

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Aline Raymundo Pereira da Silva



Avaliação da basicidade promovida por Ca e
Mg em catalisadores de Pt/K10 para oxidação
de glicerol

RIO DE JANEIRO

2022

Aline Raymundo Pereira da Silva

AVALIAÇÃO DA BASICIDADE PROMOVIDA POR Ca e Mg EM CATALISADORES
DE Pt/K10 PARA OXIDAÇÃO DE GLICEROL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador(es): Profa. Mariana de Mattos Vieira Mello de Souza, D. Sc.
Profa. Chaline Detoni, D. Sc.

Rio de Janeiro

2022

CIP - Catalogação na Publicação

R586a Raymundo Pereira da Silva, Aline
Avaliação da basicidade promovida por Ca e Mg em catalisadores de Pt/K10 para oxidação do glicerol / Aline Raymundo Pereira da Silva. -- Rio de Janeiro, 2022.
75 f.

Orientador: Mariana De Mattos Vieira Mello Souza.
Coorientador: Chaline Detoni.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Química Industrial, 2022.

1. Oxidação de glicerol. 2. Catalisadores Pt/K10.
3. Basicidade promovida por Ca e Mg. I. De Mattos Vieira Mello Souza, Mariana, orient. II. Detoni, Chaline, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Aline Raymundo Pereira da Silva

AVALIAÇÃO DA BASICIDADE PROMOVIDA POR Ca e Mg EM CATALISADORES
DE Pt/K10 PARA OXIDAÇÃO DO GLICEROL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico
Industrial.

Aprovado em 02 de Dezembro de 2022

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

Profa. Chaline Detoni, D. Sc., UFRJ

Prof. Robinson Luciano Manfro, D. Sc., UFRJ

João Paulo da Silva Queiroz Menezes, D.Sc., UFRJ

Rio de Janeiro

2022

*À minha amada avó Laiza e em memória de meus queridos pais
Jorge e Rosemary, dedico todo meu amor e minha gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus e todos os orixás, pois nos momentos mais desafiadores da minha vida, a minha fé foi o meu alicerce e com ela pude acreditar que todos os meus sonhos seriam possíveis. Conquistar e celebrar a minha formação acadêmica, ao lado de minha avó Laiza de Castro e meu irmão Thiago é a minha maior felicidade.

Às minhas orientadoras Chaline e Mariana, muito obrigada por todo apoio, credibilidade, ensino e afeto. Ambas são professoras acolhedoras e incentivadoras, e, com certeza, isso fez toda diferença. Para sempre lembrarei com carinho da Chaline por ter me ofertado minha primeira oportunidade na EQ. Sou grata por isso e por todo aprendizado durante e depois da IC.

Aos amigos que fiz durante anos de curso, meu muito obrigada. Mas, destaco a parceria de quem levarei para vida inteira: Mariana Sampaio, Letícia Franco e Luiza Lomba. Nossos choros e desesperos pré e pós prova valeram a pena. Estamos nos formando juntas.

Aos companheiros de LabtecH, pessoas que me ensinaram muito. Afirmo que guardarei com carinho cada risada e momentos descontraídos, afinal, a vida se torna mais leve quando caminhamos juntos. O meu sincero e afetuoso obrigada para: João Menezes, Raquel, Thamiris, prof. Robinson, Germildo, Isabela Cesario, Thiago, Raquel Massad, Fillipe Nery, Will e Matheus. Agradeço principalmente à Isabelle Cândido e ao Ricardo por cada ajuda e explicação em muitas análises.

Ao Laboratório de Tecnologias Verdes (GREENTEC) pelas análises de adsorção de N₂ (BET).

A todos os mestres que lecionaram e construíram minha formação profissional, muita gratidão por tudo até aqui. O ensino e a pesquisa são a esperança para a transformação social. Obrigada! Em especial, à professora Valéria, do DPI, que foi minha coordenadora de curso nos primeiros semestres da UFRJ e me orientou com empatia em momentos difíceis.

“Nada é tão nosso quanto os nossos sonhos.”
(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Raymundo Pereira da Silva, Aline. **Avaliação da basicidade promovida por Ca e Mg em catalisadores de Pt/K10 para oxidação do glicerol.** Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Sabe-se que o glicerol é um coproduto da reação de transesterificação de triglicerídeos para a geração de biodiesel. A conversão do glicerol à produtos de maior valor agregado é uma perspectiva interessante. Uma rota promissora é a de oxidação do glicerol à ácido glicérico (GLYA), ácido glicólico (GLYCA), gliceraldeído (GLYALD) e di-hidroxiacetona (DHA). Nesse estudo foi investigado o efeito da promoção por óxidos básicos de Ca e Mg na atividade de catalisadores de Pt suportada em argila K10. Os catalisadores foram preparados com 3 %m/m de Pt e 15% m/m de CaO ou MgO. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por: difração de raios X, fluorescência de raios X, TPD-CO₂ e TPD-NH₃, adsorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura. Foram realizadas reações em um intervalo de 60 a 120 mL.min⁻¹ de ar sintético, com temperaturas de 60°C até 80°C. Todos os catalisadores foram capazes de oxidar o glicerol e as maiores conversões foram obtidas na maior temperatura. Entre os catalisadores promovidos com óxidos a maior seletividade à DHA, um dos produtos de maior valor agregado, foi de 38% na vazão de 90 mL.min⁻¹ para o catalisador promovido com MgO a 80 °C. Porém, o catalisador ácido Pt/K10 foi mais hábil na produção de DHA, e nas mesmas condições, utilizando 120 mL.min⁻¹ de oxidante, a seletividade a DHA obtida foi de superior a 60%. Consequentemente, acredita-se que a influência da oferta de O₂ varia conforme a especificidade do sítio catalítico ativo. Os sítios Pt-O* e Pt-OH*, que são gerados no sistema com a ação dos óxidos básicos na etapa lenta da reação de oxidação do glicerol, indicam que o aumento da vazão de oxidante favorece de forma limitada e não linear a seletividade a GLYALD. Fato que está de acordo com a tendência apontada pela literatura. De modo geral, o aumento da concentração de sítios básicos fortes e moderados foi determinante e tornou o sistema mais seletivo a GLYA, produto igualmente valioso que o DHA. Os resultados em termos de seletividade para o catalisador promovido com CaO, à 80°C e 120 mL.min⁻¹ de ar foram de: 17% GLYA, 42% GLYALD e 12% DHA. O catalisador promovido com MgO, para as mesmas condições apresentou seletividades de 18% GLYA, 35% GLYALD e 27% DHA. O catalisador Pt/K10, na maior vazão de oxidante e temperatura obteve: 10% GLYA, 15% GLYALD e 64% DHA.

Palavra-chave: oxidação de glicerol; catalisadores Pt/K10; óxidos básicos.

ABSTRACT

Glycerol is a coproduct obtained from the transesterification of triglycerides for biodiesel production. Glycerol oxidation is a noble pathway reaction for glycerol conversion into added value products. Following that perspective, the products of glycerol oxidation are: Glyceric acid (GLYA), glycolic acid (GLYCA), glyceraldehyde (GLYALD) and dihydroxyacetone (DHA). Concerning to glycerol oxidation products, GLYA and DHA are the most valuable products. Due to a limited research of oxidation reaction using Pt and promoted with Ca and Mg oxides, the main goal of this work is to provide data, adding information about this matter. The catalysts were prepared with 3 wt% Pt and 15 wt% CaO or MgO. The synthesized catalysts were characterized by: X-ray diffraction, X-ray fluorescence, TPD-CO₂ and TPD-NH₃, N₂ adsorption, and Scanning Electron Microscopy. Reactions were performed at different synthetic air flow rates (60, 90 and 120 L.min⁻¹) and at different temperatures (60, 70 and 80 °C). All the tested catalysts were able to promote glycerol oxidation. Between the catalysts promoted with oxides, the highest selectivity to DHA was reached close to 40%, at a flow rate of 90 mL.min⁻¹ and at 80°C. However, the Pt/K10 acid catalyst was more skillful in the production of DHA with DHA selectivity upper to 60% at 120 mL.min⁻¹ of oxidant and at 80°C. It is believed that the influence of O₂ supply varies according to the specificity of the active catalytic site. The Pt-O* and Pt-OH* sites, generated in the system with the action of basic oxides, in the slow step of the glycerol oxidation reaction, indicates that the increase in the oxidant flow favors in a limited and non-linear way the selectivity to GLYALD. The results in terms of selectivity for the catalyst promoted with CaO, at 80°C and 120 mL.min⁻¹ of air were: 17% GLYA, 42% GLYALD and 12% DHA. The catalyst promoted with MgO, for the same conditions, presented selectivities of 18% GLYA, 35% GLYALD and 27% DHA. The Pt/K10 catalyst, at the highest oxidant flow and temperature obtained: 10% GLYA, 15% GLYALD and 64% DHA.

Keywords: Oxidation of glycerol; catalyst Pt/K10; basic oxides.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO

1.1- Objetivos.....	13
1.1.1 Objetivo geral.....	13
1.1.2 Objetivos específicos.....	13

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....14

2.1. Biodiesel.....	14
2.2 Glicerol.....	17
2.2.1. Gliceroquímica.....	20
2.3. Oxidação do glicerol.....	22
2.3.1 Catalisadores usados na oxidação do glicerol.....	24
2.3.2 Suportes usados na reação de oxidação.....	27
2.3.2.1.Montmorilonita K10.....	31

3. METODOLOGIA.....33

3.1 Preparação de catalisadores.....	33
3.1.1 Impregnação úmida.....	34
3.1.2 Impregnação seca.....	34
3.1.3 Calcinação.....	34
3.2 Caracterização dos catalisadores.....	35
3.2.1 Difração de raios X (DRX).....	36
3.2.2 Fluorescência de raios X (FRX).....	37
3.2.3 Análise Textural.....	37
3.2.4 Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	37
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.3. Reação Química.....	39
3.3.1 Testes catalíticos.....	40
3.3.2.Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC).....	40

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....42

4.1. Fluorescência de raios X (FRX).....	42
4.2 Difração de raios X (FRX).....	42
4.3 Análise Textural (BET).....	47
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.5 Dessorção à temperatura programada de CO ₂ (TPD-CO ₂) e de NH ₃ (TPD-NH ₃).....	52
4.6 Reações de oxidação do glicerol.....	57
4.6.1. Avaliação da influência de temperatura.....	60
4.6.2. Avaliação da influência da vazão de oxidante.....	60

5.CONCLUSÃO.....66

6. PERSPECTIVAS.....67

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....68

1. INTRODUÇÃO

O setor energético é um dos segmentos mais importantes, para qualquer país, uma vez que está diretamente ligado à sua perspectiva econômica e sofre influência de diversos indicadores internacionais. Além disso, a demanda por energia cresce com o aumento do desenvolvimento industrial e tecnológico. Por essa razão, pensar em produção energética a partir de rotas sustentáveis e economicamente viáveis é um desafio constante. Sendo assim, a aposta em fontes renováveis de energia tornou-se uma forte vantagem competitiva para o Brasil. No âmbito econômico, fontes independentes de petróleo significam um menor impacto frente a volatilidade do preço desse insumo. Em acréscimo, a diversificação da matriz energética traduz um aumento da solidez do setor, reduzindo o risco de oferta conforme o crescimento da demanda que segue acentuada (EPE,2020).

