



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

TRANSFORMAÇÃO HIDROTÉRMICA DO  
GLICEROL A ÁCIDO LÁTICO EM MEIO  
ALCALINO UTILIZANDO CATALISADORES  
DE CU OBTIDOS A PARTIR DE  
PRECURSORES DO TIPO-HIDROTALCITA

Arthur Bernardo Flores Moreira  
Daniel Schulz Nogueira

**Projeto Final de Curso**

**Orientador**

Prof. Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Maio de 2022

**TRANSFORMAÇÃO HIDROTÉRMICA DO GLICEROL A  
ÁCIDO LÁTICO EM MEIO ALCALINO UTILIZANDO  
CATALISADORES DE CU OBTIDOS A PARTIR DE  
PRECURSORES DO TIPO-HIDROTALCITA**

*Arthur Bernardo Flores Moreira*  
*Daniel Schulz Nogueira*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Carlos Alberto Chagas Jr., D.Sc.

---

Julio Cesar Guedes Correia, D.Sc.

Orientado por:

---

Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

---

Isabelle Cândido de Freitas, D.Sc.

---

Ricardo Lopes de Souza Júnior, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Maio de 2022

Moreira, Arthur Bernardo Flores; Nogueira, Daniel Schulz.

Transformação hidrotérmica do glicerol a ácido láctico em meio alcalino utilizando catalisadores de Cu obtidos a partir de precursores do tipo-hidrotalcita/ Arthur Bernardo Flores Moreira; Daniel Schulz Nogueira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

xii, 77 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientador: Robinson Luciano Manfro.

1. Ácido Láctico. 2. Glicerol. 3. Cobre. 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ).  
5. Robinson Luciano Manfro. I. Transformação hidrotérmica do glicerol a ácido láctico em meio alcalino utilizando catalisadores de Cu obtidos a partir de precursores do tipo-hidrotalcita.

Dedicatória do Arthur

*Dedico este projeto a minha família: minha esposa Francielle,  
meus pais Cesar Roberto e Lucia Helena, e meu irmão Lucas.*

Dedicatória do Daniel

*Agradeço ao apoio da família e amigos: nominalmente,  
Larissa de Oliveira Gonçalves Schulz, Tania Schulz Ferreira e  
Lucas Machado Ascari. E ao amigo ali de cima também.*

*Eu não temerei.  
O medo é o assassino da mente.  
O medo é a morte pequena  
que traz a total obliteração.  
Eu enfrentarei meu medo.  
Permitirei que ele passe sobre mim  
e através de mim.  
E quando houver passado  
voltarei meu olhar interior  
para ver sua trilha.  
Para onde o medo se foi,  
não haverá nada.  
Só eu restarei.*

*Frank Herbert*

## **AGRADECIMENTOS DO ARTHUR**

Agradeço por existir, ter vida e saúde plena.

Agradeço a meus pais Cesar Roberto e Lucia Helena, por terem feito sempre o melhor por mim em todos os momentos. A eles principalmente devo agradecer pela pessoa que sou hoje.

Agradeço o meu irmão Lucas, que por vezes sofreu as consequências de meus períodos intensos de estudo, e ainda herda o título de pessoa mais benevolente e compreensiva que já conheci.

Agradeço a minha esposa Francielle, o tesouro que a vida me deu. Agradeço todos os dias pelo privilégio de conhecê-la e ter me casado com ela. Com ela aprendi mais profundamente o que é o amor, e posso dizer que sem seu apoio e companheirismo este trabalho e outras conquistas jamais teriam sido possíveis.

Agradeço a todos os meus amigos, especialmente os que conheci no ensino médio e trago como melhores amigos até hoje. Em especial agradeço meus amigos Daniel, que divide a autoria este trabalho comigo e outros diversos momentos de colaboração fraterna, e Gabriel, que esteve ao meu lado em momentos difíceis da graduação.

Agradeço aos meus orientadores e co-orientadores, Robinson Manfro, Isabelle Cândido e Ricardo Lopes, por toda dedicação, conhecimentos compartilhados e inúmeros momentos de auxílio durante a realização deste projeto. Nunca esquecerei da maneira afetuosa como fomos acolhidos no laboratório e orientados durante todo o projeto.

Ao Laboratório de Tecnologias de Hidrogênio (LabtecH) pela estrutura, equipamentos e espaço que propiciaram o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Tecnologias Verdes – GREENTEC pelas análises BET dos catalisadores.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **TRANSFORMAÇÃO HIDROTÉRMICA DO GLICEROL A ÁCIDO LÁTICO EM MEIO ALCALINO UTILIZANDO CATALISADORES DE Cu OBTIDOS A PARTIR DE PRECURSORES DO TIPO-HIDROTALCITA**

Arthur Bernardo Flores Moreira  
Daniel Schulz Nogueira

Maio, 2022

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

A perspectiva de diminuição de emissões de carbono na atmosfera tem motivado o desenvolvimento e utilização de combustíveis renováveis. Neste contexto, verifica-se crescimento na produção e comercialização do biodiesel nos últimos anos. Uma grande quantidade de glicerol bruto tem sido gerada como subproduto, criando um enorme excedente no mercado, e transformando-o em passivo ambiental. Verifica-se uma vasta gama de trabalhos científicos que buscam o reaproveitamento deste glicerol, com a conversão a produtos de maior valor agregado. Em destaque, citamos o ácido lático, que apresenta aplicação nas indústrias química, farmacêutica e alimentícia. A produção de ácido lático a partir do glicerol, em meio alcalino, via rota catalítica vem ganhando espaço e tem se mostrado uma alternativa eficiente frente a rota convencional fermentativa. Neste trabalho investigou-se a produção de ácido lático a partir do glicerol, em meio alcalino, utilizando catalisadores de cobre obtidos a partir de precursores do tipo-hidrotalcita em sistema reacional de fluxo contínuo, bem como o efeito de diferentes concentrações de cobre e a estabilidade dos catalisadores frente ao rendimento e a seletividade a ácido lático. Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação e caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), propriedades texturais, redução à temperatura programada (TPR) e dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>) e a dispersão de cobre foi determinada por oxidação por N<sub>2</sub>O. Os testes catalíticos foram realizados a 240 °C, 35 atm, velocidade espacial (WHSV) de 2 h<sup>-1</sup>, solução de glicerol 10% v/v e razão molar NaOH/glicerol de 0,75 durante 30h. Embora o catalisador 30CuHT tenha apresentado propriedades catalíticas levemente superiores ao catalisador 20CuHT, os melhores resultados em termos de conversão do glicerol (96,5%) e rendimento (64 %) a ácido lático foram obtidos no teste catalítico executado com o catalisador 20CuHT. Resultado que pode estar relacionado à influência das reações que ocorrem com as hidroxilas na fase líquida, as quais não possuem uma dependência direta com o catalisador. Por fim, observou-se que os catalisadores exibiram estabilidade catalítica, sem evidências de desativação durante o período avaliado.

## ÍNDICE

<b>Capítulo I – Introdução</b>	14
<b>Capítulo II – Revisão Bibliográfica</b>	18
II.1 – Biodiesel	18
II.2 – Glicerol	19
II.3 – Rotas de conversão do glicerol	20
II.3.1 – Oxidação	20
II.3.2 – Desidratação	22
II.3.3 – Acetilação e esterificação	23
II.3.4 – Eterificação	23
II.3.5 – Reforma a vapor	24
II.3.6 – Redução e hidrogenação	25
II.3.7 – Ácido lático	26
II.4 – Hidrotalcitas	32
II.4.1 – Estrutura das hidrotalcitas	32
II.4.2 – Síntese de hidrotalcitas	33
II.4.3 – Utilização de hidrotalcitas em catálise	34
<b>Capítulo III – Materiais e Métodos</b>	35
III.1 – Síntese dos catalisadores	35
III.2 – Caracterização dos catalisadores	38
III.2.1 – Fluorescência de raios X (FRX)	38
III.2.2 – Difração de raios X (DRX)	38
III.2.3 – Propriedades Texturais	38
III.2.4 – Redução a temperatura programada (TPR)	38
III.2.5 – Dessorção a temperatura programada de CO <sub>2</sub> (TPD-CO <sub>2</sub> )	39
III.2.6 – Oxidação com óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	40
III.3 – Testes Catalíticos	41
III.3.1 – Descrição da unidade	41
III.3.2 – Procedimento experimental	42
III.3.3 – Análise dos Resultados	43



<b>Capítulo IV – Resultados e Discussão</b>	44
IV.1 – Caracterização dos catalisadores	44
IV.1.1 – Fluorescência de raios X (FRX)	44
IV.1.2 – Difração de raios X (DRX)	44
IV.1.3 – Propriedades Texturais	49
IV.1.4 – Redução a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> )	55
IV.1.5 – Dessorção a Temperatura Programada de CO <sub>2</sub> (TPD-CO <sub>2</sub> )	57
IV.1.6 – Oxidação com óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	58
IV.2 – Testes Catalíticos	60
IV.2.1 – Testes de estabilidade	60
<b>Capítulo V – Conclusões e Sugestões</b>	67
V.1 – Conclusões	67
V.2 – Sugestões de Trabalhos Futuros	68
<b>Referências Bibliográficas</b>	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura II.1</b> Evolução da mistura do biodiesel ao diesel (ANP, 2019). .....	18
<b>Figura II.2</b> Estrutura molecular do glicerol.....	19
<b>Figura II.3</b> Produtos da oxidação do glicerol. Adaptado de Pagliaro e Rossi (2010).....	21
<b>Figura II.4</b> Produtos derivados da acroleína. Adaptado de Talebian-Kiakalaieh <i>et al.</i> (2014). .....	22
<b>Figura II.5</b> Éteres derivados da eterificação do glicerol com isobuteno. Adaptado de Pagliaro e Rossi (2010).....	24
<b>Figura II.6</b> Derivados da redução do glicerol. ....	26
<b>Figura II.7</b> Estrutura molecular do AL.....	27
<b>Figura II.8</b> Isômeros L e D do AL. ....	27
<b>Figura II.9</b> Aplicações do AL. Adaptado de Oliveira <i>et al.</i> (2018). ....	28
<b>Figura II.10</b> Mecanismo reacional da formação de AL. Adaptado de Ten Dam e Hanefeld (2011) e Kishida <i>et al.</i> (2005).....	29
<b>Figura II.11</b> Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita. Adaptado de Arruda <i>et al.</i> (2013). ....	33
<b>Figura III.1</b> Representação esquemática da síntese dos catalisadores derivados de compostos tipo-hidrotalcita. ....	37
<b>Figura III.2</b> Imagens representativas da pastilha (esquerda) e dos pellets (direita).....	37
<b>Figura III.3</b> Unidade de reação. ....	41
<b>Figura IV.1</b> Difração de raios X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT não calcinados. ....	45
<b>Figura IV.2</b> Difração de raios X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT após calcinação a 500 °C por 3 horas. ....	46
<b>Figura IV.3</b> Difração de raios X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT após calcinação a 500 °C por 3 horas, e posterior redução a 450 °C por 30 minutos.....	47
<b>Figura IV.4</b> Difração de raios de X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT, obtidos após 30 h de reação.....	48
<b>Figura IV.5</b> Isoterma de adsorção – dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra 10CuHTR. ....	51
<b>Figura IV.6</b> Isoterma de adsorção – dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra 20CuHTR. ....	51
<b>Figura IV.7</b> Isoterma de adsorção – dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra 30CuHTR. ....	52
<b>Figura IV.8</b> Isoterma de adsorção – dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra 10CuHT após calcinação a 500 °C por 3 h. ....	52
<b>Figura IV.9</b> Isoterma de adsorção – dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra 20CuHT após calcinação	

a 500 °C por 3 h. ....	53
<b>Figura IV.10</b> Isotherma de adsorção – dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra 30CuHT após calcinação a 500 °C por 3 h. ....	53
<b>Figura IV.11</b> Distribuição de tamanho de poros para os catalisadores não calcinados. ....	54
<b>Figura IV.12</b> Distribuição de tamanho de poros para os catalisadores após calcinação a 500°C por 3 h. ....	54
<b>Figura IV.13</b> Perfis TPR dos catalisadores calcinados a 500 °C/ 3 h. ....	56
<b>Figura IV.14</b> Perfis TPD-CO <sub>2</sub> dos catalisadores reduzidos a 450 °C. ....	58
<b>Figura IV.15</b> Conversão do glicerol obtido para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h <sup>-1</sup> . ....	61
<b>Figura IV.16</b> Seletividade a AL para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidas durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h <sup>-1</sup> . ....	62
<b>Figura IV.17</b> Seletividade a 1,2-PDO para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidas durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h <sup>-1</sup> . ....	62
<b>Figura IV.18</b> Rendimento a AL para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidas durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h <sup>-1</sup> . ....	64
<b>Figura IV.19</b> Rendimento a 1,2-PDO para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidas durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h <sup>-1</sup> . ....	65

## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro II.1</b> Reações e produtos de maior valor agregado utilizando glicerol como matéria-prima. Adaptado de da Silva Ruy et al. (2020). .....	20
---	----

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela II.1</b> Processos de conversão do glicerol à AL. Adaptado de Razali e Abdullah (2017). .....	31
<b>Tabela III.1</b> Quantidade dos nitratos metálicos utilizados na síntese dos compostos tipo-hidrotalcita. ....	36
<b>Tabela IV.1</b> Composição química obtidas pela análise de FRX para os catalisadores calcinados a 500°C/ 3 h. ....	44
<b>Tabela IV.2</b> Propriedades texturais dos catalisadores antes e após calcinação a 500 °C/ 3h. ....	50
<b>Tabela IV.3</b> Temperatura do pico máximo de redução e grau de redução (GR).....	56
<b>Tabela IV.4</b> Quantidade total de CO <sub>2</sub> desorvido, razão entre sítios básicos de força baixa, média e alta e densidade dos sítios básicos. ....	58
<b>Tabela IV.5</b> Dispersão, área metálica do cobre e tamanho médio dos cristalitos de Cu°. ....	59
<b>Tabela IV.6</b> Conversão média do glicerol, seletividade e rendimento médios a AL obtidos na reação realizada a 240 °C/ 35 atm, razão molar NaOH/glicerol = 0,75, solução de glicerol a 10 % (v/v) e WHSV = 2h-1. ....	63



## Capítulo I – Introdução

O aumento da emissão dos gases de efeito estufa em função das atividades humanas no planeta, assim como o fenômeno do aquecimento global, tem sido tema de preocupação por parte de pesquisadores e autoridades. A detecção de impactos causados pelo aquecimento global aumentou substancialmente na última década, incluindo impactos na agricultura, saúde humana e ecossistemas (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2014).

Em 2015, diferentes nações, entre as quais o Brasil, aprovaram o maior tratado internacional acerca das mudanças climáticas (o Acordo de Paris), desde a assinatura do Protocolo de Quioto, em 1992. Na 21ª Conferência das Partes Signatárias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (na sigla em inglês, UNFCCC), 189 países acordaram definir metas individuais de redução de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), a fim de evitar que a temperatura da Terra se eleve mais de 2 °C, em relação aos níveis pré-industriais, até 2050.

A comunidade científica prevê elevação da temperatura do planeta entre 2 °C e 5 °C até 2050, caso as nações prossigam na atual trajetória de emissões de gases de efeito estufa. O aumento previsto pode gerar danos irreversíveis à biodiversidade e comprometer, ainda, a agricultura, a indústria e a infraestrutura, como consequência de desastres naturais, prejudicando, em última análise, o desenvolvimento econômico tanto de países desenvolvidos quanto de países em desenvolvimento (BNDES, 2018).

A produção de energia é o principal contribuinte para liberação de gases de efeito estufa pela humanidade, em particular a liberação de CO<sub>2</sub> para a atmosfera com a queima de combustíveis fósseis como o fator-chave. Projeções de como o sistema global de energia se desenvolverá ao longo do próximo século, são os pilares na avaliação das mudanças climáticas do futuro causadas pela humanidade. (HÖÖK *et al.*, 2013)

Custos crescentes de combustível, incerteza sobre o abastecimento de energia, dependência de fontes energéticas estrangeiras, preocupação com as mudanças climáticas globais e a qualidade do ar, tornam alternativas de energia renovável, como a produzida a partir de biomassa, mais atraentes (TOKLU, 2017).

O biodiesel é uma alternativa aos atuais combustíveis fósseis (YASIN *et al.*, 2013; MONISHA *et al.*, 2013) e surge como contribuinte para a redução das emissões de gases de efeito estufa (ABBOUD *et al.*, 2017), pois reduz significativamente as emissões tóxicas (ZHANG *et al.*, 2016) e pode ser usado no motor diesel sem qualquer modificação do motor,

indicando que ele tem propriedades físicas e químicas comparáveis ao diesel convencional. Os gases de escape do biodiesel durante a combustão possuem menos monóxido de carbono, hidrocarbonetos, partículas e dióxido de enxofre em comparação aos do petrodiesel (NAUTIYAL *et al.*, 2014).

Em 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira, através da Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005 que fixou para todo o território nacional o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao diesel de 2% (B2) em volume ao diesel vendido ao consumidor final a partir de janeiro de 2008, e de 5% (B5) a partir de janeiro de 2013 (ANP, 2005).

Neste contexto, o governo brasileiro estabeleceu como principais metas domésticas relacionadas aos biocombustíveis a serem alcançadas até 2030: redução de 43% das emissões de gases de efeito estufa, participação de 45% de energias renováveis e de 18% da bioenergia na matriz energética (ANP, 2017).

Instituída pela Lei 13.576, de 26 de dezembro de 2017, a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), tem como objetivo estimular o aumento da produção de biocombustíveis no País em padrões sustentáveis e contribuir para o cumprimento das metas de redução de emissões com as quais o Brasil se comprometeu no Acordo de Paris (ANP, 2019).

O biodiesel é normalmente produzido através do processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, tendo o glicerol como subproduto. Uma tonelada de biodiesel resulta em torno de 110 kg de glicerol bruto (YUAN, 2010; ADHIKARI *et al.*, 2008).

Em 2019, a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 9,2 milhões de m<sup>3</sup> (25,6 mil m<sup>3</sup>/dia). Entretanto, a produção nacional foi de 5,9 milhões de m<sup>3</sup>, o que correspondeu a 64,1% da capacidade total. Em comparação a 2018, a produção de biodiesel foi 10,3% superior. Foram gerados 494,6 mil m<sup>3</sup> de glicerina bruta como subproduto da produção de biodiesel (B100), 12,3% a mais que em 2018. (ANP, 2020).

O aumento da utilização do biodiesel e consequente aumento da geração de glicerol bruto estão associados, principalmente, à adição de biodiesel ao diesel prevista em lei. A Empresa Brasileira de Pesquisa Energética (EPE) estabelece um cenário com percentual obrigatório de 20% até 2030 (UBRABIO, 2019).

Tendo em vista o cenário exposto, faz-se necessário encontrar uma destinação apropriada ao glicerol excedente, minimizando assim problemas ambientais gerados pelo excesso de glicerol e agregando valor a sua cadeia produtiva.

Segundo Cannilla e colaboradores (2021), o impacto do glicerol na economia global do biodiesel tornou-se crucial e hoje, mais do que um subproduto, pode ser considerado um



coproduto; de acordo com avaliações atuais, o mercado de glicerol deverá ultrapassar 3 bilhões de dólares em 2022, com um ganho estimado de 7,9% de 2015 a 2022. O excesso de glicerol bruto tem promovido uma queda contínua em seu valor de mercado, atingindo US\$ 170/t em 2019. Este é um dos principais fatores que viabiliza a implantação de um processo de produção a partir dele, que gere produtos de alto valor agregado (DA SILVA RUY *et al.*, 2020).

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

O ácido lático tem sido amplamente utilizado em estudos com utilização de glicerol em vista de sua crescente aplicação na indústria alimentícia, farmacêutica e de polímeros. Neste último setor, o poliácido lático (PLA ou ácido polilático) surgiu como um plástico biodegradável que pode substituir o tereftalato de polietileno (PET) em muitos tipos de embalagens, têxteis e produtos de saúde. O tamanho do mercado de ácido lático foi estimado em 0,33 Mt em 2015 e está previsto que se expanda em 10% ao ano até 2025 (LARI *et al.*, 2018)

A transformação hidrotérmica do glicerol a ácido lático em meio alcalino apresenta-se como uma alternativa ao processo convencional fermentativo. Nela, a primeira e fundamental etapa consiste na desidrogenação do glicerol a gliceraldeído. Nas demais etapas, o gliceraldeído sofre uma desidratação formando 2-hidroxi-prop-2-enal, que através de um rearranjo molecular, conhecido como tautomerização ceto-enólica, transforma a hidroxila presente no 2-hidroxi-prop-2-enal em uma cetona, gerando o piruvaldeído. Posteriormente, o piruvaldeído é convertido a ácido lático por um mecanismo semelhante ao rearranjo do ácido benzílico (KISHIDA *et al.*, 2005).

Estudos apresentados na literatura mostraram que essa reação pode apresentar melhores resultados caso sejam aplicados catalisadores em substituição à rota hidrotérmica, pois é necessária uma elevada temperatura para ocorrer, e isso pode prejudicar a formação do ácido lático devido a sua degradação térmica. Catalisadores heterogêneos de metais nobres e de

transição, principalmente cobre, demonstraram bons resultados na transformação do glicerol a ácido láctico, na presença de uma base forte, geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) (ROY *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2016).

A hidrotalcita (HT) é um mineral com estrutura de camada dupla, cuja fórmula química é apresentada por  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Hidróxidos metálicos octaedricamente coordenados criam camadas eletricamente positivas. Água e ânions de troca, geralmente carbonatos ( $CO_3^-$ ), estão concentrados em uma camada carregada negativamente entre as camadas eletricamente positivas. Mg pode ser substituído por outros metais sem quaisquer mudanças na estrutura do material resultante. Isto é muito importante para a utilização destes materiais em catálise (KOLENA *et al.*, 2018).

Quando há substituição parcial dos cátions divalentes ( $Mg^{2+}$ ) e/ou trivalentes ( $Al^{3+}$ ) são formados os chamados compostos tipo-hidrotalcitas (HTT's), os quais são utilizadas como catalisadores em diversas reações químicas. Quando os HTT's são submetidos a tratamentos térmicos dão origem a uma mistura de óxidos com excelentes propriedades, como alta área específica, boa estabilidade térmica, alta dispersão da fase ativa e caráter básico. Essas propriedades levaram tais materiais a receberem muita atenção e serem aplicados em diversas áreas (RODRÍGUEZ RUIZ *et al.*, 2016).

