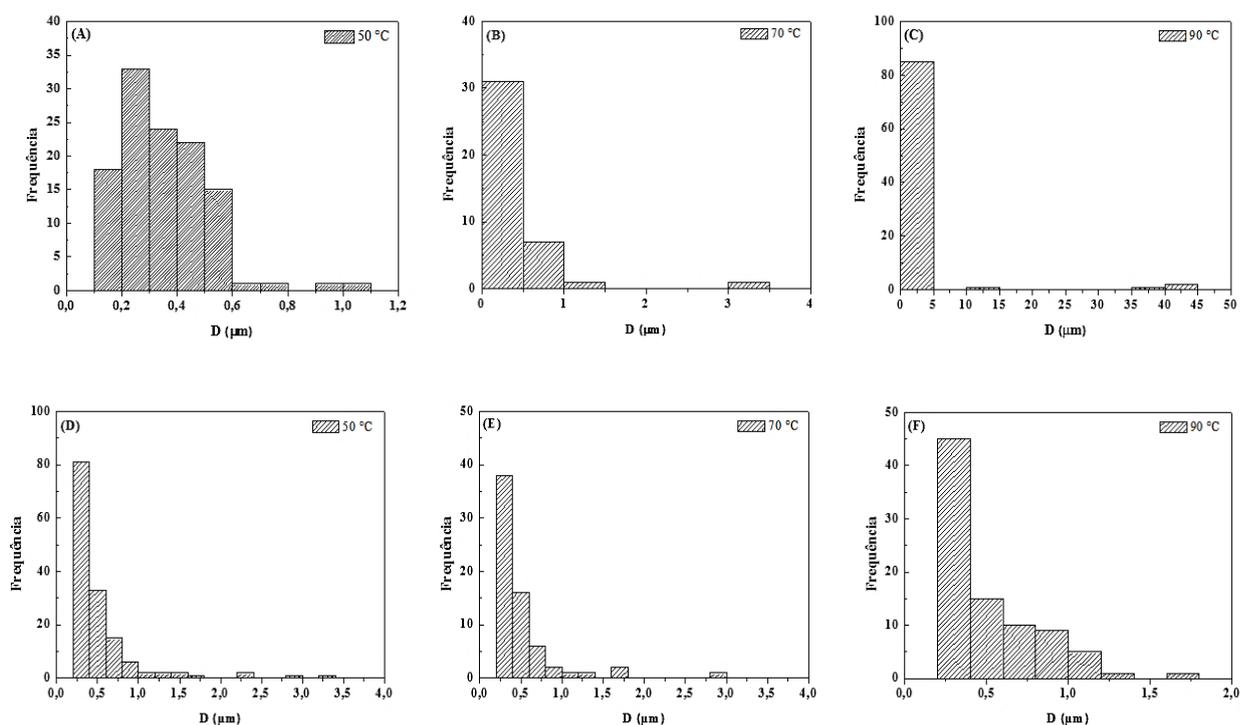


Figura 27 – Microscopias dos catalisadores de Pd/CA com diferentes cargas de Pd (1, 5 e 10%), em ampliação de 2000x.



Os resultados obtidos com a distribuição de tamanho de partícula corroboram com as observações feitas anteriormente, evidenciando a relação da distribuição das partículas de metal com o pré-tratamento aplicado ao suporte, com pode ser observado na Figura 28 abaixo.

Figura 28 – Histogramas da distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores (A) Pt/CA a 50 °C, (B) Pt/CA a 70 °C, (C) Pt/CA a 90 °C, (D) Pt/CA a 50 °C, (E) Pt/CA a 70 °C e (F) Pt/CA a 90 °C.



Se apresentando com uma distribuição de tamanhos estreita na faixa de 0,1-0,6 µm para os catalisadores de Pt suportados em CA a 50 °C e 0,25-1,0 µm para catalisadores de Pd suportados em CA a 50 °C.

Na tabela 10 é apresentada a porcentagem em massa de platina e paládio nos suportes avaliados por EDX. Vale resaltar que os resultados obtidos por EDX verifica a composição em pontos específicos e deve ser considerada como qualitativo, uma vez que a porcentagem em peso atômico é calculada pelo software do equipamento sobre todos os elementos detectados. Como esperado, observou-se a presença de carbono, oxigênio e platina (em catalisadores Pt/CA) e paládio (em catalisadores Pd/CA) em todas as amostras analisadas. Sendo possível identificar a platina e paládio nos materiais, uma vez que a presença dos metais não havia sido detectada nos difratogramas de Raios X, devido as possibilidades propostas anteriormente, corroborando com os dados da técnica onde se sugeriu que a fase de

Pt e Pd estariam presentes como partículas altamente distribuídas. Nota-se que obtivemos o melhor desempenho em termos de impregnação de metais com os catalisadores 5% Pt/CA50 e 10% Pd/CA50 com 3,59% de Pt e 4,83% de Pd, respectivamente.

Tabela 10 – EDX dos catalisadores sintetizados com CA pré-tratado em diferentes temperaturas.

Catalisador	Pt (%)	Catalisador	Pd (%)
1%Pt/CA50	0,76	1%Pd/CA50	0,79
1%Pt/CA70	0,76	1%Pd/CA70	0,55
1%Pt/CA90	0,61	1%Pd/CA90	0,41
5%Pt/CA50	3,59	5%Pd/CA50	3,57
5%Pt/CA70	2,86	5%Pd/CA70	0,96
5%Pt/CA90	2,78	5%Pd/CA90	1,30
10%Pt/CA50	3,31	10%Pd/CA50	4,83
10%Pt/CA70	1,98	10%Pd/CA70	3,87
10%Pt/CA90	3,21	10%Pd/CA90	2,88

Microscopias desses catalisadores após o processo reacional também foram realizadas, visando observar a morfologia dos mesmos após serem submetidos a temperatura reacional de 230 °C (FIGURA 29), assim como os histogramas de cada catalisador após o processo reacional (FIGURA 30).

Figura 29 – Microscopias dos catalisadores usados: 5% Pt/CA50 e 10% Pd/CA50 com ampliação de 2000x.

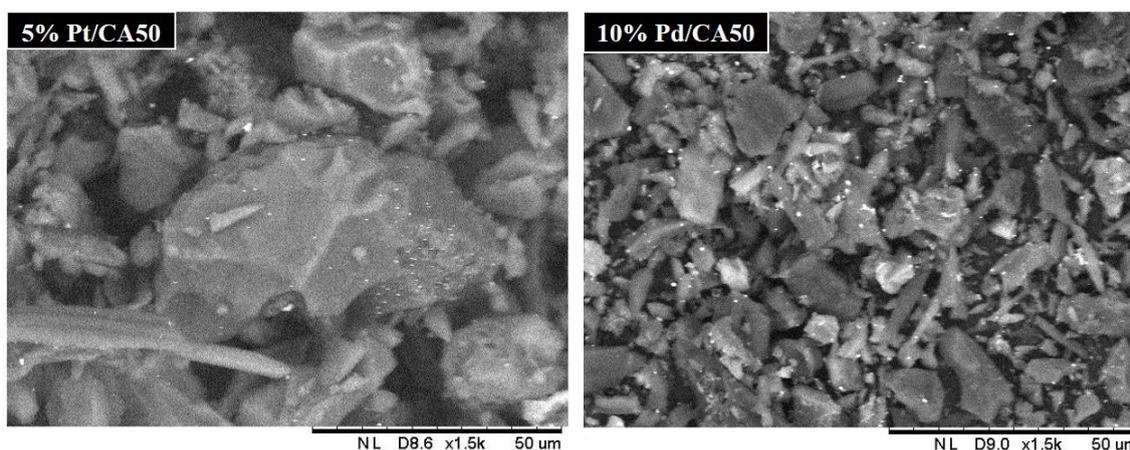
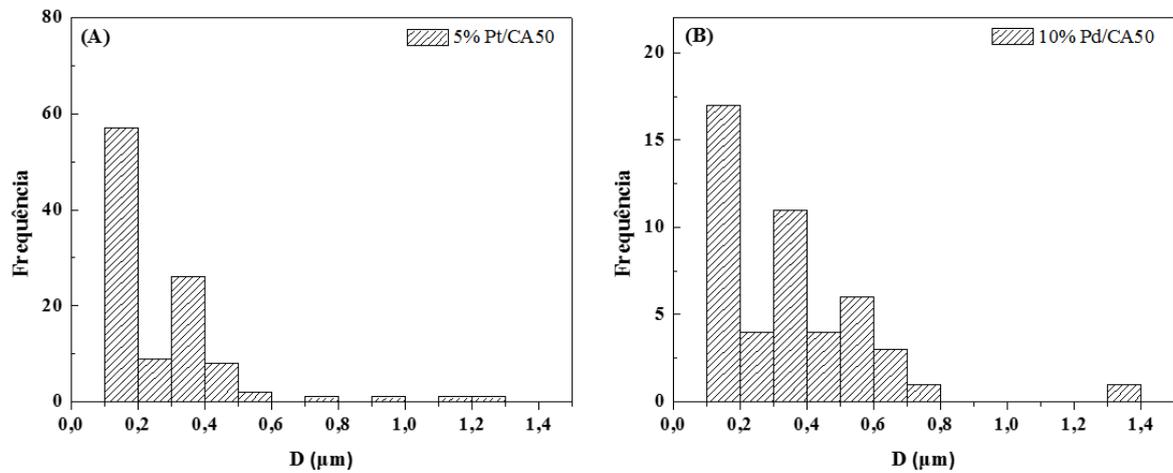
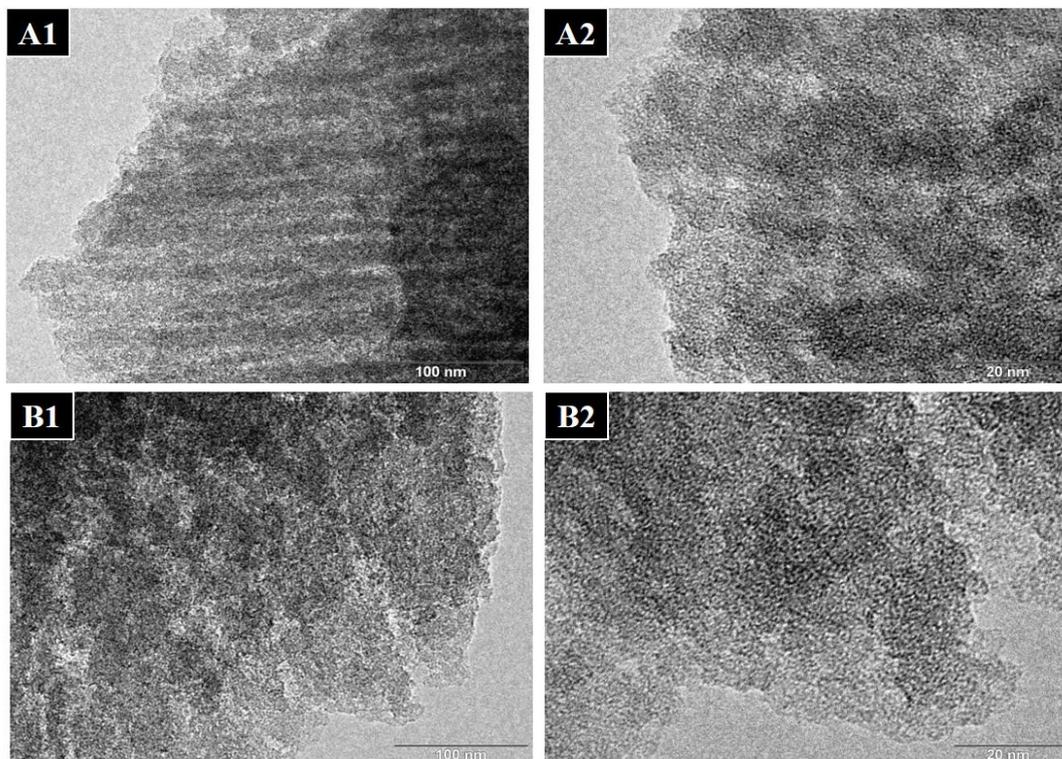


Figura 30 – Histogramas da distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores (A) 5%Pt/CA50 e (B) 10%Pd/CA50 após o uso.