A produção de biocombustíveis a partir de biomassa, com origem predominantemente vegetal, tem grande relevância no Brasil. Essa via de síntese vem sendo uma alternativa para substituição de cadeias produtivas com uso de petróleo. Essa mudança estratégica vai além de razões econômicas, já que o fenômeno do aquecimento global decorrente do efeito estufa colocou em foco a pauta ambiental e a importância da Química Verde.

O biodiesel é o produto principal da reação de transesterificação de triglicerídeos, oriundos de óleos vegetais e gordura animal. O glicerol é um subproduto excedente dessa reação porém valoroso. Visto que a partir dele há uma variedade de reações químicas, estudadas na Gliceroquímica, com potencial de transformação. Assim diversos produtos químicos de interesse são gerados. O ponto crítico é que atualmente, grande parte desse subproduto é incinerado ou armazenado nas indústrias para um posterior descarte adequado. Infere-se, portanto, que rotas alternativas para seu aproveitamento, que apresentem menor impacto ambiental, são bastante atrativas. Consequentemente isso torna a atual mistura de biodiesel e diesel cada vez mais competitiva.

A reação de oxidação da glicerina bruta ou não é uma das possibilidades de transformação desse álcool. Pela literatura, sabe-se que a oxidação do carbono central (C2) do glicerol (GLY) produz di-hidroxiacetona (DHA), enquanto a oxidação de um carbono terminal (C1) produz ácido glicérico (GLYA) e seu intermediário gliceraldeído (GLYALD). Há formação de outros ácidos carboxílicos também, como: ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido oxálico, ácido

hidroxipirúvico e ácido glicólico. Os produtos de maior valor agregado, DHA e ácido glicérico, foram destacados nesse projeto como produtos de interesse. Sendo assim, entende-se que tanto as oxidações do C1, quanto do C2 são desejáveis. No entanto, um processo catalítico de elevada atividade e seletividade ainda é buscado para tornar o processo economicamente viável.

A importância da catálise foi consolidada, há bastante tempo, devido à sua grande aplicabilidade em processos químicos, petroquímicos e etapas de tratamento industrial. Duas vertentes de reações catalíticas são conhecidas: a homogênea e a heterogênea. Ambas demandam um conhecimento teórico sobre fenômenos de superfície e/ou interfaces, associando características físico-químicas para modelagem do processo. Essas premissas ajudam a compreender a atividade e a seletividade das substâncias envolvidas nas reações catalíticas (SCHMAL, 2011).

A catálise heterogênea envolve princípios advindos principalmente da termodinâmica e da cinética química. Juntas, elas definem as condições de equilíbrio químico, as etapas lentas que controlam a reação e os fenômenos, como: a transferência de massa, a adsorção- dessorção e difusão (SCHMAL, 2011).

Por definição, catalisadores heterogêneos encontram-se em uma fase distinta daquela em que os reagentes e os produtos estão. Como o glicerol detém um ponto de ebulição alto, em torno de 290°C à 1 atm, sua reação de oxidação é possível que seja em fase líquida, sendo a água o solvente e o O₂, agente oxidante mais conhecido (PORTA, 2004).

Estudos da literatura mostram que metais de transição são catalisadores tradicionais para reações oxidativas. Dentre esses metais destacam-se Pt, Pd, Ag e Au, sendo que a Pt é preferencial por sofrer menor envenenamento pelo oxidante, se comparado com Ag e Pd. Outro ponto notável é que a Pt é fortemente seletiva a GLYA, em meio básico ou livre de base (WALGODE *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2020). Consequentemente, a platina apresenta o melhor custo-benefício entre os catalisadores clássicos, em relação a conversão e a seletividade aos produtos de maior valor agregado, para reações de oxidação de glicerol.

De modo geral, parâmetros como a natureza do suporte e catalisador, o método de preparação do catalisador, o tipo de reator utilizado e as condições de reação – temperatura,

tempo e pressão parcial de oxigênio, são essenciais para a conversão e a seletividade das reações (BURNHAM *et al.*, 2015). Cabe dizer, também, que o pH é de grande importância para o direcionamento da seletividade. Estudos mostram que o meio alcalino tende à oxidação do grupamento OH ligado ao carbono terminal, formando GLYA com seletividade de 55% e 90% de conversão. Enquanto um pH ácido tende à oxidação do grupamento OH, do carbono secundário, gerando o DHA (GARCIA *et al.*, 1995). Reações de oxidação do glicerol com catalisadores de Au, com uso de suspensões de BaO e CaO como agentes modificadores de pH, colocaram em foco a rota química isenta de base. Segundo SULLIVAN *et al.* (2015), a presença desses óxidos básicos no meio trouxe resultados mais seletivos a ácido glicérico do que os gerados na presença de NaOH. Posteriormente estudos mais robustos sobre a influência do tamanho de partícula de catalisadores metálicos demonstraram que é possível direcionar melhor a formação de alguns produtos em detrimento de outros. A atividade do Au, por exemplo, diminui com o aumento do tamanho de cristalito desse metal (PORTA, 2004). Ou seja, o tamanho de partícula também é fator relevante porque quanto maior a sinterização do metal, menor é a dispersão da fase ativa e a atividade catalítica. Essa perspectiva reacional vem se tornando mais significativa, uma vez que os resultados mostraram-se equiparáveis e mais eficientes do que o sistema catalítico mais antigo com uso de NaOH.

Sob esse viés, o presente projeto busca acrescentar dados experimentais que possam agregar valor ao entendimento do controle da reação de oxidação do glicerol, com resultados mais seletivos. A ausência de base elimina etapas de purificações posteriores, com redução do custo operacional, além da vantagem ambiental. Resultados mais recentes e inovadores de Yan e colaboradores (2021) nortearam uma discussão aprofundada sobre a temática, com informações significativas acerca do mecanismo reacional. Esses resultados mostraram que MgO e CaO favorecem a etapa inicial da reação, promovendo a formação de sítios ativos que direcionam a seletividade para maiores valores de GLYALD e GLYA.

A utilização da argila K-10 como suporte e catalisador é abrangente. Isso é validado por suas propriedades físico-químicas. Para reações catalíticas de oxidação do glicerol, dois dados são pertinentes: a elevada área específica, a qual permite uma boa dispersão da fase ativa metálica, e a acidez do suporte, que auxilia na abstração de elétrons, facilitando a etapa inicial das reações (BRAIBANTE, 2014).

A montmorilonita K-10 é um sólido inorgânico, ou seja, um argilomineral derivado de hidrossilicatos de alumínio e pertence ao grupo das esmectitas. Trata-se, portanto, de uma argila catiônica com estrutura lamelar composta de folhas e camadas de alumino-silicatos carregados negativamente. As folhas são arranjos tridimensionais tetraédricos com átomo central de silício em coordenação. Entre duas folhas de silicato tetraédrico há um arranjo octaédrico com átomo central de alumínio. Átomos de oxigênio em comum, ligam esses dois arranjos tridimensionais. A partir dessa composição entende-se que a estrutura primária da argila K-10 é a camada octaédrica e conseqüentemente, as folhas tetraédricas compõem a estrutura secundária. O fato mais interessante é que nos espaços interlamelares da montmorilonita, cátions hidratados de Ca^{+2} , Mg^{+2} e Na^{+} podem ser facilmente substituídos (MENDONÇA, 2013).

Materiais como a montmorilonita K-10 são uma possibilidade interessante para processos de adsorção e catálise, com baixo custo operacional, devido à sua abundância na natureza e a sua expressiva versatilidade. Outro benefício é a fácil recuperação e reutilização desse argilomineral. O único contraponto é que para aumentar a ação da argila K-10 como adsorvente ou catalisador é necessária uma modificação superficial do material por meio do processo de ativação ácida, o qual é nocivo ao meio ambiente. Contudo, essa montmorilonita ativada ainda é vantajosa pois não gera danos externos após a aquisição e uso. Sendo assim, compreende-se o estudo da argila K10 no presente trabalho como um suporte e/ou catalisador heterogêneo para a oxidação do glicerol.

1.1 – Objetivos

1.1.2. Objetivo Geral

O presente trabalho consiste em avaliar a argila comercial K-10 como suporte de catalisadores de Pt, bem como a influência da presença de promotores CaO e MgO, na oxidação do glicerol.

1.1.3. Objetivos específicos

- ❖ Preparar catalisadores Pt/K-10 promovidos com CaO e MgO;
- ❖ Caracterizar as propriedades estruturais, texturais e a basicidade desses catalisadores;
- ❖ Avaliar esses catalisadores na oxidação de glicerol em diferentes temperaturas e vazão de oxidante;
- ❖ Estudar o efeito dos promotores sobre a conversão do glicerol e seletividade a dihidroxiacetona (DHA), ácido glicérico (GLYA) e gliceraldeído (GLYALD), preferencialmente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Biodiesel

Segundo EPE (2020), estima-se que a produção de biodiesel em 2020 aumentou 10% comparativamente ao ano anterior. Isso significa um consumo de 6,4 bilhões de litros de biodiesel. O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) atua desde 2005 na valorização de biocombustíveis, principalmente com a criação da Lei nº 11097/2005. Ao longo de 15 anos foram produzidos mais de 47 bilhões de litros de biodiesel. Conseqüentemente essa iniciativa alocou o Brasil entre os 3 maiores produtores de biodiesel no ranking mundial. Esse destaque afirma a importância da Química Verde, nos tempos modernos, para implementar processos e produtos que gerem menor impacto ambiental. Contudo, esse novo conceito estratégico de produção energética tem como desafio reduzir: custos, energia, toxidez, risco, resíduos e uso de fontes não renováveis.

A reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal é o mecanismo principal para obtenção de biodiesel. Sabe-se que cerca de 10% em massa representam o subproduto glicerol, ou seja, em escala industrial, milhões de litros desse álcool também são produzidos anualmente. A resolução CNPE nº 16/2018, impôs que 12% da composição do diesel comercializado no Brasil para fins automotivos, deve ser obrigatoriamente biodiesel. Mas segundo metas estratégicas governamentais, após o cenário pandêmico de 2021, a agenda de implementação progressiva do biodiesel adotou um recuo e estagnação no teor de 10% até o final do ano 2023. Entretanto o histórico crescente dessa complementação trouxe e ainda traz benefícios para pautas ambientais e socioeconômicas. Por essa razão, compreende-se a importância de estudos científicos para o aproveitamento de todo glicerol produzido nessa cadeia energética (EPE, 2020).