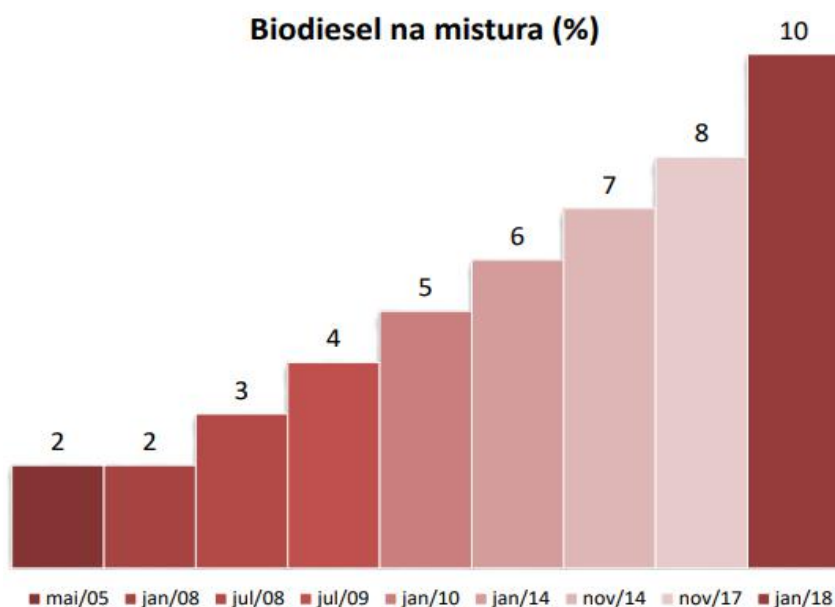
A mistura de óxidos obtida a partir da calcinação dos HTT's tem mostrado um excelente desempenho em muitas reações de interesse industrial, como reforma de metano ( $CH_4$ ) e metanol ( $CH_3OH$ ) (DAZA *et al.*, 2008; COSTANTINO *et al.*, 2005), hidrodessulfurização da gasolina (VELU *et al.*, 1999), remoção de  $SO_2$  e  $NO_x$  (PALOMARES *et al.*, 1999) e também para combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis (KOVANDA *et al.*, 2001).

O objetivo geral deste estudo é investigar a produção de ácido láctico a partir do glicerol, em meio alcalino, utilizando catalisadores de cobre obtidos a partir de HTT's, em sistema reacional de fluxo contínuo. Além disso, têm-se como objetivo específico avaliar o efeito de diferentes concentrações de cobre na síntese dos HTT's e a estabilidade dos catalisadores frente ao rendimento e a seletividade a ácido láctico.

## Capítulo II – Revisão Bibliográfica

### II.1 – Biodiesel

A produção de biodiesel no Brasil tem sido expandida para que este se adeque aos requisitos que estabelecem uma mistura progressivamente maior de biodiesel no óleo diesel, como exposto na Figura II.1, gerando um aumento na quantidade de glicerol como subproduto da transesterificação, que é parte fundamental do processo predominante de produção de biodiesel (LEONETI *et al.*, 2012). Dessa forma, vários artigos têm sido publicados detalhando novas aplicações para o glicerol proveniente da produção de biodiesel, que é responsável por 90% de todo o glicerol produzido (DA SILVA RUY *et al.*, 2020).



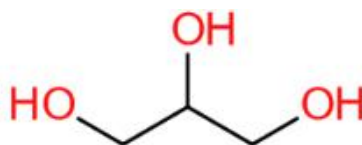
**Figura II.1** Evolução da mistura do biodiesel ao diesel (adaptado de ANP, 2019).

Além do B10 (10% de biodiesel no óleo diesel) instituído em 2018, foi criado um novo plano para a implementação de B11 até B15 pelo governo brasileiro ainda em 2018 através da resolução nº16 de 29 de outubro de 2018 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Entretanto, com o advento da pandemia do coronavírus e de suas implicações sobre a economia, o governo retrocedeu a mistura de B13 para B10 através da resolução nº16 de 06 de setembro de 2021 do CNPE.

De acordo com da Silva Ruy e colaboradores (2020), a produção de biodiesel mundial é liderada pelos Estados Unidos (6,5 milhões de m<sup>3</sup>), seguidos pela Indonésia (6,2 milhões de m<sup>3</sup>) e pelo Brasil (5,9 milhões de m<sup>3</sup>).

## II.2 – Glicerol

O glicerol (propano-1,2,3-triol) foi a primeira molécula orgânica a ser isolada (Figura II.2), sendo obtido a partir do aquecimento de gorduras na presença de cinzas para a produção de sabão desde 2800 a.C. (CIRIMINNA *et al.*, 2014). Mas até o início dos anos 2000, era pouco explorado para a produção de novos compostos, até que duas companhias petroquímicas europeias conseguiram modernizar uma planta industrial para produzir epícloridrina a partir de glicerol vegetal. Nos dez anos que se seguiram, diversos compostos químicos e bioquímicos passaram a ser sintetizados a partir do glicerol (PAGLIARO e ROSSI, 2010).



**Figura II.2** Estrutura molecular do glicerol.

Servindo como base para a produção do explosivo nitroglicerina, o glicerol foi um recurso militar importante durante a primeira guerra mundial, período no qual as primeiras plantas industriais de produção de glicerol foram criadas utilizando-se a fermentação do açúcar. Em 1943, glicerol passou a ser produzido a partir do petróleo, sendo obtido a partir da cloração em alta temperatura do propeno. De acordo com Ciriminna e colaboradores (2014), esse processo supriu cerca de 25% da produção mundial de glicerol por cerca de 60 anos, sendo a outra fração alimentada pela produção de sabão, onde o glicerol é um importante subproduto há muito tempo e desde 2003, um grande excedente de glicerol tem chegado ao mercado como subproduto da produção de biodiesel.

De acordo com Schneider e colaboradores (2018), a quantidade de glicerol gerada é cerca de 10% (m/m) do biodiesel produzido. Entretanto, esse glicerol contém diversas impurezas, como água, sabão, ácidos graxos e seus ésteres, metanol e hidróxidos de sódio e potássio (DA SILVA RUY *et al.*, 2020). A remoção dessas impurezas é necessária para a aplicação desse glicerol nas indústrias: deve ser obtido com 99,5% de pureza em massa para aplicações farmacêuticas e 99,7% para aplicações alimentícias (CIRIMINNA *et al.*, 2014). Além disso, essas impurezas devem ser removidas para a aplicação na produção de outras moléculas de maior valor agregado, como butanol, 1,3-propanodiol, ácido cítrico, acroleína, entre outros (BAGNATO *et al.*, 2017), pois podem atrapalhar o crescimento microbiano nas aplicações biológicas e na atuação dos catalisadores utilizados em processos químicos (DA

SILVA RUY *et al.*, 2020). As reações para produção de compostos de maior valor agregado a partir do glicerol são apresentadas no Quadro II.1, assim como alguns catalisadores utilizados.

**Quadro II.1** Reações e produtos de maior valor agregado utilizando glicerol como matéria-prima. Adaptado de da Silva Ruy et al. (2020).

<b>Tipo de reação</b>	<b>Derivados produzidos</b>	<b>Catalisadores e fases ativas</b>
Oxidação	Ácido glicólico, ácido hidroxipirúvico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido mesoxálico, ácido propiônico, ácido acrílico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico	Pt/C, Pd/C e Au, Pt-Bi
Desidratação	Acroleína, acetaldeído, hidroxipropanona, propanaldeído, acetona, dihidroxiacetona, compostos poliaromáticos	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /(TiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> ), Óxidos de Al, V, Sb e Nb, Zeólitas
Hidrogenação/ Redução	1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, propanol, etileno glicol, ácido láctico, acetol, dicloro-2-propanol	Pt, Pd, Rh, Ru, Ni e Cu
Acetilação	Mono, di e tri ésteres do glicerol	ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /ME, ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /SG, HClSO <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , S-ZrO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>
Esterificação	Sais de glicerol, carbonato de glicerol, poliésteres, náilons	NaOH, KOH, NaOCH <sub>3</sub> , KOCH <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> /C, Ácido nióbico/ZrO <sub>2</sub>
Eterificação	Diversos éteres de glicerol	Ru/S, CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e Cu/Zn, CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H, Catalisadores de La e Mg
Amoxidação	Acrilonitrila	Mo, Bi, Sb, V, Sn, W, Zr, Ti, Ni, Al, P, Nb

### II.3 – Rotas de conversão do glicerol

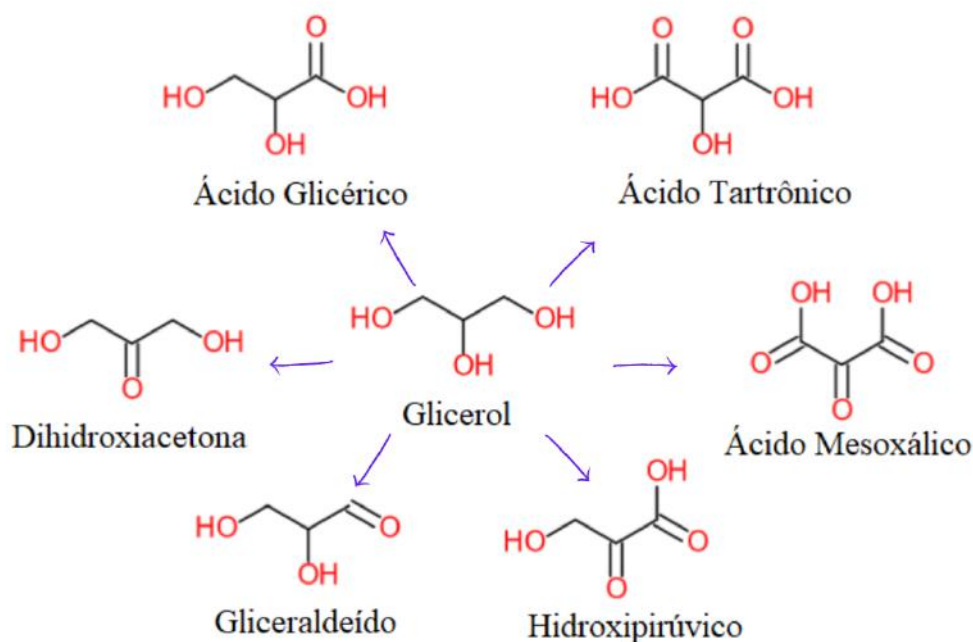
Como apresentado no Quadro II.1, através de diversos processos é possível obter uma variedade de produtos de maior valor agregado a partir do glicerol. Nos tópicos a seguir, serão apresentados alguns destes processos em maior detalhamento.

#### II.3.1 – Oxidação

Uma das rotas exploradas para a utilização de glicerol obtido no processo de produção do biodiesel é a oxidação seletiva, que é capaz de gerar diversos produtos de interesse

comercial. Inicialmente, o único produto gerado pela oxidação do glicerol era a dihidroxiacetona (DHA) por via biológica, até que foram desenvolvidos processos químicos de oxidação seletiva (PAGLIARO e ROSSI, 2010).

De acordo com Walgode e colaboradores (2020), a presença de hidroxilas primária e secundária em um poliol é um grande desafio para a seletividade de reações de oxidação, dado que o glicerol pode reagir diferentemente dependendo do catalisador e de condições reacionais, originando uma gama de produtos com 3 carbonos, representados na Figura II.3.



**Figura II.3** Produtos da oxidação do glicerol. Adaptado de Pagliaro e Rossi (2010).

Estão entre as principais variáveis de processo a temperatura, o tipo de catalisador e o pH do meio, que podem suprimir algumas vias em favor de outras (WALGODE *et al.*, 2020). Entretanto, os processos tradicionais de oxidação de álcoois geram resíduos prejudiciais ao meio ambiente e têm caído em desuso, sendo substituídos pelo uso de oxidantes mais favoráveis ao ambiente.

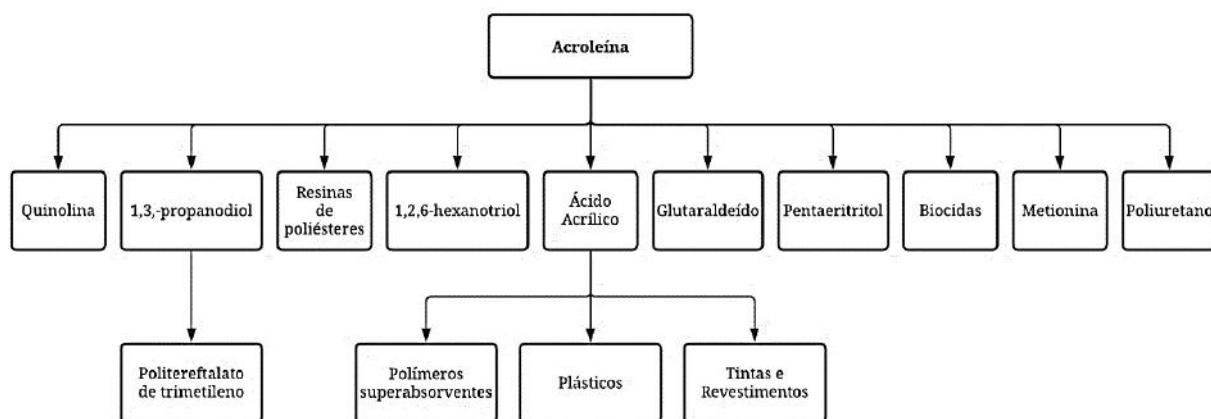
De todos os produtos de maior valor agregado que podem ser sintetizados a partir da oxidação do glicerol, a DHA é o produto de maior interesse econômico, com aplicações na indústria de cosméticos como composto ativo de loções bronzeadoras (WALGODE *et al.*, 2020). Os processos atuais de produção de DHA envolvem longos períodos de fermentação e baixa produtividade, tais características têm impulsionado o desenvolvimento de processos químicos mais eficientes. Desses, a catálise heterogênea com metais é proeminente, sendo os metais nobres os mais utilizados e, no entanto, são responsáveis por aproximadamente 95 %

dos custos de produção (WALGODE *et al.*, 2020).

Hu e colaboradores (2010) estudaram a produção de DHA utilizando catalisadores com base de Pt, Bi e carvão ativado, obtendo 80% de conversão de glicerol e 48% de seletividade a DHA em um sistema semibatelada. As condições reacionais utilizadas para obtenção dos melhores resultados de acordo com o estudo foram temperatura de 80 °C, pressão de 5,5 atm, 20 h de reação e pH inicial igual a 2.

### II.3.2 – Desidratação

Dois produtos importantes podem ser obtidos diretamente da desidratação do glicerol: a acroleína (prop-2-enal) e 3-hidroxi-propanal (PAGLIARO e ROSSI, 2010). Destes, a acroleína possui um papel proeminente, podendo ser convertida em monômeros de polímeros com alto valor agregado, como o poliacrilato e diversos outros produtos (Figura II.4). Além destes produtos, um subproduto comumente obtido na desidratação do glicerol é o acetol (hidroxipropanona), utilizado como flavorizante na indústria alimentícia, aditivo na indústria de cosméticos e como matéria-prima para produção de etilenoglicol, propionaldeído e da própria acroleína (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2014).



**Figura II.4** Produtos derivados da acroleína. Adaptado de Talebian-Kiakalaieh *et al.* (2014).

A utilização da acroleína apresenta algumas desvantagens, pois se trata de um composto altamente tóxico e explosivo, cujo manuseio requer os mais altos padrões de segurança (PAGLIARO e ROSSI, 2010). O método comercial para a produção de acroleína se dá a partir da oxidação do propileno, porém, existem incentivos para que sejam desenvolvidos métodos de produção sustentáveis da acroleína, dada a preocupação do esgotamento das fontes petroquímicas (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2014).

A síntese da acroleína a partir do glicerol tem sido estudada abundantemente na literatura, utilizando-se uma mistura aquosa de glicerol em fase gasosa sobre um catalisador sólido e ácido (HAAS e NEHER, 1995), catalisadores de silício-tungstênio suportados (KATRYNIOK *et al.*, 2010), catalisadores de óxidos mistos de nióbio e zircônio (LAURIOL-GARBEY *et al.*, 2011) entre outros (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2014).

Seletividade de 92 % a acroleína e 100 % de conversão de glicerol foram obtidas por Deleplanque e colaboradores (2010) em um reator de leito fixo utilizando catalisadores de fosfatos de ferro. Os pesquisadores utilizaram a temperatura de 280 °C e pressão atmosférica.

### **II.3.3 – Acetilação e esterificação**

A esterificação do glicerol é um dos processos mais importantes que fazem uso desta molécula, sendo utilizado para a produção de monoacilgliceróis (MAGs), diacilgliceróis (DAGs), triacilgliceróis (TAGs) e carbonato de glicerol (BAGNATO *et al.*, 2017). A aplicação de MAGs e DAGs se dá principalmente na indústria alimentícia, servindo como aditivos alimentares em laticínios e outros produtos, além de serem utilizados na indústria de cosméticos, melhorando a consistência de cremes e loções (PAGLIARO e ROSSI, 2010).

A dificuldade da esterificação do glicerol se dá principalmente na separação do produto desejado, visto que a reação entre o glicerol e um ácido pode produzir MAGs, DAGs e TAGs. A seletividade é prejudicada pelo fato de as três hidroxilas da molécula de glicerol apresentarem reatividades semelhantes (VELUTURLA *et al.*, 2018).

Diversos estudos foram publicados detalhando a esterificação do glicerol utilizando-se ácidos e catalisadores heterogêneos, tais como ácido acético e catalisadores de cobre e níquel, ácido octanoico e catalisadores de cerâmica sulfonados, ácidos graxos e cloreto de zinco, dentre outros (VELUTURLA *et al.*, 2018).

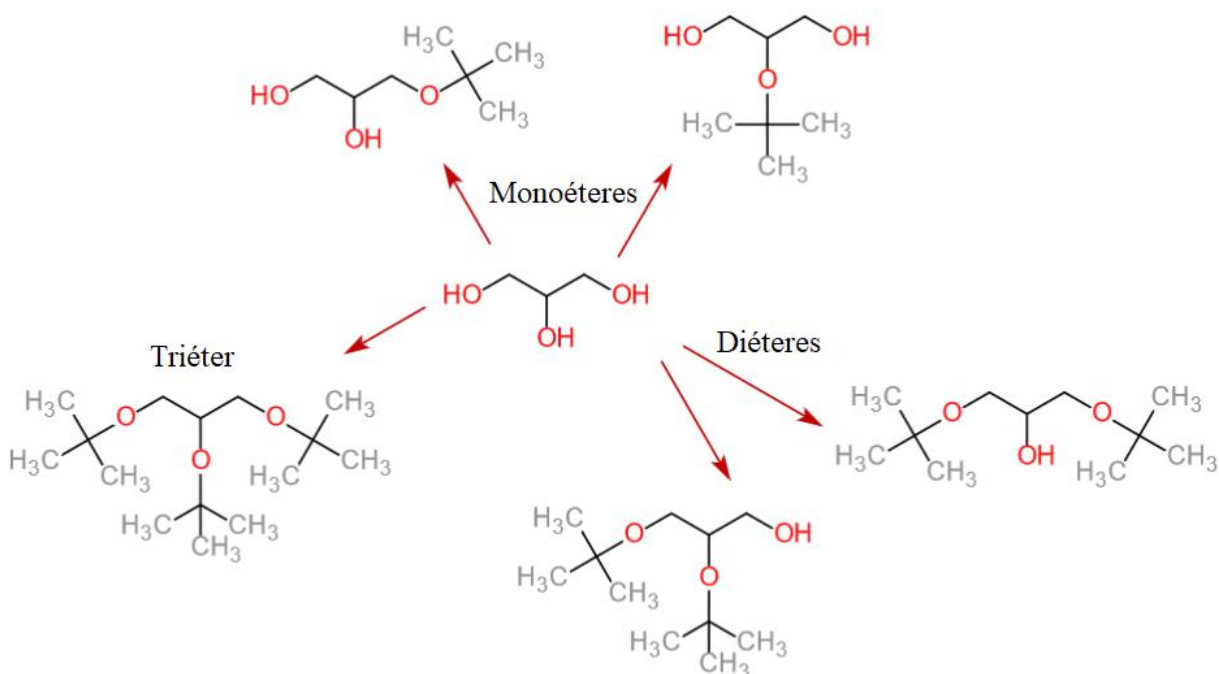
Em um dos estudos supracitados, Rane e colaboradores (2016) utilizaram catalisadores de Cu e Ni suportados em Al e sulfato, obtendo conversão de 97% de glicerol e 27 %, 49,9 % e 23,1 % de seletividade para MAG, DAG e TAG, respectivamente. Os pesquisadores conduziram a reação em um reator batelada por um período de 2 h, sob temperatura de 110 °C e pressão atmosférica.

### **II.3.4 – Eterificação**

O processo de eterificação do glicerol dá origem a diversos produtos de alto valor



agregado ao produzir compostos oxigenados de baixa polimerização, utilizados como aditivos de combustíveis (VELUTURLA *et al.*, 2018). Tais compostos apresentam propriedades antidetonantes, melhoram a octanagem dos combustíveis e reduzem a emissão de particulados. Os éteres tert-butílicos de glicerol (Figura II.5) são particularmente interessantes por serem completamente solúveis no óleo diesel (PAGLIARO e ROSSI, 2010).



**Figura II.5** Éteres derivados da eterificação do glicerol com isobuteno. Adaptado de Pagliaro e Rossi (2010).

Srinivas e colaboradores (2014) obtiveram 84 % de conversão de glicerol e 85 % de seletividade ao monoéster em um processo em batelada ocorrendo por 1 h, à pressão autógena e temperatura de 140 °C em um reator autoclave.

### II.3.5 – Reforma a vapor

A produção de gás hidrogênio gerado na reação de reforma tem grandes aplicações em diversas áreas como combustível, produção de fertilizantes, valorização de frações do petróleo, na indústria de cosméticos, entre outros (PAGLIARO e ROSSI, 2010).

Cerca de 95% de todo o gás hidrogênio produzido é obtido através de matéria-prima derivada de petroquímicos (ADHIKARI *et al.*, 2007 apud ADENIYI e IGHALO, 2019), sendo este o combustível conhecido com maior densidade energética (120,7 kJ/g) (HARYANTO *et al.*, 2005 apud ADENIYI e IGHALO, 2019). Além disso, a produção de gás hidrogênio por

meio de bioprocessos utilizando fontes renováveis é favorável à conservação do meio ambiente e não contribui para emissões de gás carbono (ADENIYI e IGHALO, 2019).

A reação de reforma do hidrogênio em fase vapor acontece na interface entre glicerol e vapor, produzindo hidrogênio e dióxido de carbono, sendo favorecida a baixas temperaturas e altas pressões (BAGNATO *et al.*, 2017). Uma dificuldade crítica no processo de reforma é a formação de coque, que inibe o catalisador.

Metais nobres são comumente utilizados para realizar a reforma do glicerol em pequena escala por possuírem alta atividade (TUZA *et al.*, 2013). Entretanto, ainda de acordo com Tuza e colaboradores (2013), em escalas maiores, são utilizados catalisadores de níquel, por serem economicamente mais viáveis.

Em um estudo, Demsash e Mohan, 2016, atingiram 85,7 % de seletividade a hidrogênio e 100% de conversão de glicerol utilizando catalisadores de níquel, alumínio e cério preparados por impregnação úmida em um processo contínuo com temperatura de 550-800 °C, o que demonstra a viabilidade do processo industrial.

### **II.3.6 – Redução e hidrogenação**

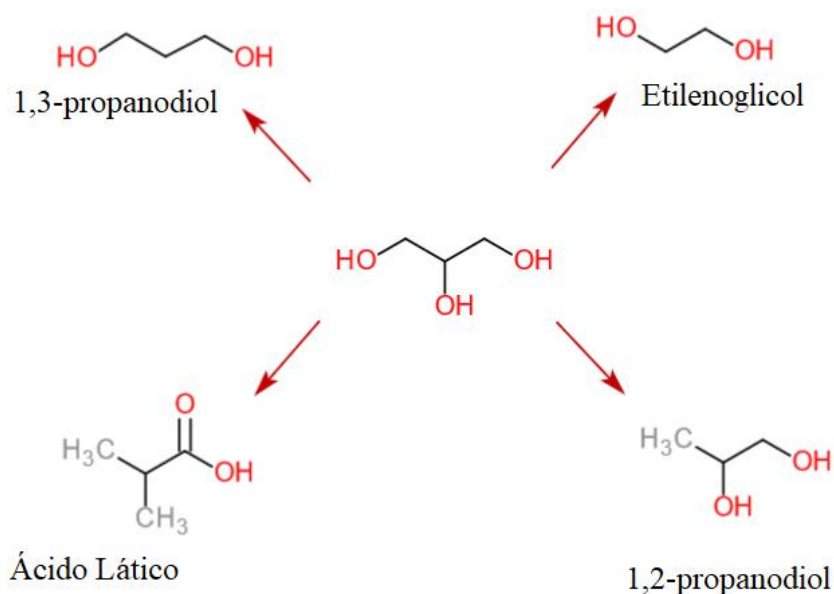
Tradicionalmente, a reação de redução do glicerol é realizada em pressões médias ou altas e temperaturas na faixa dos 240-270 °C sobre catalisadores de cobre e zinco (LEE *et al.*, 2011). Ademais, também existem estudos com catalisadores de cobalto, manganês, molibdênio e catalisadores homogêneos contendo tungstênio e metais de transição do grupo VIII (BAGNATO *et al.*, 2017).