Nota-se que os catalisadores mantiveram a morfologia das amostras de partida, não havendo alterações significativas visualmente, inclusive ainda é possível observar a presença das partículas de metal, o que corrobora com os resultados obtidos pelos difratogramas de DRX, o qual sugere uma boa distribuição das partículas metálicas de ambos catalisadores após o uso. A seguir se apresentam as imagens obtidas por TEM registradas para os catalisadores recém sintetizados (Figura 31).

Figura 31 – TEM imagens: 5% Pt/CA50 novo (A1 e A2) e 10% Pd/CA50 novo (B1 e B2).



Estas imagens apresentam a estrutura interna da amostra, e se obtêm selecionando os elétrons que atravessam a amostra sem desviar-se ou com um mínimo desvio. O contraste das imagens obtidas neste caso depende da espessura, da densidade e dos elementos atômicos das diferentes zonas observadas. Obtêm-se maior ou menor brilho em função da menor ou maior dificuldade dos elétrons em atravessar a amostra.

Observa-se que para o catalisador de 10% Pd/CA50 (Fig. 31B1 e 31B2), as partículas apresentam dimensões apreciáveis se comparadas com os catalisadores suportados de 5% Pt/CA50 (Fig. 31A1 e 31A2). Esses catalisadores não apresentaram a existência de aglomerados sobre a superfície do suporte, o que justifica os resultados do método de Boehm, DRX e MEV.

4.2.1.4 Propriedades Texturais

Os valores das áreas específicas foram medidas através de fisissorção ou adsorção de nitrogênio no seu ponto normal de ebulição (-196°C). Através das isotermas de adsorção de nitrogênio podem-se determinar os valores pretendidos. Os valores de área específica dos catalisadores estudados são apresentados na tabela 11 seguinte.

Tabela 11 – Parâmetros estruturais do carbono ativado pré-tratado em diferentes temperaturas e dos catalisadores.

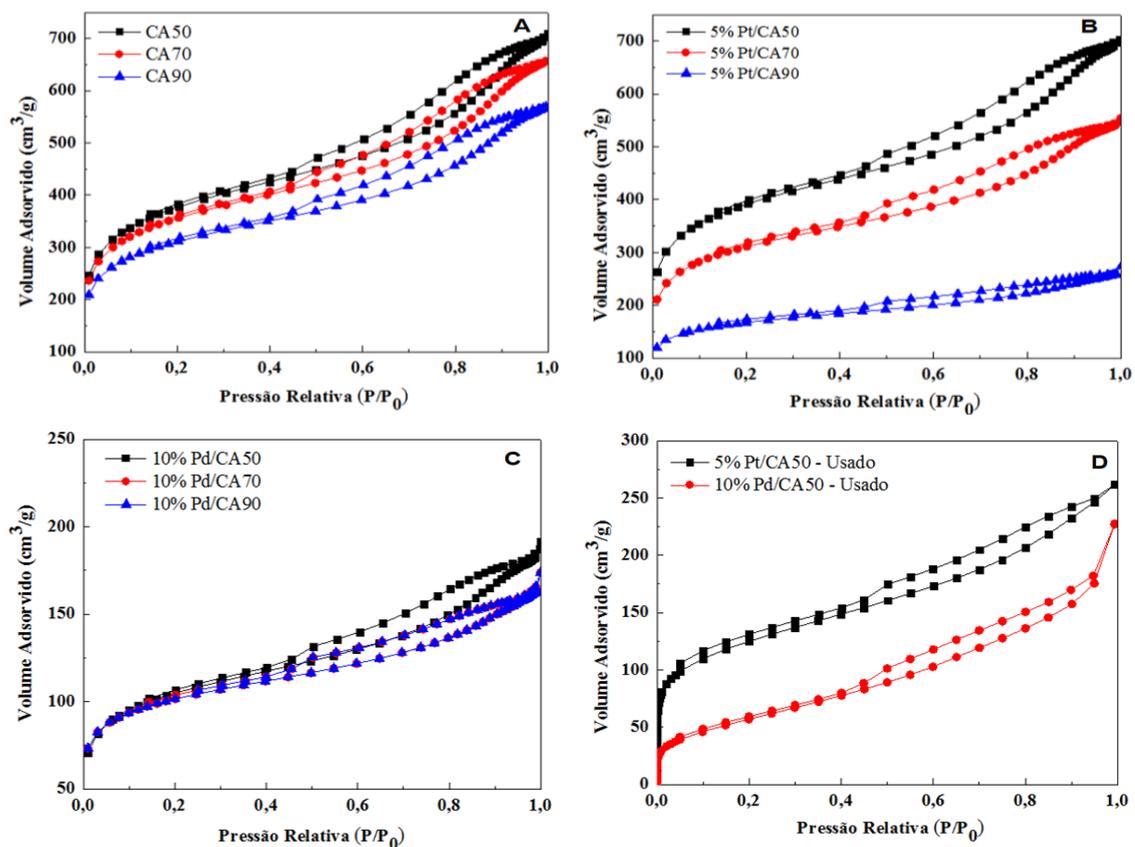
Catalisador	S_{BET} (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (nm)
CA50	1321	0,73	3,2
CA70	1245	1,00	3,2
CA90	1088	0,87	3,2
5%Pt/AC50	1365	1,08	3,1
5%Pt/AC70	1085	0,83	3,0
5%Pt/AC90	579	0,40	2,7
10%Pd/CA50	365	0,28	3,0
10%Pd/CA70	351	0,25	2,8
10%Pd/CA90	350	0,25	2,8

Observa-se que foram detectados altos valores de área específica nos suportes pré-

tratados em diferentes temperaturas, contudo nota-se uma diminuição nos valores de S_{BET} com o aumento da temperatura do pré-tratamento, provocada possivelmente pela formação dos grupos oxigenados, resultado do bloqueio parcial das entradas de microporos. O mesmo pode ser observado para os catalisadores de 5%Pt sintetizados, os quais também nota-se diminuição da área específica com o aumento da temperatura em que o suporte foi pré-tratado.

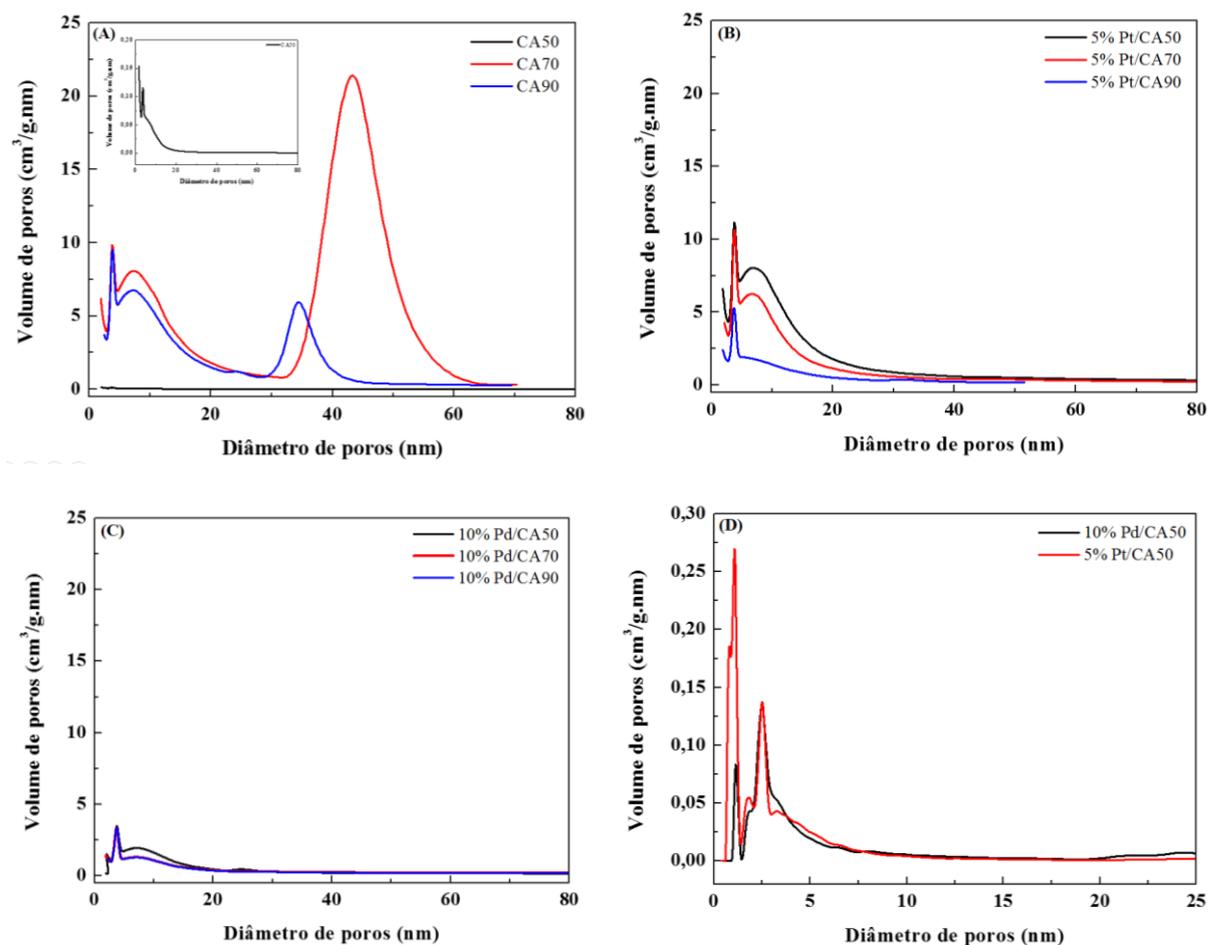
Enquanto que para o catalisador 10%Pd as altas temperaturas usadas influenciaram mais drasticamente os resultados encontrados para as características texturais. Adicionalmente a esse fator deve-se ressaltar que essa diminuição pode ter sido provocada também pelas etapas de síntese do Pd, já que este passa por mais etapas na sua síntese do que catalisador de Pt. O catalisador com a maior área específica foi o de 5%Pt/CA50, o que supõe uma maior distribuição metálica e conseqüentemente, um maior desempenho catalítico. Contudo, os resultados apresentados para o catalisador 10%Pd/CA50 indicam que outros fatores tais como as etapas de síntese do material ocasionam diferenças significativas nos resultados.

Figura 32 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 correspondentes ao carbono ativado pretratados (A), 5% Pt/CA novos (B) e 10% Pd/CA novos (C) e usados (D).



As isotermas são representados na Figura 32, em que as isotermas obtidas são do tipo IV (de acordo com a recente classificação da IUPAC, 2015). O ciclo de histerese é do tipo H3, característico de carbono ativado mesoporoso. Além disso, ambas as amostras apresentam grande adsorção a pressões relativamente baixas, o que indica que os microporos estão também presentes. Estas alterações nas características texturais dos catalisadores, principalmente nos usados podem ser atribuídas ao acúmulo de reagentes e produtos no interior dos microporos, considerando que o catalisador foi apenas ligeiramente lavado após o uso e que o procedimento de condicionamento da amostra pode não ter sido suficiente para remover substâncias com ponto de ebulição tão elevado quanto o glicerol (Figura 33).