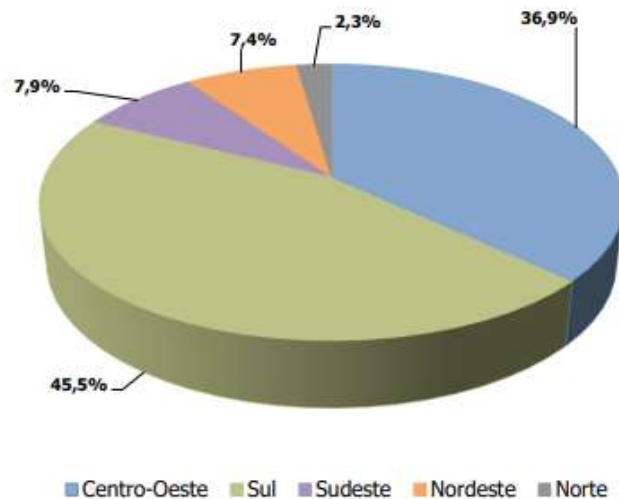
Entende-se como biodiesel, uma mistura de moléculas de ésteres de ácidos graxos, sendo C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈ e C₂₂. Enquanto o óleo diesel varia em composição desde o C₁₂ ao C₂₅. A principal diferença é que o diesel vem do fracionamento do petróleo, uma operação unitária de destilação. Já o biocombustível advém de uma reação química, em que um dos reagentes é de origem renovável (SALOMÃO, 2013).

Com base em uma prospecção tecnológica, observou-se que a adição de biodiesel na

mistura atual diminuiu a necessidade por importação de óleo diesel fóssil. Além de promover uma redução na produção de gases de efeito estufa (GEE) e uma menor dependência de derivados do petróleo, diversificando a matriz energética do país. Sob a perspectiva econômica, essa realidade agrega três cadeias importantes: o setor agrícola, o qual garante o suprimento da matéria-prima; o setor industrial cujo objetivo é beneficiar o insumo, transformando-o em biocombustível e por fim, o setor energético que viabiliza a mistura ao diesel convencional, promovendo a oferta ao consumidor final (EPE, 2020).

A produção de biodiesel no território brasileiro é marcada pela expressão geográfica de cada região em dispor de matérias-primas para o processo. É possível utilizar diversas fontes vegetais e animais para a reação química, já que os triglicerídeos, usualmente conhecidos como óleos e gorduras, são facilmente encontrados na natureza e obtidos a partir de mecanismos simples de extração. As Figuras 1 e 2 explicitam a produção de biodiesel por região e a contribuição de cada matéria-prima na cadeia produtiva nacional.

Figura 1.: Produção regional de biodiesel em 2020.

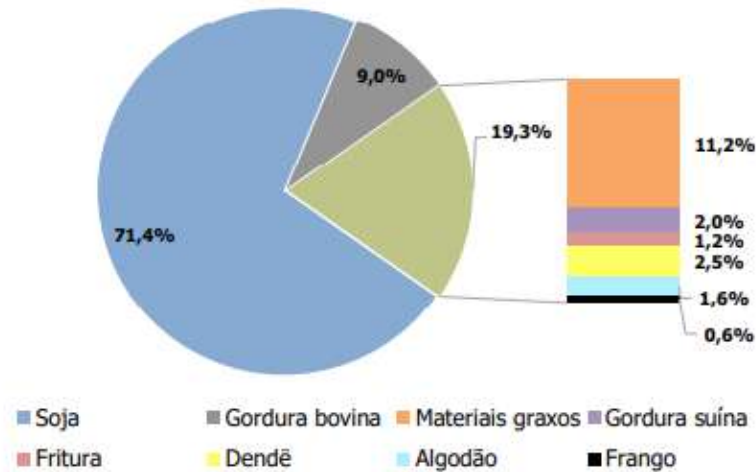


Fonte: Adaptado (ANP, 2021).

As regiões Sul e Centro-Oeste do país detêm a maior representatividade produtiva devido ao setor agrícola e agropecuário. Entre as oleaginosas, a soja é o grão de maior destaque seguido do girassol e algodão. Isso justifica-se pela sua taxa de produção e processamento. Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), a capacidade de processamento de soja é de 63,3 milhões de toneladas anuais. Esse dado é favorecido pela

legislação em vigor que privilegia a exportação do grão. Já o sebo bovino é a gordura de origem animal mais expressiva na produção de biodiesel (ANP, 2021).

Figura 2: O uso de diversas matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil.



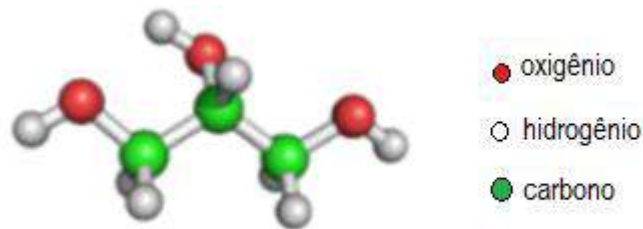
Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2020).

De modo geral, a vantagem da mistura do óleo diesel com biodiesel como combustível para motores de ignição por compressão pode ser explicada por parâmetros físico-químicos de ambas. O diesel tem um alto poder calorífico enquanto o biodiesel tem menos óxidos de enxofre e um maior número de cetano. Ou seja, juntos há um favorecimento na combustão. Além disso, o biodiesel possui um ponto de fulgor mais significativo do que o diesel convencional. É importante explicar que a queima de biocombustíveis gera CO_2 , na reação completa, e CO na reação incompleta. Mas o benefício ambiental deve-se ao fato de o ciclo de carbono ser fechado porque o CO_2 emitido é absorvido pelas plantas via fotossíntese. Por definição, o poder calorífico de um composto está associado à sua energia armazenada que pode ser liberada na forma de calor, durante a combustão. Já o índice de cetano traduz a qualidade da ignição pois está vinculada a velocidade dessa etapa, seguida da combustão, pelo combustível (BARBOSA *et al.*, 2007).

2.2 Glicerol

O glicerol é um álcool inodoro, incolor, viscoso e extremamente miscível em água e outros álcoois. Detém três ligações de hidrogênio do grupamento funcional hidroxila O-H, que tornam a molécula polar e com poder de solvatação. Trata-se de um composto orgânico que, sendo anidro e sob pressão atmosférica, possui ponto de fusão de 18°C e ponto de ebulição, em torno de 290 °C e densidade superior à da água, sendo de 1,260 g.cm⁻³. O glicerol é um líquido de fácil manuseio, já que não apresenta toxicidade. Além disso, detém grande compatibilidade com outras substâncias, exceto hidrocarbonetos, éteres e agentes oxidantes fortes. A fórmula molecular do glicerol é C₃H₈O₃, a massa molar é 92,09 g.mol⁻¹ e seu arranjo tridimensional é mostrado na Figura 3.

Figura 3. Arranjo tridimensional da molécula de glicerol.



Fonte: Adaptado (LEMOS, 2019).

Emprega-se a nomenclatura glicerol ao álcool puro e glicerina quando esse produto é comercializado com grau de pureza e outros parâmetros variáveis. A glicerina de grau alimentício e farmacêutico consta em diversas formulações comerciais. Por exemplo, em xaropes, ela pode desempenhar a função de espessante. Enquanto em cosméticos encontra-se como umectante e emoliente. Na indústria alimentícia, a glicerina pode ser um ativo de ação adoçante, emulsificante e agente agregador (RIBEIRO, 2012). Além disso, historicamente esse álcool foi utilizado para fabricação de explosivos.

Em 1867, a nitroglicerina com terra diatomácea e um fio condutor originaram a famosa dinamite. A Tabela 1 correlaciona o grau de pureza com as diferentes nomenclaturas do álcool estudado, ratificando as transformações da glicerina bruta. Cabe dizer, então, que a relevância da glicerina e seus derivados, em outrora e na atualidade, tornou-se indiscutível.

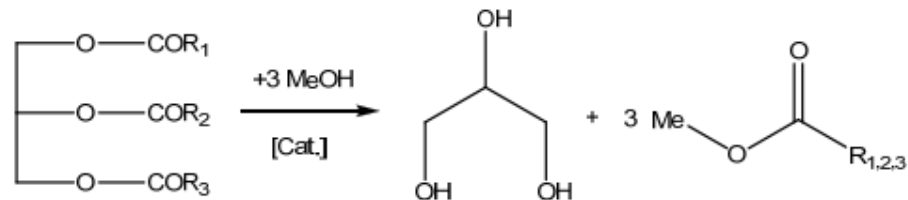
Tabela 1. Dados comparativos de tipos de glicerina

Nomenclatura	Cor	Grau de pureza	Forma de Obtenção
Bruta/Cru	Escuro	60-70%	Reação de transesterificação
Loira	Amarela	75-85%	Purificação ácida da glicerina bruta
Grau farmacêutico e alimentício	Incolor	99%	Destilação à vácuo da glicerina loira ou hidrólise

Fonte: Adaptado (PEITER *et al.*, 2016)

A glicerina bruta contém 30% de impurezas, como álcoois, ácidos graxos, sais e catalisadores. Ao longo do tempo, entendeu-se que as variações do índice de pureza do produto bruto decorrem da natureza do óleo ou gordura usados e das condições reacionais. A transesterificação é, genericamente, uma rota química entre triglicerídeos e etanol ou metanol, sob ação de um catalisador (Figura 4). O elemento catalítico pode ser um ácido, ou uma base, ou uma enzima. A reação com catalisador básico é mais vantajosa do que a rota que usa catalisador ácido, devido ao controle de temperatura. Com hidróxido de sódio ou de potássio é possível realizar esse processo químico em temperatura ambiente, mesmo que não seja o habitual, diminuindo o gasto energético dentro do ciclo produtivo do biodiesel e tornando-o mais sustentável (MENEZES, 2018).

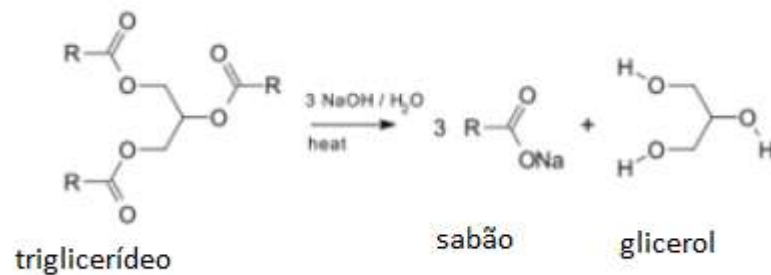
Figura 4. Reação de transesterificação genérica



Fonte: (ÜLGEN, 2009)

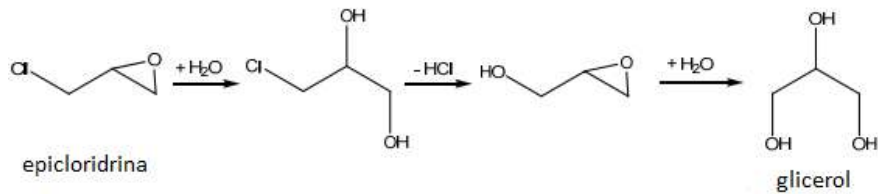
A reação de transesterificação é apenas uma das alternativas para obtenção do glicerol pois ele também pode ser gerado por vias fermentativas. Além disso, o glicerol é visto como subproduto de outras rotas químicas, como: reação de saponificação e hidrólise da epiclorigrina. Sabe-se que o processo de saponificação para produção de sabão é uma hidrólise básica de óleos e gorduras. O mecanismo reacional é simples e seu produto principal detém grande representatividade no mercado de higiene pessoal. Já a hidrólise da epiclorigrina perdeu enfoque, considerando a toxicidade dos reagentes para o meio ambiente e a queda do custo-benefício operacional (RIBEIRO, 2012). Os mecanismos reacionais da saponificação e da hidrólise da epiclorigrina são mostrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Figura 5: Reação de saponificação



Fonte: Adaptado (RIBEIRO, 2012).