O produto mais estudado a partir dessa reação é o 1,2-propanodiol (1,2-PDO) (Figura II.6). O processo de produção comercial estabelecido envolve um catalisador de cromita de cobre ( $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a 200 °C e cerca de 10 atm, acoplado a um destilador (PAGLIARO e ROSSI, 2010). O 1,2-PDO encontra suas principais aplicações como monômero na produção de poliésteres, agente anticongelante ou fluido refrigerante (TEN DAM e HANEFELD, 2011).

Além da produção de 1,2-PDO, o 1,3-propanodiol (1,3-PDO) é um produto interessante a ser obtido a partir da redução do glicerol (Figura II.6). O 1,3-PDO tem aplicações na indústria de polímeros, resinas, fluidos refrigerantes, tintas e outros (VELUTURLA *et al.*, 2018). Assim como diversos outros derivados do glicerol citados nesse estudo, tanto o 1,2-PDO quanto o 1,3-PDO são primariamente produzidos a partir de petroquímicos, logo, rotas produtivas a partir de fontes renováveis como o glicerol têm sido abundantemente estudadas.

Zhiming e colaboradores (2010) utilizaram catalisadores de  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  em leito

fixo com diversas concentrações metálicas preparados por coprecipitação para converter glicerol em 1,2-PDO. Eles utilizaram um reator de leito fixo, temperatura na faixa de 220-240 °C e pressões na faixa de 30-50 atm, encontrando uma conversão máxima de 81,5 % de glicerol e seletividade de 93,4% a 1,2-PDO.



**Figura II.6** Derivados da redução do glicerol.

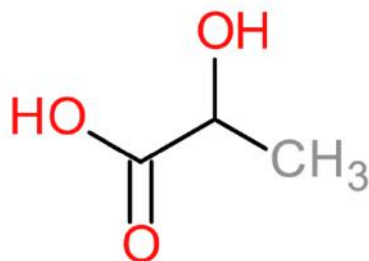
Yuan e colaboradores (2011) sintetizaram catalisadores de Cu-Mg-Al a partir de precursores da classe dos HTT's utilizando o método da coprecipitação. Os pesquisadores atingiram uma conversão de 80% com 98,2% de seletividade a 1,2-PDO a 180 °C, 30 atm e 20h de reação em batelada.

### II.3.7 – Ácido láctico

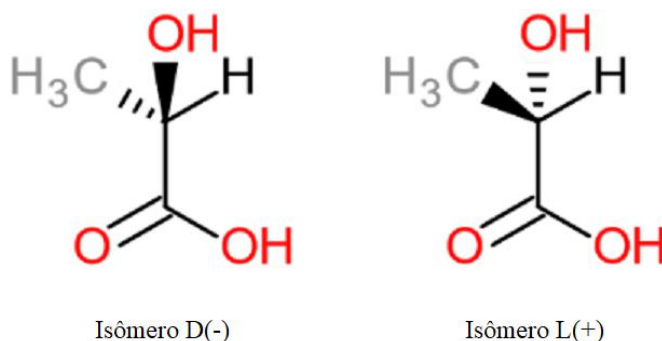
O ácido láctico ou ácido 2-hidroxiopropanoico, cuja estrutura molecular está representada na Figura II.7, foi descoberto por Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) em 1780 a partir de leite azedo, o mesmo cientista creditado por isolar o glicerol, e outros produtos de origem natural. O AL possui dois estereoisômeros opticamente ativos, L(+) e D(-) (Figura II.8) (REDDY *et al.*, 2008 apud RAZALI e ABDULLAH, 2017).

A aplicabilidade de isômeros puros ou da mistura de ambos os isômeros na indústria depende da aplicação específica (MARTINEZ *et al.*, 2013 apud RAZALI e ABDULLAH, 2017). O isômero D do AL em doses elevadas é considerado prejudicial a humanos e pode causar acidose e descalcificação. Portanto, o isômero L é mais utilizado nas indústrias

farmacêuticas e alimentícias. A produção por vias químicas do AL gera uma mistura racêmica dos isômeros, tornando esse produto impróprio para o uso nas indústrias supracitadas (OLIVEIRA *et al.*, 2018). A presença de um grupo carboxila em conjunto com um grupo hidroxila faz com que a molécula possa reagir como ácido e como base, possibilitando seu uso como monômero em conversões poliméricas (RAZALI e ABDULLAH, 2017).



**Figura II.7** Estrutura molecular do AL.

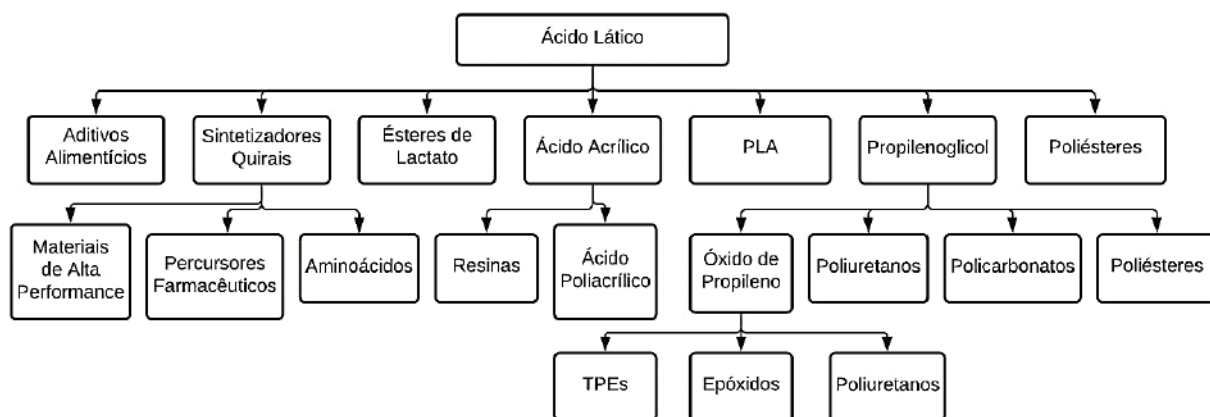


**Figura II.8** Isômeros L e D do AL.

Cerca de 90% de todo o AL produzido mundialmente provém da fermentação bacteriana (KADAM *et al.*, 2006 apud OLIVEIRA *et al.*, 2018). O método mais utilizado para a produção do AL é a fermentação em batelada (OLIVEIRA *et al.*, 2018). O AL tem uma grande gama de aplicações industriais, como mostrado na Figura II.9. É um produto de alto valor agregado que tem ganhado espaço no mercado a cada ano e, recentemente, tem tido destaque nas áreas ambiental, ecológica e médica, em especial como uma molécula de síntese. Além disso, tem sido largamente utilizado na indústria alimentícia (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

O desenvolvimento de plásticos sintéticos com base em petroquímicos contribuiu para o desenvolvimento econômico e trouxe diversos benefícios à qualidade de vida mundial, sendo a produção anual mundial de 1,5 milhão de toneladas em 1950 e chegando a 400 milhões de toneladas em 2018 (JEM e TAN, 2020). Entretanto, tal quantidade de plásticos produzida e descartada tem causado grandes impactos ambientais, poluindo oceanos de maneira que a massa de plásticos nos oceanos ultrapassará a massa de peixes até 2050 no ritmo atual (JEM e TAN,

2020).

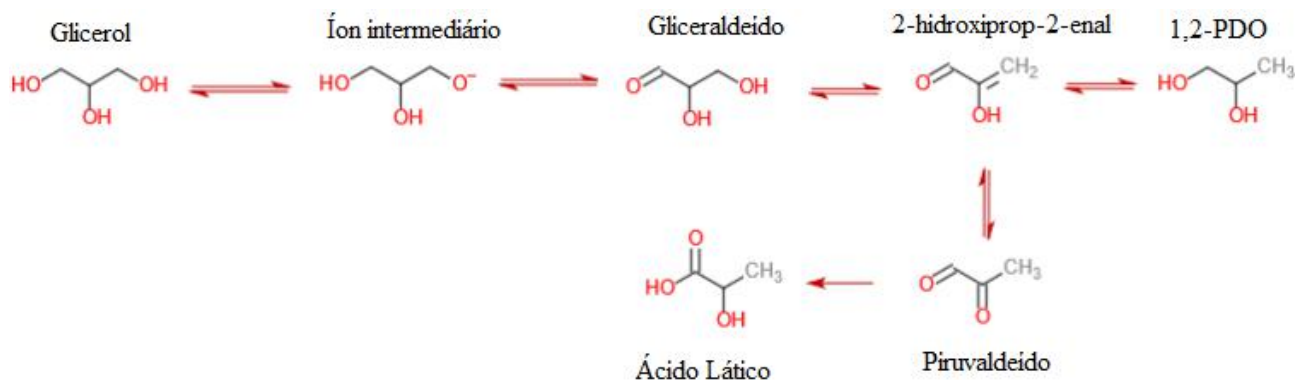


**Figura II.9** Aplicações do AL. Adaptado de Oliveira *et al.* (2018).

Dessa forma, o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis e com impacto ambiental reduzido tem aumentado, sendo o PLA uma das alternativas mais bem-sucedidas comercialmente devido a suas propriedades mecânicas, possuindo uma produção anual mundial de aproximadamente 190.000 toneladas (JEM e TAN, 2020).

O glicerol tem sido estudado como base para a síntese de AL para acompanhar a demanda de mercado deste, que tem crescido enormemente. Enquanto a produção mundial de AL foi de cerca de 260.000 toneladas em 2008 (RAZALI e ABDULLAH, 2017), mais de 600.000 toneladas de AL são produzidas atualmente (JEM e TAN, 2020). A conversão catalítica de glicerol a AL lida com a baixa concentração de glicerol e tempos longos de reação que são desvantagens que fazem contraponto com o processo fermentativo. Além disso, o rendimento e a seletividade do ácido a partir do glicerol dependem das características do catalisador (metal utilizado, acidez, basicidade, tamanho de partícula e suporte) e das condições reacionais (RAZALI e ABDULLAH, 2017).

O mecanismo de conversão do glicerol à AL foi primeiro descrito por Kishida e colaboradores (2005). De acordo com os pesquisadores, o glicerol forma o íon intermediário alcóxido em vista de que o pKa do glicerol é similar ao da água. O íon, então, perde um H<sup>+</sup>, originando gliceraldeído, que é desidratado por uma reação E2 via remoção do hidrogênio alfa pelo H<sup>+</sup>, seguido pela eliminação de um grupo OH<sup>-</sup>. Este processo dá origem ao 2-hidroxi-prop-2-enal, um enol que, ao sofrer uma tautomerização, forma piruvaldeído. Por fim, o piruvaldeído passa por uma reação intermolecular de Cannizzaro, formando o AL. De acordo com ten Dam e Hanefeld, 2011, após a formação de 2-hidroxi-prop-2-enal, pode ocorrer formação de 1,2-PDO por um processo de redução, como representado na Figura II.10.



**Figura II.10** Mecanismo reacional da formação de AL. Adaptado de Ten Dam e Hanefeld (2011) e Kishida *et al.* (2005).

Diversos métodos de produção de AL a partir de glicerol foram explorados, sendo a reforma hidrotérmica do glicerol a uma temperatura de 300 °C por Kishida e colaboradores (2005) o primeiro deles. Também foi explorada a hidrogenólise de glicerol sobre catalisadores de platina (Pt) e rutênio (Ru) em meio alcalino a 200 °C e 40 atm de H<sub>2</sub>, mas essas condições operacionais oferecem altos custos e riscos na aplicação industrial. Assim, a oxidação seletiva do glicerol é mais atrativa, sendo suas condições operacionais normalmente mais brandas (ZHANG *et al.*, 2016).

Em um processo batelada, Purushothaman e colaboradores (2013) obtiveram 99 % de conversão do glicerol com 80 % de seletividade a AL utilizando catalisadores mistos de Pt e Au suportados em CeO<sub>2</sub> nanocristalino em solução aquosa na presença de base e oxigênio. As condições reacionais foram de 200 °C, uma razão molar entre glicerol e hidróxido de sódio (NaOH) de 4:1, 20 min de reação e 5 atm de gás oxigênio (O<sub>2</sub>). Eles também constataram que os catalisadores de metais únicos (apenas Au ou apenas Pt) foram consideravelmente menos eficazes na catálise da reação.

Catalisadores de níquel (Ni), Pt e titânio (Ti) foram estudados por Li e colaboradores (2014), sendo observada uma conversão de glicerol de até 62,6 % e uma seletividade a AL de até 99,1 % ao se utilizar um catalisador de Pt<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>O<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>. O experimento foi conduzido em um regime batelada a 90 °C e pressão atmosférica durante um período de 4 h.

De acordo com Zhang e colaboradores (2016), devido à escassez e custo de metais nobres, um catalisador de metal não-nobre eficiente e de baixo custo é altamente desejado, sendo o cobre um dos mais promissores metais para cumprir tal função. Foram utilizados catalisadores de cobre e platina suportados em carbono ativado, obtendo-se conversões que variavam de 43,9 % a 68,2 % e seletividade a AL variando de 65,9 % a 72,9 %, sendo o aumento na conversão e na seletividade associados ao aumento na carga de cobre.

Catalisadores de cobre em meio básico também foram estudados por Roy e colaboradores (2011) na síntese de AL a partir de glicerol, obtendo-se conversões entre 70,2 % a 94,8 % e seletividades de 76,2 % a 80,3 % dependendo da temperatura utilizada. Os pesquisadores executaram o experimento em batelada de 6 h, analisando também o efeito da razão molar entre NaOH e glicerol e composição do catalisador, obtendo melhores resultados para catalisadores de  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e razão molar de 1,5:1 NaOH/Glicerol. Foram utilizadas temperaturas na faixa de 200-240 °C e pressão de 14 atm. Os estudos supracitados e outros são resumidos na Tabela II.1.

**Tabela II.1** Processos de conversão do glicerol à AL. Adaptado de Razali e Abdullah (2017).

<b>Catalisador</b>	<b>Regime reacional</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (atm)</b>	<b>Conversão de glicerol (%)</b>	<b>Seletividade a ácido láctico (%)</b>	<b>Referência</b>
NaOH	Batelada (90min)	300	NI*	100	90	Kishida <i>et al.</i> , 2005
NaOH	Contínuo	300	90	84,2	59,2	Kishida <i>et al.</i> , 2014
Pt-Au/CeO <sub>2</sub>	Batelada (20min)	200	5	99	80	Purushothaman <i>et al.</i> , 2013
Pt <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> O <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	Batelada (4h)	90	1	62,6	99,1	Li <i>et al.</i> , 2014
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batelada (6h)	220	14	94,8	77,6	Roy <i>et al.</i> , 2011
PdO <sub>x</sub>	Batelada (4h)	230	1	99	46	Marques <i>et al.</i> , 2015
CuO/ZrO <sub>2</sub>	Batelada (8h)	180	14	100	94,6	Yang <i>et al.</i> , 2016
Cu/MgO	Contínuo	240	35	95,4	90	Moreira <i>et al.</i> , 2016
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				88,6	92,5	
Cu/ZnO				84,2	89	
Pt/C	Batelada (4h)	230	1	99	64	Arcanjo <i>et al.</i> , 2017
Ag-Mo	Batelada (5h)	60	5	99	93	Tao <i>et al.</i> , 2016
Au/Bentonita	Batelada (4h)	90	1	82,4	92,3	Sever e Yildiz, 2020

\*Não Informado



## II.4 – Hidrotalcitas

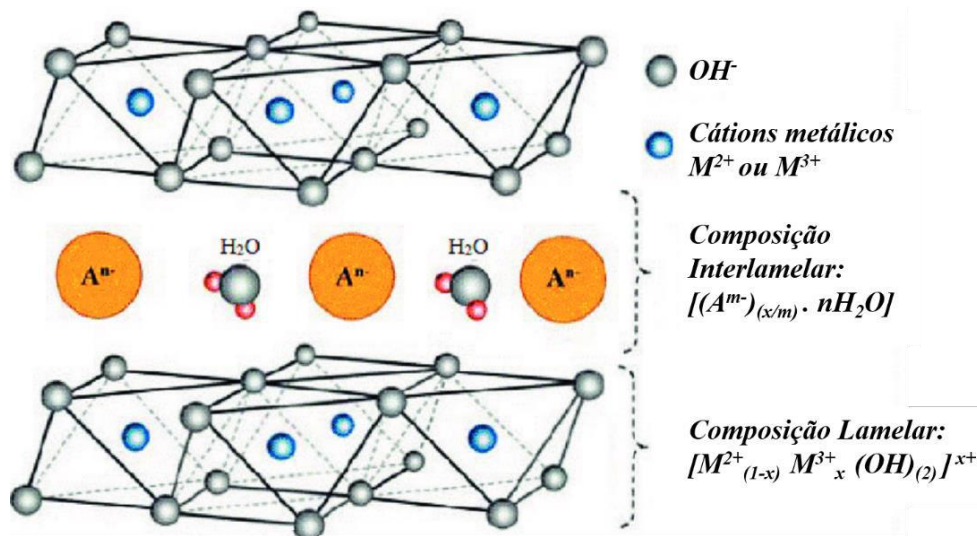
A descoberta do mineral hidrotalcita (HT) é datado de 1842, na Suécia, onde é descrito como um mineral branco que podia ser facilmente macerado resultando em um pó semelhante a um talco, e descrito quimicamente como um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio. Ao mesmo tempo em que a HT foi descoberta, outro hidroxicarbonato misto de magnésio e ferro foi encontrado, que foi chamado de piroaurita (por causa de uma semelhança com o ouro quando aquecido) e que foi posteriormente reconhecido como isoestrutural a HT e outros minerais contendo diferentes elementos, todos reconhecidos como tendo características semelhantes. (CAVANI *et al.*, 1991). A HT é um tipo de argila aniônica, rara na natureza, mas de baixo custo de síntese e relativamente simples (VACCARI, 1998).

### II.4.1 – Estrutura das hidrotalcitas

HT's são argilas aniônicas com estrutura lamelar, formadas por camadas tipo brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), onde parte do  $\text{Mg}^{2+}$  é substituído pelo  $\text{Al}^{3+}$ . Com a substituição nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica à da lamela da brucita. Nos espaços entre as camadas existem a presença de ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (KAMATH *et al.*, 1997).

Diversos ânions podem ser empregados para compensar as cargas positivas geradas pela substituição dos cátions da camada do tipo brucita, entretanto, o ânion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) é usualmente o mais utilizado (CHMIELARZ *et al.*, 2002). A preparação de HT's com ânions diferentes de  $\text{CO}_3^{2-}$ , torna mais difícil evitar a contaminação da solução com  $\text{CO}_2$  (MANFRO, 2013).

HTT's são uma classe de compostos com duas camadas de hidróxidos (Figura II.11), possuindo basicidade ajustável e possibilidade de substituição dos cátions e íons da estrutura. Utilizando essas propriedades, vários íons de metais de transição foram incorporados pela substituição isomórfica dos íons de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , permitindo a dispersão uniforme dos metais na matriz da HT (MIZUGAKI *et al.*, 2013).



**Figura II.11** Representa\c{c}\~ao esquem\c{a}tica da estrutura da hidrotalcita. Adaptado de Arruda *et al.* (2013).

Segundo Baskaran e colaboradores (2015), uma das propriedades mais not\c{a}veis da HT \c{e} o efeito de mem\c{o}ria, que se reflete na calcina\c{c}\~ao da HT com a remo\c{c}\~ao dos \c{a}n\c{i}es entre camadas e grupos hidroxila da \c{a}gua. A HT calcinada \c{e} capaz de readquirir a estrutura original em camadas quando exposta ao \c{a}n\c{i}o em uma solu\c{c}\~ao aquosa, o que \c{e} controlado por dois fatores. Primeiro, a escolha do material de refer\c{e}ncia, que deve conter \c{a}n\c{i}es termicamente l\c{a}beis. Segundo, uma condi\c{c}\~ao importante \c{e} a temperatura de calcina\c{c}\~ao, que deve ser controlada para evitar o superaquecimento. No caso de aquecimento excessivo, forma-se uma estrutura de espin\c{e}lio resistente \c{a} reidrata\c{c}\~ao. O efeito de mem\c{o}ria ajuda a criar um material pronto para uso que pode ser usado em uma variedade de aplica\c{c}\~oes. Distribui\c{c}\~ao uniforme desses \c{o}xidos mistos e misturas homog\c{e}neas torna o material estudado um potencial catalisador para uma variedade de transforma\c{c}\~oes org\c{a}nicas.

#### II.4.2 – S\c{i}ntese de hidrotalcitas

Diferentes m\c{e}todos s\c{a}o usados para sintetizar os HTT's dependendo de requisitos e propriedades espec\c{i}ficas. M\c{e}todos amplamente reconhecidos incluem co-precipita\c{c}\~ao, hidr\c{o}lise de ureia e radia\c{c}\~ao hidrot\c{e}rmica de microondas (BASKARAN *et al.*, 2015). Uma das poss\c{i}veis formas de preparo dos HTT's se d\c{a} atrav\c{e}s o uso do efeito mem\c{o}ria ou o processo cl\c{a}ssico de troca i\c{o}nica. Al\c{e}m desses m\c{e}todos, existem, por exemplo, processos sol-gel utilizando etanol e acetona (HE *et al.*, 2005).

A coprecipita\c{c}\~ao \c{e} o m\c{e}todo mais utilizado de produ\c{c}\~ao de HTT's. \c{E} a precipita\c{c}\~ao de componentes dissolvidos na solu\c{c}\~ao para formar cristais mistos por adsor\c{c}\~ao, oclus\c{a}o ou

interceptação mecânica. A precipitação pode ser realizada de duas maneiras diferentes: precipitação com pH variável, onde na solução salina, cátions divalentes e trivalentes são sucessivamente adicionados à solução contendo os ânions; ou precipitação com pH constante durante toda a reação. Nesse pH, a solução dos cátions bivalentes e trivalentes é misturada juntamente com os ânions interlamelares e a solução alcalina. No entanto, este segundo método requer um aparelho mais sofisticado. Com o aumento do pH,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (ou outros íons divalentes e trivalentes usados) reagem com ânions  $OH^-$  e  $(CO_3)^{2-}$  e são formados precipitados de HTT's devido à sua baixa solubilidade. Toda a reação é realizada sob forte agitação, o que requer uma etapa de purificação adicional para remover todos os contra-íons restantes na solução. As condições de reação devem ser estritamente controladas durante toda a reação; em particular: concentração dos reagentes, pH final, grau de agitação e por último, a temperatura de a mistura (MALIŠOVÁ *et al.*, 2018). A precipitação normalmente ocorre em temperatura relativamente baixa (máximo até 35 °C) para evitar a formação de outros produtos como hidróxidos simples (ARRUDA *et al.*, 2013).