Figura 33 – Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidos dos carbonos pré-tratados (A), catalisadores de Pt/C (B) e Pd/C (C) novos e usados (D).



4.2.2 Testes catalíticos

Muitos parâmetros influenciam de forma relevante na determinação do desempenho catalítico dos catalisadores de Pt/CA e Pd/CA na conversão do glicerol em ácido láctico. Existem varias condições diferentes para comparar o desempenho de catalisadores suportados, como já foi relatado na literatura. Nesse contexto, nas próximas seções deste capítulo realizou-se os estudos sobre a influencia do pré-tratamento do suporte (carbono ativado) com HNO₃ 5% em diferentes temperaturas (50, 70 e 90 °C). Com base nos resultados deste estudo preliminar, os catalisadores que apresentaram melhor desempenho foram selecionados para o planejamento de experimentos posterior. Adicionalmente, foram realizados estudos de reuso dos catalisadores finais.

4.2.2.1 Influência do pré-tratamento do suporte no desempenho dos catalisadores.

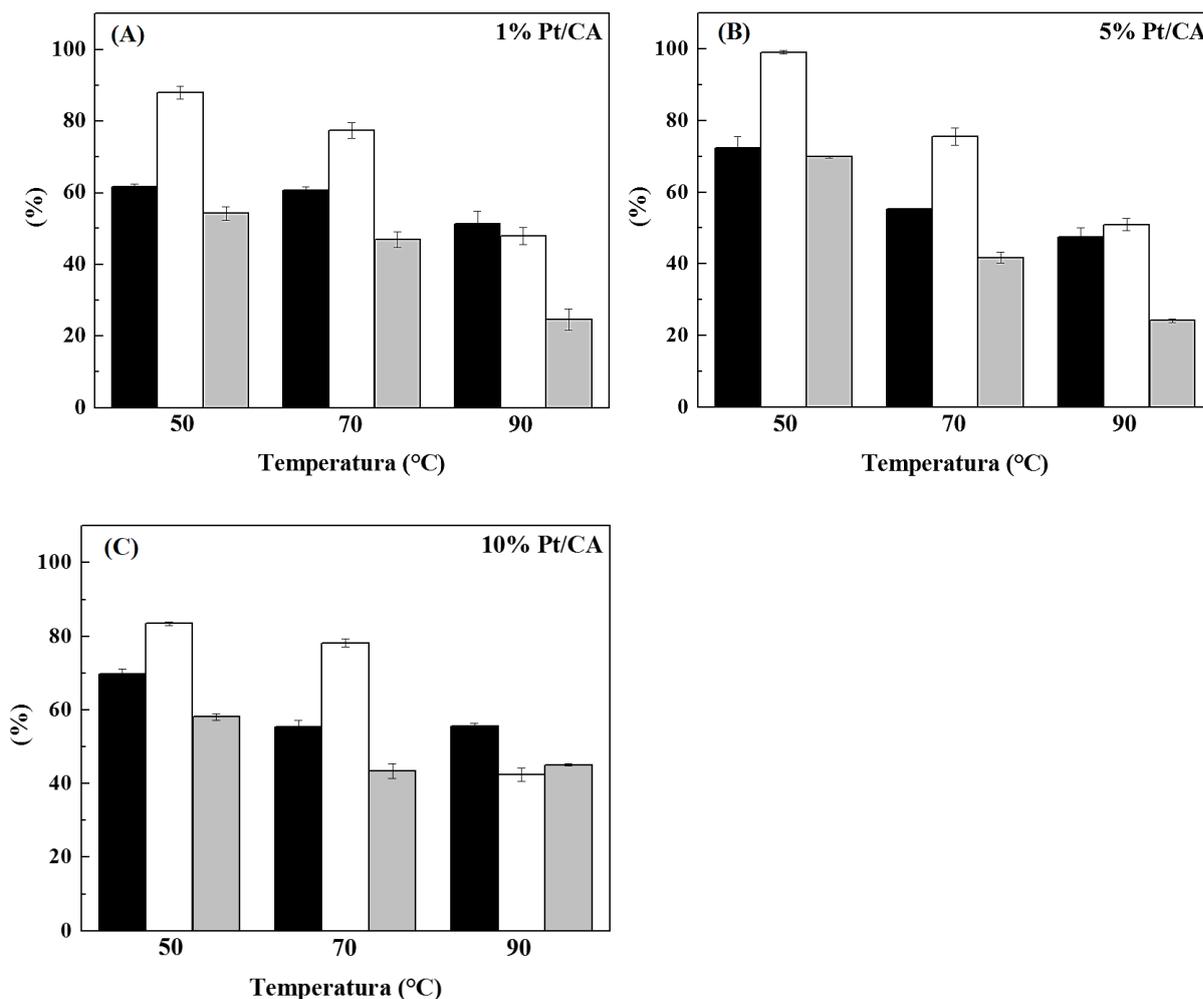
Os resultados apresentados nas Figuras 34A (1%Pt), 34B (5% Pt) e 34C (10% Pt) mostram valores de conversão, seletividade e rendimento a AL, respectivamente, obtidos em relação a avaliação dos catalisadores de Pt suportados em CA pré-tratado com HNO₃ 5% em diferentes temperaturas.

Os resultados mostraram conversões maiores para os catalisadores sintetizados com carbono pré-tratado a 50 °C, se comparados aos catalisadores com o suporte pré-tratado a 70 e 90 °C. Segundo os resultados apresentados, pode apreciar-se que o catalisador que mostrou melhor desempenho para ácido láctico (AL) foi o de 5% Pt suportado em CA pré-tratado a temperatura de 50 °C (5% Pt/CA50) com valores de conversão superiores aos alcançados pelos catalisadores suportados em CA pré-tratado a 70 e 90 °C, aproximadamente $72,3\% \pm 3,21$ de conversão foi alcançada por 5% Pt/CA50. Nota-se que o catalisador 5% Pt/CA50 apresentou alta seletividade para AL de $99,1\% \pm 0,57$. Assim como rendimentos superiores a 60% para o produto de interesse.

Os resultados catalíticos obtidos podem ser justificados observando-se novamente as microscopias obtidas por MEV onde nota-se partículas do metal distribuídas mais uniformemente sobre o suporte pré-tratado a 50 °C do que sobre os suportes pré-tratados a 70 e 90 °C, nos quais os metais se apresentam em partículas maiores, possivelmente aglomerados de partículas metálicas que acabaram se ligando a um mesmo sítio na superfície do suporte, devido a força de ligação exercida pelos grupos oxigenados resultantes do pré-tratamento realizado no CA. Esse pré-tratamento mostrou que a impregnação/distribuição do metal sobre

o CA é dependente da temperatura utilizada, evidenciando que a medida que a temperatura aumenta, aumenta-se também os grupos oxigenados na superfície do suporte.

Figura 34 – (■) Conversão de glicerol (□) Seletividade a AL e (▒) Rendimento a AL para os catalisadores com 1, 5 e 10% de Pt suportados em CA pré-tratados a 50, 70 e 90 °C. Condições reacionais: sol. aq. de 20 mL (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 mol/L de NaOH), 0,05 g de catalisador, 230 °C, 700 rpm, 180 min.



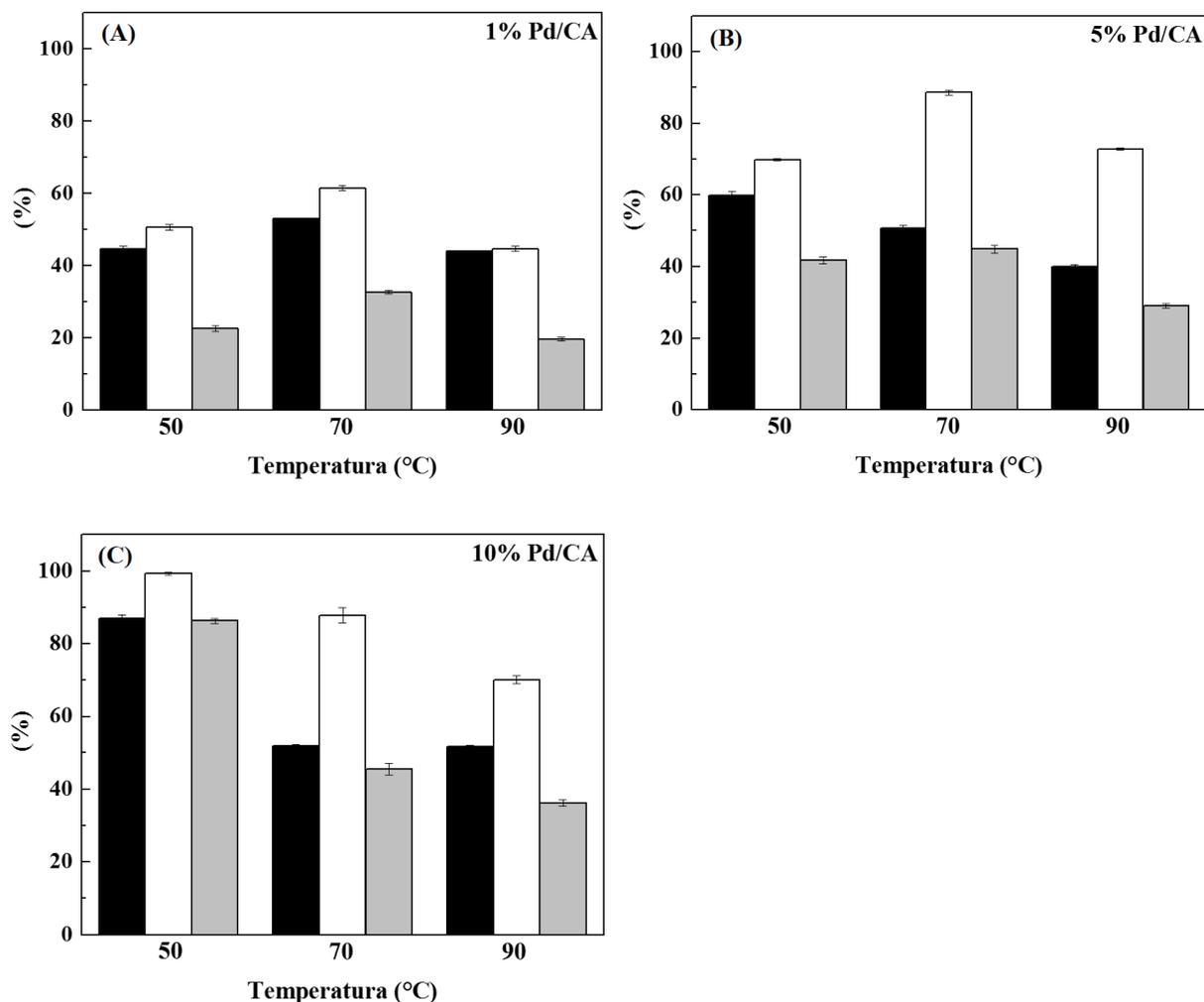
Essa influência pode ser observada nos resultados obtidos pelo método de Boehm, o qual avalia a quantidade de grupos oxigenados após o pré-tratamento, apresentando grupos carboxílicos em maior concentração a medida que a temperatura aumenta para 90 °C, o que de acordo com Medeiros (2008), são considerados grupos que exercem ligações mais fortes com o suporte e o metal.