Figura 6: Hidrólise da epiclorigrina

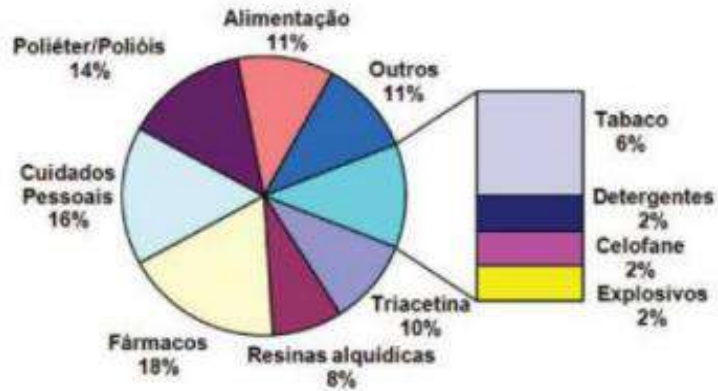


Fonte: Adaptado (A. ÜLGEN, 2009)

2.2.1. Gliceroquímica

A glicerina, formalmente denominada de 1,2,3 propanotriol segundo a IUPAC, é uma substância extremamente relevante por ser sinônimo de múltiplas possibilidades reacionais. A gliceroquímica envolve toda uma cadeia produtiva na qual a partir do glicerol pode-se sintetizar produtos e derivados fundamentais para muitos segmentos industriais. Dentre as quais, destacam-se os setores de fármacos, de cosméticos e de materiais poliméricos. Com isso, o glicerol tornou-se um insumo que fomenta nichos essenciais à vida humana. Em valores percentuais, a Figura 7 demonstra a representatividade de cada categoria industrial (LEMOS, 2019).

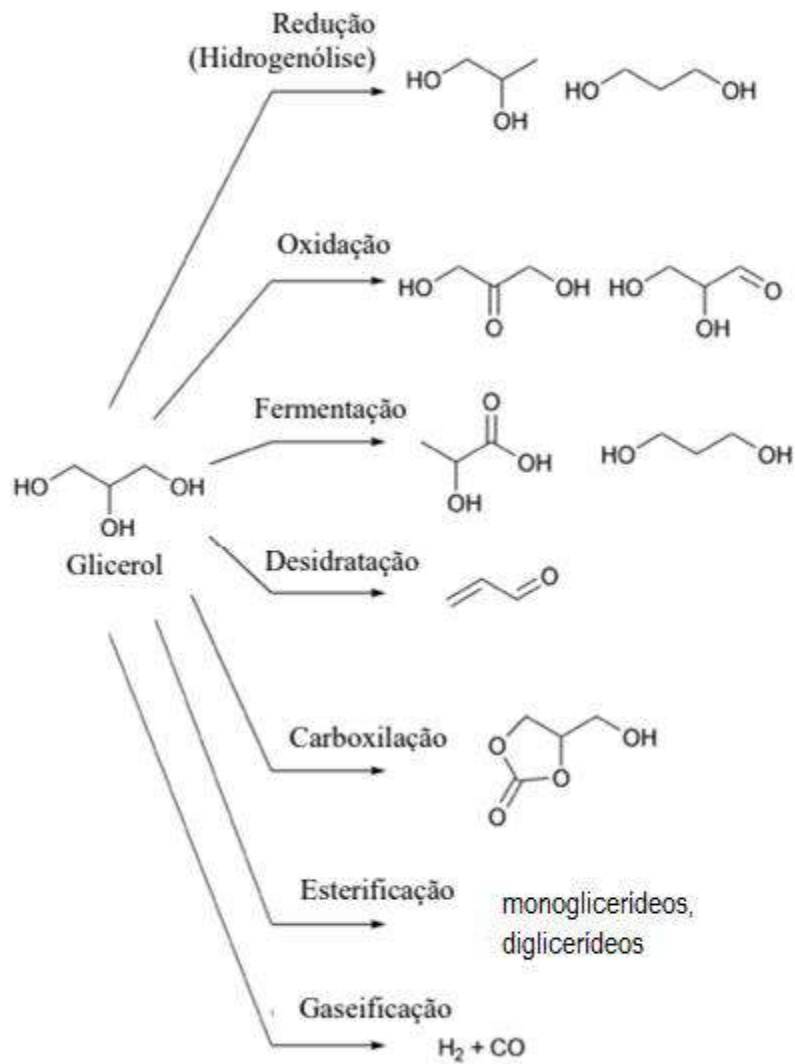
Figura 7. Aplicabilidade da glicerina e seus derivados, nos setores industriais



Fonte: (LEMOS, 2019).

No setor de cosméticos e fármacos, os alfa-hidroxiácidos (AHA), como ácido tartrônico, ácido glicólico, ácido glicérico, ácido cítrico e outros tornaram-se notáveis pela sua representatividade em muitas formulações (VAN SCOTT *et al.*, 1989). Muitos desses AHA podem ser obtidos por reações de oxidação do glicerol, assim como outros derivados cuja importância e aplicação é considerável em diferentes processos químicos (Figura 8).

Figura 8. Diversidade de rotas químicas a partir do glicerol.



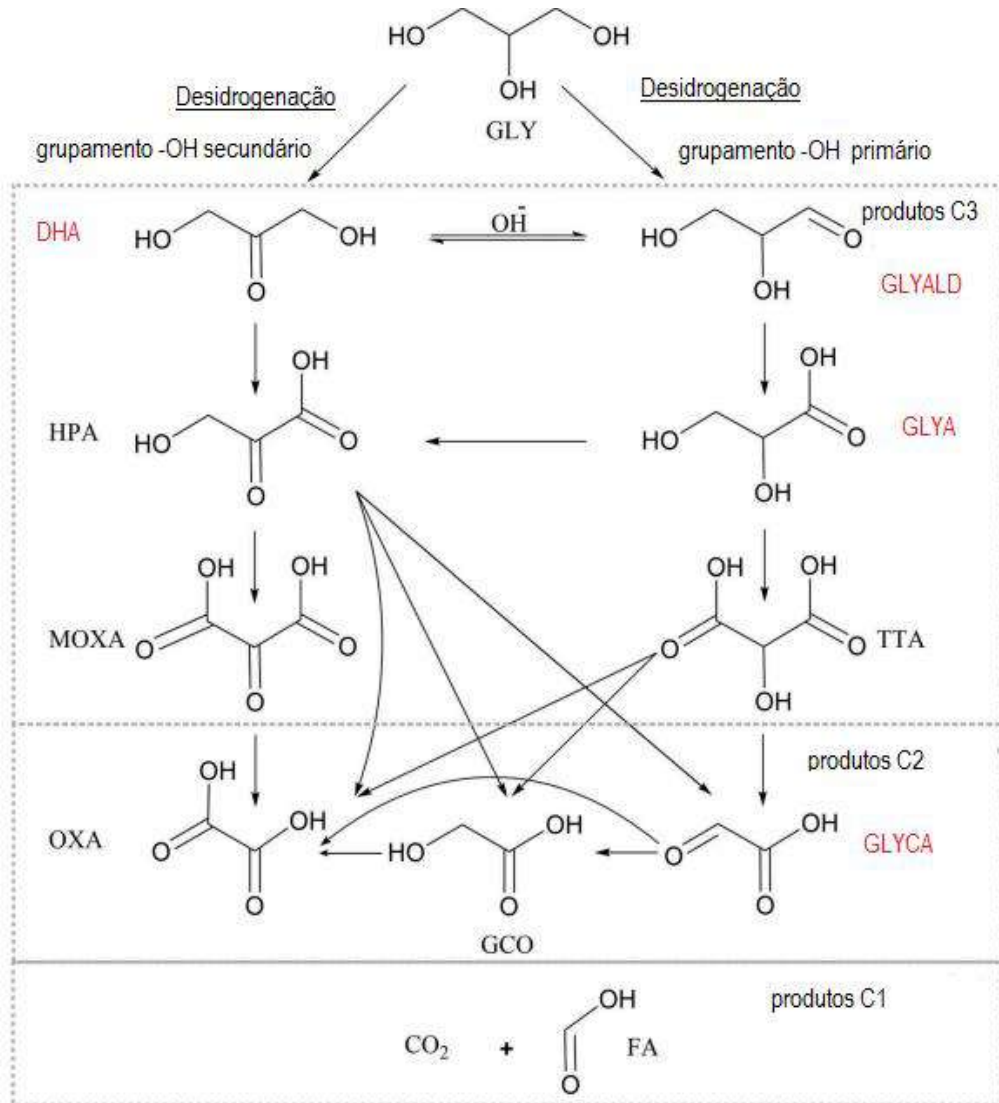
Fonte: Adaptado (MORGADO, 2019).

2.3 Oxidação do glicerol

Os alfa-hidroxiácidos (AHA) são os principais produtos da reação de oxidação do glicerol. A estrutura característica contém o grupamento funcional ácido carboxílico, o qual consiste em uma carbonila terminal, uma hidroxila na posição alfa e uma cadeia carbônica de tamanho variável. Os possíveis ácidos gerados através da oxidação do glicerol e seus respectivos

intermediários estão ilustrados na Figura 9. Considere ácido hidroxipirúvico (HPA), dihidroxiacetona (DHA), ácido mesoxálico (MOXA), ácido tartrônico (TTA), ácido oxálico (OXA), ácido fórmico (FA), gliceraldeído (GLYALD) e ácido glicólico (GLYCA).

Figura 9: Produtos da reação de oxidação do glicerol.



Fonte: Adaptado (WALGODE, 2020).

Os produtos mais explorados no mercado, a partir dessa reação são: ácido glicérico, ácido glicólico, dihidroxiacetona (DHA) e o gliceraldeído. O ácido glicérico detém um alto potencial para aplicações medicinais visto que atua como metabólito no ciclo da glicólise e na síntese de aminoácidos, além de ser útil em tratamentos de pele (DODEKATOS *et al.*, 2018). Já o DHA

é um importante agente de curtimento na indústria de cosméticos, além de agir como intermediário químico em sínteses orgânicas e poliméricas. O gliceraldeído é um intermediário instável do glicerol para a formação do ácido glicérico e ácido tartrônico. Esse aldeído desempenha uma função no metabolismo de carboidratos (LI, 2015). De modo geral, no topo da cadeia produtiva desses AHA, estão o DHA e o ácido glicérico, sendo portanto os produtos com maior valor agregado (PAGLIARO *et al.*, 2017).