#### **II.4.3 – Utilização de hidrotalcitas em catálise**

A redução tanto de ligações duplas quanto triplas entre carbonos tem sido estudada utilizando catalisadores de cobre suportados sendo, segundo Sener e colaboradores (2019),  $CuCrO_4$  e  $Cu/ZnO$  os mais comuns. Entretanto, como esses catalisadores tem tendência a possuírem baixa estabilidade, a adição de óxidos de metais alcalinos terrosos ou óxido de alumínio tem sido necessária para prevenir a sinterização (SENER *et al.*, 2019).

Diversos métodos para se preparar um catalisador de cobre com alta dispersão tem sido explorados recentemente, tendo os HTT's ganhado proeminência como precursores (YUAN *et al.*, 2011).

Calcinação de HTT's resulta em sua decomposição térmica e formação de uma mistura de óxidos metálicos caracterizados por uma área de superfície específica relativamente alta e boa distribuição de cátions metálicos. Além disso, dependendo das condições de calcinação, amostras com várias composições de fase podem ser obtidas (BASAG *et al.*, 2016).

Geng e colaboradores (2015) observaram que um HTT com incorporação de cálcio e alumínio com proporção molar  $Cu:Ca:Al$  (1:3:5 molar) foi capaz de aumentar a conversão de glicerol e a seletividade para 1,3-PDO em reação em batelada (200 °C, 345 atm de pressão de  $H_2$ , solução 40 % p/p de glicerol, 6 % catalisador em massa, e 3 h de reação).

Zeng e colaboradores (2016) verificaram que catalisadores de cobre obtido a partir de um HTT apresentou boa atividade e seletividade na reação de desidrogenação de 2-(1-ciclohexenil) e verificou que o catalisador possuía dispersão homogênea de  $\text{Cu}^{2+}$  (330 °C, 1 atm).

Sener e colaboradores (2019) relataram a utilização de catalisador derivado de um HTT para hidrogenação em fase aquosa do derivado de celulose diidrolevo-glucosenona (Cyrene™) para levoglucosanol usando catalisadores calcinados e reduzidos de cobre obtidos a partir de HTT's. A conversão sobre este catalisador contendo cobre é igual a  $0,013 \text{ s}^{-1}$  (80 °C, 60 atm, 18 h de reação).

Maru e colaboradores (2020) verificaram que um catalisador de cobre obtido a partir de precursor de HTT mostrou atividade e eficiência para produzir ácido fórmico na hidrogenação do  $\text{CO}_2$ , sem adição de nenhuma base ou promotor adicional, e foi efetivamente reciclado 4 vezes após a separação por filtração simples sem comprometer o rendimento a ácido fórmico. O catalisador à base de cobre foi sintetizado através do método de coprecipitação e utilizado como catalisador heterogêneo para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em processo em batelada. O teor de cobre metálico determinado por ICP neste catalisador foi de 0,00944 mmol. O catalisador proporcionou turn over frequency (TOF) máximo de  $124 \text{ h}^{-1}$  nas condições de reação empregadas: 100 mg de catalisador, 60°C, 60 atm de pressão total de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  (1:1, p/p) com 60 mL de solvente metanol:água (5:1, v/v).

### **Capítulo III – Materiais e Métodos**

#### **III.1 – Síntese dos catalisadores**

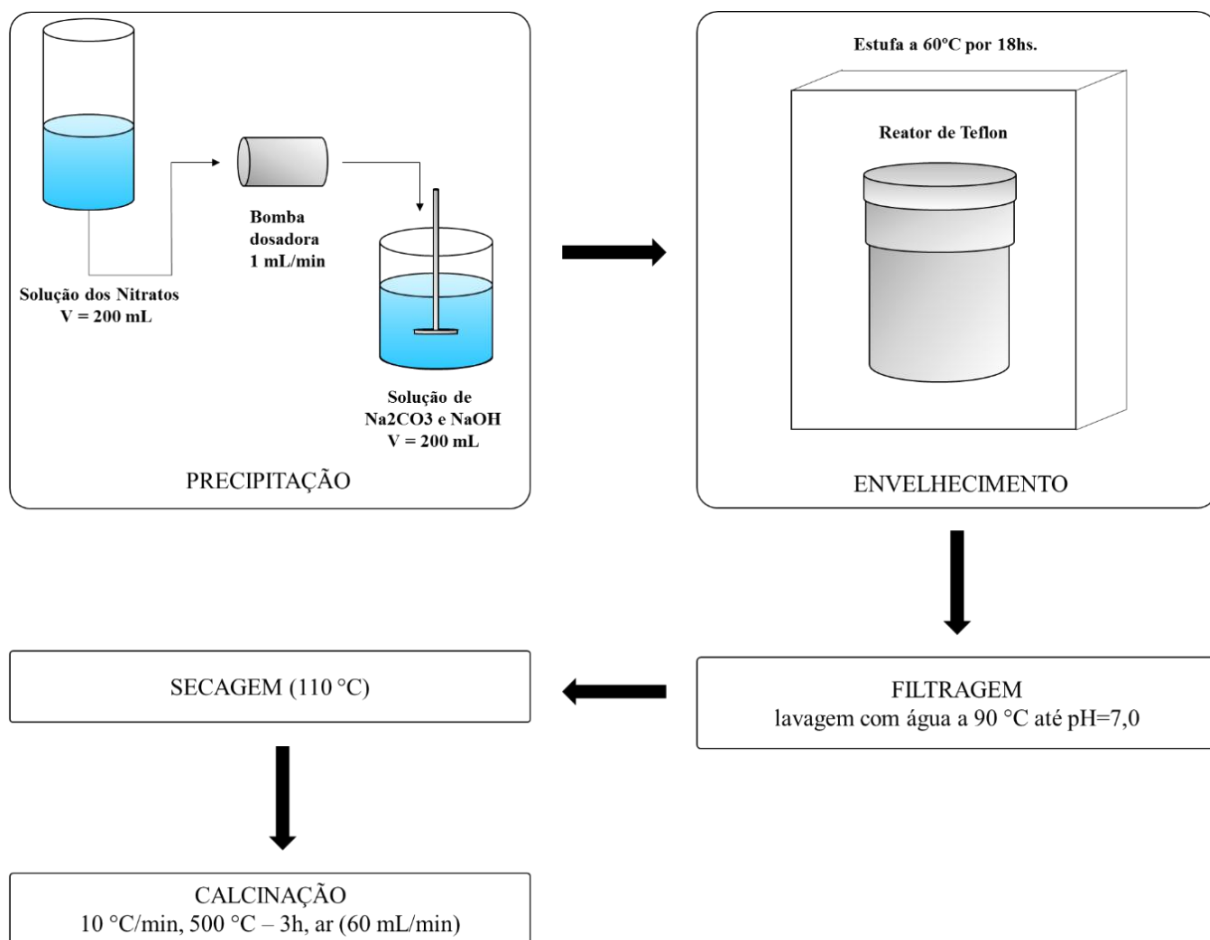
Foram sintetizados três catalisadores derivados de HT com diferentes teores de óxido de cobre (CuO). Os catalisadores foram identificados como 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT contendo 10%, 20% e 30% de CuO, respectivamente, após calcinação.

Para realização da síntese utilizou-se metodologia baseada em Corma e colaboradores (1994). Preparou-se 200 mL de uma solução A, que contém os respectivos nitratos metálicos ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (VETEC), necessários para a síntese dos HTT's. Foi preparada também 200 mL de uma solução B contendo 21,2 g de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e 18,4 g de hidróxido de sódio (NaOH). As massas necessárias para a síntese são apresentadas na Tabela III.1.

**Tabela III.1** Quantidade dos nitratos metálicos utilizados na síntese dos compostos tipo-hidrotalcita.

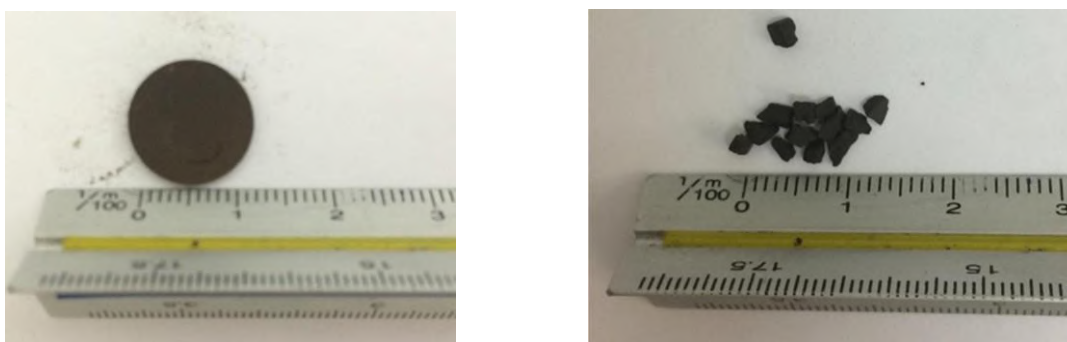
Amostra	Nitratos Metálicos (g)		
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
10CuHT	4,07	57,13	22,50
20CuHT	8,58	52,34	22,50
30CuHT	13,62	47,01	22,50

A solução A foi gotejada com a utilização de uma bomba peristáltica à solução B, a uma taxa de 1 mL/min em um becher, sob agitação vigorosa a temperatura ambiente, e sem controle de pH. Após a adição completa de uma solução a outra, o gel formado permaneceu em estufa por 18 horas a 60 °C em reator fechado. Ao término do tempo de envelhecimento, as amostras foram filtradas a vácuo durante processo de lavagem com água destilada e deionizada na temperatura de 90 °C até atingir o pH 7. Realizou-se a secagem dos HTT's em estufa a 110 °C durante uma noite. Ao final deste processo, foi realizada a calcinação dos HTT's a 500 °C por 3 horas, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de ar, numa vazão de 60 mL/min. Na Figura III.1 apresenta-se um esquema da síntese dos catalisadores derivados de HT's.



**Figura III.1** Representação esquemática da síntese dos catalisadores derivados de compostos tipo-hidrotalcita.

Para diminuir a perda de carga durante o teste reacional, foi realizada a peletização dos catalisadores através de prensagem e posterior fracionamento da pastilha, dando origem aos pellets (1~2 mm). A Figura III.2 mostra o tamanho dos pellets utilizados nas reações.



**Figura III.2** Imagens representativas da pastilha (esquerda) e dos pellets (direita).

## **III.2 – Caracterização dos catalisadores**

### **III.2.1 – Fluorescência de raios X (FRX)**

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para a determinação da composição química dos catalisadores. Utilizou-se um espectrômetro da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio. Realizou-se a prensagem das amostras em forma de pastilha, para a realização das análises.

### **III.2.2 – Difração de raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X (DRX) permite determinar as fases cristalinas dos compostos sintetizados. As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de  $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$  com passo de  $0,05^\circ$ , com tempo de contagem de 1 segundo por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

### **III.2.3 – Propriedades Texturais**

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), utilizando um equipamento da Micromeritics modelo TriStar 3000. A área específica foi obtida utilizando o método de Brunauer, Emmet e Teller (BET), enquanto que pelo método Barret, Joyner e Hallenda (BJH), obteve-se o volume específico de poros e o diâmetro médio de poros a partir da isoterma de adsorção. Após a pesagem, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de secagem a  $250^\circ\text{C}$  por 24 h sob vácuo, com o intuito de retirar a umidade e remover todas as moléculas adsorvidas. Em seguida, as amostras foram novamente pesadas e iniciou-se a análise a uma temperatura de  $-196^\circ\text{C}$ , obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , em diferentes pressões parciais do gás.

### **III.2.4 – Redução a temperatura programada (TPR)**

A técnica de redução a temperatura programada (TPR) consiste em um aumento programado de temperatura sobre a amostra, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através

dela. Sendo possível determinar o grau de redução e a facilidade de redução dos elementos redutíveis presentes através da análise dos perfis de redução.

Para realização do TPR, utilizou-se um reator de quartzo com bulbo e 10 mg da fase ativa (CuO). Considerando-se o teor de CuO em cada catalisador, foram calculadas as massas utilizadas em cada análise, respectivamente, 100 mg para o 10CuHT, 50 mg para o 20CuHT, e 33,3 mg para o 30CuHT. O sistema necessário para a realização da análise era composto por um forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle de vazão dos gases e linhas de alimentação da mistura 2 % H<sub>2</sub>/Ar (v/v) e argônio (Ar) puro como referência, e um detector de condutividade térmica (TCD).

Inicialmente, as amostras eram aquecidas até 150 °C permanecendo por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de argônio na vazão de 30 mL/min, com a intenção de eliminar alguma umidade presente na amostra. As amostras eram então resfriadas até a temperatura ambiente. Após a estabilização do sinal do TCD, iniciava-se o aquecimento até 1000°C, na taxa de 10 °C/min, sob fluxo da mistura 2 % H<sub>2</sub>/Ar na vazão de 30 mL/min. Para integração da área foi empregado deconvolução em duas curvas gaussianas, obtendo-se valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,99.

### **III.2.5 – Dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>)**

A dessorção a temperatura programada (TPD) é uma técnica muito empregada no estudo da natureza dos sítios dos catalisadores. Por meio deste método, pode-se obter informações sobre a acidez/basicidade, sobre a força e a distribuição dos sítios ácidos/básicos dos catalisadores. O TPD pode ser feito com diferentes tipos de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, etc) dependendo do tipo de catalisador suportado empregado e do parâmetro (acidez ou basicidade) que deseja ser analisado (CVETANOVIC *et al.*, 1967; LIU *et al.*, 2009; MENDES, 2013).

A basicidade do catalisador foi investigada por dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO<sub>2</sub>), que foi realizada utilizando um espectrômetro de massa QMG-220 (Pfeiffer). As amostras foram inicialmente reduzidas por uma mistura de 2% H<sub>2</sub>/Ar (v/v) até 450 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com uma isoterma a 450 °C durante 30 minutos e depois arrefecidas até a temperatura ambiente. A adsorção de CO<sub>2</sub> foi realizada em temperatura ambiente com uma mistura de 10% CO<sub>2</sub>/He (v/v; 30 mL/min) durante 30 minutos, seguido de purga com He durante 1 hora. A dessorção de CO<sub>2</sub> quimiossorvido foi realizada por aquecimento até 1000 °C, a uma taxa de 20 °C/min, sob fluxo de He puro (30 mL/min). A razão



m/z = 44 foi utilizada para a quantificação de dióxido de carbono desorvido. A decomposição dos picos foi realizada utilizando componentes em forma gaussiana considerando cada ombro como um pico. Os fatores de ajuste ( $R^2$ ) obtidos foram em todos os casos superiores a 0,99.

### III.2.6 – Oxidação com óxido nitroso ( $N_2O$ )

A dispersão de cobre nos catalisadores foi obtida seguindo procedimentos semelhantes aos apresentados por Gervasini e colaboradores (2005) e López-Suárez e colaboradores (2008). Primeiramente, os catalisadores foram reduzidos a 450 °C (10 °C/min) com isoterma de 30 minutos, utilizando a mistura com 2%  $H_2/Ar$  (v/v; 30 mL/min). Após a redução, os catalisadores foram mantidos a 50 °C, e então, uma mistura contendo 9,9% de  $N_2O/He$  fluiu sobre os catalisadores com fluxo de 30 mL/min durante 1 hora. Finalmente, o óxido de cobre superficial ( $Cu_2O$ ) formado devido à oxidação com  $N_2O$ , foi reduzido por aquecimento até 1000 °C (10°C/min) sob fluxo (30 mL/min) da mistura com 2%  $H_2/Ar$  (v/v). Utilizando um TCD foi possível quantificar o hidrogênio consumido para a redução do  $Cu_2O$  e assim determinar a quantidade de  $Cu^0$  superficial. A dispersão (D) é calculada como uma razão entre a quantidade de cobre superficial e cobre total obtida por análise de FRX (Equação III.1).

$$D(\%) = \frac{Cu_{\text{superficial}}(\text{g})}{Cu_{\text{total}}(\text{g})} \times 100 \quad (\text{Equação III.1})$$

A partir dos dados de dispersão, que consideram que  $N_2O$  oxida apenas a superfície de cobre, calculou-se a área superficial específica do cobre metálico,  $A_{Cu}^{N_2O}$  ( $m^2/g_{\text{cat}}$ ) com a Equação III.2.

$$A_{Cu}^{N_2O} = \frac{D \times A_v \times L_{Cu}}{100 \times W_{Cu} \times N_A} \quad (\text{Equação III.2})$$

onde D,  $A_v$ ,  $L_{Cu}$ ,  $W_{Cu}$  e  $N_A$  correspondem, respectivamente, a dispersão de cobre (%), número de Avogadro, teor de Cu (% em massa) no catalisador, massa atômica de Cu (63,5 g/mol) e número de átomos de Cu superficiais em unidade de área superficial ( $1,47 \times 10^{19}$  átomos/ $m^2$ ) (HINRICHSEN *et al.*, 2000; SATO *et al.*, 2000).

Também, a partir dos dados de dispersão, o tamanho do cristalito foi estimado de acordo com Anderson (1975), conforme indicado na Equação III.3.

$$d = \frac{6V_m}{D \times A_m} \quad (\text{Equação III.3})$$

onde:

$d$  = tamanho do cristalito medido em nm;

$V_m$  = volume atômico,  $0,0118 \text{ nm}^3$  para o Cu;

$A_m$  = área superficial de um único átomo,  $0,0068 \text{ nm}^2$  para o Cu.

### III.3 – Testes Catalíticos

#### III.3.1 – Descrição da unidade

As reações de conversão de glicerol a ácido láctico foram realizadas em uma unidade catalítica equipada com reator leito fixo de Inconel 625 (superliga de níquel que possui elevada resistência a temperatura e pressão) com diâmetro interno de 0,5 cm. A unidade apresentava programador de temperatura, aquecimento elétrico, e válvula de controle manual de pressão. Os gases  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , de alta pureza, eram diretamente alimentados a unidade, os quais eram utilizados para redução do catalisador. Acoplado à unidade catalítica, um reservatório de vidro, o qual recebia a mistura reagente. Este vaso era diretamente conectado a uma bomba de HPLC (Eldex 1SM), permitindo que os reagentes fossem injetados a uma vazão controlada. A Figura III.3 apresenta a unidade catalítica utilizada.



**Figura III.3** Unidade de reação.

### III.3.2 – Procedimento experimental

A partir de dados da literatura, a temperatura de reação adotada foi de 240 °C, pois nesta temperatura obtem-se os maiores rendimentos a ácido láctico (BRUNO *et al.*, 2020; MOREIRA *et al.*, 2016). A pressão (35 atm) necessária para manter os reagentes na fase líquida durante os testes catalíticos foi definida através da simulação termodinâmica, calculado pelo *software* Hysys 3.2, utilizando um reator de Gibbs com pacote termodinâmico UNIQUAC. A solução de glicerol (PA - Vetec) em água foi alimentada a unidade reacional através de uma bomba de HPLC (Eldex 1SM) com vazão de alimentação de 0,041 mL/min e a massa de catalisador utilizada foi de 1,25 g, representando uma velocidade espacial WHSV (Weight Hourly Space Velocity) de 2 h<sup>-1</sup>. Os catalisadores foram reduzidos *in situ*, através do aquecimento até 450 °C (10 °C/min) seguida por uma isoterma de 30 min, utilizando uma mistura redutora composta de 30 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (v/v), com fluxo total de 90 mL/min. A temperatura final de redução foi determinada com base nos resultados das análises do TPR-H<sub>2</sub>.

Foram utilizadas soluções de glicerol a 10% v/v (1,37 M) e razão molar de NaOH/glicerol igual a 0,75. Conforme observado em estudos anteriores do grupo, observou-se que nesta razão molar é possível ver mais claramente a influência dos catalisadores no desempenho catalítico. Razões molar elevadas (maiores 1), tendem a apresentar elevados valores de rendimentos a ácido láctico (acima dos 90%) e isso dificultaria uma análise mais precisa do desempenhos dos diferentes catalisadores empregados neste trabalho (BRUNO *et al.*, 2020). Após o início dos testes catalíticos as duas horas iniciais foram descartadas devido à necessidade de purga da unidade catalítica. A cada hora amostras foram coletadas para posterior análise em cromatografia líquida. Os teste catalíticos foram realizados durante 30 h, sendo que não foi possível coletar as alíquotas da 7<sup>a</sup> a 24<sup>a</sup> h (período noturno).

A fase líquida foi analisada por cromatografia líquida (HPLC – High Performance Liquid Chromatography), utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo Prominence, com detector de índice de refração RID-10A e detector de ultravioleta e visível (UV/VIS) SPD-20AV. Uma coluna da Bio-Rad, modelo Aminex HPX-87H (300x7,8mm), que utiliza fase móvel acidificada 0,01 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com vazão de 0.6 mL/min e 60 °C. Curvas de calibração foram feitas para o glicerol, ácido láctico e 1,2-propanodiol, com a finalidade de quantificar os produtos formados e o glicerol não convertido.

### III.3.3 – Análise dos Resultados

O desempenho dos catalisadores em termos de conversão do glicerol, seletividade e rendimento aos produtos foi avaliado de acordo com as seguintes equações:

A conversão do glicerol (Conv(%)) foi definida de acordo com a Equação III.4:

$$\text{Conv}(\%) = \frac{M_{\text{Glic}}^{\text{in}} - M_{\text{Glic}}^{\text{out}}}{M_{\text{Glic}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{Equação III.4})$$

onde:

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

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

A seletividade ( $\text{Sel}_i(\%)$ ) e o rendimento ( $Y_i(\%)$ ) para um determinado produto  $i$  foram calculados de acordo com as Equações III.5 e III.6, respectivamente.

$$\text{Sel}_i(\%) = \frac{M_i \times nC_i}{3M_{\text{Glic}}^{\text{Conv}}} \times 100 \quad (\text{Equação III.5})$$

onde:

$M_i$  = concentração molar do produto  $i$ ;

$nC_i$  = número de átomos de carbono do produto  $i$ ;

$M_{\text{Glic}}^{\text{Conv}}$  = mols de glicerol convertido.

$$Y_i(\%) = \text{Conv}(\%) \times \frac{\text{Sel}_i(\%)}{100} \quad (\text{Equação III.6})$$

## Capítulo IV – Resultados e Discussão

### IV.1 – Caracterização dos catalisadores

#### IV.1.1 – Fluorescência de raios X (FRX)

Com a utilização da técnica de fluorescência de raios X (FRX), foi determinada a composição química dos catalisadores após toda a etapa de síntese. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela IV.1. É possível observar que todos os catalisadores apresentaram teores reais de óxido de cobre inferiores aos teores nominais (10%, 20% e 30% em massa de CuO). As diferenças podem ser atribuídas principalmente às perdas durante a preparação e ao caráter altamente higroscópico dos nitratos metálicos. É possível inferir a massa de água incorporada ao nitratos ocasionou uma redução da massa real de nitratos adicionada durante a pesagem. Considera-se também que uma fração relevante dos íons em solução não tenham precipitado durante o processo de adição da solução A à solução B, entretanto, fatores como imprecisão do equipamento e condições do reagente também podem influenciar a concentração obtida.