Resultados semelhantes também foram observados para os catalisadores de Pd suportados em CA com os mesmos pré-tratamentos avaliados (Fig. 35A (1% Pd), 35B (5% Pd) e 35C (10% Pd)). Novamente, a temperatura do pré-tratamento do suporte que apresentou

uma relação direta com o desempenho do catalisador foi a menor utilizada (50 °C), o que encontra-se em concordância com o que foi sugerido no parágrafo anterior em relação aos grupos oxigenados e sua influência na impregnação dos sais precursores do metal.

Em termos de conversão, o maior valor alcançado foi de $86,9\% \pm 1,01$ para o catalisador com carga teórica de 10% Pd suportado em CA pré-tratado a 50 °C (10% Pd/CA50). Seguido pelo catalisador 5% Pd/CA50 com $59,8\% \pm 1,16$ de conversão de glicerol. Conseguiu-se obter elevadas seletividades para os catalisadores de Pd testados, sendo $99,2\% \pm 0,33$ obtida pelo 10%Pd/CA50. Cabe salientar, que não houve síntese de outros produtos durante esses estudos que não fosse o ácido láctico, como apresentado no apêndice B (cromatograma da análise por HPLC) que mostra o cromatograma de um teste catalítico realizado para ambos catalisadores.

Figura 35 – (■) Conversão de glicerol (□) Seletividade a AL e (▒) Rendimento a AL para os catalisadores com 1, 5 e 10% de Pd suportados em CA pré-tratados a 50, 70 e 90 °C. Condições reacionais: sol. aq. de 20 mL (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 mol/L de NaOH), 0,05 g de catalisador, 230 °C, 700 rpm, 180 min.



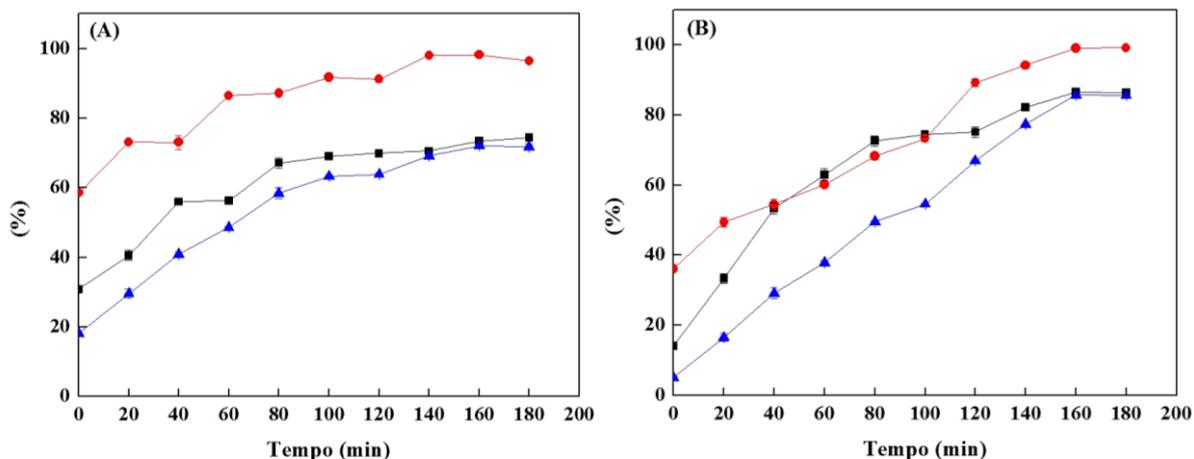
A partir dos resultados apresentados podemos concluir que todos os pré-tratamentos estudados foram ativos para a conversão de glicerol e seletivos na formação de AL, notando-se contudo que os catalisadores com suportes preparados na temperatura de 50 °C atingiram desempenho catalítico melhores que os preparados a 70 e 90 °C. Com isso, as próximas etapas desse estudo serão realizadas com os catalisadores de 5% Pt/CA50 e 10% Pd/CA50.

4.2.2.2 Acompanhamento do desempenho da reação com o tempo

O acompanhamento do desempenho da reação com o tempo foi realizado pela coleta de amostras através de um tubo inserido no meio da massa reacional e de uma válvula de agulha, que permitia a retirada de alíquotas durante a reação sem a abertura do reator. Amostras líquidas foram retiradas nos tempos de 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos. As Figuras 36A e 36B mostram os resultados obtidos para os catalisadores 5%Pt/CA50 e 10% Pd/CA50, respectivamente.

O estudo cinético com o catalisador 5% Pt/CA50 mostrou a formação de AL logo nos primeiros minutos de reação, com $t = 20$ minutos do processo reacional foi possível alcançar uma conversão de $40,5\% \pm 1,48$ com $73,1\% \pm 0,51$ de seletividade a AL e rendimento de $29,6\% \pm 1,29$. E aumenta de forma gradual até $t = 80$ minutos reacionais, quando começa a haver a estabilização da produção de AL, com seletividade atingindo valor superior a 85%, e rendimento a partir de 58% para AL.

Figura 36 – Conversão (■), Seletividade (●) e Rendimento a AL (▲) vs tempo (min) da produção de AL no meio reacional catalisado por 5% Pt/CA50 (A) e 10%Pd/CA50 (B). Condições reacionais: sol. Aq. de 100 mL (0,5 mol/L de glicerol, 0,55 mol/L de NaOH), 0,2 g de catalisador, 230 °C, 700 rpm.



Enquanto que para o catalisador 10% Pd/CA50 a partir do instante $t = 20$ minutos, a seletividade para o AL é de $49,3\% \pm 1,31$ porém, com rendimento ainda baixo de 16,4% para AL. Em $t = 120$ minutos, os valores de conversão, seletividade e rendimento começam a aumentar atingindo aproximadamente $89,1\% \pm 1,09$ de seletividade com rendimentos elevados de $66,9\% \pm 0,48$ para AL. Observa-se que a reação deste estudo é considerada rápida, visto que estudos encontrados na literatura utilizaram maiores tempos reacionais para atingir valores semelhantes aos encontrados nesta investigação, como: Maris *et al.* (2007) que utiliza Pt/C e Au-Ru/C em atm de H_2 durante 300 minutos, Checa *et al.* (2012) realizando as reações num tempo de 720 minutos. Ou ainda no estudo recente de Moreira *et al.* (2016) que empregaram a temperatura de $240\text{ }^\circ\text{C}$ fazendo uso de tempo reacional de 360 minutos, utilizando catalisadores de Cu suportados.

4.2.2.3 Otimização da conversão de glicerol em ácido lático

As Tabelas 12 (5%Pt/CA50) e 13 (10%Pd/CA50) mostram os resultados experimentais obtidos para o planejamento realizado, utilizando-se como variáveis de resposta a conversão de glicerol, a seletividade e rendimento a AL.

É importante ressaltar que o tempo de reação em que o processo foi conduzido foi de aproximadamente 40 minutos, justificando-se esse tempo reacional a partir dos dados observados na Seção anterior (4.2.2.2.) em que os gráficos de estudo cinético de cada catalisador mostram que na faixa de tempo de 20 a 40 minutos, tanto 5%Pt/CA50 como 10%Pd/CA50 estão altamente ativos (o que é evidenciado pela inclinação do gráfico nesse período de tempo). Isso pode ser devido a não haver ainda acúmulo de reagentes na superfície do catalisador ou ainda existirem muitos sítios ativos presentes por ser início de reação.

Quando se analisam os experimentos realizados com os catalisadores 5%Pt/CA50 e 10%Pd/CA, o comportamento para ambos é similar. Ocorre um aumento significativo nos teores de conversão, sendo os de maiores rendimentos os experimentos 3 (5%Pt/CA50) e 7 (10%Pd/CA50). Para verificar a influência da interação entre os fatores temperatura, NaOH:Glicerol e quantidade catalisador (g), foram graficadas as superfícies de resposta (surface plot) para os valores de conversão e rendimento obtidos, que podem ser observados nas figuras 37 e 38 para os catalisadores 5%Pt/CA50 e 10%Pd/CA50.

Tabela 12 – Planejamento experimental e resultados obtidos para a otimização da conversão, seletividade e rendimento a AL utilizando 5%Pt/CA50. Condições reacionais: 700 rpm, 40 minutos.

Ensaio	T °C (X_1)	5%Pt/CA50 (g) (X_2)	NaOH:Glicerol (X_3)	%X	% S_{LA}	% Y
1	230	0,05	1,1	65,48	80,10	52,45
2	190	0,15	1,1	42,15	88,89	37,47
3	230	0,05	1,25	33,04	69,14	22,84
4	230	0,15	1,1	30,29	66,86	20,25
5	190	0,15	1,25	68,21	70,92	48,37
6	190	0,05	1,25	75,52	57,83	43,67
7	230	0,15	1,25	80,66	69,33	55,93
8	190	0,05	1,1	33,61	63,99	21,51
9	210	0,10	1,17	51,98	63,97	33,25
10	210	0,10	1,17	51,37	66,08	33,95
11	210	0,10	1,17	50,66	68,94	34,93
12	210	0,10	1,17	50,58	60,13	30,42

Tabela 13 – Planejamento experimental e resultados obtidos para a otimização da conversão, seletividade e rendimento a AL utilizando 10%Pd/CA50. Condições reacionais: 700 rpm, 40 minutos.

Ensaio	T °C (X_1)	5%Pd/CA50 (g) (X_2)	NaOH:Glicerol (X_3)	%X	% S_{LA}	% Y
1	230	0,05	1,1	54,76	83,55	45,75
2	190	0,15	1,1	44,16	71,72	31,67
3	230	0,05	1,25	86,73	74,13	64,29
4	230	0,15	1,1	71,77	79,44	57,01
5	190	0,15	1,25	47,99	70,05	33,62
6	190	0,05	1,25	42,39	74,93	31,76
7	230	0,15	1,25	87,29	64,96	56,71
8	190	0,05	1,1	32,08	69,87	22,42
9	210	0,10	1,17	54,53	78,61	42,87
10	210	0,10	1,17	53,96	83,69	45,16
11	210	0,10	1,17	57,07	83,28	47,52
12	210	0,10	1,17	50,66	76,57	38,79

Os resultados mostram que quando se utilizam altas temperaturas, se consegue maiores conversões de glicerol e a baixas temperaturas se precisam de maiores quantidades de catalisador e uma maior razão molar NaOH:Glicerol para ambos catalisadores estudados. Este incremento na conversão é uma resposta lógica do sistema associada ao aumento da massa de catalisador, pois quanto maior a quantidade de material catalítico implica em uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para catalisar a reação e favorecer a conversão de substrato ao produto de interesse. No entanto, o sistema não foi muito mais seletivo para o produto de interesse do que aquele explorado com menor massa de catalisador, sendo que a seletividade para o AL variou levemente de 79,44% para 83,55% e de 66,86% para 80,10% para os catalisadores 5%Pt/CA50 e 10%Pd/CA50, respectivamente.

Figura 37 – Efeito da NaOH:Glicerol (X_3) e da quantidade de catalisador (X_2) na conversão (A) e no rendimento (B) a AL utilizando 5%Pt/CA50 para temperatura ($X_1 = +1$).