A reação catalítica de oxidação do glicerol à AHA envolve reações intermediárias em paralelo. Basicamente, a oxidação do glicerol se desenvolve em 3 etapas: a desidrogenação do grupamento OH, a oxidação do aldeído ou cetona e a consecutiva quebra da ligação C-C. Ar sintético ou oxigênio puro são oxidantes verdes cujo efeito no meio ambiente é menos nocivo do que a ação do CrO_3 e KMnO_4 (YAN *et al.*, 2020). Como oxigênio puro detém um custo elevado, a escolha do ar sintético foi mais assertiva para o objetivo desse projeto.

Tradicionalmente a oxidação do glicerol era realizada, principalmente, sob condições básicas severas, com NaOH. O uso da base promovia a abstração do H das hidroxilas terminais da molécula de glicerol, gerando a ativação necessária para a reação (GARCIA *et al.*, 1995; CARRETTIN *et al.*, 2002). Porém, essa abordagem conta com a necessidade de uma etapa posterior de acidificação, uma vez que a base neutralizaria os ácidos produzidos, formando sais. Além disso, a adição de base pode promover a clivagem C-C, levando à formação de produtos C1 indesejados, como por exemplo CO_2 e HCOOH .

2.3.1 Catalisadores usados para a oxidação do glicerol

Segundo YANG *et al.* (2021), óxidos básicos como MgO e CaO promovem a abstração do próton de hidrogênio presente na água. Consequentemente é formado o intermediário hidroperóxil (OOH), após a interação entre eles. Esse produto instável reage com o glicerol, realizando uma desidrogenação, facilitando uma oxidação seletiva à gliceraldeído e consequentemente a ácido glicérico também. Esse comportamento foi compreendido como uma ação promotora semelhante ao NaOH em reações de oxidação catalítica homogênea do glicerol. Uma possível justificativa advém da reação de co-dissociação da água e do oxigênio molecular, na superfície do catalisador metálico. Essa etapa dita a formação de 2 sítios ativos entre a Pt e os radicais: Pt-OH* e Pt-O*. Toda a fundamentação teórica dessa perspectiva envolveu

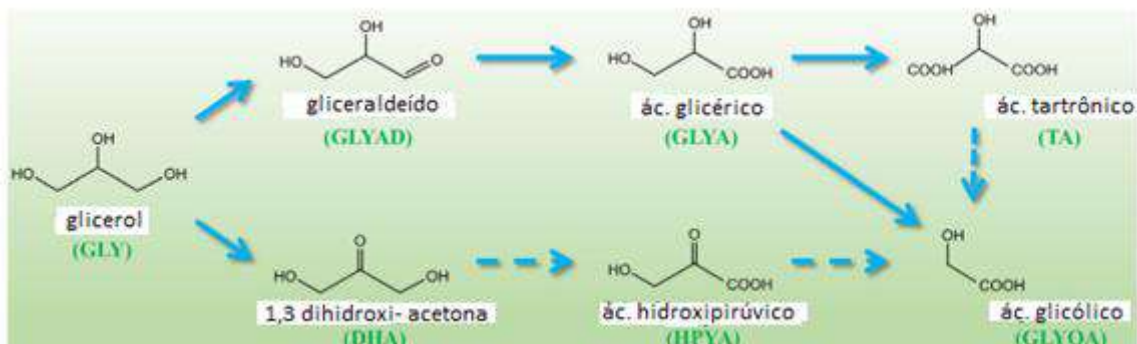
experimentos e cálculos da teoria funcional da densidade (DFT).

A partir do entendimento sobre o mecanismo dessa reação pode-se obter catalisadores heterogêneos mais eficientes para um determinado objetivo. Até o momento, YAN *et al.* (2019) explicaram que o gliceraldeído (GLYALD) e DHA detêm estabilidades diferentes em sistema catalítico de Pt* (111) e livre de base, onde a seletividade tende a ser maior para o aldeído. Os sítios Pt-OH* e Pt*(111) promovem preferencialmente a formação do gliceraldeído (GLYALD) ao invés da di-hidroxiacetona (DHA).

Para os autores, a oxidação seletiva do glicerol (GLY) ao ácido glicérico (GLYA) (Figura 10), compreende duas etapas (Figura 11): a desidrogenação do álcool, gerando aldeído (GLYALD) sob ação majoritária do sítio Pt-OH*, seguida da desidrogenação da ligação C-H por influência principal da Pt*(111). O ácido glicólico (GLYCA) pode decorrer da formação do ácido tartrônico. Mas a clivagem da ligação C-C, privilegiada pela ação exclusiva do sítio Pt*(111), demanda 46,56 kcal/mol de energia para acontecer (YAN *et al.*, 2019). Por essa razão, a oxidação do glicerol não é tão seletiva ao ácido glicólico (GLYCA). O gliceraldeído (GLYALD) pode apresentar uma forma estável que viabiliza a clivagem C-C, gerando diretamente GLYCA. Mas consequentemente essa possibilidade faria com que a seletividade à ácido glicérico (GLYA) fosse menor (YAN *et al.*, 2019).

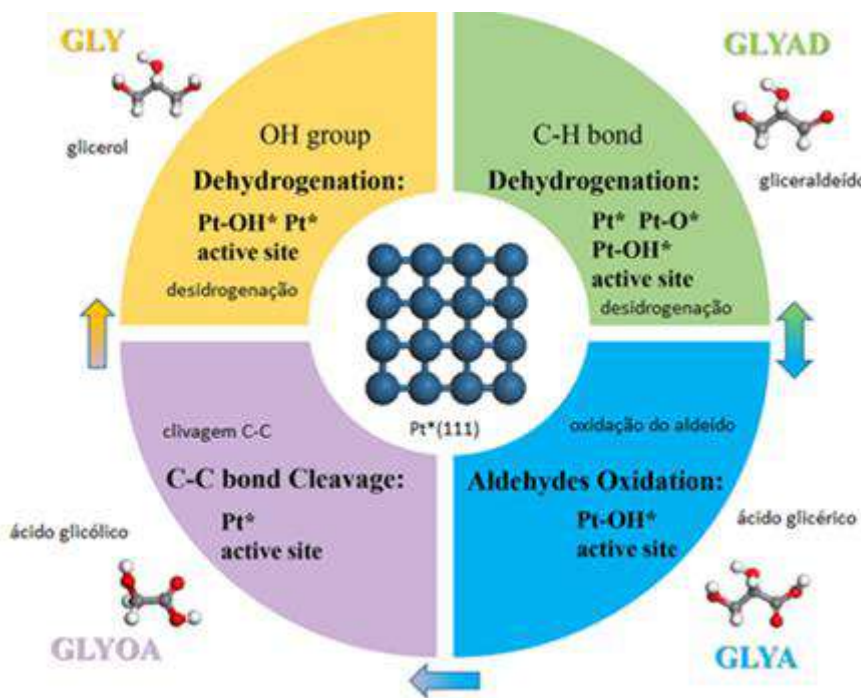
Esse estudo foi diferenciado pela sua análise mais qualitativa do mecanismo da reação de oxidação do glicerol. Mas existem outras fontes bibliográficas que expõem a performance dessa reação, quantitativamente, em termos de conversão, seletividade, além de outros tipos de catalisadores e suportes.

Figura 10: Rota de síntese do ácido glicérico



Fonte: Adaptado (YAN *et al.*, 2019).

Figura 11. Esquema da oxidação catalítica do glicerol.



Fonte: Adaptado (YAN *et al.*, 2019).

Metais nobres, como Pt, Au e Pd, são típicos catalisadores para a reação de oxidação do glicerol. O uso de fase ativa bimetálica desses metais também é conhecido para esse fim. A atividade para essa reação diminui na seguinte ordem: Au >> Pt > Pd > Ag, considerando um sistema catalítico de pH básico e suportado em alumina (WALGODE *et al.*, 2020). Geralmente usam-se suportes que não apresentam atividade ou suportes ácidos para a oxidação do glicerol. O preparo dos catalisadores ocorre principalmente via impregnação ou co-precipitação. O sistema mais antigo de catalisadores para essa reação foi reportado na literatura por Kimura *et al.* (1993): Pt suportada em carvão, em reator descontínuo ou de leito fixo. Tanto o Pd quanto a Pt são mais ativos para oxidação de álcoois enquanto outros metais sofrem maior desativação pelo oxidante. Para um efetivo controle de variáveis do sistema, usualmente a reação de catalítica acontece em reatores contínuos (UMPIERRE *et al.*, 2013).

A reação de oxidação do glicerol, em meio livre de base, com o uso de 1% Au/TiO₂ e uma suspensão de BaO e CaO, sob ação de fluxo de ar à baixa pressão durante 4h, teve uma seletividade 56% a GLYA, produto de maior valor agregado no mercado, e superior aos resultados do mesmo catalisador em pH básico. Além do ácido glicérico também foi observado a produção de DHA para o catalisador modificado com CaO (SULLIVAN *et al.*, 2015). Juntos, os fatos corroboraram para o foco dessa reação sem NaOH. Outro parâmetro que influencia a seletividade dessa reação é a introdução de metais doadores de elétrons, tais como: Bi, Sb ou Pb. O sistema bimetálico de Pt-Bi/C, por exemplo, teve a sua seletividade à DHA aumentada de 10% para 80%, em detrimento de uma redução de GLYA (WALGODE *et al.*, 2020). Ou seja, a ação de promotores beneficia o sistema catalítico de forma que aumenta a atividade, a estabilidade e a seletividade da reação, comparativamente com ação de catalisadores monometálicos.

2.3.2 Suportes usados para a oxidação do glicerol

O uso de suportes ácidos, como zeólitas, para a oxidação do glicerol é possível porém menos usual que suportes baseados em carvão ativado e nanotubos de carvão. Por exemplo, um sistema com Pt/ H-MOR, à 100°C e ação oxidante de O₂, sob pressão de 3 atm, teve 20% do glicerol convertido e 79% de seletividade a GLYA. O catalisador bimetálico Pt-Au/H-MOR teve a maior conversão, cerca de 70%, nas mesmas condições reacionais e uma seletividade

semelhante ao catalisador de Pt monometálico (VILLA *et al.*, 2010). Encontra-se na literatura uma coletânea de metais utilizados como catalisadores, em diferentes condições, suportes e resultados (Tabela 2 e 3).

Tabela 2. Diferentes catalisadores de Au na oxidação do glicerol.

Catalisador	Base	T (°C)	P _{O₂} (10 ⁶ Pa)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
1wt% Au/SiO ₂	isenta	80	H ₂ O ₂	24	100	99 AA*
1 wt% Au/CuO	isenta	50	0,2	4	98	82 DHA
1wt% Au/MgO-Al ₂ O ₃	isenta	80	1,0	3	12	82 DHA
1 wt% Au/HY	4:1	60	0,3	9	98	80 TA*
Au/C	4:1	50	0,3	6	92	72 GLYA

*AA-ácido acético. *TA-ácido tartrônico.