**Tabela IV.1** Composição química obtidas pela análise de FRX para os catalisadores calcinados a 500°C/ 3 h.

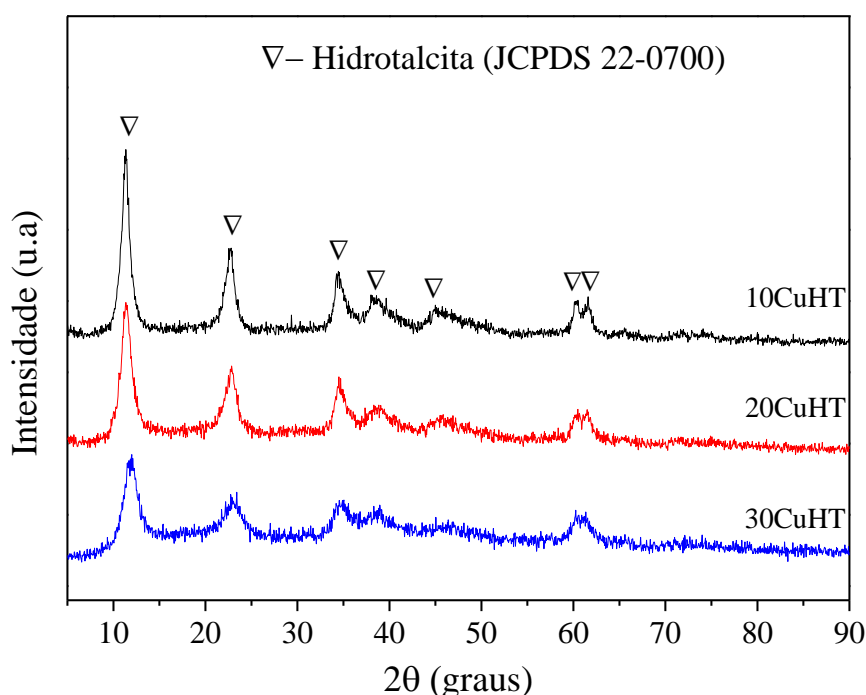
Catalisador	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
10CuHT	6,7	32,3	61,0
20CuHT	15,8	32,4	51,8
30CuHT	23,6	30,1	46,3

#### IV.1.2 – Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas com os catalisadores antes do processo de calcinação (Figura IV.1), após calcinados a 500 °C (Figura IV.2), após redução a 450 °C (Figura IV.3) e após 30 h de reação (Figura IV.4). A temperatura de redução foi definida com base nos resultados da análise de redução a temperatura programada (Figura IV.13).

A Figura IV.1 mostra os padrões de difração de raios X das amostras não calcinadas. As estruturas dos hidroxidos duplos lamelares foram formadas na coexistência de Cu, Mg e Al na formulação dos catalisadores. Como mostrado na figura, os principais picos encontrados estão localizados nos ângulos 2θ de 11,3°, 22,8°, 34,5°, 38,1°, 45,6°, 59,9° e 61,9°, que podem ser atribuídos aos planos cristalinos (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113), respectivamente, da hidrotalcita (CUI *et al.*, 2019). Comprovando que os catalisadores

10CuHT, 20CuHT e 30CuHT possuem como fase precursora a estrutura de um HTT (JCPDS 22-0700). A inexistência de outras fases nas amostras podem demonstrar que o  $\text{Cu}^{2+}$  foi capaz de substituir isomorficamente os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  nas camadas tipo-brucita, o que está relacionado com a semelhança entre os raios iônicos do  $\text{Cu}^{2+}$  (0,73Å) e  $\text{Mg}^{2+}$  (0,65Å) (KANNAN *et al.*, 2005). No entanto, comparando-se os três difratogramas, observa-se uma pequena perda de cristalinidade com o aumento progressivo do teor de Cu na formulação do catalisador.

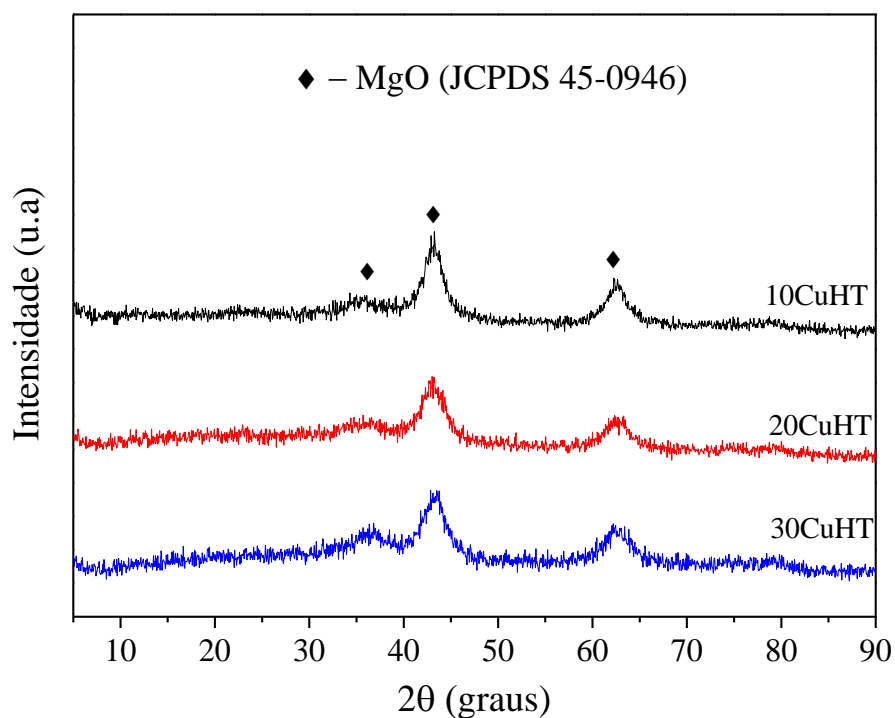


**Figura IV.1** Difração de raios X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT não calcinados.

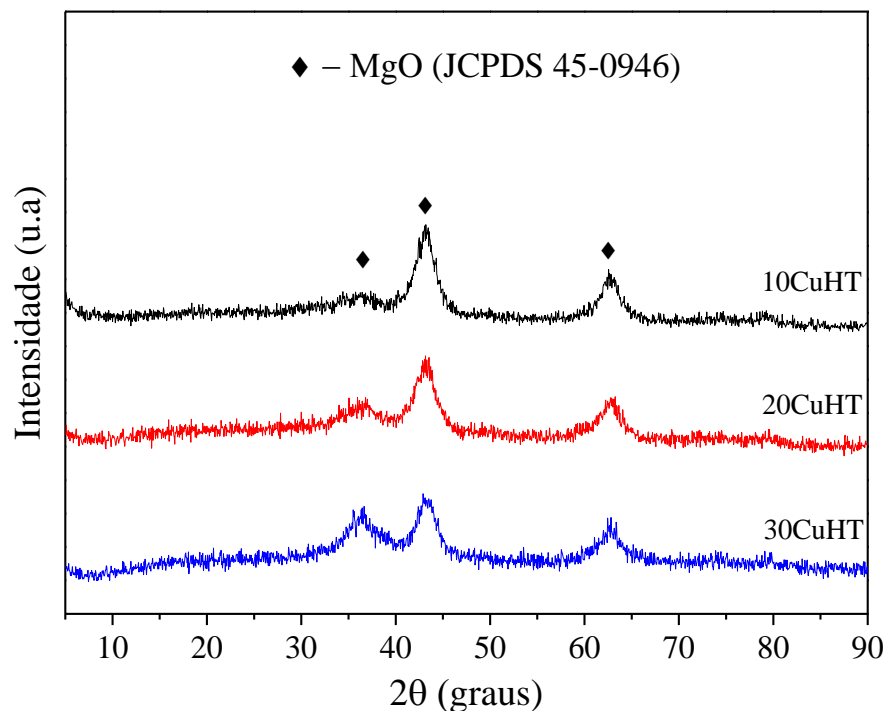
Após calcinação a 500 °C, todos os difratogramas dos catalisadores mostraram que a estrutura cristalina da HT foi completamente destruída (Figura IV.2). Zeng e colaboradores (2016) sugerem que após a calcinação,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$  se tornam as fases principais. Não foram observadas fases cristalinas da fase  $\text{CuO}$ , indicando a alta dispersão do  $\text{CuO}$  nos catalisadores. O material apresenta baixa cristalinidade, com picos de difração largos em  $2\theta = 36,9^\circ, 42,9^\circ$  e  $62,3^\circ$  (JCPDS 45-0945), padrão característico da periclase ( $\text{MgO}$ ).

A Figura IV.3 apresenta os padrões de difração do material após sua redução a 450 °C por 30min. Observa-se uma grande semelhança entre os padrões de difração das amostras calcinadas e reduzidas. É possível, entretanto, observar um pequeno aumento na intensidade dos picos, quando comparado as amostras não reduzidas, indicando um pequeno aumento na cristalinidade do material após sua redução. Não foram identificados picos de difração de raios

X referentes a fase do Cu metálico ( $\text{Cu}^0$ ). O principal pico de difração do  $\text{Cu}^0$  (JCPDS 04-0836) ( $2\theta = 43,3^\circ$ ) se sobrepõe ao pico do MgO, no entanto, o segundo pico de maior intensidade ( $2\theta = 50,4^\circ$ ) não foi observado em nenhum dos três catalisadores, sugerindo que o catalisador apresenta alta dispersão metálica.



**Figura IV.2** Difração de raios X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT após calcinação a 500 °C por 3 horas.



**Figura IV.3** Difração de raios X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT após calcinação a 500 °C por 3 horas, e posterior redução a 450°C por 30 minutos.

A Figura IV.4 exibe os padrões de difração de raios X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS após 30 h de reação. Picos de difração referentes à fase  $\text{Cu}^\circ$ , com principais picos localizados nos ângulos  $2\theta$  de 43,3°, 50,4° e 74,1° (JCPDS 04-0836) podem ser observados nos catalisadores 10CuHT e 30CuHT. Estes catalisadores tiveram o  $\text{CuO}$  reduzido antes da reação, e somente após o teste catalítico foi possível observar a presença da estrutura cristalina referente ao  $\text{Cu}^\circ$ , sugerindo a ocorrência de sinterização das partículas de  $\text{Cu}^\circ$ . No entanto, o catalisador 20CuHT não apresentou os picos característicos da fase de  $\text{Cu}^\circ$  após o período reacional e isso pode ser um indicativo de que o processo de sinterização das partículas de  $\text{Cu}^\circ$  foi menos significativo. Todos os catalisadores apresentam os picos característicos da fase de  $\text{CuO}$ , com picos principais de difração localizados em  $2\theta$  de 35,4°, 38,7° e 48,7° (JCPDS 48-1548), indicando que ocorre uma oxidação parcial do  $\text{Cu}^\circ$  durante a reação.

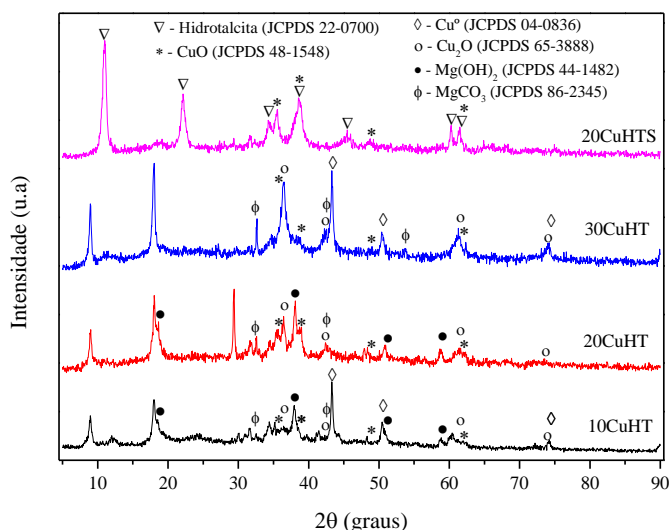
Os perfis de difração obtidos mostram o aparecimento de novas fases cristalinas de Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) com principais picos de difração em  $2\theta = 18,5^\circ, 32,9^\circ, 58,7^\circ$  e  $62,1^\circ$  (JCPDS 44-1482), Magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), com principal picos de difração em  $2\theta = 32,6^\circ$  e  $38,3^\circ$  (JCPDS 21-1307), e revela ainda que parte do  $\text{Cu}^\circ$  foi oxidado formando a fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , com principais



picos de difração em  $2\theta = 36,5^\circ, 42,4^\circ, 61,5$  e  $73,4^\circ$  (JCPDS 65-3288).

É possível observar uma fase que não pode ser identificada, com picos em  $2\theta = 8,9^\circ$  e  $17,9^\circ$  que aumentam de intensidade com o aumento da concentração de cobre. É plausível que tais picos sejam oriundos do deslocamento dos primeiros picos da fase de HT.

Kwon e colaboradores (2019) afirmaram que os três primeiros picos de DRX apresentados pela HT são gerados por uma rede formada a partir de materiais de intercadas, e que o desaparecimento ou deslocamento destes picos pode indicar que o conteúdo intercada destes planos foi modificado. Muitos estudos anteriores sobre HT relataram a liberação de moléculas de  $H_2O$  das camadas intermediárias de HTs acima de  $200^\circ C$  (BASU *et al.*, 2014; TONG *et al.*, 2016). Tong e colaboradores (2016) indicaram a que a razão água/ânion nos espaços interlamelares, e parâmetros como o espaço entre camadas e ângulos espaciais, estão relacionados. Basu e colaboradores (2013) relacionaram a expansão da distância intercada à reflexão do primeiro pico para valores de  $2\theta$  mais baixos. Levando em consideração os picos não identificados, é possível considerar que tenha ocorrido a reestruturação da HT a partir da mistura de óxidos adicionada ao reator, com possível alteração na composição do ânions interlamelares.



**Figura IV.4** Difração de raios de X dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidos após 30 h de reação.

Baskaran e colaboradores (2015) afirmaram que uma das propriedades mais notáveis da HT é o efeito de memória, que se reflete na calcinação da HT com a remoção dos ânions entre camadas e grupos hidroxila da água. Segundo os autores, a HT calcinada é capaz de readquirir a estrutura original em camadas em uma solução aquosa, quando existe presença de ânions

termicamente lábeis, e quando a temperatura de calcinação empregada for branda o suficiente para evitar a formação de espinélios.

Analisando os resultados da análise de DRX da amostra não reduzida 20CuHTS após a reação, observa-se que o efeito memória do HT foi responsável pela reestruturação da estrutura cristalina da HT após o período reacional, no entanto uma fase de CuO foi segregada da estrutura da HT.

Os perfis de difração demonstram que a atuação do efeito de memória foi verificado experimentalmente na amostra 20CuHTS. Estes resultados corroboram aqueles obtidos por Kwon e colaboradores (2020) que afirmaram que a partir de uma mistura de óxidos derivada de uma HT de Mg-Al, é possível retornar a estrutura de HT com a reidratação da mistura. Os autores também reportaram alterações estruturais durante a reidratação.

#### **IV.1.3 – Propriedades Texturais**

A Tabela IV.2 apresenta as áreas específicas pelo método BET e os volumes de poros obtidos pelo método BJH, dos catalisadores, antes e após calcinação a 500 °C por 3 horas. Observa-se que a calcinação dos HTT's resultou em um aumento na área específica e no volume de poros. Este aumento pode estar associado com as características das fases dos óxidos CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO. Di Cosimo e colaboradores (1998) verificaram que o MgO puro apresenta área específica de 125 m<sup>2</sup>/g. Em relação ao CuO, observou-se na literatura que quando puro e calcinado a 500 °C, apresenta área específica de 37,1 m<sup>2</sup>/g e um volume de poro de 0,287 cm<sup>3</sup>/g (TURKY *et al.*, 2001). A decomposição térmica de HTT's conduz à formação de óxidos de Mg-Al de alta área superficial. As áreas superficiais se tornam significativamente maiores do que nas dos precursores (DI COSIMO *et al.*, 1998). Di Cosimo e colaboradores (1998) verificaram que um HTT com percentual ponderal de 34,4% de Mg e 12,1% de Al apresentou área específica, após calcinação, de 238 m<sup>2</sup>/g. Acredita-se que a remoção de CO<sub>2</sub> durante a decomposição leva à formação de porosidade significativa. Isso é consistente com o aumento da área de superfície obtida nas amostras 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT. É possível inferir que o aumento da área específica pode favorecer um aumento da dispersão metálica, o que por sua vez, pode ter efeito direto na atividade catalítica.

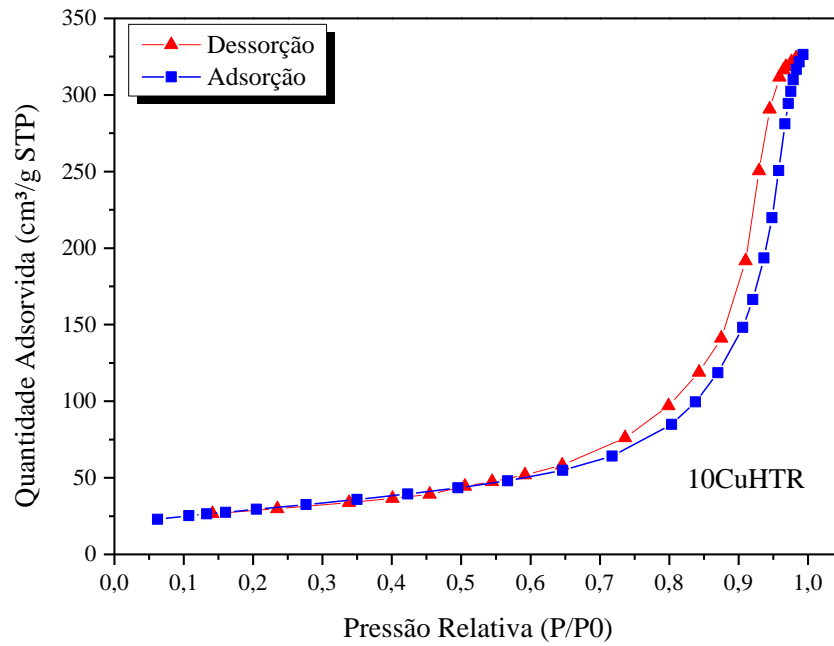
**Tabela IV.2** Propriedades texturais dos catalisadores antes e após calcinação a 500 °C/ 3h.

<b>Catalisador</b>	<b>S<sub>BET</sub>(m<sup>2</sup>/g)</b>		<b>V<sub>poro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>		<b>Tamanho de poro (Å)</b>	
	Antes da calcinação	Após a calcinação	Antes da calcinação	Após a calcinação	Antes da calcinação	Após a calcinação
<b>10CuHT</b>	105	235	0,428	0,549	164	133
<b>20CuHT</b>	101	193	0,370	0,352	149	119
<b>30CuHT</b>	88	221	0,334	0,443	159	127

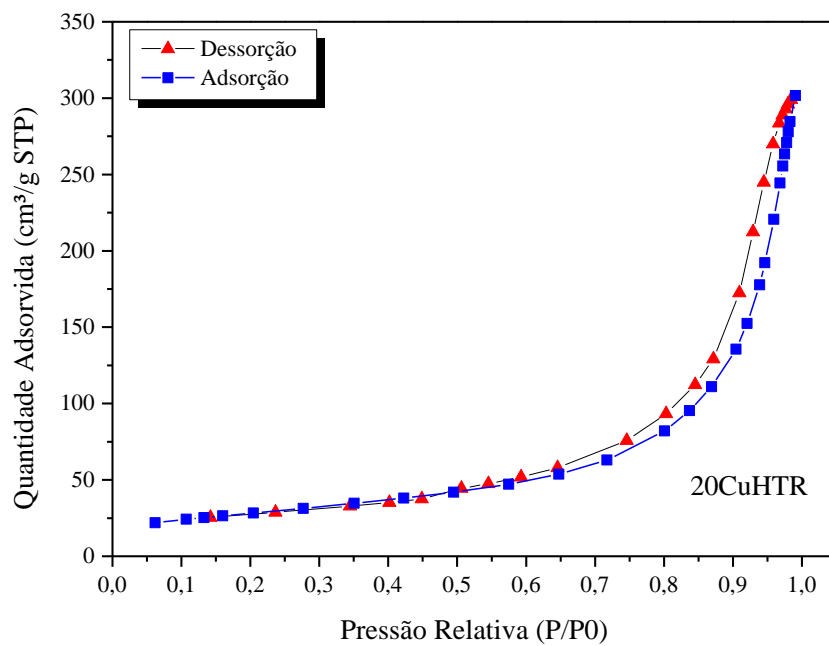
As áreas específicas dos catalisadores não calcinados apresentaram valores bastante próximos entre si e condizentes com o verificado na literatura. O mesmo foi observado para os catalisadores calcinados.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e são mostradas nas Figuras IV.5, IV.6, IV.7, IV.8, IV.9 e IV.10. As amostras dos catalisadores não calcinados serão denotadas como 10CuHTR, 20CuHTR e 30CuHTR de forma a diferencia-las dos catalisadores calcinados.

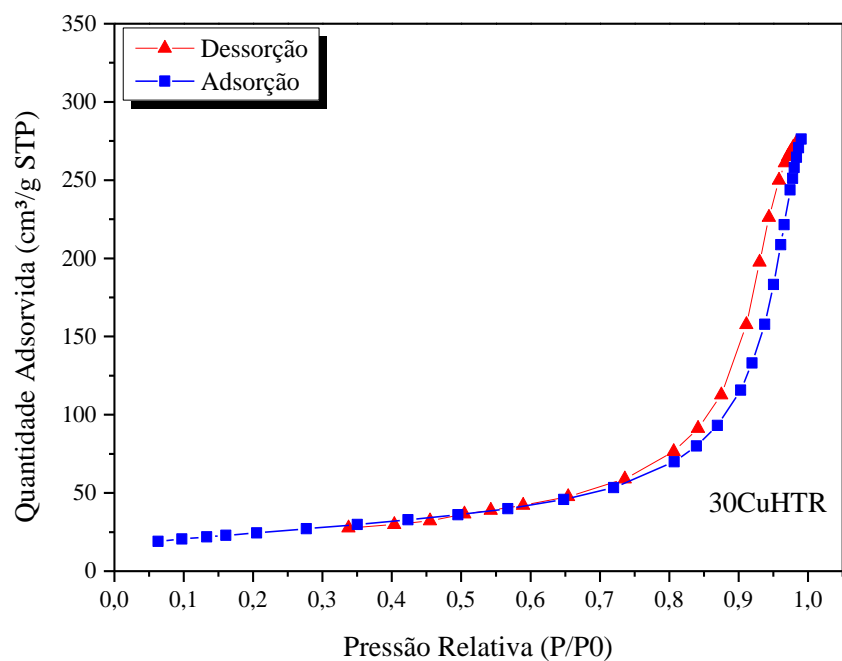
Todas as amostras exibiram isotermas com padrão do tipo IV (Classificação IUPAC), indicando que trata-se de um sólido mesoporoso com diâmetro médio de poros na faixa de 20-500 Å (CYCHOSZ E TOMMES, 2018). A existência de um ciclo de histerese entre o processo de adsorção-dessorção se deve a existência de formatos irregulares de poros em que ocorre o fenômeno de condensação capilar (GROSMAN e ORTEGA, 2005). Observa-se um loop de histerese mais semelhante ao tipo H3 em todas amostras, e com distribuição irregular de poros na faixa de 2-60 nm (Figura IV.11 e IV.12).