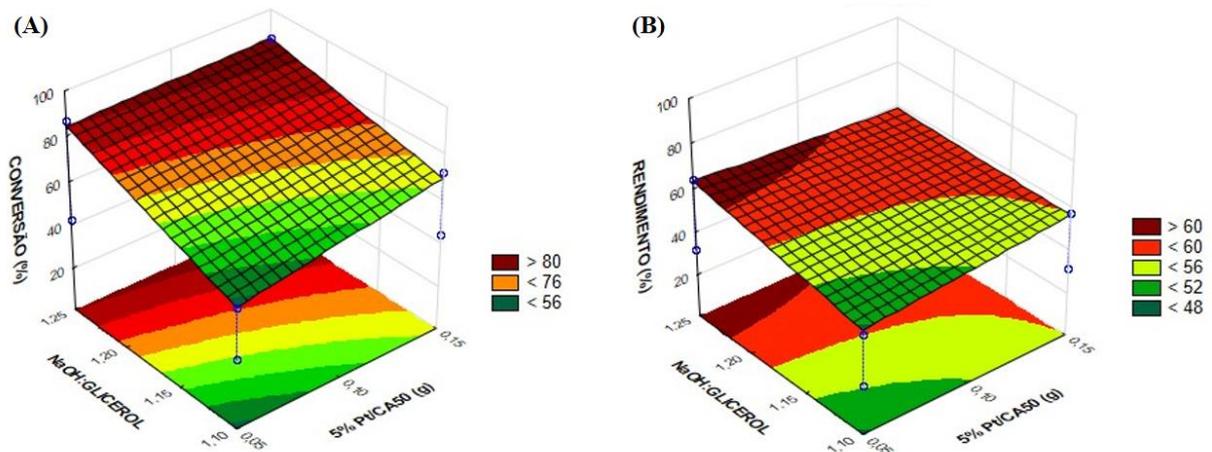
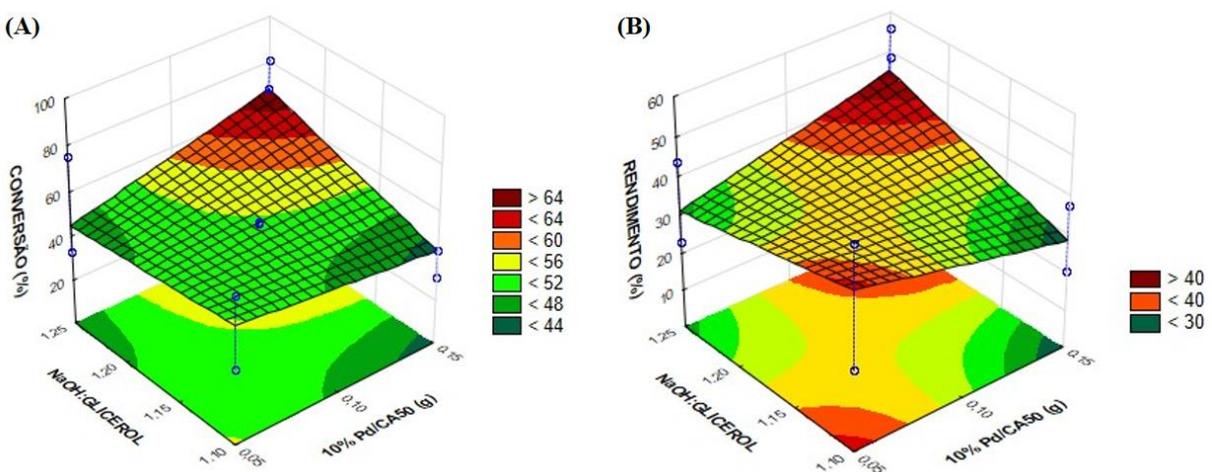


Figura 38 – Efeito da NaOH:Glicerol (X_3) e da quantidade de catalisador (X_2) na conversão (A) e no rendimento (B) a AL utilizando 10%Pd/CA50 para temperatura ($X_3 = +1$).



Quando se analisa o comportamento para ambos catalisadores no caso do estudo do rendimento a AL, o resultado apresentado é similar para 5%Pt/CA50 e 10%Pd/CA50, atingindo maiores rendimentos em maiores temperaturas e razão molar NaOH:Glicerol, sendo para o catalisador 5%Pt/CA50 obteve-se um rendimento maior a AL de 64,29% do que com 10%Pd/CA50 de 55,93%.

É importante enfatizar que o objetivo deste estudo foi não somente a otimização da conversão do glicerol em AL como também a seletividade e rendimento do mesmo, pois são parâmetros fundamentais para que um catalisador seja considerado de bom desempenho catalítico. Logo, as condições otimizadas escolhidas foram as que mais favoreceram a conversão e rendimento a AL. São estas as condições que serão utilizadas no estudo de reuso e estabilidade que serão realizados na próxima seção.

4.2.2.4 Reuso e Estabilidade dos catalisadores

Os dados obtidos no planejamentos de experimentos para a produção de ácido láctico em função da temperatura, NaOH:Glicerol e quantidade de catalisador evidenciaram que os catalisadores 5% Pt/CA50 e 10% Pd/CA50 apresentaram melhor desempenho em temperatura de 230°C e o estudo do acompanhamento do desempenho da reação com o tempo mostrou que a partir de 180 minutos, a conversão, seletividade e rendimento a AL já se encontram com valores estabilizados, não havendo assim, necessidade de prolongar a reação por mais tempo. Com isso, foram realizados estudos de reuso dos catalisadores por 5 ciclos de reação seguidos nas condições operacionais otimizadas para esse estudo (Figura 39).

Figura 39 – Desempenho do catalisador 5%Pt/CA50 em sucessivos ciclos de reação: Conversão (■), Seletividade a AL (□) e Rendimento (▒).

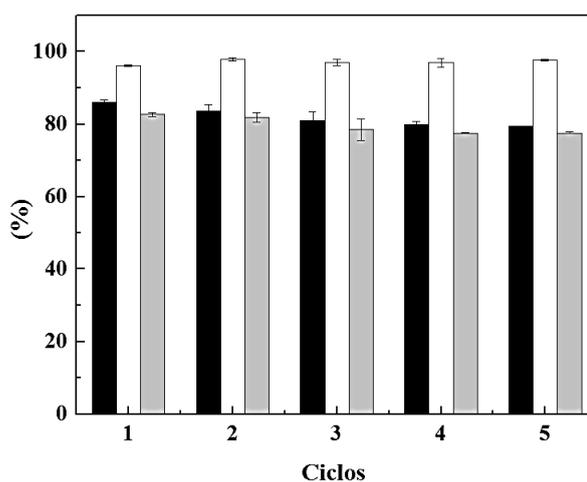
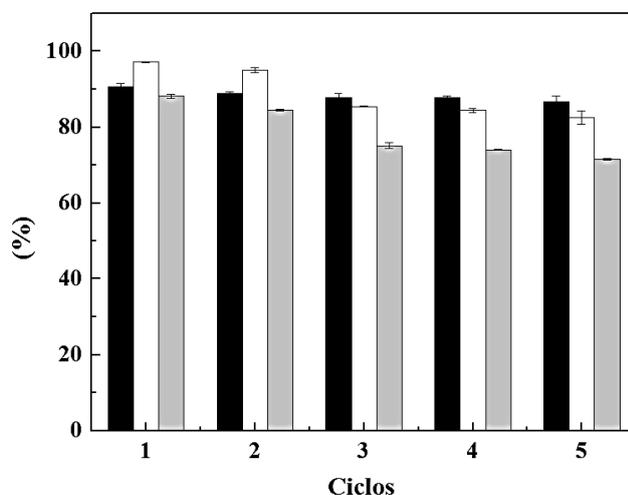


Figura 40 – Desempenho do catalisador 10%Pd/CA50 em sucessivos ciclos de reação: Conversão (■), Seletividade a AL (□) e Rendimento (▒).



A Figura 39 mostra que o catalisador de 5%Pt/CA50 não apresentou diferença significativa entre os ciclos realizados. Contudo, nota-se uma diminuição nos valores de conversão (1° uso: $85,9\% \pm 0,78$ para o 5° reuso: $79,4\% \pm 0,05$) e rendimento a AL (1° uso: $82,6\% \pm 0,58$ para o 5° reuso: $77,5\% \pm 0,23$), enquanto a seletividade ao produto de interesse permanece praticamente constante, sendo portanto, considerado estável nas condições de reação testadas, mantendo os níveis de conversão, seletividade e rendimento obtidos após o primeiro uso sem diferenças relevantes para o sistema estudado.

Enquanto que para o catalisador 10% Pd/CA50 a conversão, seletividade e rendimento médios entre os cinco ciclos foram $88,3\% \pm 0,84$, $88,9\% \pm 0,64$ e $78,7\% \pm 0,39$, respectivamente. Não sendo observado também diferenças entre os ciclos (Fig. 40).

A massa (g) de catalisador após cada teste de reuso era lavada com água ultrapura cuidadosamente (para que a perda de massa fosse a menor possível), assim como as paredes do reator Parr para que a perda do material sólido fosse minimizada em relação ao reuso seguinte. Com isso, a perda notada foi considerada pequena, aproximadamente 10% (para 5% Pt/CA50) e 15% (para 10% Pd/CA50) de massa em relação a massa de catalisador inicial do processo reacional.

4.2.3 Conclusões parciais

Na execução desta seção foi avaliada a influência do pré-tratamento do suporte a fim de melhorar a dispersão da fase ativa dos sais precursores de metais impregnados, na síntese de catalisadores heterogêneos a diferentes concentrações de Pt e Pd e posterior

desempenho dos catalisadores na conversão de glicerol em ácido láctico, visando aumentar a seletividade e rendimento do processo. Com isso observamos que, o suporte como o carbono ativado, pode sofrer modificações químicas ou físicas que auxiliem no processo de impregnação dos metais a depender do objetivo de cada estudo. A temperatura nesse estudo teve uma influencia negativa a medida em que aumentou de 50 °C para 90 °C, apresentando partículas de Pt e Pd melhor distribuídas sobre o suporte. Segundo os resultados apresentados, pode apreciar-se que o catalisador que mostrou melhor desempenho para ácido láctico (AL) foi o de 5% Pt/CA50, com aproximadamente 70% de conversão com seletividade de 99,4%. Assim como rendimentos superiores a 50% para o produto de interesse. Resultados semelhantes também foram observados para os catalisadores de Pd suportados em CA, alcançando valor de conversão de 86, 2%, com elevada seletividade de 99,5% obtida pelo 10% Pd/CA50. Os testes de reuso mostraram que ambos catalisadores não apresentaram diferenças significativas na conversão, seletividade e rendimento ao AL. Desse forma, os catalisadores estudados podem ser considerados estáveis nas condições de reação testadas.

4.3 Desempenho catalítico dos catalisadores sintetizados nas seções 4.1 e 4.2 utilizando glicerina advinda da produção do biodiesel

4.3.1 Avaliação de 5%Pt/C, 10%Pd/C, 5%Pt/CA50 e 10%Pd/CA50

A fase glicerina que é removida do separador (ou decantador) contém somente 50% p/p de glicerol. Esta glicerina contém ainda metanol, catalisador e sabão, e desta maneira apresenta pouco valor comercial e é de difícil descarte. A primeira etapa para melhorar a qualidade da glicerina obtida é o tratamento com ácido onde os sabões são quebrados em ácidos graxos livres e sais.

Os ácidos graxos livres não são solúveis no glicerol e separam formando uma fase na parte superior, onde podem ser removidos e reaproveitados. Muitos autores descrevem o processo de esterificação de ácidos graxos livres visando também à produção de ésteres metílicos (biodiesel). Os sais permanecem com o glicerol, embora, dependendo dos compostos químicos presentes, estes sais podem precipitar.