Fonte: Adaptado (DODEKATOS *et al.*, 2018).

Para um sistema livre de base NaOH (Tabela 2), o catalisador de Au/MgO-Al₂O₃ teve um desempenho em termos de seletividade à DHA de 82%, sendo portanto comparável ao Au/CuO. No entanto, a conversão para o Au-MgO/Al₂O₃ foi muito baixa, 12% para uma reação de 3 h, 1 MPa de O₂, a 80°C (DODEKATOS *et al.*, 2018). Possivelmente a variação de temperatura e oferta de oxidante entre eles justificam essa diferença de comportamento. O catalisador com Pt (Tabela 3), na ausência de NaOH, exibiu um resultado satisfatório com conversão de 91%, sendo equiparável ao valor máximo desse parâmetro em pH básico. Comparando as tabelas 2 e 3, nota-se que a Pt foi mais seletiva ao GLYA do que o Au. Mas a conversão teve um resultado inverso. Ou seja, para menor atividade teve-se a melhor seletividade ao ácido glicérico. Uma hipótese levantada no estudo de DODEKATOS *et al.* (2018) foi sobre a diferença de desempenho entre o Au e a Pt, em pH neutro e básico. Pelos autores isso ocorre devido à influência do tamanho e da forma do metal nobre.

Tabela 3: Diferentes catalisadores de Pt na oxidação do glicerol, (DODEKATOS *et al.*, 2018).

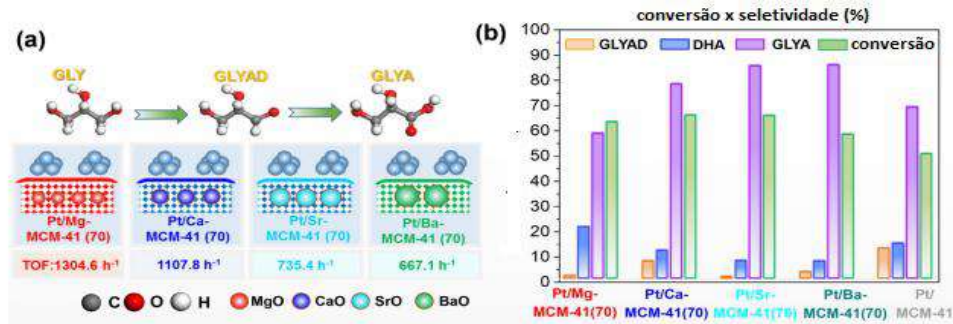
Catalisador	Base	T (°C)	P _{O₂} (10 ⁶ Pa)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
1wt%Pt/IER*	3:1	50	0,15	8	91	63 GLYA
1wt% Pt/Fe ₃ O ₄ @PPy	Isenta	60	0,5	24	91	55 GLYA
1wt%Pt/MCN*	Isenta	60	0,3	4	63	59 GLYA
1wt%Pt@C/M WCNT	Isenta	60	0,5	3	58	85 GLYA

*IER- resina com troca iônica. *MCN- nitreto de carbono mesoporoso.

Fonte: Adaptado (DODEKATOS *et al.*, 2018).

YAN *et al.* (2019) apresentaram um resultado interessante e que serviu de diretriz para esse projeto. Os autores utilizaram catalisador de Pt suportado no sólido mesoporoso MCM-41, promovido com Ca, Mg, Sr e Ba sob pressão 1Pa de O₂ puro que agia como oxidante, a 60 °C por 8h. Os testes com M/MCM-41, sendo M qualquer um dos metais alcalinos-terrosos, demonstraram atividade catalítica inexpressiva. Os resultados para os catalisadores Pt-M/MCM-41, em termos de frequência de turnover (TOF), conversão e seletividade, estão descritos na Figura 12. Os catalisadores com Sr e Ba tiveram seletividade a GLYA superior aos demais catalisadores dopados. Teoricamente o catalisador com Ba é mais básico que o Sr e nota-se pelo gráfico 12b que quanto maior a basicidade total mais seletivo à GLYA é o sistema catalítico. Já a conversão mostra-se em declínio conforme a tendência de crescimento da basicidade porque o Pt/Ba é o menos ativo entre eles.

Figura 12. (A) TOFs dos catalisadores Pt-M/MCM-41 (B) conversão x seletividade da reação de oxidação do glicerol com os catalisadores Pt-M/MCM-41



Fonte: Adaptado (YAN *et al.*, 2019).

O catalisador com Ca apresentou alta conversão e seletividade simultaneamente para GLYA. O TOF foi expressivo tanto para o Ca, quanto para Mg. Quantitativamente isso representa, respectivamente $1304,6\text{h}^{-1}$ e $1107,8\text{h}^{-1}$, sendo ambos os catalisadores mais ativos. A justificativa foi pautada no raio dos cátions, de maneira que a energia de rede do óxido e o enriquecimento de carga na superfície do catalisador influenciaram os sítios básicos ativos para essa reação (ZHU *et al.*, 2013; YAN *et al.*, 2019).

Qualitativamente a força dos sítios básicos dos catalisadores foi analisada por indicadores de Hammet em uma solução aquosa a 60°C . Foi concluído que Mg/MCM-41 e Ca/MCM-41 possuem basicidade similares ou muito próximas, entre $9,8 < H < 11,0$. Sr/MCM-41 e Ba/MCM-41 entre $7,2 < H < 9,8$. Sendo assim, Ca e Mg têm sítios mais fortemente básicos do que Sr e Ba, sendo totalmente o oposto da tendência teórica (YAN *et al.*, 2019). Mas, de modo geral, os resultados expostos pelos autores impulsionam o desenvolvimento de estudos que endossem a análise com metais alcalinos-terrosos, em especial Mg e Ca, associados à metais nobres para a oxidação do glicerol. É fundamental mencionar que os metais estão incorporados à estrutura dos catalisadores e não apenas suportados na forma de óxidos.

2.3.2.1 Montmorilonita K-10

A escolha do suporte adequado para o preparo do catalisador é um ponto importante, pois suas características físico-químicas podem favorecer ou não a performance do catalisador. A área específica, porosidade, acidez ou basicidade do material sólido são os parâmetros mais avaliados (SCHMAL, 2011).

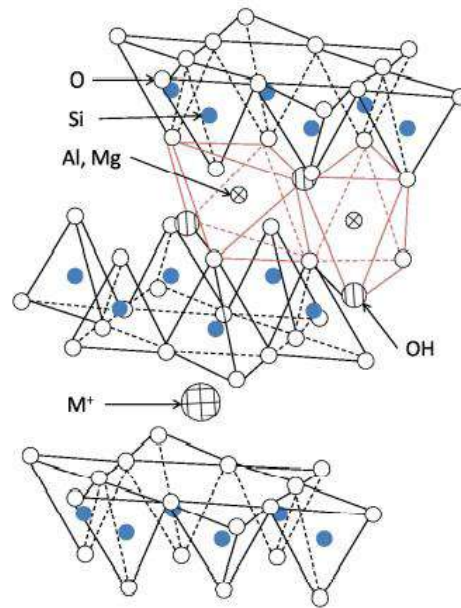
Os argilominerais são materiais inorgânicos baratos e de grande abundância na natureza, e, apesar da baixa atividade catalítica em sua forma in natura, são úteis para processos industriais. Algumas propriedades estruturais podem ser modificadas de forma que, ao final, o catalisador suportado nesse material tenha um desempenho valioso (PINTO et al, 2008).

A montmorilonita K-10 detém uma fórmula geral $M_x(Al_{2x}Mg_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2.nH_2O$, onde M refere-se aos cátions metálicos interlamelares. O x varia conforme a quantidade de estruturas “sanduíches”, cada 2 arranjos tetraédricos estão conectados por um arranjo octaédrico com M coordenado. Estudos de Flessner *et al* (2010) sobre argilas comerciais explicam que a denominação em série K, refere-se ao grau de tratamento ácido imposto ao material, em termos de tempo de exposição. Dados provenientes do fornecedor Sigma- Aldrich, apresentam a área específica da argila comercializada sendo de $240 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de microporos de $0,1 \text{ ml.g}^{-1}$. Ambas calculadas através dos dados obtidos por análise textural, utilizando o método BET (PINTO et al, 2008).

Trata-se, portanto, de uma argila catiônica com estrutura lamelar composta de folhas e camadas de aluminossilicatos carregados negativamente. As folhas são arranjos tridimensionais tetraédricos com átomo central de silício em coordenação. O arranjo tridimensional é explicitado na Figura 12, onde visualiza-se que entre duas folhas de silicato tetraédrico há um arranjo octaédrico com átomo central de alumínio. A maior parte das argilas disponíveis comercialmente podem ser parcialmente ácidas e isso confere características distintas ao material, como por exemplo área específica e porosidade maiores do que as suas precursoras. A ativação ácida de argilas favorece a atividade catalítica pois formam-se sítios ácidos, mas gera uma delaminação da estrutura cristalina típica. Isto pode ocorrer, sobretudo, em temperaturas de tratamento superiores a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Segundo a literatura, a acidez de Brønsted presente nas montmorilonitas deve-se a presença de prótons dissociados de água. Por essa razão

o tratamento térmico de argilas catiônicas, como a K10, é realizado em condições brandas (MENDONÇA, 2013).

Figura 12. Estrutura cristalina da montimorilonita K10.



Fonte: MENDONÇA, 2013.

3. METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida foi dividida em três etapas: preparação dos catalisadores, caracterização dos catalisadores e testes catalíticos. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação:

- Ácido hexacloroplatínico hidratado ($\geq 99,0\%$) – $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (P.M = 409,81 u. m. a) - adquirido na Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
- Nitrato hexahidratado de magnésio – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.M = 256,41 u. m. a) - adquirido no Vetec Química Fina Ltda.
- Nitrato tetra hidratado de cálcio – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (P.M = 236,15 u. m. a) - adquirido na Vetec Química Fina Ltda.
- Montmorilonita K10 – adquirido na Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
- Glicerol (99,5%) – $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (P. M. = 92,09 u. m. a.) - adquirido na Isofar.

3.1. Preparação dos catalisadores

Essa etapa baseia-se no pré-tratamento do suporte, no caso a montmorilonita - K10, seguido do preparo dos catalisadores por meio de impregnação, úmida ou seca. O suporte foi tratado termicamente antes de ser utilizado para remoção de moléculas de H_2O adsorvidos em sua estrutura lamelar. As condições do aquecimento foram: 300 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min por 5h em mufla.

Os catalisadores sintetizados foram: 3% Pt/K10, 3%Pt-15%CaO/K10 e 3% Pt-15%MgO/K10. O teor metálico foi definido com base em trabalhos anteriores realizados por DETONI *et al.* (2020) , no estudo da reação de oxidação de glicerol por catalisadores de Pt/HZSM-5. O catalisador com maior teor de fase ativa (3% m/m) teve maiores valores de conversão, representando um aumento de 27,3% para 67,9%. LIANG *et al.* (2009) notaram o mesmo comportamento quando testaram Pt/C com teores de 1% 3% e 5% de Pt com O_2 como oxidante, na vazão 150 mL.min⁻¹ , a 60 °C. Outra informação importante nos estudos de DETONI e colaboradores (2020) foi que o catalisador de 3%Pt/HZSM-5 apresentou a maior seletividade a GLYA.