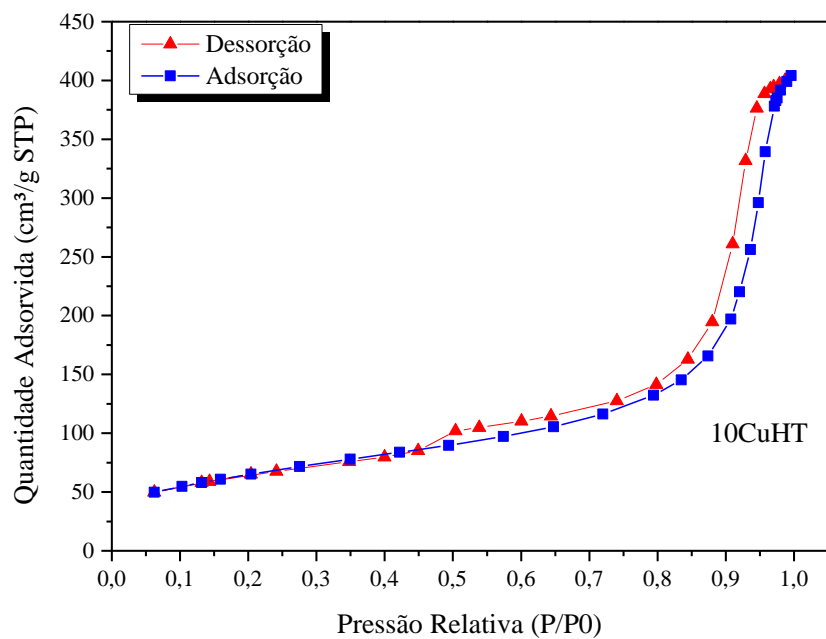
**Figura IV.5** Isotherma de adsorção – dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra 10CuHTR.



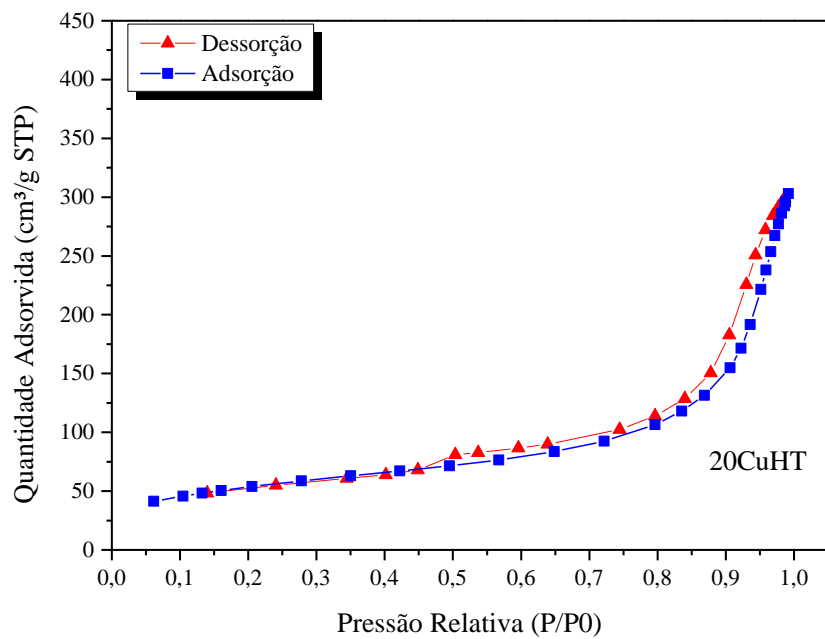
**Figura IV.6** Isotherma de adsorção – dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra 20CuHTR.



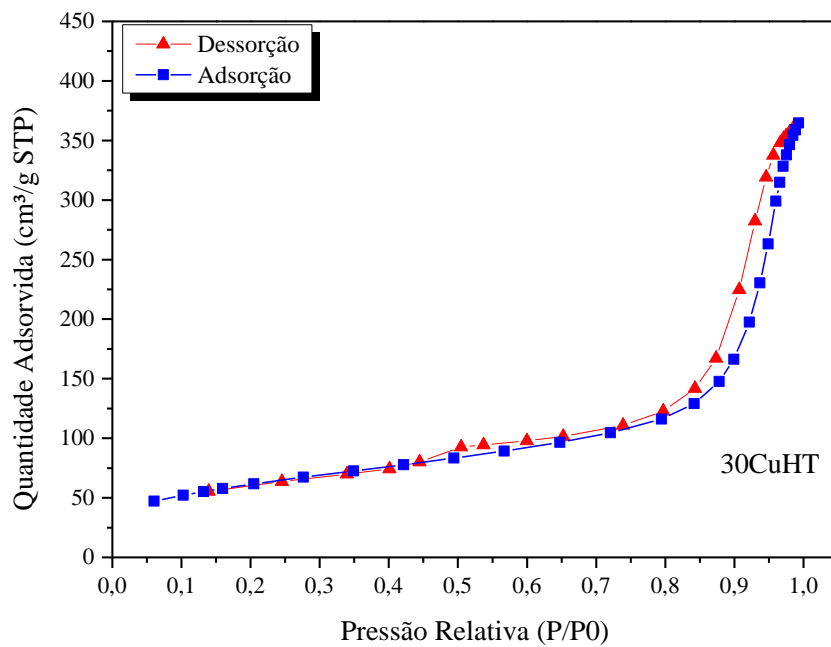
**Figura IV.7** Isotherma de adsorção – dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra 30CuHTR.



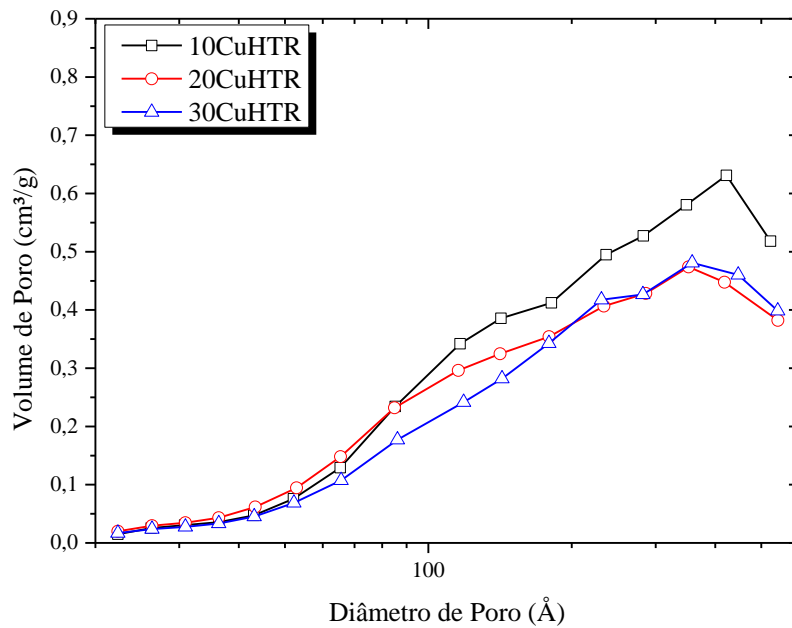
**Figura IV.8** Isotherma de adsorção – dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra 10CuHT após calcinação a 500 °C por 3 h.



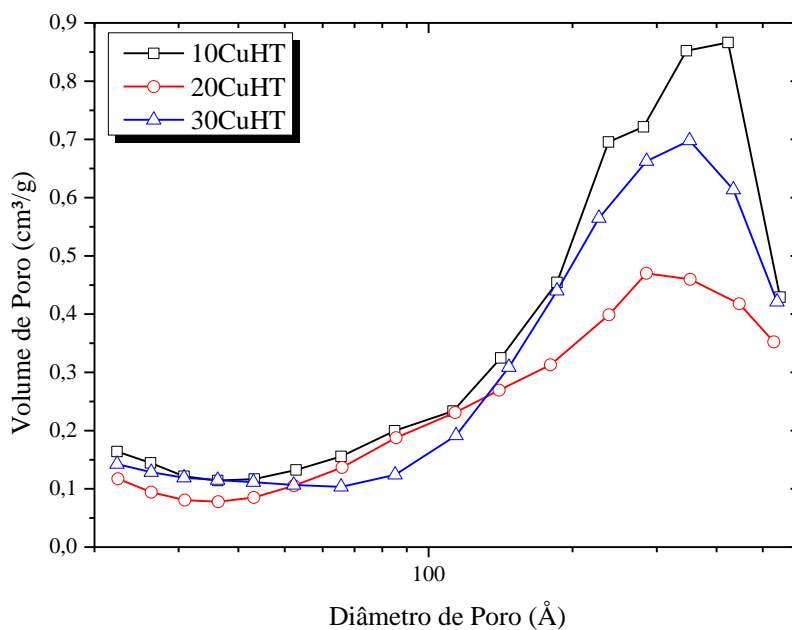
**Figura IV.9** Isotherma de adsorção – dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra 20CuHT após calcinação a 500 °C por 3 h.



**Figura IV.10** Isotherma de adsorção – dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra 30CuHT após calcinação a 500 °C por 3 h.



**Figura IV.11** Distribuição de tamanho de poros para os catalisadores não calcinados.



**Figura IV.12** Distribuição de tamanho de poros para os catalisadores após calcinação a 500 °C por 3 h.

O loop de histerese do tipo H3 é observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda (YURDAKAL *et al.*, 2019), e indica a presença de partículas de poro estreitas semelhantes a fendas com vazios internos de forma irregular e ampla distribuição de tamanho (JRABA *et al.*, 2021). Para as amostras calcinadas, estes poros são

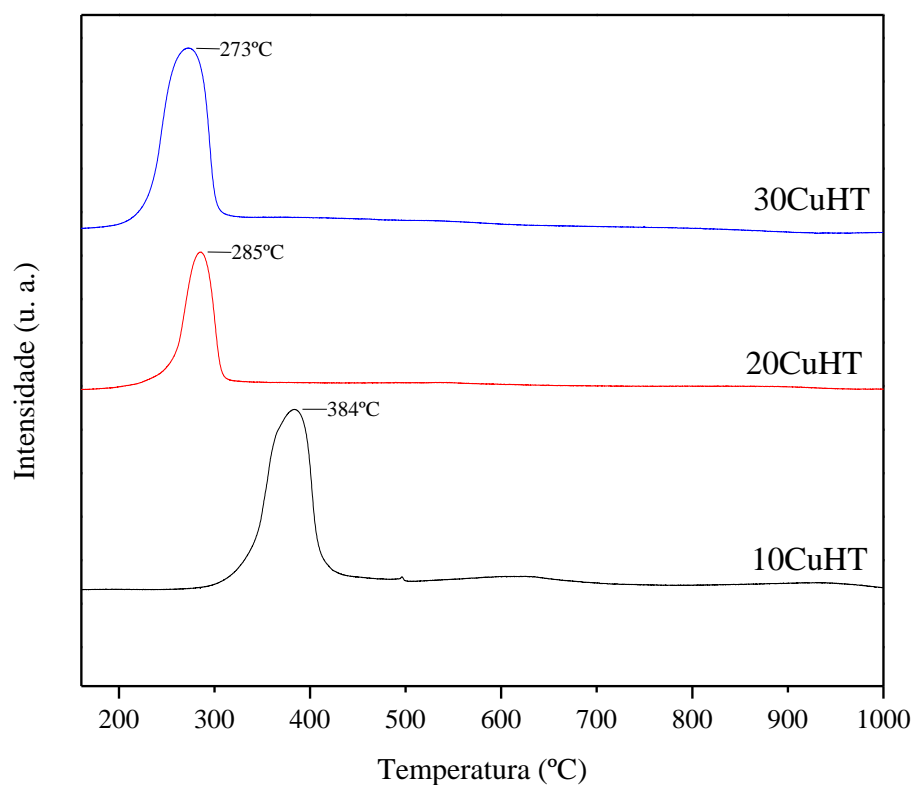
formados pelo colapso das camadas cristalinas durante a calcinação. A estrutura laminada ordenada é destruída, a pilha intercamada torna-se desordenada, juntamente com a agregação e empilhamento da fase de óxidos, de modo que os mesoporos são formados.

A formação de um grande número de mesoporos no catalisador fornece uma grande área específica, favorecendo a uma boa dispersão metálica, e além disso, o processo de transferência de massa torna-se facilitado, tais características podem resultar em um catalisador com boa atividade catalítica (ZENG *et al.*, 2016).

#### **IV.1.4 – Redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)**

A análise de TPR foi realizada sobre os catalisadores calcinados e os resultados estão apresentados na Figura IV.13. O óxido de cobre tem uma temperatura de redução na faixa de 200 a 400 °C (DUSSAULT *et al.*, 2005). Observamos que o aumento do teor de cobre sobre os catalisadores provocou uma diminuição da temperatura do pico máximo de redução. De acordo com a literatura, pico de redução em menores temperaturas pode ser atribuído à redução do cobre disperso sobre a superfície do catalisador, o qual possui uma menor interação com o suporte, e além disso, alta dispersão oferece uma maior área reativa e maior concentração de defeitos, desta forma, a redução do CuO pode iniciar em temperaturas mais baixas. Por outro lado, pico de redução em temperaturas maiores, pode ser atribuído à redução do cobre mássico (DOW *et al.*, 2000, YANG *et al.*, 2016 e VAN DER GRIFT *et al.*, 1990). Portanto, observamos que o aumento do teor de cobre sobre os catalisadores, evidencia um aumento na dispersão metálica, e isso está de acordo com os resultados obtidos de dispersão metálica (Tabela IV.5).





**Figura IV.13** Perfis TPR-H<sub>2</sub> dos catalisadores calcinados a 500 °C/ 3 h.

A Tabela IV.3 apresenta o grau de redução (GR) obtido para os catalisadores. O GR dos catalisadores 10CuHT e 30CuHT foram de 100 %, enquanto que a amostra 20CuHT, apresentou um GR de 55 %, um resultado não esperado, sugerindo que ocorreu algum problema durante a análise.

**Tabela IV.3** Temperatura do pico máximo de redução e grau de redução (GR).

Amostra	Temperatura do Pico (°C)	GR (%)
10CuHT	384	104
20CuHT	285	55
30CuHT	273	100

#### IV.1.5 – Dessorção a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>)

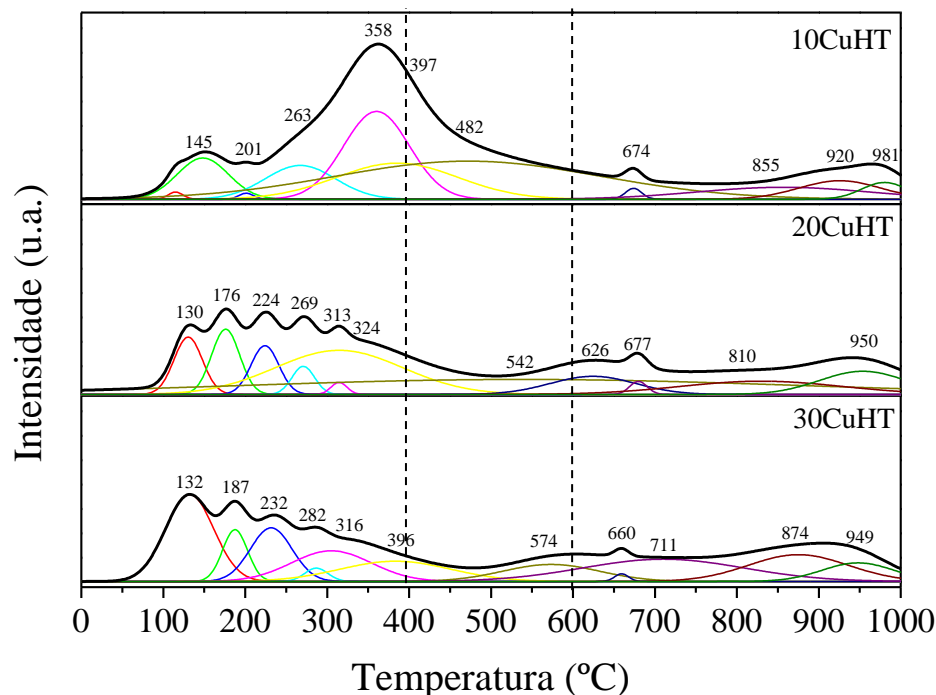
A basicidade dos catalisadores foi estudada pela análise de TPD-CO<sub>2</sub>. O gráfico foi dividido em três regiões de dessorção conforme a literatura: até 400 °C são considerados sítios básicos fracos, na faixa de 400-600 °C são considerados sítios básicos de força média e acima dos 600 °C são considerados sítios básicos fortes (ARAMENDÍA *et al.*, 2004).

Em todos os catalisadores, verifica-se uma quantidade superior de sítios básicos de baixa força, quando comparados a sítios de média força e alta força. Verificou-se uma variedade de picos de dessorção, indicando a presença de sítios básicos de diferentes forças.

Os perfis de dessorção dos catalisadores 20CuHT e 30CuHT se assemelham àqueles encontrados por Yuewen e colaboradores (2016) para catalisadores derivados HT's sintetizados por coprecipitação com concentração de aproximadamente 40% de Cu. O perfil exibido pelo catalisador 10CuHT tem semelhança com o exibido por um catalisador CuMg obtido por coprecipitação com cerca de 30% de Cu.

A Figura IV.14 exhibe os perfis de dessorção dos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT, após redução a 450 °C. Zeng e colaboradores (2016) observaram, ao trabalhar com HT's de cobre obtidas pelo métodos de coprecipitação, que há um aumento na força básica dos sítios quando se aumenta a concentração de cobre no catalisador até 28 % em massa de Cu, com posterior redução da força do mesmo com acréscimos subsequentes de Cu. Os resultados reportados por este autor estão em concordância com os obtidos em nosso trabalho, onde percebe-se que existe aumento da proporção de sítios fortes com o aumento da concentração de cobre até 30CuHT, catalisador que possui concentração de Cu equivalente a 18%, pela análise de FRX.

O catalisador 10CuHT apresentou a maior densidade básica ( $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ ), seguido do catalisador 20CuHT e 30CuHT. Isto está associado as propriedades básicas do suporte MgO, que tem um maior caráter doador de elétrons, uma vez que o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permanece relativamente constante nos catalisadores (Tabela IV.1). Yuewen e colaboradores (2016) afirmaram que por se tratar de um óxido alcalino, a concentração de MgO é capaz de aumentar o número de sítios básicos, especialmente os sítios considerados de média força. A quantificação de sítios básicos, bem como sua distribuição e densidade básica estão apresentados na Tabela IV.4.



**Figura IV.14** Perfis TPD-CO<sub>2</sub> dos catalisadores reduzidos a 450 °C.

**Tabela IV.4** Quantidade total de CO<sub>2</sub> desorvido, razão entre sítios básicos de força baixa, média e alta e densidade dos sítios básicos.

Amostra	CO <sub>2</sub> Desorvido (μmol CO <sub>2</sub> /g catalisador)	Razão de Sítios Básicos (Fracos:Médios:Fortes) (%)	Densidade de Sítios Básicos (μmol CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> )
10CuHT	791	53:25:22	3,4
20CuHT	641	53:13:34	3,3
30CuHT	691	54:11:35	3,1

#### IV.1.6 – Oxidação com óxido nitroso (N<sub>2</sub>O)

A Tabela IV.5 apresenta os valores de dispersão e da área superficial metálica do cobre, bem com o tamanho dos cristalitos de cobre. O catalisador 30CuHT apresentou a maior dispersão (41,9 %), seguido pelo catalisador 20CuHT (33,5 %), e pelo catalisador 10CuHT (19,9 %). A área superficial metálica seguiu a mesma tendência. Estes resultados corroboram com os dados obtidos por DRX, pois, embora o catalisador 30CuHT possui o maior teor de Cu em sua formulação, não foi possível identificar picos associados as fases de Cu (CuO e/ou Cu<sup>0</sup>), uma vez que elevada dispersão resulta em tamanho de partículas menores (2,5 nm). Por outro lado, o catalisador 10CuHT apesar de apresentar a menor dispersão, possui a menor

concentração de Cu em sua composição, assim, tais fatores podem estar contribuído para a não detecção por DRX.

**Tabela IV.5** Dispersão, área metálica do cobre e tamanho médio dos cristalitos de Cu<sup>o</sup>.

<b>Catalisador</b>	<b>Dispersão de Cu<sup>o</sup> (%)</b>	<b>A<sub>Cu</sub><sup>N<sub>2</sub>O</sup> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>d<sub>N<sub>2</sub>O</sub> (nm)<sup>a</sup></b>
<b>10CuHT</b>	19,9	6,8	5,3
<b>20CuHT</b>	33,5	27,1	3,1
<b>30CuHT</b>	41,9	51,0	2,5

<sup>a</sup>Determinado através da equação de Anderson (citação).

São múltiplos os fatores capazes de alterar a dispersão do cobre sobre a superfície catalítica, pode-se citar: a metodologia de síntese, a temperatura de calcinação, o teor de cobre, entre outros. Segundo Nagaraja e colaboradores (2004), a metodologia de síntese e do teor de cobre exercem influência sobre a dispersão de Cu<sup>o</sup> e a área metálica. Foi verificado um incremento na dispersão e na área metálica com o aumento da concentração de Cu em um catalisador de Cu/MgO preparado através do método de coprecipitação. Segundo os autores, a dispersão e área metálica estão diretamente relacionadas à formação de cristalitos maiores de CuO, o que diminuiu a dispersão e a área; e a interação entre o Cu e as vacâncias do oxigênio presentes na periclase, o que segundo o autor poderia aumentar a área disponível. Para Reddy e colaboradores (2009), o tamanho do cristalito pode ser considerado um aspecto crítico na análise destes parâmetros. Os autores realizaram a preparação de catalisadores pelo método coprecipitação utilizando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agente hidrolisante e observaram um aumento da dispersão de Cu e da área metálica com o incremento do teor de 15% para 20% em massa de cobre (Cu/MgO). O catalisador contendo 20% em massa de cobre apresentou uma área metálica de 2.5 m<sup>2</sup>/g e dispersão de Cu<sup>o</sup> de 18%. Ainda segundo os autores, menores tamanhos de partícula de CuO podem estar relacionados à alta dispersão e área destas espécies.

Aglomerção de espécies de CuO pode ser a razão para a formação de partículas maiores de Cu, e conseqüente diminuição da área metálica disponível. O catalisador 30CuHT (23,6% de CuO) preparado a partir de HTT's apresentou uma área metálica de 51 m<sup>2</sup>/g. A pequena diferença entre o resultado encontrado e o valor verificado na literatura pode ser atribuída à presença do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além do método de síntese por coprecipitação, que favorece uma maior dispersão quando comparado ao trabalho citado.

## IV.2 – Testes Catalíticos

Avaliou-se desempenho dos catalisadores em termos de conversão de glicerol e de rendimento e seletividade a AL. Identificou-se somente um subproduto na fase líquida: o 1,2-PDO (propilenoglicol), principal subproduto gerado em todas as reações.

### IV.2.1 – Testes de estabilidade

Os testes catalíticos tiveram um tempo total de reação de trinta horas, com as duas horas iniciais descartadas devido à purga da unidade catalítica. Testes de estabilidade são de extrema importância para a verificação da viabilidade do processo em escalas maiores, onde longos tempos de campanha são importantes.