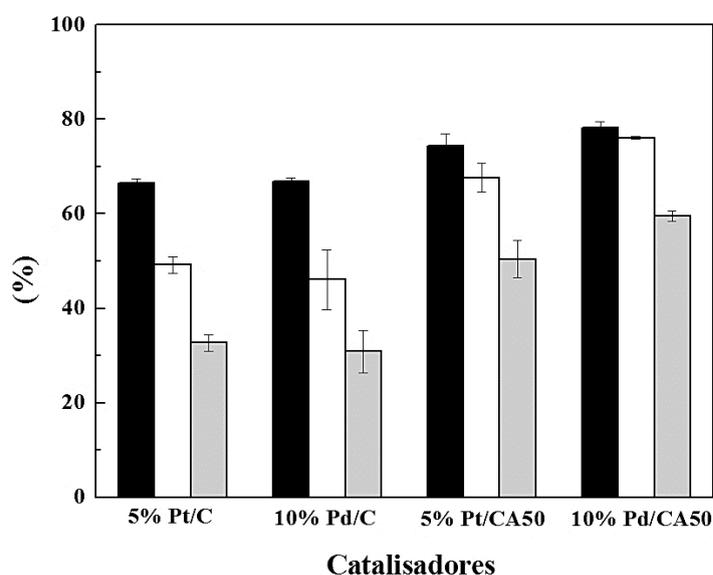
Depois de acidulação e separação dos ácidos graxos livres, o metanol presente no

glicerol é removido. Neste ponto, o glicerol deve ter uma pureza de 85% p/p, e geralmente é vendido como glicerol de grau técnico. O processo de destilação do glicerol de grau técnico pode levá-lo à pureza de até 99,5 a 99,7% p/p com a utilização de destilação à vácuo ou a utilização de resinas de troca iônica (GERPEN, 2005).

Como estudo preliminar, realizou-se as reações catalíticas usando glicerina advinda da produção do biodiesel. O interesse neste seção é avaliar os catalisadores sintetizados anteriormente na conversão de glicerina bruta sob as condições reacionais otimizadas anteriores.

A amostra de glicerina avaliada possui aproximadamente 80,8% de glicerol. Pode-se observar na Figura 41 os valores obtidos para conversão, seletividade e rendimento a AL utilizando os catalisadores sintetizados nas seções 4.1 (5%Pt/C e 10%Pd/C) e 4.2 (5%Pt/CA50 e 10%Pd/CA50), nas mesmas condições experimentais avaliadas anteriormente.

Figura 41 – Avaliação dos catalisadores utilizando glicerol bruto advindo da produção do biodiesel: conversão (■), seletividade a AL (□) e rendimento a AL (▒).



Os valores obtidos para reação a partir de glicerol "bruto" na presença de catalisador 5%Pt/C e 10%Pd/C obtiveram conversões semelhantes, em torno de $66,4\% \pm 0,96$ – $66,9\% \pm 0,62$, enquanto que em termos de seletividade a AL o catalisador de 5%Pt/C ($49,2\% \pm 1,81$) apresentou valor ligeiramente semelhante com o de 10%Pd/C ($46,1\% \pm 6,33$) considerando os desvios obtidos, como observado na figura acima. Já para os catalisadores 5%Pt/CA50 e 10%Pd/CA50, foi possível observar valores de conversão, seletividade e

rendimento maiores que os já citados anteriormente. Contudo, o uso do "glicerol bruto" resultou em menores valores de conversão, seletividade e rendimento se comparado aos experimentos realizados com glicerol puro (15 a 30% de diferença) isso se deve possivelmente a presença de impurezas como sais, cinzas, metanol e água que podem afetar a atividade dos catalisadores.

5 CONCLUSÕES

Nanopartículas de platina e paládio dispersas em suportes têm sido amplamente estudadas ao longo dos últimos anos, devido às suas propriedades que permitem aplicações principalmente em catálise heterogênea, em reações de oxidação. Atingindo o objetivo geral desse estudo, os catalisadores de Pt e Pd (com carga de 5% e 10%, respectivamente) suportados em carbono ativado se mostraram eficazes e promissores para a conversão de glicerol em ácido láctico em solução aquosa na presença de uma base, com as seguintes condições ótimas: razão molar NaOH:Glicerol 1,1 e temperatura de 230 °C durante 180 minutos de reação. Particularmente, a reação é considerada seletiva ao ácido láctico já que nenhum outro produto foi detectado em quantidades significativas nesse processo catalítico.

Os métodos de tratamento do suporte assim como as condições reacionais estudadas possibilitam a estudos posteriores uma melhor compreensão da distribuição ou impregnação dos sais metálicos, uma vez que o tamanho e a natureza da interação de uma partícula metálica com um suporte são fundamentais para determinar a atividade e seletividade catalítica. Neste estudo, podemos concluir que a temperatura influenciou significativamente no prétratamento oxidante com HNO₃ a 5% do CA, apontando que em temperaturas de 50 °C foi possível uma maior impregnação dos precursores dos metais (Pd e Pt), o que conseqüentemente influenciou nas atividades catalíticas dos mesmos. O contrário pode ser notado para temperaturas maiores, como 70 °C e 90 °C.

E por fim, esse estudo se mostrou como uma alternativa para o aproveitamento do glicerol excedente da produção do biodiesel, devido a sua elevada conversão em ácido láctico, sendo esse processo de transformação não só uma agregação de valor no ciclo do biodiesel como também uma possível maneira de não poluir o ambiente.

REFERÊNCIAS

- AKSOYLU, A. E.; MADALENA, M.; FREITAS, A.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. **Carbon**, v. 39, p. 175–185, 2001.
- ALBUQUERQUE, E. M.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A. Lactic acid production from aqueous-phase selective oxidation of hydroxyacetone. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 400, p. 64–70, 2015.
- ARAÚJO, B. A.; LIMA Y. J. K.; LIMA D.P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estéreos seletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.
- ARAUJO, J. C. S.; SOUSA, C. B. A.; OLIVEIRA, A. C.; FREIRE, F. N. A.; AYALA, A. P.; OLIVEIRA, A. C. Dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ to produce styrene over Fe-containing ceramic composites. **Applied Catalysis A: General**, v. 377, p. 55–63, 2010.
- ARCANJO, M. R. A.; SILVA JR., I. J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; INFANTES-MOLINA, A.; VIEIRA, R. S. Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst. **Catalysis Today**, v. 279, p. 317–326, 2017.
- AUNEAU, F.; ARANI, L. S.; BESSON, M.; DJAKOVITCH, L.; MICHEL, C.; DELBECQ, F.; SAUTET, P.; PINEL, C. Heterogeneous Transformation of Glycerol to Lactic Acid. **Top Catalysis**, v. 55, p. 474-479, 2012.
- AUNEAU, F.; NOËL, S.; AUBERT, G.; BESSON, M.; DJAKOVITCH, L.; PINEL, C. On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts. **Catalysis Communications**, v. 16, p. 144-149, 2011.
- AXET, M. R.; DECHY-CABARET, O.; DURAND, J.; GOUYGOU, M.; Serp, P. Coordination chemistry on carbon surfaces. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 308, p. 236–345, 2016.
- BARRABÉS, N.; FEOTTINGER, K.; DAFINOV, A.; MEDINA, F.; RUPPRECHTER, G.; LLORCA, J. Study of Pt-CeO₂ interaction and the effect in the selective hydrodechlorination of trichloroethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p.84-91, 2009.
- BARROS, F. J. S.; MORENO-TOST, R.; CECILIA, J. A.; LEDESMA-MUÑOZ, A. L.; DE OLIVEIRA, L. C. C.; LUNA, F. M. T.; VIEIRA, R. S. Glycerol oligomers production by

etherification using calcined eggshell as catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 433, p. 282–290, 2017.

BATISTA, J. O. S. Oxidação total do metano sobre catalisadores de paládio, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2003.

BELLACHEMI, M.; RIOS, M.V.R.A.; ADDOUN, F.; SILVESTRE-ALBERO, J.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 168–172, 2009.

BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v. 102–103, p. 203–212, 2005.

BINIAK, S.; SZYMANSKI, G.; SIEDLEWSKI, J.; SWIATKOWSKI, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbon**, v. 35, p. 1799-1810, 1997.

BOEHM, H.P. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**. v.40, p.145, 2002.

BRIGGS, D.; SEAH, M. P. Practical Surface Analysis-Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd ed., Wiley Interscience, 1990.

CAO, H.; XING, L.; WU, G.; XIE, Y.; SHI, S.; ZHANG, Y.; MINAKATA, D.; CRITTENDEN, J. C. Promoting effect of nitration modification on activated carbon in the catalytic ozonation of oxalic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 169–176, 2014.

CASSINELLI, W. H. Pd catalysts supported on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the reforming of methane: influence of it on the surface structure, activity and stability. 2006.

CASTILLO MARTINEZ, F. A.; BALCIUNAS, E. M.; SALGADO, J. M.; DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ, J. M.; CONVERTI, A.; OLIVEIRA, R. P. D. S. Lactic acid properties, applications and production: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 30, p. 70-83, 2013.

CHATTERJEE, M.; ISHIZAKA, T.; KAWANAMI, H. Preparation and characterization of PdO nanoparticles on trivalent metal (B, Al and Ga) substituted MCM-41: Excellent catalytic

activity in supercritical carbon dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 420, p.15–26. 2014.

CHECA, M.; AUNEAU, F.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MARINAS, A.; JOSÉ M. MARINAS, J. M.; PINEL, C.; URBANO, F. J. Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO. **Catalysis Today**, v. 196, p. 91-100, 2012.

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

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. **Carbon**, v. 43, p. 3132–3143, 2005.

CHO, H. J.; CHANG, C. C.; FAN, W. Base free, one-pot synthesis of lactic acid from glycerol using a bifunctional Pt/Sn-MFI catalyst. **Green Chemistry**, v. 16, p. 3428, 2014.

CHOI, S.; SONG, C. W.; SHIN, J. H.; LEE, S. Y. Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives. **Metabolic Engineering**, v. 28, p. 223–239, 2015.

CHORNAJA, S.; DUBENCOV, K.; KAMPARS, V.; STEPANOVA, O.; ZHIZHKUN, S.; SERGA, V.; KULIKOVA, L. Oxidation of glycerol with oxygen in alkaline aqueous solutions in the presence of supported palladium catalysts prepared by the extractive-pyrolytic method. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, v. 108, p. 341–357, 2013.

DIN, I. U.; SHAHARUN, M. S.; SUBBARAO, D.; NAEEM, A. Surface modification of carbon nanofibers by HNO₃ treatment. **Ceramics International**, v. 42, p. 966–970, 2016.

DRESCHKE, G., PROBST, M., WALTER, A., PÜMPEL, T., WALDE, J., INSAM, H. Lactic acid and methane: Improved exploitation of biowaste potential. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 47-55, 2015.

DUSSELIER, M.; WOUWE, P. V.; DEWAELE, A.; MAKSHINA, E.; SELS, B. F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 1415–1442. 2013.

ELEZOVIC, N. R.; RADMILOVIC, V. R.; KOVAC, J.; BABIC, B. M.; GAJIC-KRSTAJICE, LJ. M.; KRSTAJIC, N. V. Pt nanoparticles on tin oxide based support as a

beneficial catalyst for oxygen reduction in alkaline solutions. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 15923–15929, 2015.

FARKAS, G.; HEGEDUS, L.; TUNGLER, A.; MATHE, T.; FIGUEIREDO, J. L.; FREITAS, M. Effect of Carbon Support Properties on Enantioselective Hydrogenation of Isophorone over Palladium Catalysts Modified with (-)-Dihydroapovincaminic Acid Ethyl Ester. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 153, p. 215-219, 2000.

FENG, Y.; YIN, H.; WANG, A.; GAO, D.; ZHU, X.; SHEN, L. Selective oxidation of 1,2-propanediol to lactic acid catalyzed by nanosized Mg(OH)₂-supported bimetallic Au-Pd catalysts. **Applied Catalysis A, General**, v. 482, p. 49–60, 2014.

FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potenciais de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 2, p. 1860-1870, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379–1389, 1999.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. *Catálise Heterogênea*. 2^a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 2007.

FRAGA, M. A.; JORDÃO, E.; MENDES, M. J.; FREITAS, M. M. A.; FARIA, J. L.; FIGUEIREDO, J. L. Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 355–364, 2002.

FTOUNI, J.; VILLANDIER, N.; AUNEAU, F.; BESSON, M.; DJAKOVITCH, L.; PINEL, C. From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: The influence of support. **Catalysis Today**, v. 257, p. 267-273, 2015.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, S.; GANDARIAS, I.; REQUIES, J.; SOULIMANI, F.; ARIAS, P. L.; WECKHUYSSEN, B. M. The role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO_x/Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 260-272, 2017.

GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1097-1107, 2005.

GHAFFAR, T.; IRSHAD, M.; 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**, v. 7, p. 222-229, 2014.

GONZÁLEZ-COBOS, J.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Development of Bismuth-Modified PtPd Nanocatalysts for the Electrochemical Reforming of Polyols into Hydrogen and Value-Added Chemicals. **Chem Electro Chem.**, 1694-1704, 2016.

GURRATH, M.; KURETZKY, T.; BOEHM, H. P.; OKHLOPKOVA, L. B.; LISITSYN, A. S.; LIKHOLOBOV, V. A. Palladium catalysts on activated carbon supports Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface. **Carbon**, v. 38, p. 1241–1255, 2000.

HÁBOVÁ, V.; MELZOCH, K.; RYCHTERA, M.; SEKAVOVÁ, B. Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth. **Desalination**, v. 163, p. 361-372, 2004.

HAMIDA, F. Z.; BARBIER JR. J.; LABRUQUERE, S.; DUPREZ, D. The chemical state of palladium in alkene and acetylene oxidation a study by XRD, electron microscopy and TD-DTG analysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, p. 195–205. 2001.

HOO, P. Y.; ABDULLAH, A. Z. Characteristics of post-impregnated SBA-15 with 12-Tungstophosphoric acid and its correlation with catalytic activity in selective esterification of glycerol to monolaurate. **Earth and Environmental Science**, v. 36, p. 012037, 2016.

HÖRHAMMER, H. S.; TREASURE, T. H.; GONZALEZ, R. W.; VAN HEININGEN, R. P. Larch Biorefinery: Technical and Economic Evaluation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 1206-1213, 2014.

INFANTES-MOLINA, A.; MÉRIDA-ROBLES, J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; FIERRO, J. L. G.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Pt, Ir and Pd promoted Co/MSU catalysts for hydrotreating of tetralin: A thiotolerance study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.73, p.180-192, 2007.

JIANG, N.; RAO, K. S. R.; JIN, M. J.; PARK, S. E. Effect of hydrogen spillover in decalin dehydrogenation over supported Pt catalyst. **Applied Catalysis A: General**, p. 62-67, 2012.

JIN, X.; ZHAO, M.; ZENG, C.; YAN, W.; SONG, Z.; THAPA, P. S.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Oxidation of Glycerol to Dicarboxylic Acids Using Cobalt Catalysts. **American Chemical Society Catalysis**, v. 6, p. 4576-4583, 2016.

JUODEIKIENE, G.; VIDMANTIENE, D.; BASINSKIENE, L.; CERNAUSKAS, D.; BARTKIENE, E.; CIZEIKIENE, D. Green metrics for sustainability of biobased lactic acid from starchy biomass vs chemical synthesis. **Catalysis Today**, v. 239, p. 11-16, 2015.

KAMINSKI, P.; ZIOLEKA, Z.; VAN BOKHOVEN, J. A. Mesoporous cerium–zirconium oxides modified with gold and copper – synthesis, characterization and performance in selective oxidation of glycerol. **Royal Society of Chemistry Advance**, v. 7, p. 7801, 2017.

KANG, M.; BAE, Y.-S.; LEE, C.-H. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst. **Carbon**, v. 43, p. 1512–1516, 2005.

KETCHIE, W. C.; FANG, Y. L.; WONG, M. S.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 250, p. 94–101, 2007.

KISHIDA, H.; JIN, F.; ZHOU, Z.; MORYIA, T.; ENOMOTO, H. Conversion of glycerin into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction. **Chemistry Letters**, v. 34, p. 1560-1561, 2005.

KOMANOYA, T.; SUZUKI, A.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; KAMATA, K.; HARA, M. A Combined Catalyst of Pt Nanoparticles and TiO₂ with Water-Tolerant Lewis Acid Sites for One-Pot Conversion of Glycerol to Lactic Acid. **Chem Cat Chem**, v. 8, p. 1094-1099, 2016.

KRISHNANKUTTY, N.; LI, J.; VANNICE, M. A. The Effect of Pd Precursor and Pretreatment on the Adsorption and Absorption Behavior of Supported Pd Catalysts. **Applied Catalysis**, v. 173, p. 137-144, 1998.

KUBOTA, T.; OGAWA, H.; OKAMOTO, Y.; MISAKI, T.; SUGIMURA, T. Preparation of Pd/C designed for chiral modified catalyst: Comparison with Pd/TiO₂ in enantioselective hydrogenation of phenylcinnamic acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 437–438, p. 18-23, 2012.

LACERDA, L. C. T.; PIRES, M. S.; CORRÊA, S.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C. Oxidative dehydration reaction of glycerol into acrylic acid: A first-principles prediction of structural and thermodynamic parameters of a bifunctional catalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 651, p. 161-167, 2016.

LAKSHMANAN, P.; UPARE, P. P.; LE, N. T.; HWANG, Y. K.; HWANG, D. W.; LEE, U. H.; KIM, H. R.; CHANG, J. S. Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 260-268, 2013.

LEE, S.; KIM, H. J.; LIM, E. J.; KIM, Y.; NOH, Y.; HUBER, G. W.; KIM, W. B. Highly selective transformation of glycerol to dihydroxyacetone without using oxidants by a PtSb/C-catalyzed electrooxidation process. **Green Chemistry**, v. 18, p. 2877, 2016.

LI, J.; MA, L.; LI, X.; LU, C.; LIU, H. Effect of Nitric Acid Pretreatment on the Properties of Activated Carbon and Supported Palladium Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5478-5482, 2005.

LI, Y.; CHEN, S.; XU, J.; ZHANG, H.; ZHAO, Y.; WANG, Y.; LIU, Z. Ni Promoted Pt and Pd Catalysts for Glycerol Oxidation to Lactic Acid. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 42, p. 1140-1144, 2014.

LIANG, D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1586–1590, 2009.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

LU LIU, X.; YE, P. Simultaneous production of lactic acid and propylene glycol from glycerol using solid catalysts without external hydrogen. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 55–65, 2015.

MANE, R.; PATIL, S.; SHIRAI, M.; RAYALU, S.; RODE, C. Influence of carbon based supports on selectivity behavior of diols and propanol in Ru catalyzed glycerol hydrogenolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 134-146, 2017.

MARIS, E. P.; DAVIS, R. J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 328-337, 2007.

MARIS, E. P.; KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 251, p. 281-294, 2007.

MARQUES, F. L.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR., C. L.; VIEIRA, R. S. Synthesis of lactic acid from glycerol using a Pd/C catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 228-235, 2015.

MEDEIROS, L.L. Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de Doutorado, 99p.

MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; SANCHEZ-VAZQUEZ, R.; SUAREZ-MARCOS, I. Biodiesel Production Over Arenesulfonic Acid-Modified Mesostructured Catalysts: Optimization of Reaction Parameters Using Response Surface Methodology. **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 795-804, 2010.

MORALES, M.; DAPSENS, P. Y.; GIOVINAZZO, I.; WITTE, J.; MONDELLI, C.; PAPADOKONSTANTAKIS, S.; HUNGERBÜHLER, K.; JAVIER PÉREZ-RAMÍREZ, J. Environmental and economic assessment of lactic acid production from glycerol using cascade bioand chemocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 558, 2015.

MOREIRA, A. B. F.; BRUNO, A. M.; SOUZA, M. M. V. M.; MANFRO, R. L. Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline médium using supported copper catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 144, p. 170-180, 2016.

NOFAR, M.; PARK, C. B. Poly (lactic acid) foaming. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1-21, 2014.

ORFÃO, J.J.M.; SILVA, A.I.M.; PEREIRA, J.C.V.; BARATA, S.A.; FONSECAB, I.M.; FARIA, P.C.C.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, p. 480-489, 2006.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresource technology*, v. 97, n. 9, p. 1086–1091, 2006.

OROZCO, F. G.; VALADEZ, A.; DOMÍNGUEZ-MALDONADO, J. A.; ZULUAGA, F.; FIGUEROA-OYOSA, L. E.; ALZATE-GAVIRIA, L. M. Lactic acid yield using different bacterial strains, Its Purification , and Polymerization through Ring-Opening Reactions. **International Journal of Polymer Science**, p. 1-7, 2014.

PARK, S.-J.; SHIN, J.-S.; SHIM, J.-W.; RYU, S.-K. Effect of acidic treatment on metal adsorptions of pitch-based activated carbon fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 342–344, 2004.

PEROSA, A.; TUNDO, P. Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 8535–8537, 2005.

POLETO, L.; SOUZA, P.; MAGRINI, F. E.; BEAL, L. L.; TORRES, A. P. R.; SOUSA, M. P.; LAURINO, J. P.; PAESI, S. Selection and identification of microorganisms present in the treatment of wastewater and activated sludge to produce biohydrogen from glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 4374 – 4381, 2016.

PURUSHOTHAMAN, R. K. P.; HAVEREN, J. V.; VAN ES, D. S.; MELIÁN-CABRERA, I.; MEELDIJK, J. D.; HEERES, H. J. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 92-100, 2014.

PURUSHOTHAMAN, R. K. P.; VAN HAVEREN, J.; MAYORAL, A.; MELIÁN-CABRERA, I.; HEERES, H. J. Exploratory Catalyst Screening Studies on the Base Free Conversion of Glycerol to Lactic Acid and Glyceric Acid in Water Using Bimetallic Au–Pt Nanoparticles on Acidic Zeolites. **Top Catalysis**, v. 57, p. 1445-1453, 2014a.

RAMIREZ-LOPEZ, C. A.; OCHOA-GÓMEZ, J. R.; FERNÁNDEZ-SANTOS, M.; GOMÉZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; ALONSO-VICARIO, A.; TORRECILLA-SORIA, J. Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol at high glycerol concentration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 6270–6278, 2010.

RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S. From glycerol as the by-product of biodiesel production to value-added monoacetin by continuous and selective esterification in acetic acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 856 – 861, 2014.

RAU, J. Y.; TSENG, H. H.; CHIANG, B. C.; WEY, M.Y.; LIN, M. D. Evaluation of SO₂ oxidation and fly ash filtration by an activated carbon fluidized-bed reactor: The effects of acid modification, copper addition and operating condition. **Fuel**, v. 89, p. 732–742, 2010.

RODRIGUES, E. G.; CARABINEIRO, S. A. C.; CHEN, X.; DELGADO, J. J.; FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M. Selective Oxidation of Glycerol

Catalyzed by Rh/Activated Carbon: Importance of Support Surface Chemistry. **Catalysis Letters**, v. 141, p. 420–431, 2011.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. E MOLINA-SABIO, M. “El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental”. In: Rodrigues-Reinoso, F. (ed). Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Madrid, España, 37-52p. 2004.

ROMANENKO, K.V.; SIMONOV, P.A.; ABROSIMOV, A.G.; LAPINA, O.B.; FONSECA, A.; NAGY, J.B; D’ESPINOSE, J.B; FRAISSARD, J. Xe129 NMR study of the localization of PdCl₂ supported on carbon nanotubes. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 90, p. 355-364, 2007.