A Pt foi adicionada ao suporte por impregnação seca, por meio de saturação de volume de poros. Já os promotores de basicidade, CaO e MgO, foram impregnados via úmida, com uso de rotaevaporador. Os catalisadores 15% CaO/K10, 15% MgO/K10 e o suporte ácido K10 foram considerados como brancos para os testes reacionais.

3.1.1 Impregnação úmida

Primeiramente, uma quantidade específica de solução aquosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ foram incorporados, separadamente, ao suporte tratado por impregnação úmida. O procedimento baseia-se na aplicação de vácuo e uma agitação de 100 rpm, onde a solução foi homogeneizada por 1h sem aquecimento, no rotaevaporador. Em seguida, ainda sob a turbulência e vácuo, aplicou-se a temperatura de 70 °C para evaporação do excesso de água destilada. Posteriormente, o catalisador sintetizado foi seco em uma estufa a 100 °C por 24 h. Posteriormente a essa etapa, cada catalisador preparado foi calcinado em unidade multipropósito via ar. Ao final da decomposição dos precursores, o precursor de Pt pode ser incorporado, em cada catalisador separadamente, via impregnação seca.

3.1.2 Impregnação seca

Uma quantidade específica de solução aquosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi adicionado aos catalisadores sintetizados com óxidos CaO e MgO em K10 sob contato de uma força mecânica (maceração). Posteriormente, o volume de solvente absorvido foi retirado por secagem em estufa, a 100 °C durante 24 h. Ao final dessa etapa uma nova calcinação foi executada, em ambiente redutor, apenas para decompor o sal precursor de Pt.

3.1.3 Calcinação

Os catalisadores com os precursores básicos impregnados foram calcinados em unidade multipropósito (Figura 13b). Para o CaO/K10, a calcinação foi feita nas seguintes condições: 700 °C durante 3 h, com um fluxo de ar na vazão de 60 mL.min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Para a calcinação do catalisador com precursor de magnésio, a temperatura foi de 500 °C durante 3 h e com a mesma vazão de ar e taxa de aquecimento.

Os precursores de Pt foram decompostos em unidade multipropósito (Figura 13a), com mistura de gases H₂ e N₂ de baixa pressão. As vazões utilizadas foram de 30 mL.min⁻¹ e 60

$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 150°C , onde manteve-se durante 2 h.

Segundo RADIVOJEVIĆ e colaboradores (2006), os precursores de Pt se decompõem mais facilmente em ambiente redutor do que via ar, favorecendo inclusive a alta dispersão das partículas metálicas. Esse estudo afirma que espécies PtO_x e PtCl_x , advindos dos precursores (PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$), não apresentam prejuízos em termos de sinterização quando submetidos em temperaturas de até 150°C .

Figura 13. (a) Unidade de tratamento térmico com atmosfera de H_2/N_2 ; (b) Unidade de calcinação via ar



Fonte: Acervo próprio.

3.2 Caracterização dos catalisadores

Essa etapa do projeto consiste em avaliar as propriedades e características físico-químicas dos catalisadores sintetizados. Esses dados são fundamentais para a compreensão dos resultados a partir de testes catalíticos. Os métodos instrumentais utilizados foram: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise textural por adsorção de N_2 , dessorção à

temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂) e de NH₃ (TPD-NH₃), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com monocromador de grafite e radiação de Cu (CuK α = 1,5418 Å) sob varredura angular de 5° a 90°, com incremento de 0,05° a cada 2 s. O tempo de contagem foi de 2s/passos. Esse método é importante para caracterizar as fases cristalinas dos catalisadores empregados. As fichas de identificação catalogadas foram obtidas a partir do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

A equação de Scherrer (Eq. 1) foi utilizada para a determinação do tamanho de cristalito de Pt a partir do pico de difração em 2 Θ =39,8° correspondente a Pt (111).

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad [1]$$

Onde:

D_{hkl} é o diâmetro médio dos cristais;

K é uma constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,9);

λ é o comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu K α , λ =1,5418 Å)

β é a largura do pico a meia altura, em radianos;

θ é o ângulo de difração.

3.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

Para determinação da composição química dos catalisadores foram realizadas análises de Fluorescência de Raios X (FRX) em um espectrômetro da marca Rigaku, modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio. Os catalisadores sintetizados e os brancos foram avaliados sob a forma de pó fino, com auxílio de um porta-amostra padronizado, papel filtro e um filme de polipropileno.

3.2.3 Análise textural

Para a determinação das características texturais dos catalisadores foram realizadas medidas de fisissorção de N_2 . A área específica foi obtida utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), a área e volume de microporos calculados pelo método t-plot e o volume específico de poros juntamente com o diâmetro de poros obtidos pelo método BJH.

A metodologia experimental consistiu primeiramente no pré-tratamento das amostras, realizando secagem a 150°C sob vácuo 5×10^{-3} torr, por um período de 24 h. Em seguida a análise foi efetuada na temperatura de -196°C em equipamento TriStar 3000 Surface Area and Porosimetry Analyzer da Micromeritics.

3.2.4 Dessorção à temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2) e de NH_3 (TPD- NH_3)

As análises de dessorção a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2) e de NH_3 (TPD- NH_3) foram utilizadas para avaliar e quantificar a basicidade e acidez dos catalisadores, respectivamente. O protocolo de uso do equipamento segue as etapas descritas, para cada 150 mg de catalisador:

Pré-tratamento: Amostra sem Pt

1. Secagem até 150°C por 30 minutos, em atmosfera inerte de He na vazão de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.
2. Após o completo resfriamento, até temperatura ambiente, inicia-se a etapa de adsorção gasosa.

Pré-tratamento: Amostra com Pt

1. Redução in situ, com H₂ na vazão de 30 mL.min⁻¹ de uma mistura 1,8% H₂/Ar. Aquecimento até 150°C por 30 minutos, com uma rampa de temperatura de 5°C.min⁻¹.
2. Após o completo resfriamento, até temperatura ambiente, inicia-se a etapa de adsorção gasosa.

TPD de CO₂

- 1- Adsorção de CO₂ utilizando um fluxo de mistura 10% CO₂/He por 30 minutos a temperatura ambiente;
- 2- Remoção do CO₂ fisissorvido utilizando fluxo de He por 1h a temperatura ambiente;
- 3- Primeira estabilização da linha base: nessa etapa o reator permaneceu isolado com atmosfera inerte (by pass), a estabilização ocorreu com fluxo de He por 30 minutos;
- 4- Degrau de CO₂ utilizando uma mistura de 10% de CO₂/He por 15 minutos;
- 5- Segunda estabilização da linha base por 30 minutos a temperatura ambiente;
- 6- Dessorção de CO₂ com passagem de He pelo leito do catalisador, com rampa de temperatura de 20 °C.min⁻¹ até 1000 °C. Ao atingir 1000 °C, a amostra permaneceu por mais 30 minutos para confirmar que todo o CO₂ foi dessorvido.

TPD de NH₃

- 1- Adsorção de NH₃ utilizando um fluxo de mistura 4% NH₃/He, na vazão de 30 mL.min⁻¹, por 30 minutos a 70°C;
- 2- Remoção do NH₃ fisissorvido utilizando fluxo de He por 1h a temperatura ambiente;
- 3- Primeira estabilização da linha base: nessa etapa o reator permaneceu isolado com atmosfera inerte (by pass), a estabilização ocorreu com fluxo de He por 30 minutos;
- 4- Degrau de NH₃ utilizando uma mistura de 4% de NH₃/He por 15 minutos;
- 5- Segunda estabilização da linha base por 30 minutos a temperatura ambiente;
- 6- Dessorção de NH₃ com passagem de He pelo leito do catalisador, com rampa de temperatura de 20 °C.min⁻¹ até 800 °C.

O espectrômetro de massas QMG-200 Prisma Plus acoplado à unidade analisou gases efluentes a partir de uma relação massa/carga igual a 44, referente ao CO_2 e massa/carga igual a 15, para NH_3 . Consequentemente foi possível estimar a quantidade de gás desorvido pelos catalisadores. Além disso, foi realizada através da integração da área sob a curva intensidade versus tempo, a quantificação da basicidade ou acidez dos catalisadores.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar aspectos morfológicos dos catalisadores antes da reação para fins qualitativos. O equipamento utilizado foi um microscópio da marca Hitachi, modelo TM-3030.

3.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos preliminares foram realizados em balão de vidro encamisado, a temperatura de 60°C , 70°C e 80°C . O agente oxidante utilizado foi ar sintético, em diferentes vazões $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. e $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Todas as reações tiveram duração de 4 horas, a partir da exposição ao O_2 .

Figura 14. Sistema reacional.



Fonte: Acervo próprio.

Em uma reação típica, 100 mg de catalisador e 10 mL de uma solução de glicerol de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram inseridas no reator (Figura 14). Em seguida foi feita uma homogeneização do sistema sob agitação magnética por 15 minutos. Após retirou-se uma alíquota para o branco reacional. Com a temperatura estabilizada no valor definido, adicionou-se ar sintético com a vazão previamente ajustada. Ao final, foi retirada uma alíquota da reação.

3.3.1 Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC)

Os produtos de reação foram analisados através de cromatografia líquida de alta performance. O equipamento utilizado foi um HPLC Shimadzu, equipado com uma coluna de exclusão de íons Aminex HPX-87H (300 mm x 7,8 mm). Como eluente utilizou-se uma solução de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, com uma vazão de 1 mL.min^{-1} . E a coluna foi mantida a 50°C . A identificação dos produtos de interesse se deu através da injeção de glicerol e de padrões dos produtos, sua quantificação foi realizada através da confecção de curvas de calibração obtidas pela injeção de soluções padrão e de concentrações conhecidas. Os produtos de interesse são principalmente ácidos glicéricos (GLYA), dihidroxiacetona (DHA) e gliceraldeído (GLYALD) e ácido glicólico (GLYCA). Há outros subprodutos, como ácido tartrônico, ácido oxálico e ácido alfa-hidroxi pirúvico, que podem estar presentes.

A análise quantitativa utilizou os valores de concentrações de cada produto, em g/L, após as integrações das curvas cromatográficas. Em bases molares, a conversão e a seletividade foram obtidas de acordo com as equações [2] e [3]:

$$\text{Conversão (C\%)} = (\text{n}^\circ \text{ de mols de glicerol reagido}) / (\text{n}^\circ \text{ de mol de glicerol inicial}) \quad [2]$$

$$\text{Seletividade (S\%)} = (\text{n}^\circ \text{ de mols do produto}) / (\text{n}^\circ \text{ de mols de glicerol reagido}) \quad [3]$$

O desvio padrão foi calculado a partir da expressão [5], usando o catalisador 3% Pt-15%CaO/K10 como valor de referência a 60°C e 60 mL.min^{-1} .

$$\text{Desvio-padrão} = \sqrt{[\Sigma(x - \beta)^2] / (N - 1)} \quad [5]$$

sendo:

β - o valor médio das triplicatas

x - o valor de referência da primeira reação do catalisador escolhido

N- número total de reações do catalisador escolhido

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Fluorescência de raios X (FRX)

Os teores mássicos apresentados na Tabela 4, obtidos a partir da análise de FRX, mostraram-se compatíveis com os valores nominais propostos para os catalisadores (3% Pt; 15% CaO e 15% MgO). Com o cálculo estequiométrico entre as massas de PtO₂ e Pt⁰ têm-se que o teor real do metal impregnado. Conseqüentemente, é possível afirmar que o método de impregnação usado foi satisfatório para os óxidos básicos porém não tão eficaz para o metal nobre.