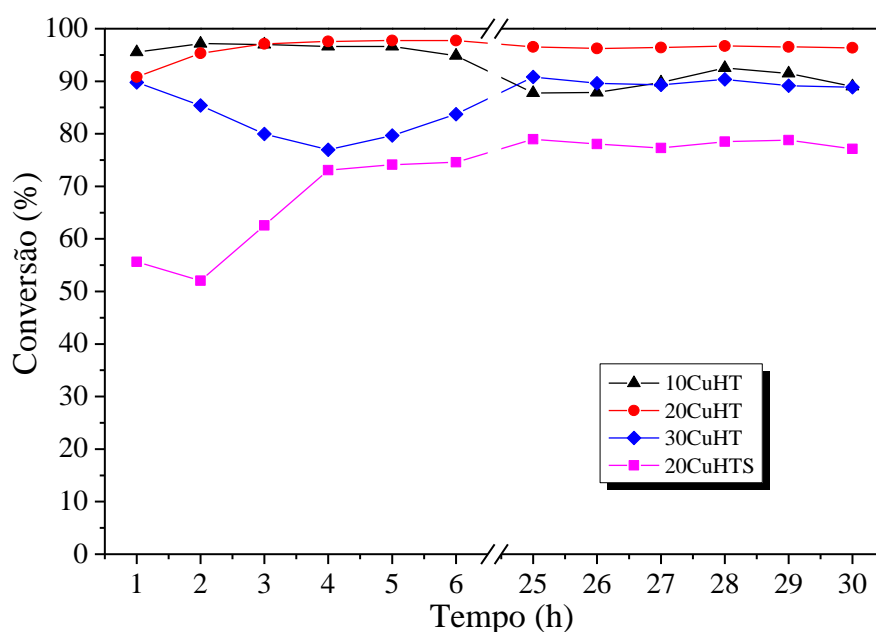
Sharninghausen e colaboradores (2014) verificaram em um teste com ausência de catalisador realizado em reator batelada e utilizando razão molar glicerol/KOH 1:1,1 a 115 °C que não houve formação de qualquer produto ou subproduto e a conversão de glicerol foi praticamente nula. No teste em branco (sem catalisador) realizado por Bruno e colaboradores (2018) empregando uma razão molar de NaOH/glicerol igual a 1 e 240 °C a 35 atm, os autores não observaram a formação de produtos ou subprodutos, e a conversão do glicerol foi praticamente nula. Por outro lado, na reação executada com catalisador a base de cobre (Cu/ZnO) sem a presença da base (NaOH), não houve formação de AL, mas obteve-se um rendimento de 8 % para 1,2-PDO e a conversão do glicerol foi de 12 % (MOREIRA *et al.*, 2016). Desta forma, observamos que é necessário o uso concomitante de meio alcalino e catalisador para obter a conversão do glicerol a AL.

Para verificar o efeito da concentração do cobre foram realizados três testes catalíticos sob as mesmas condições reacionais, com os catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT, além de um quarto teste com o catalisador que apresentou melhor desempenho em termos de rendimento a AL, entretanto, sem a etapa de redução. Este catalisador será nomeado aqui como 20CuHTS.

Em trabalhos anteriores do grupo, a temperatura reacional de 240 °C, com pressão de 35 atm (pressão necessária para manter os reagentes na fase líquida) foi a que apresentou os melhores resultados, assim, foi escolhida esta temperatura/pressão para avaliação dos catalisadores (BRUNO *et al.*, 2020; MOREIRA *et al.*, 2016). A solução de glicerol utilizada foi de 10 % em volume, com vazão de alimentação 0,041 mL/min e a massa de catalisador

utilizada em cada teste catalítico foi de 1,25 g, correspondendo a uma velocidade espacial WHSV (Weight Hourly Space Velocity) igual a  $2 \text{ h}^{-1}$ . A fim de observar um efeito maior dos catalisadores sobre a reação, utilizou-se uma razão molar de NaOH/glicerol igual a 0,75, uma vez que altas concentrações de NaOH, o efeito do catalisador sobre a reação torna-se menos evidente.

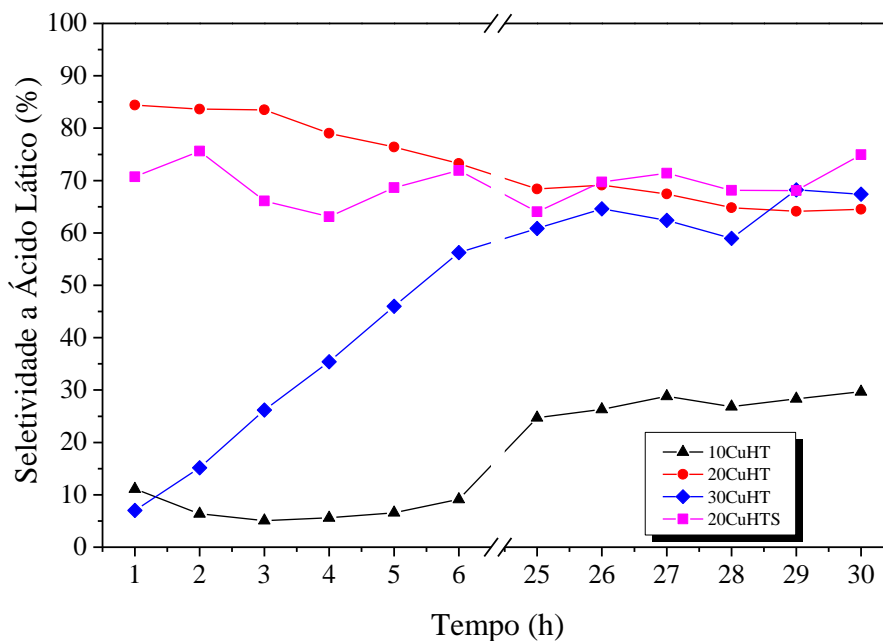
A Figura IV.15 apresenta a conversão de glicerol, obtidos durante as 30 horas de reação. Observa-se que depois de um período inicial os resultados se apresentaram relativamente estáveis. Após o período noturno, período compreendido entre 25<sup>a</sup> a 30<sup>a</sup> hora, todos os catalisadores que foram reduzidos apresentaram conversões médias na faixa de 89 a 97 %, enquanto o catalisador não reduzido (20CuHTS) apresentou a menor conversão média (78,1 %). Desta forma, demonstra-se que a fase óxido de cobre possui atividade catalítica, no entanto, para obtermos maiores conversão de glicerol torna-se necessário a redução do óxido de cobre.



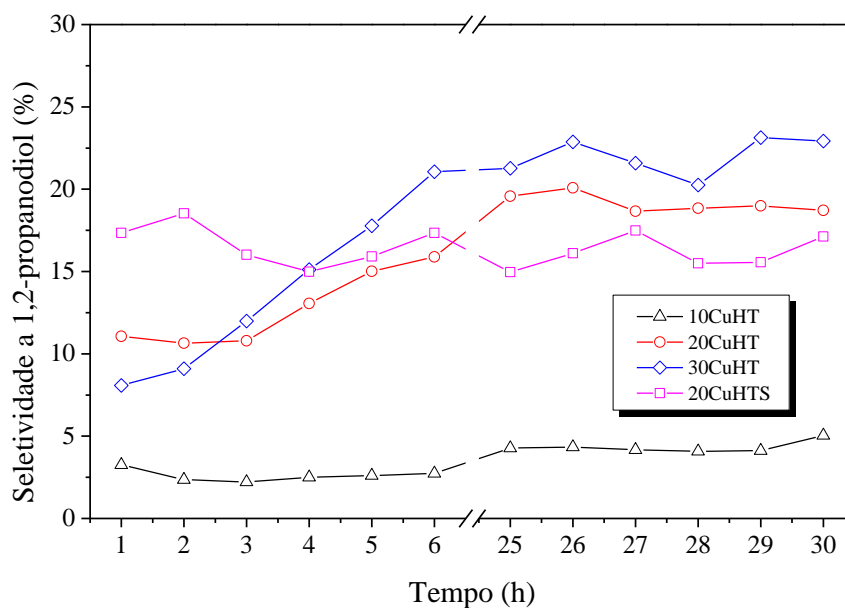
**Figura IV.15** Conversão do glicerol obtido para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV =  $2 \text{ h}^{-1}$ .

As Figuras IV.16 e IV.17 exibem as seletividades a AL e 1,2-PDO, respectivamente, obtidos durante as 30 horas de reação. Percebe-se que houve variação nas seletividades a AL apresentadas por todos os catalisadores nas 6 horas iniciais de reação. O teste catalítico executado com o catalisador 30CuHT, apresentou seletividade a AL e a 1,2-PDO crescente até a sexta hora, e após o período noturno, obteve-se valores relativamente estáveis. Já a conversão do glicerol observada para esse catalisador, manteve-se relativamente alta, na faixa dos 90-

75%, durante todo o período. Após o período noturno, os valores de seletividade apresentaram-se relativamente estáveis, tornando possível uma análise mais precisa do desempenho catalítico.



**Figura IV.16** Seletividade a AL para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidas durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h<sup>-1</sup>.



**Figura IV.17** Seletividade a 1,2-PDO para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidas durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h<sup>-1</sup>.

Os catalisadores 20CuHT e 20CuHTS foram aqueles que apresentaram as maiores seletividades a AL ao longo de toda a reação, iguais a 73,2% e 69,4%, respectivamente. Por outro lado, o catalisador 10CuHT apresentou os menores valores de seletividade média a AL (Tabela IV.6). O aumento do teor de cobre no catalisador (30CuHT) não resultou em um aumento significativo na seletividade para o produto de interesse (AL), no entanto, observamos que aumentos progressivos do teor de cobre, favorecem a formação do 1,2-PDO, que é o principal subproduto da reação (Figura IV.17). A seletividade média (25-30h) a 1,2-PDO obtida para os catalisadores foi de 3,49 %, 16,39 % e 18,82 %, respectivamente aos catalisadores 10CuHT, 20CuHT e 30CuHT. Observamos que o catalisador não reduzido (20CuHTS) apresentou uma menor seletividade a 1,2-PDO em relação ao catalisador 20CuHT, este resultado indica que a reação secundária, de formação de 1,2-PDO, apresenta uma maior dependência por sítios metálicos.

**Tabela IV.6** Conversão média do glicerol, seletividade e rendimento médios a AL obtidos na reação realizada a 240 °C/ 35 atm, razão molar NaOH/glicerol = 0,75, solução de glicerol a 10 % (v/v) e WHSV = 2h-1.

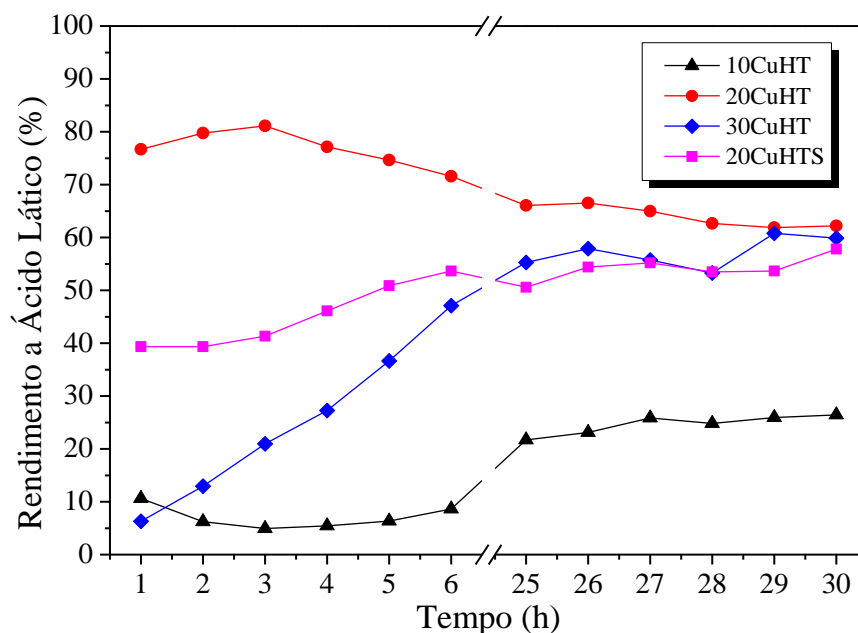
Valores médios						
Catalisador	Conversão do glicerol (%)		Seletividade a AL (%)		Rendimento a AL (%)	
	0h-30h	25h-30h	0h-30h	25h-30h	0h-30h	25h-30h
10CuHT	93,0	89,7	17,4	27,4	15,8	24,6
20CuHT	96,3	96,5	73,2	66,4	70,4	64,0
30CuHT	86,1	89,7	47,4	63,7	41,2	57,1
20CuHTS	71,7	78,1	69,4	69,4	49,6	54,2

O rendimento a AL, Figura IV.18, apresentou um comportamento semelhante à seletividade, no entanto, em patamares menores, uma vez que o rendimento depende da conversão do glicerol. Com isso, observa-se que o teste catalítico realizado com o catalisador 20CuHT foi o que apresentou os maiores rendimentos, tendo em vista a boa seletividade e os altos valores de conversão do glicerol obtida no teste catalítico. Embora o catalisador 20CuHTS tenha apresentado seletividades a AL semelhantes ao teste executado com o catalisador 20CuHT, a conversão do glicerol foi baixa, resultando em menores valores de rendimento a AL. Assim, observamos que para obtermos maiores rendimentos a AL torna-se necessário a redução do catalisador.

Os catalisadores 30CuHT e 20CuHTS apresentaram rendimentos semelhantes e



inferiores ao teste catalítico executado com o catalisador 20CuHT. O catalisador 10CuHT apresentou desempenho inferior aos demais durante todo o tempo reacional, apresentando rendimento máximo de 26%, aproximadamente.



**Figura IV.18** Rendimento a AL para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidas durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h<sup>-1</sup>.

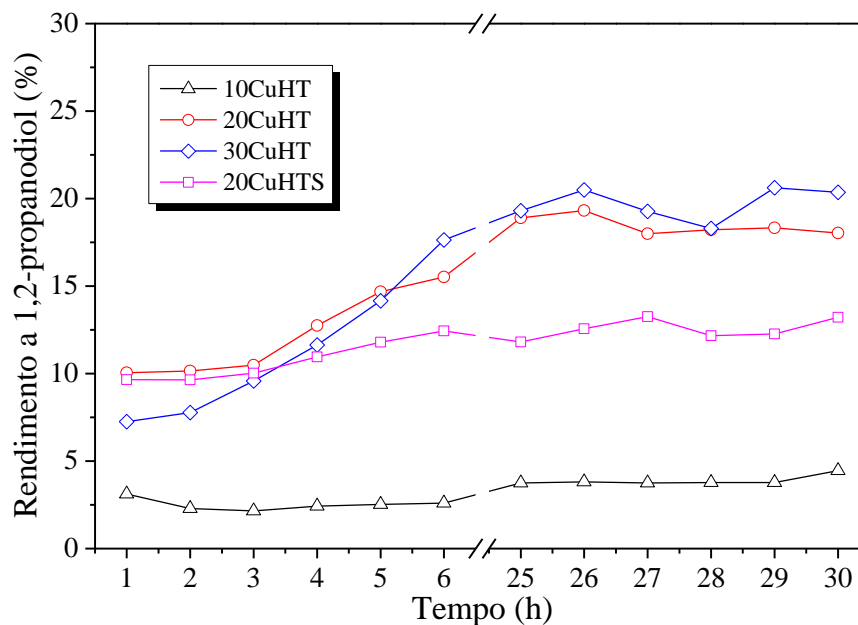
Assim como observado na seletividade a 1,2-PDO, o rendimento a 1,2-PDO seguiu aumentando com o aumento do teor de cobre nos catalisadores, passando de 4% (10CuHT) para valores na faixa dos 20% (30CuHT) (Figura IV.19).

A Tabela IV.6 exibe os valores médios da conversão do glicerol e o rendimento e seletividade a AL obtidos durante todo o período (0 a 30h) e após o período noturno (25 a 30h). É possível observar que os valores de conversão médios obtidos durante todo o período tendem a ser próximos dos valores verificados nas últimas 5 horas, o que indica que a conversão obteve desempenho consistente durante todo o período. A seletividade e o rendimento médios do catalisador 20CuHT foi superior aos demais, entretanto no cálculo realizado nas últimas 5 horas, é possível verificar que a variação do desempenho catalítico não é tão proeminente, indicando um desempenho próximo dos catalisadores 20CuHTS e 30CuHT.

Avaliando de forma global podemos classificar os catalisadores considerando o desempenho catalítico na seguinte ordem: 10CuHT < 20CuHTS < 30CuHT < 20CuHT. Pode-se também verificar que o catalisador não reduzido 20CuHTS apresenta boa atividade catalítica.

Destaca-se que na literatura não é muito amplo o uso do sistema reacional de fluxo

contínuo para a transformação de glicerol em AL. Além disso, não foram encontrados trabalhos na literatura que utilizam catalisadores de cobre, obtidos a partir de HTT's, para a reação de transformação do glicerol a AL em meio alcalino.



**Figura IV.19** Rendimento a 1,2-PDO para os catalisadores 10CuHT, 20CuHT, 30CuHT e 20CuHTS obtidas durante as 30 horas de reação utilizando solução de glicerol a 10 % (v/v), razão molar NaOH/glicerol = 0,75, 240 °C/ 35 atm e WHSV = 2 h<sup>-1</sup>.

Dois dos melhores resultados encontrados na literatura são os trabalhos de Sharninghausen e colaboradores (2014) que utilizaram catálise homogênea para a conversão de glicerol a AL com a presença de complexos de Irídio. Foi utilizada 0,6% molar de catalisador, temperatura de 130 °C, 1 atm, glicerol puro, e razão de Glicerol/KOH igual a 1/1.1, alcançando 98% de conversão e cerca de 96% de seletividade a AL. Shen e colaboradores (2010) utilizaram catálise heterogênea para a conversão de glicerol a AL e alcançou uma seletividade ao AL em torno de 86% com conversão de glicerol na faixa de 100% (sistema em batelada, 90 °C, 1 atm, solução aquosa de glicerol 0,22 mol/L, razão de molar NaOH/glicerol de 4.1) utilizando catalisadores de metal nobre (Ouro/Platina).

Em relação a catalisadores de cobre suportado, os melhores resultados foram encontrados por Moreira e colaboradores (2016) com conversão de glicerol a AL na faixa dos 95% e seletividade a AL na faixa dos 96% (240°C, 35 atm, solução aquosa 10% de glicerol, razão de molar NaOH/Glicerol de 1.0), Yang e colaboradores (2016), que verificaram conversão do glicerol a AL na faixa dos 100% com seletividade a AL na faixa dos 94% (240°C, 35 atm, solução aquosa 1,4M de glicerol, razão de molar NaOH/Glicerol de 1.0) e Bruno e

colaboradores (2020), que verificaram conversão do glicerol a AL de cerca de 100 % com seletividade a AL na faixa dos 99% (240°C, 35 atm, solução aquosa 10 % de glicerol, razão de molar NaOH/Glicerol de 1.5).

Os rendimentos a AL obtidos neste trabalho, foram inferiores em relação aos trabalhos citados, mas isso provavelmente está relacionado ao fato de termos utilizado uma razão molar NaOH/glicerol relativamente baixa (0,75). Pois, como observado por Bruno e colaboradores (2020), pode se atingir rendimentos a AL próximo a 100 % quando utilizam-se razões molares de NaOH/glicerol superiores a 1,25.

Uma análise global dos ensaios de caracterização nos indica que o catalisador 30CuHT possui muitas das propriedades que o validariam como um catalisador sujeito a apresentar um desempenho catalítico superior aos demais. Dentre essas características podemos citar: a concentração mais elevada de cobre, maior área específica, maior grau de redução, maior dispersão metálica e maior basicidade. Entretanto, pode-se observar que apesar da proximidade dos valores de seletividade e rendimento médios nas últimas 5 horas de reação observadas para os catalisadores 20CuHT e 30CuHT, o catalisador 20CuHT é aquele que de fato apresenta melhor desempenho.

Como já foi citado no trabalho, é amplamente aceito na literatura que a conversão hidrotérmica de glicerol em ácido láctico tem como etapa inicial a desidrogenação de glicerol em gliceraldeído. Posteriormente gliceraldeído sofre desidratação para formar 2-hidroxi-prop-2-enal, que através de um rearranjo molecular, conhecido como tautomerização ceto-enólica, transforma a hidroxila presente no 2-hidroxi-prop-2-enal em uma cetona, formando piruvaldeído, e finalmente, o piruvaldeído é convertido em lactato por um mecanismo semelhante ao rearranjo do ácido benzílico. Segundo Ftouni e colaboradores (2015), o primeiro passo no processo que produz gliceraldeído ocorre nos sítios metálicos, enquanto outras etapas ocorrem em solução na presença do grupo hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). No entanto, nos sítios metálicos o 2-hidroxi-prop-2-enal e piruvaldeído também podem ser hidrogenados produzindo 1,2-PDO.

O fato de o catalisador 20CuHT ter apresentado desempenho superior pode ser um indicativo de que, durante a conversão do glicerol a ácido láctico em meio alcalino, existe um ponto onde o processo reacional passa a ser governado pelas reações secundárias que ocorrem em fase líquida devido à presença das hidroxilas, de maneira que a reação inicial que ocorre sob a superfície do metal passa a ter pouca influência a partir de determinada concentração.

## Capítulo V – Conclusões e Sugestões

### V.1 – Conclusões

Catalisadores de cobre obtidos a partir de precursores do tipo-hidrotalcita (10CuHT, 20CuHT e 30CuHT, 20CuHTS) tiveram seus desempenhos testados nas reações de conversão do glicerol a AL. A análise DRX dos mesmos mostrou que o método de coprecipitação é capaz de gerar compostos com estrutura da hidrotalcita, e que o procedimento de calcinação causa o colapso destas estruturas, gerando um material com baixa cristalinidade. Este método também demonstrou que todos os catalisadores não exibiram picos de difração referente ao cobre metálico, indicando que a fase metálica de cobre está bem dispersa no suporte.

Análise das propriedades texturais dos catalisadores revelou que a adição gradual de cobre faz com que os mesmos apresentem menor área BET, entretanto após a calcinação dos mesmos, essa tendência deixa de ser seguida e a área específica BET dos catalisadores calcinados passa a ser guiada por três efeitos concorrentes: o somatório das áreas específicas dos óxidos que atuam como suporte, a possibilidade do CuO bloquear parcialmente os poros da alumina e a dispersão da fase CuO. O somatório dos efeitos citados poderia justificar a distribuição irregular das áreas específicas frente ao aumento da concentração de CuO.

Análise de redução a temperatura programada, demonstrou que ocorre uma redução da temperatura do pico máximo de redução com o aumento do teor de CuO. Esse comportamento foi associado ao aumento da dispersão do CuO, uma vez que, a temperatura de redução das partículas de CuO altamente dispersas ocorrem em menores temperaturas, enquanto a redução do CuO mássico ocorre em temperaturas superiores. Esse comportamento foi corroborado pela análise de oxidação com N<sub>2</sub>O, a qual demonstrou haver um aumento da dispersão metálica com o aumento do teor de cobre sobre os catalisadores. O estudo da basicidade (TPD-CO<sub>2</sub>) mostrou que há um aumento na força básica dos sítios e redução na basicidade total com o aumento do teor de cobre.

A conversão média (25-30h) do glicerol obtida nos testes catalíticos ficou na faixa dos 90 a 96% para os catalisadores reduzidos, enquanto o catalisador não reduzido (20CuHTS) apresentou uma redução em sua conversão de 96,5% para 78,1%, demonstrando que o catalisador reduzido (20CuHT) apresenta desempenho superior ao catalisador não reduzido (20CuHTS), o que pode estar relacionado à influência do cobre metálico na primeira etapa (desidrogenação) da transformação do glicerol em ácido láctico, pois esta ocorre em sítios metálicos e depende diretamente da área metálica. No entanto, embora o catalisador 20CuHTS

não possua sítios metálicos, a fase óxido (CuO) possui atividade catalítica. Isto está de acordo com o observado no DRX dos catalisadores usados, pois observou-se a formação de CuO e Cu<sub>2</sub>O sem consequências para o desempenho catalítico, o qual se manteve estável após a estabilização da unidade reacional.