SÁNCHEZ, C.; SERRANO, L.; LLANO-PONTE, R.; LABIDI, J. Bread residues conversion into lactic acid by alkaline hydrothermal treatments. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 326-330, 2014.

SÁNCHEZ, G.; GAIKWAD, V.; HOLDSWORTH, C.; DLUGOGORSKI, B.; KENNEDY, E.; STOCKENHUBER, M. Catalytic conversion of glycerol to polymers in the presence of ammonia. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 279-286, 2016.

SHAHIRAH, M. N. N.; GIMBUN, J.; IDERIS, A.; KHAN, M. R.; CHENG, C. K. Catalytic pyrolysis of glycerol into syngas over ceria-promoted Ni/a-Al₂O₃ catalyst. **Renewable Energy**, v. 107, p. 223-234, 2017.

SHAMSIJAZEYI, H.; KAGHAZCHI, T. Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 6, p. 852–858, 2010.

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**, v. 16, p. 7368-7371, 2010.

SHEN, Z.; JIN, F.; ZHANG, Y.; WU, B.; KISHITA, A.; Tohji, K.; Kishida, H. Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerol into lactic acid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 8920-8925, 2009.

SIMÓN, D.; BORREGUERO, A. M.; DE LUCAS, A.; RODRÍGUEZ, J. F. Valorization of crude glycerol as a novel transesterification agent in the glycolysis of polyurethane foam waste. **Polymer Degradation and Stability**, v. 121, p. 126 – 136, 2015.

SKRZYŃSKA, E.; ZAID, S.; ADDAD, A.; GIRARDON, J.-S.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F. Performance of Ag/Al₂O₃ catalysts in the liquid phase oxidation of glycerol – effect of Preparation method and reaction conditions. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 3182, 2016.

SOARES, O. S. G. P.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Pd-Cu and Pt-Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Nitrate Reduction in Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 7183–7192, 2010.

SOUZA, M.M.V.M., Reforma do Metano com CO₂ em Catalisadores de Pt/ZrO₂/Al₂O₃, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2001.

TAKAGI, H.; MARUYAMA, K.; YOSHIZAWA, N.; YAMADA, Y.; SATO, Y. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. **Fuel**, v. 83, p. 2427–2433, 2004.

TAKAOKA, M.; YOKOKAWA, H.; TAKEDA, N. The effect of treatment of activated carbon by H₂O₂ or HNO₃ on the decomposition of pentachlorobenzene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, p. 179–186, 2007.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; ZAKARIA, Z. Y. Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 300-312, 2016.

TAO, M.; ZHANG, D.; GUAN, H.; HUANG, G.; WANG, X. Designation of highly efficient catalysts for one pot conversion of glycerol to lactic acid. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

TASNADI-ASZTALOS, Z.; AGACHI, P. S.; CORMOS, C. C. Evaluation of energy efficient low carbon hydrogen production concepts based on glycerol residues from biodiesel production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 7017-7027, 2015.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; ALEXANDER V. NEIMARK, A. V.; JAMES P. OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem**, v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.

VILLA, A.; JANJIC, N.; SPONTONI, P.; WANG, D.; SU, D. S.; PRATI, L. Au–Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, p. 221–228, 2009.

VILARRASA-GARCÍA, E.; INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; CAVALCANTE, JR., C. L.; AZEVEDO, D. C. S. Thiophene Adsorption on Microporous Activated Carbons Impregnated with PdCl₂. **Energy Fuels**, v. 24, p. 3436–3442, 2010.

WANG, S.; LI, W.; DONG, Y.; ZHAO, Y.; MA, X. Dimethyl carbonate synthesis from methyl nitrite and CO over activated carbon supported Wacker-type catalysts: The surface chemistry of activated carbon. **Catalysis Communications**, v. 72, p. 43–48, 2015.

WIDEGREN, J. A.; FINKE, R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 198, p. 317–341, 2003.

XIN, L.; ZHANG, Z.; WANG, Z.; LI, W. Simultaneous Generation of Mesoxalic Acid and Electricity from Glycerol on a Gold Anode Catalyst in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. **Chem. Cat. Chem.**, v. 4, p. 1105-1114, 2012.

XU, J.; ZHANG, H.; ZHAO, Y.; YU, B.; CHEN, S.; LI, Y.; HAO, L.; LIU, Z. Selective oxidation of glycerol to lactic acid under acidic conditions using AuPd/TiO₂ catalyst. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1520, 2013.

XU, K.; XU, P. Efficient production of l-lactic acid using co-feeding strategy based on cane molasses/glucose carbon sources. **Bioresource Technology**, v. 153, p. 23-9, 2014.

XUE, Y.; LU, G.; GUO, Y.; GUO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z. Effect of pretreatment method of activated carbon on the catalytic reduction of NO by carbon over CuO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 262–269, 2008.

YANG, G-Y.; KE, Y-H.; REN, H-F.; LIU, C-L.; YANG, R-Z.; DONG, W-S. The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 759-767, 2016.

ZELAZNY, A. Z.; SAMSON, K.; GRABOWSKI, R.; SLIWA, M.; RUGGIERO-MIKOŁAJCZYK, M.; KORNAS, A. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over

Cu/oxide catalysts: influence of the support and reaction conditions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 2017.

ZHANG, C.; WANG, T.; LIU, X.; DING, Y. Selective oxidation of glycerol to lactic acid over activated carbon supported Pt catalyst in alkaline solution. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 502-509, 2016.

ZHANG, G.; LI, Z.; ZHENG, H.; FU, T.; JU, Y.; WANG, Y. Influence of the surface oxygenated groups of activated carbon on preparation of a nano Cu/AC catalyst and heterogeneous catalysis in the oxidative carbonylation of methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 95–105, 2015.

ZHU, Z.; LU, G.Q.; RADOVIC, L.R. Effects of Acid Treatment of Carbon on N₂O and NO Reduction by Carbon-supported Copper Catalysts. **Carbon**, v. 38, p. 451–464, 2000.

APÊNDICE A – Materiais

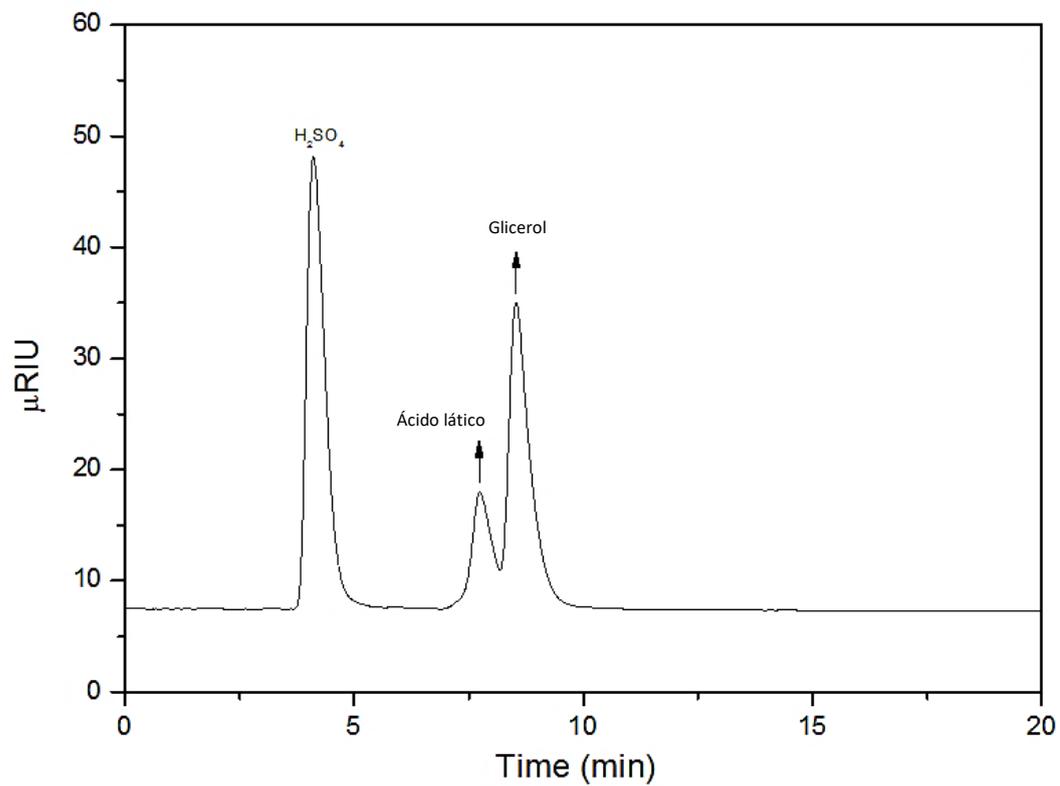
Tabela A.1 – Reagentes utilizados neste estudo.

	Reagentes	Fórmula Química	Marca
	Carbono Ativado	C	NORIT
	Cloreto de paládio (II)	PdCl ₂	Aldrich
	Ácido cloroplatínico	H ₂ PtCl ₆ •6H ₂ O	Aldrich
Preparação do suporte e catalisadores	hexahidratado		
	Ácido nítrico	HNO ₃	Synth
	Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	Dinâmica Química Contemporânea
	Ácido clorídrico	HCl	Synth
	Formaldeído	CH ₂ O	Vetec
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	Vetec
Testes Catalíticos	Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	Aldrich
	Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Synth
	Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	Aldrich
Análises de produtos e padrões (HPLC)	Ácido glicólico	C ₂ H ₄ O ₃	Aldrich
	Ácido glicérico	C ₃ H ₆ O ₄	Aldrich
	Ácido formico	CH ₂ O ₂	Aldrich
	Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	Aldrich
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	Vetec

Água ultrapura (Milli-Q do sistema, Millipore) foi utilizada em todos os experimentos.

APÊNDICE B – Cromatograma HPLC

Figura B.1 – Cromatograma da conversão de glicerol em ácido láctico utilizando 10%Pd/C.



APÊNDICE C – Trabalhos publicados

Artigo publicado em periódicos

ARCANJO, M. R. A.; SILVA JR., I. J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; INFANTES-MOLINA, A.; VIEIRA, R. S. Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst. **Catalysis Today**, v. 279, p. 317–326, 2017.

Trabalhos publicados em eventos

ARCANJO, M. R. A.; PANIAGUA, M.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; MELERO, J. A.; IVANILDO SILVA Jr.; VIEIRA, R. S. Thermal and acidic pretreatments on Pt/Activated Carbon as catalyst to acid lactic conversion from Glycerol. 10th World Congress of Chemical Engineering, 2017, Barcelona, Espanha.

ARCANJO, M. R. A.; BARROS, F. J. S. ; SILVA JUNIOR, I. J. ; RODRIGUEZCASTELLON, E. ; INFANTESMOLINA, A. ; VIEIRA, R. S. . The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by platinum supported on activated carbon. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016.

ARCANJO, M. R. A.; PANIAGUA, M. ; MORALES, G. ; IGLESIAS, J. ; MELERO, J. A. ; VIEIRA, R. S. Pt/AC as catalyst for glycerol conversion into lactic acid: effect of surface properties of the support. In: 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry. CCESC 2016, 2016, Madrid. 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry. CCESC 2016, 2016.

ARCANJO, M. R. A.; SILVA JUNIOR, I. J. ; RODRIGUEZCASTELLON, E. ; MOLINA, A. I. ; VIEIRA, R. S. Evaluation of palladium supported on activated carbon as catalyst for glycerol conversion into lactic acid. In: 3rd INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS FOR BIOREFINERIES, 2015, Rio de Janeiro.