O catalisador com teor intermediário de cobre (20CuHT), apresentou um desempenho ligeiramente superior em termos de seletividade e rendimento a ácido láctico em relação ao catalisador com maior teor de cobre (30CuHT), além disso, observou-se que para obter bons resultados são necessários teores de cobre acima dos 10% (m/m), uma vez que o catalisador 10CuHT (6,7% Cu m/m) apresentou baixos valores de rendimentos a ácido láctico. As caracterizações demonstraram que o catalisador 30CuHT possui maior área específica, maior grau de redução, maior dispersão metálica e maior basicidade, em relação ao catalisador 20CuHT, no entanto, tais ganhos nas propriedades deste catalisador não refletiram em um maior desempenho catalítico. Isso pode ser um indicativo de que durante a conversão do glicerol a ácido láctico em meio alcalino, a reação sofre forte influência das reações que ocorrem em fase líquida devido à presença das hidroxilas. Além disso, o DRX do catalisador 20CuHT após reação, não apresentou picos de difração associados à fase de Cu<sup>0</sup>, indicando que o Cu<sup>0</sup> encontra-se mais disperso sobre o catalisador em relação ao catalisador 30CuHT. Embora o catalisador 20CuHT tenha apresentando picos de difração associados a fases óxidas de cobre (CuO e Cu<sub>2</sub>O), a oxidação total da fase de Cu<sup>0</sup> pode ser descartada, uma vez que a fase óxida de cobre apresenta menor atividade catalítica (20CuHTS).

Os catalisadores exibiram boa estabilidade catalítica durante o período avaliado, entretanto verificou-se que a seletividade e rendimento apresentaram variações consideráveis nas primeiras seis horas, o que pode estar associada à estabilização da unidade reacional. Analisando o desempenho catalítico em termos de conversão de glicerol e rendimento a ácido láctico, os catalisadores podem ser classificados na seguinte ordem: 10CuHT < 30CuHT < 20CuHT.

## V.2 – Sugestões de Trabalhos Futuros

- Avaliar o ciclo de reutilização dos catalisadores, após regeneração.
- Realizar testes catalíticos de estabilidade com duração maior do que 30h.
- Realizar testes catalíticos com mais variações na concentração de CuO de modo analisar de modo mais específico o ponto ótimo para o desempenho catalítico de catalisadores

derivados de HTT's.

- Realizar testes catalíticos com maior concentração de glicerol.
- Analisar o efeito das impurezas presente na glicerina bruta de origem direta do biodiesel.
- Estudo de viabilidade econômica deste processo para um possível scale-up em escala piloto e industrial, com cálculo de produtividade, disponibilidade de matéria-prima, custos gerais e receita gerada.
- Realizar testes com diferentes HT's, utilizando diferentes metais em sua síntese.

## Referências Bibliográficas

ABBOUD, J., SCHOBING, J., LEGROS, G., BONNETY, J., TSCHAMBER, V., BRILLARD, A., ... & DA COSTA, P. **Impacts of oxygenated compounds concentration on sooting propensities and soot oxidative reactivity: Application to Diesel and Biodiesel surrogates.** *Fuel*, v. 193, p. 241-253, 2017.

ADENIYI, A. G., & IGHALO, J. O. **A review of steam reforming of glycerol.** *Chemical Papers*, v. 73, n. 11, p. 2619-2635, 2019.

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

Alternrgymag.com – **Global Biodiesel Market Analysis and Forecasts to 2020.** Fonte: [https://www.altenergymag.com/content.php?post\\_type=1498](https://www.altenergymag.com/content.php?post_type=1498). (Acesso: 29/11/2021).

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2020.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso: em 10/09/2021.

ARRUDA, C. C., CARDOSO, P. H. L., DIAS, I. M. M., & SALOMÃO, R. **Hydrotalcite (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)·4H<sub>2</sub>O): a potentially useful raw material for refractories.** In: *56th International Colloquium on Refractories*. 2013. p. 25-26.

BAGNATO, G., IULIANELLI, A., SANNA, A., & BASILE, A. **Glycerol production and transformation: a critical review with particular emphasis on glycerol reforming reaction for producing hydrogen in conventional and membrane reactors.** *Membranes*, v. 7, n. 2, p. 17, 2017.

BASAĞ, S., PIWOWARSKA, Z., KOWALCZYK, A., WEGRZYN, A., BARAN, R., GIL, B., ... & CHMIELARZ, L. **Cu-Mg-Al hydrotalcite-like materials as precursors of effective catalysts for selective oxidation of ammonia to dinitrogen—The influence of Mg/Al ratio and calcination temperature.** *Applied Clay Science*, v. 129, p. 122-130, 2016.

BASKARAN, T., CHRISTOPHER, J., & SAKTHIVEL, A. **Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials.** *Rsc Advances*, v. 5, n. 120, p. 98853-98875, 2015.

BASU, D., DAS, A., STÖCKELHUBER, K. W., WAGENKNECHT, U., & HEINRICH, G. (2014). **Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites.** *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 3, p. 594-626, 2014.

BIRCH, Eugenie L. **A Review of “Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability” and “Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change”** Intergovernmental Panel on Climate Change.(2014).(Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change). New York, NY: *Cambridge University Press*. 2,621 pages.

BRUNO, A. M., CHAGAS, C. A., SOUZA, M. M., & MANFRO, R. L. **Lactic acid production from glycerol in alkaline medium using Pt-based catalysts in continuous flow reaction system.** *Renewable Energy*, v. 118, p. 160-171, 2018.

BRUNO, A. M., SIMÕES, T. D., SOUZA, M. M., & MANFRO, R. L. **Cu catalysts supported on CaO/MgO for glycerol conversion to lactic acid in alkaline medium employing a continuous flow reaction system.** *RSC Advances*, v. 10, n. 52, p. 31123-31138, 2020.

CANNILLA, C., GIACOPPO, G., FRUSTERI, L., TODARO, S., BONURA, G., & FRUSTERI, F. **Techno-economic feasibility of industrial production of biofuels by glycerol etherification reaction with isobutene or tert-butyl alcohol assisted by vapor-permeation membrane.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 98, p. 413-424, 2021.

CHMIELARZ, L., KUŚTROWSKI, P., RAFALSKA-ŁASOCHA, A., & DZIEMBAJ, R. **Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems.** *Thermochimica Acta*, v. 395, n. 1-2, p. 225-236, 2002.

CUI, C., MA, J., WANG, Z., LIU, W., LIU, W., & WANG, L. **High performance of Mn-doped MgAlO<sub>x</sub> mixed oxides for low temperature NO<sub>x</sub> storage and release.** *Catalysts*, v. 9, n. 8, p. 677, 2019.

CYCHOSZ, K. A. & TOMMES, M. **Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials.** *Engineering*, v. 4, n. 4, p. 559-566, 2018.

DA SILVA RUY, A. D., DE BRITO ALVES, R. M., HEWER, T. L. R., DE AGUIAR PONTES, D., TEIXEIRA, L. S. G., & PONTES, L. A. M. **Catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1, 3-propanediol: A review of chemical routes and market.** *Catalysis Today*, v. 381, p. 243-253, 2021.

DA SILVA RUY, A. D., FERREIRA, A. L. F., BRESCIANI, A. É., DE BRITO ALVES, R. M., & PONTES, L. A. M. **Market Prospecting and Assessment of the Economic Potential of Glycerol from Biodiesel.** *In Biomass*. IntechOpen.2020.

DE OLIVEIRA, R. A., KOMESU, A., ROSSELL, C. E. V., & MACIEL FILHO, R. **Challenges and opportunities in lactic acid bioprocess design—From economic to production aspects.** *Biochemical Engineering Journal*, v. 133, p. 219-239, 2018.

DELEPLANQUE, J., DUBOIS, J. L., DEVAUX, J. F., & UEDA, W. **Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts.** *Catalysis Today*, v. 157, n. 1-4, p. 351-358, 2010.

DEMSASH, H. D., & MOHAN, R. **Steam reforming of glycerol to hydrogen over ceria promoted nickel–alumina catalysts.** *international journal of hydrogen energy*, v. 41, n. 48, p. 22732-22742, 2016.

DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., & APESTEGUIA, C. R. **Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides.** *Journal of Catalysis*, v. 178, n. 2, p. 499-510, 1998.

DOW, W. P., WANG, Y. P., & HUANG, T. J. **TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ $\gamma$ -**



**alumina-supported copper oxide catalyst.** *Applied Catalysis A: General*, v. 190, n. 1-2, p. 25-34, 2000.

DUSSAULT, L., DUPIN, J. C., DUMITRIU, E., AUROUX, A., & GUIMON, C. **TPR and XPS studies of acid–base properties of NiCuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors.** *Thermochimica acta*, v. 434, n. 1-2, p. 93-99, 2005.

FTOUNI, J., VILLANDIER, N., AUNEAU, F., BESSON, M., L. DJAKOVITCH AND C. PINEL. **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.

GENG, G., WEI, R., LIANG, T., ZHOU, M., & XIAO, G. **Hydrogenolysis of glycerol to propanediols on Cu–Ca–Al hydrotalcites derived catalysts.** *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 117, n. 1, p. 239-251, 2016.

GROSMAN, A., & ORTEGA, C. **Nature of capillary condensation and evaporation processes in ordered porous materials.** *Langmuir*, v. 21, n. 23, p. 10515-10521, 2005.

HAAS, T., NEHER, A., ARNTZ, D., KLENK, H., & GIRKE, W. **U.S. Patent No. 5,426,249.** Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. 1995.

HAIDER, M. H., DUMMER, N. F., ZHANG, D., MIEDZIAK, P., DAVIES, T. E., TAYLOR, S. H., ... & HUTCHINGS, G. J. **Rubidium-and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein.** *Journal of Catalysis*, v. 286, p. 206-213, 2012.

HE, J., WEI, M., LI, B., KANG, Y., EVANS, D. G., & DUAN, X. **Preparation of layered double hydroxides.** In: *Layered double hydroxides*. Springer, Berlin, Heidelberg. p. 89-119. 2006.

HINRICHSEN, O., GENGER, T., & MUHLER, M. **Chemisorption of N<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> for the Surface Determination of Copper Catalysts.** *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, v. 23, n. 11, p. 956-959, 2000.

HÖÖK, M., & TANG, X. **Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review.** *Energy policy*, v. 52, p. 797-809, 2013.

HU, W., KNIGHT, D., LOWRY, B., & VARMA, A. **Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt– Bi/C catalyst: optimization of catalyst and reaction conditions.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 21, p. 10876-10882, 2010.

JANAUN, J., & ELLIS, N. **Glycerol etherification by tert-butanol catalyzed by sulfonated carbon catalyst.** *Journal of Applied Sciences (Faisalabad)*, v. 10, n. 21, p. 2633-2637, 2010.

JEM, K. J., & TAN, B. **The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid).** *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 2, p. 60-70, 2020.

JRABA, N., MAKHLOUF, T., DELAHAY, G., & TOUNSI, H. **Catalytic activity of Cu/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared from aluminum scraps in the NH<sub>3</sub>-SCO and in the NH<sub>3</sub>-SCR of NO.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 6, p. 9053-9064, 2022.

KAMATH, P. V., THERESE, G. H. A., & GOPALAKRISHNAN, J. **On the existence of hydrotalcite-like phases in the absence of trivalent cations.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 128, n. 1, p. 38-41, 1997.

KANNAN, S., DUBEY, A., & KNOZINGER, H. (2005). **Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol.** *Journal of Catalysis*, v. 231, n. 2, p. 381-392, 2005.

KATRYNIOK, B., PAUL, S., CAPRON, M., LANCELOT, C., BELLIERE-BACA, V., REY, P., & DUMEIGNIL, F. **A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein.** *Green chemistry*, v. 12, n. 11, p. 1922-1925, 2010.

KISHIDA, H., HASEGAWA, T., MORIYA, T., OHARA, H., & NOMURA, N. **Operation of bench plants producing racemic lactic acid and lactide isomers from glycerol, a by-product of biodiesel fuel production process.** *Energy Procedia*, v. 56, p. 187-194, 2014.

KISHIDA, H., JIN, F., ZHOU, Z., MORIYA, T., & ENOMOTO, H. **Conversion of glycerin into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction.** *Chemistry Letters*, v. 34, n. 11, p. 1560-1561, 2005.

KWON, D., KANG, J. Y., AN, S., YANG, I., & JUNG, J. C. **Tuning the base properties of Mg–Al hydrotalcite catalysts using their memory effect.** *Journal of Energy Chemistry*, v. 46, p. 229-236, 2020.

LARI, G. M., PASTORE, G., HAUS, M., DING, Y., PAPADOKONSTANTAKIS, S., MONDELLI, C., & PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery.** *Energy & Environmental Science*, v. 11, n. 5, p. 1012-1029, 2018.

LAURIOL-GARBEY, P., POSTOLE, G., LORIDANT, S., AUROUX, A., BELLIERE-BACA, V., REY, P., & MILLET, J. M. M. **Acid–base properties of niobium-zirconium mixed oxide catalysts for glycerol dehydration by calorimetric and catalytic investigation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, n. 1-2, p. 94-102, 2011.

LEE, S. H., & MOON, D. J. **Studies on the conversion of glycerol to 1, 2-propanediol over Ru-based catalyst under mild conditions.** *Catalysis today*, v. 174, n. 1, p. 10-16, 2011.

LEONETI, A.B., ARAGÃO-LEONETI, V., DE OLIVEIRA, S.V.W.B. **Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol.** *Renewable Energy*, v. 45, p. 138-145, 2012.

LU, Y.; ZHANG, Z.; XU, Y.; LIU, Q.; QIAN, G. **CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel.** *Bioresource technology*, v. 190, p. 438-441, 2015.

M. DE BRUYN, V. L. BUDARIN, A. MISEFARI, S. SHIMIZU, H. FISH, M. COCKETT, A. J. HUNT, H. HOFSTETTER, B. M. WECKHUYSEN AND J. H. CLARK. **Geminal diol of dihydrolevoglucosenone as a switchable hydrotrope: a continuum of green nanostructured Solvents.** *ACS sustainable chemistry & engineering*, v. 7, n. 8, p. 7878-7883, 2019.

MALIŠOVÁ, M., HORŇÁČEK, M., MIKULEC, J., HUDEC, P., & JORÍK, V. **FTIR study of hydrotalcite.** *Acta Chimica Slovaca*, v. 11, n. 2, p. 147-156, 2018.

MANFRO, ROBINSON LUCIANO. **Produção de hidrogênio por reforma do glicerol utilizando catalisadores de Ni-Cu obtidos a partir de precursores do tipo-hidrotalcita** [Rio de Janeiro] 2013. XX, 162 p., (EQ/UFRJ, D.Sc., Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2013). Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.

MARTINEZ, F. A. C., BALCIUNAS, E. M., SALGADO, J. M., GONZALEZ, J. M. D., CONVERTI, A., & DE SOUZA OLIVEIRA, R. P. **Lactic acid properties, applications and production: A review.** *Trends in food science & technology*, v. 30, n. 1, p. 70-83, 2013.

MARU, M. S., PATEL, P., KHAN, N. U. H., & SHUKLA, R. S. **Copper Hydrotalcite (Cu-HT) as an Efficient Catalyst for the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid.** *Current Catalysis*, v. 9, n. 1, p. 59-71, 2020.

MIZUGAKI, T., ARUNDHATHI, R., MITSUDOME, T., JITSUKAWA, K., & KANEDA, K. **Selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol using heterogeneous copper nanoparticle catalyst derived from Cu–Al hydrotalcite.** *Chemistry letters*, v. 42, n. 7, p. 729-731, 2013.

MONISHA, J.; HARISH, A.; SUSHMA, R.; MURTHY, K. T. P.; BLESSY, B.; MATHEW, A. S. **Biodiesel: A Review.** *Journal of Engineering Research and Applications*, v. 3, n. 6, p. 902-907, 2013.

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

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

NAKAGAWA, Y., SHINMI, Y., KOSO, S., & TOMISHIGE, K. **Direct hydrogenolysis of glycerol into 1, 3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst.** *Journal of Catalysis*, v. 272, n. 2, p. 191-194, 2010.

NAUTIYAL, P.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. **Production and characterization of biodiesel from algae.** *Fuel Processing Technology*, v. 120, p. 79-88, 2014.

PAGLIARO, MARIO; ROSSI, MICHELE. **Glycerol: properties and production.** *The future of glycerol*, v. 2, p. 1À28, 2010.

PURUSHOTHAMAN, R. K. P., VAN HAVEREN, J., 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 CeO<sub>2</sub> support.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, p. 92-100, 2014.

R. CIRIMINNA, C. DELLA PINA, M. ROSSI, M. PAGLIARO. **Understanding the glycerol market.** *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 116, n. 10, p. 1432-1439, 2014.

RANE, S. A., PUDI, S. M., & BISWAS, P. **Esterification of glycerol with acetic acid over highly active and stable alumina-based catalysts: A reaction kinetics study.** *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 30, n. 1, p. 33-45, 2016.

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

REDDY, K. H. P., RAHUL, R., REDDY, S. S. V., RAJU, B. D., & RAO, K. R. **Coupling of 1, 4-butanediol dehydrogenation reaction with the hydrogenation of nitrobenzene over Cu/MgO catalysts.** *Catalysis Communications*, v. 10, n. 6, p. 879-883, 2009.

RODRIGUES, E. G., PEREIRA, M. F., DELGADO, J. J., CHEN, X., & ÓRFÃO, J. J. **Enhancement of the selectivity to dihydroxyacetone in glycerol oxidation using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes.** *Catalysis Communications*, v. 16, n. 1, p. 64-69, 2011.

RODRÍGUEZ RUIZ, J., PÁJARO PAYARES, A., & MEZA FUENTES, E. **Synthesis and structural characterization of Zn-Al-Cu hydrotalcites.** *Revista Colombiana de Química*, v. 45, n. 3, p. 33-38, 2016.

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

SATO, S., TAKAHASHI, R., SODESAWA, T., YUMA, K. I., & OBATA, Y. **Distinction between surface and bulk oxidation of Cu through N<sub>2</sub>O decomposition.** *Journal of Catalysis*, v. 196, n. 1, p. 195-199, 2000.

SCHNEIDER, W.D.H., DOS REIS, L., FONTANA, R.C., DILLON, A.J.P., CAMASSOLA, M. **Exploring strategies for the use of glycerol in the production of cellulases and xylanases, and the use of these enzymes in the hydrolysis of lignocellulosic biomass.** *Industrial Crops and Products*, v. 122, p. 114-118, 2018.

SENER, C., PETROLINI, D. D., MCCLELLAND, D. J., HE, J., BALL, M. R., LIU, Y., ... & WECKHUYSSEN, B. M. **Catalytic hydrogenation of dihydrolevoglucosenone to levoglucosanol with a hydrotalcite/mixed oxide copper catalyst.** *Green Chemistry*, v. 21, n. 18, p. 5000-5007, 2019.

SHARNINGHAUSEN, L. S., CAMPOS, J., MANAS, M. G., & CRABTREE, R. H. **Efficient selective and atom economic catalytic conversion of glycerol to lactic acid.** *Nature Communications*, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2014.

- SHEN, Y., ZHANG, S., LI, H., REN, Y., & LIU, H. **Efficient synthesis of lactic acid by aerobic oxidation of glycerol on Au–Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts.** *Chemistry—A European Journal*, v. 16, n. 25, p. 7368-7371, 2010.
- SRINIVAS, M., SREE, R., RAVEENDRA, G., KUMAR, C. R., PRASAD, P. S., & LINGAIAH, N. **Selective etherification of glycerol with tert-butanol over 12-tungstophosphoric acid catalysts supported on Y-zeolite.** 2014.
- TALEBIAN-KIAKALAEI, A., AMIN, N. A. S., & HEZAVEH, H. **Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 28-59, 2014.
- TEN DAM, J., & HANEFELD, U. **Renewable chemicals: dehydroxylation of glycerol and polyols.** *ChemSusChem*, v. 4, n. 8, p. 1017-1034, 2011.
- TOKLU, E. **Biomass energy potential and utilization in Turkey.** *Renewable Energy*, v. 107, p. 235-244, 2017.
- TONG, X., CHOI, P., LI, S., SHI, Y., & ZHANG, H. **Molecular dynamics study on structure evolution of monocarboxylic acid intercalated layered double hydroxides.** *RSC advances*, v. 6, n. 101, p. 98804-98811, 2016.
- TURKY, A. E. M. M., RADWAN, N. R., & EL-SHOBAKY, G. A. **Surface and catalytic properties of CuO doped with MgO and Ag<sub>2</sub>O.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 181, n. 1-3, p. 57-68, 2001.
- TUZA, P. V., MANFRO, R. L., RIBEIRO, N. F., & SOUZA, M. M. **Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni–Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors.** *Renewable Energy*, v. 50, p. 408-414, 2013.
- VAN DER GRIFT, C. J. G., WIELERS, A. F. H., MULDER, A., & GEUS, J. W. **The reduction behaviour of silica-supported copper catalysts prepared by deposition-precipitation.** *Thermochimica acta*, v. 171, p. 95-113, 1990.
- VELUTURLA, S., ARCHNA, N., SUBBA RAO, D., HEZIL, N., INDRAJA, I. S., & SPOORTHY, S. **Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review.** *Biofuels*, v. 9, n. 3, p. 305-314, 2018.
- VIDAL, M. D. F. **Produção e uso de biocombustíveis no Brasil.** *Caderno Editorial Etene*, v. 79, ano 4, n. 79, p. 12, 2019.
- VITAL, M. H. F. **Aquecimento global: acordos internacionais, emissões de CO<sub>2</sub> e o surgimento dos mercados de carbono no mundo.** *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, v. 24, n. 48, p. 167-244, 2018.
- WALGODE, P. M., FARIA, R. P., & RODRIGUES, A. E. **A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: A sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone.** *Catalysis Reviews*, v. 63, n. 3, p. 422-511, 2021.
- XU, Y., RAMANATHAN, V., & VICTOR, D. G. **Global warming will happen faster than we think.** *Nature*, v. 564, p.30-32, 2018

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 ZrO<sub>2</sub>-supported CuO catalysts.** *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 759-767, 2016.

YASIN, M. H. M.; MAMAT, R.; YUSOP, A. F.; RAHIM, R.; AZIZ, A.; SHAH, L. A. **Fuel Physical Characteristics of Biodiesel Blend Fuels with Alcohol as Additives.** *Procedia Engineering*, v. 53, p.701-706, 2013.

YUAN, Z., WANG, J., WANG, L., XIE, W., CHEN, P., HOU, Z., & Zheng, X. **Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol on Cu/MgO catalysts.** *Bioresource Technology*, v. 101, n. 18, p. 7088-7092, 2010.

YUAN, Z., WANG, L., WANG, J., XIA, S., CHEN, P., HOU, Z., & ZHENG, X. **Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, n. 3-4, p. 431-440, 2011.

YURDAKAL, S., GARLISI, C., ÖZCAN, L., BELLARDITA, M., & PALMISANO, G. **(Photo) catalyst characterization techniques: adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations.** In: *Heterogeneous photocatalysis.* Elsevier, 2019. p. 87-152.

ZENG, Y., ZHANG, T., XU, Y., YE, T., WANG, R., YANG, Z., ... & JU, S. **Cu/Mg/Al hydrotalcite-like hydroxide catalysts for o-phenylphenol synthesis.** *Applied Clay Science*, v. 126, p. 207-214, 2016.

ZHANG, C., WANG, T., LIU, X., & DING, Y. **Cu-promoted Pt/activated carbon catalyst for glycerol oxidation to lactic acid.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 424, p. 91-97, 2016.

ZHIMING, Z. H. O. U., XUN, L., TIANYING, Z., WENBIN, H. O. N. G., CHENG, Z., & WEIKANG, Y. U. A. N. **Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n. 3, p. 384-390, 2010.