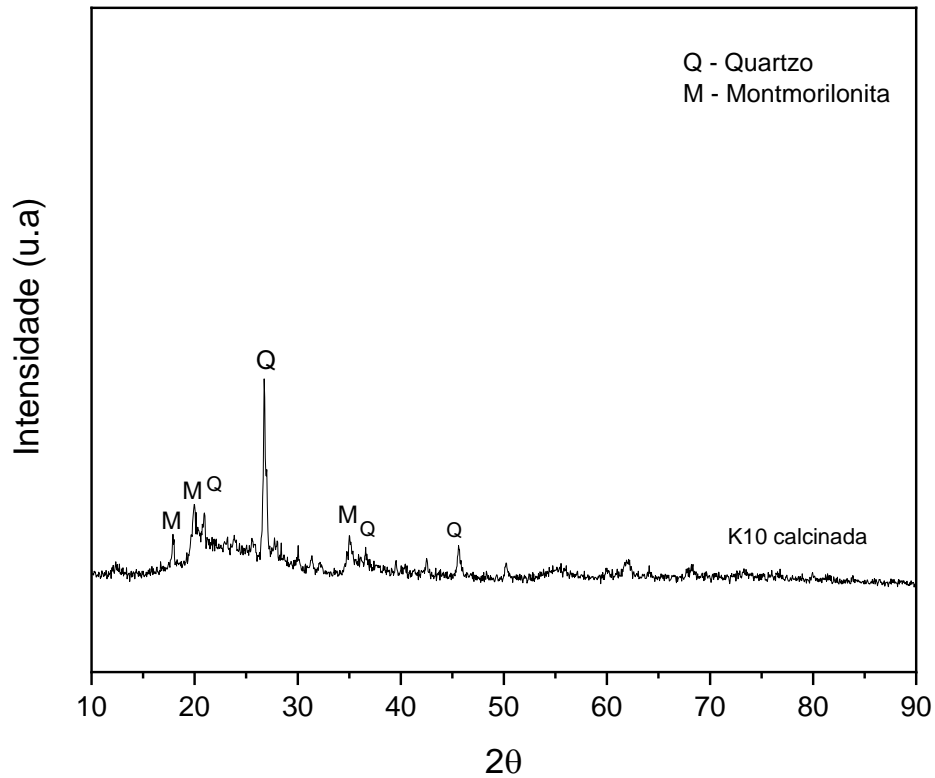
Tabela 4. Resultados da análise química dos catalisadores, obtidos por FRX (% m/m).

Catalisador/ Suporte	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Pt ⁰ (%)
K10	80,1	17,9	0	2,0	0
Pt/K10	79,2	17,7	0	2,0	2,6
PtCaO/K10	65,1	16,3	15,1	1,9	1,6
PtMgO/K10	68,5	14,8	0	14,3	2,4

Fonte: elaboração própria.

4.2. Difração de raios X (DRX)

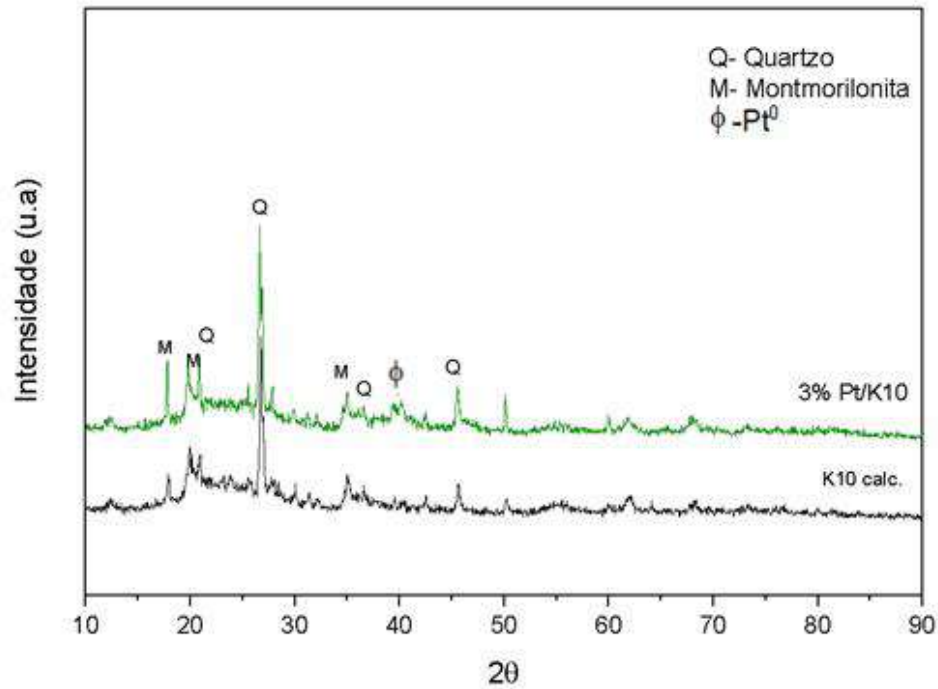
O suporte calcinado de montmorilonita K10 foi avaliado isoladamente, a partir do difratograma (Figura 15). Pela literatura a argila K10 possui um pico característico de cristobalita, em 2 θ igual a 22,4° e tridimita-O, associado aos ângulos de 19,8°, 20,8° e 34,9°. Esse fato mostra que há fases mistas na configuração desse argilomineral (WANG *et al*, 2015). Os ângulos 2 θ iguais a 20,8°, 26,6°, 36,5° e 45,7° correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (100), (101), (110) e (201) do quartzo (SiO₂) bem cristalizado com estrutura hexagonal (JCPDS 46-1045).

Figura 15. Difratoograma do suporte calcinado, argila K10

Fonte: elaboração própria.

O difratograma do catalisador 3%Pt/K10 é apresentado na Figura 16. Os picos referentes à Pt^0 situam-se em valores de 2θ iguais a $39,8^\circ$, $46,4^\circ$, $67,5^\circ$ e $81,2^\circ$ (RIOUX *et al*, 2005). Os planos cristalográficos associados aos valores descritos são respectivamente: (111), (200), (220) e (311), segundo o fichamento (JCPDS 04-802). Os picos observados na Figura 16 estão relacionados ao quartzo (SiO_2) do suporte calcinado, como previamente explicitado. Há apenas uma leve intensidade característica do pico de difração de Pt^0 , em $39,8^\circ$, possivelmente pelo baixo teor de platina e a sua alta dispersão sobre o suporte.

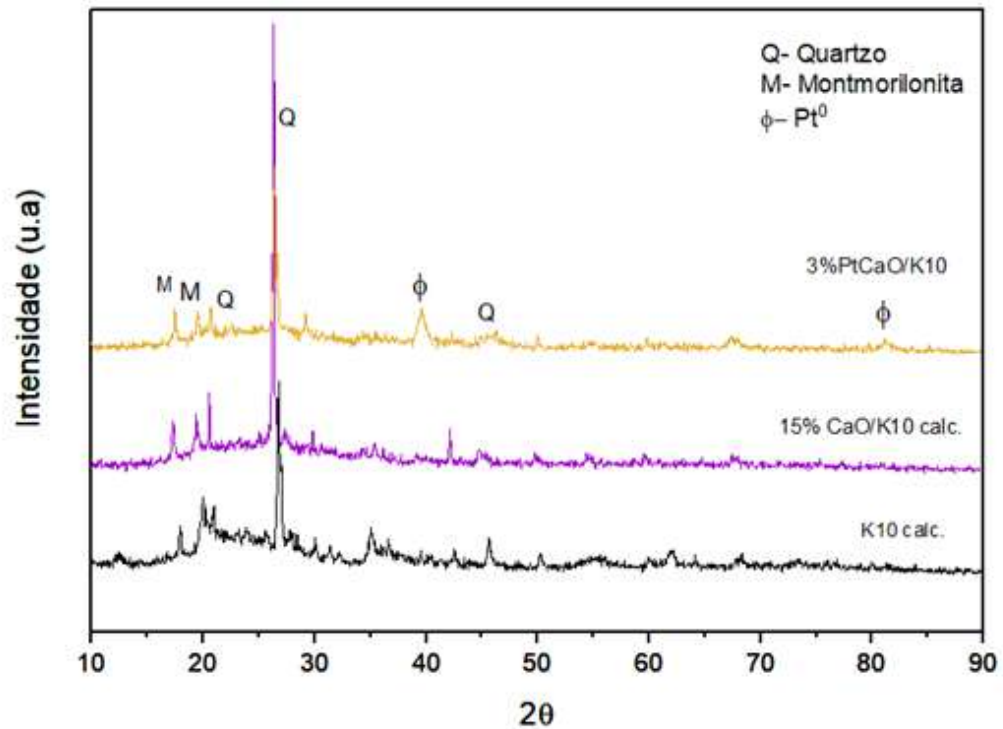
Figura 16. Difratomogramas do suporte calcinado e 3% Pt/K10



Fonte: elaboração própria.

Na Figura 17 são apresentados os difratogramas dos catalisadores de 15%CaO/K10 e 3%Pt -15%CaO/K10. Com a análise comparativa dos difratogramas observa-se que após impregnação do precursor de CaO e posterior calcinação a 700 °C, o suporte sofreu alteração, uma vez que os picos de difração característicos da montmorilonita tiveram suas intensidades reduzidas. Os picos de difração referentes ao óxido de cálcio puro apresentam-se em valores de 2θ iguais a 32,45°, 37,6°, 54,15°, 64,16° e 67,38°. Os planos cristalográficos associados a esses valores, são respectivamente, (111), (200), (220), (311) e (222) cuja estrutura cristalina é cúbica (JCPDS 48-1467). Porém, picos de CaO não foram observados no difratograma, o que pode estar relacionado à sua elevada dispersão no suporte ou a forte ligação dos íons Ca⁺² com os átomos constituintes da estrutura cristalina do suporte. Além disso, após a impregnação da Pt, percebe-se que os picos de difração do suporte foram ainda mais atenuados. É possível observar dois picos característicos de Pt⁰, sendo que o pico em 38,9° tornou-se mais perceptível nesse difratograma do que no anterior. Isso deve-se possivelmente por uma menor dispersão da fase ativa, sugerindo que de fato há redução de área do suporte com a presença do óxido básico CaO.

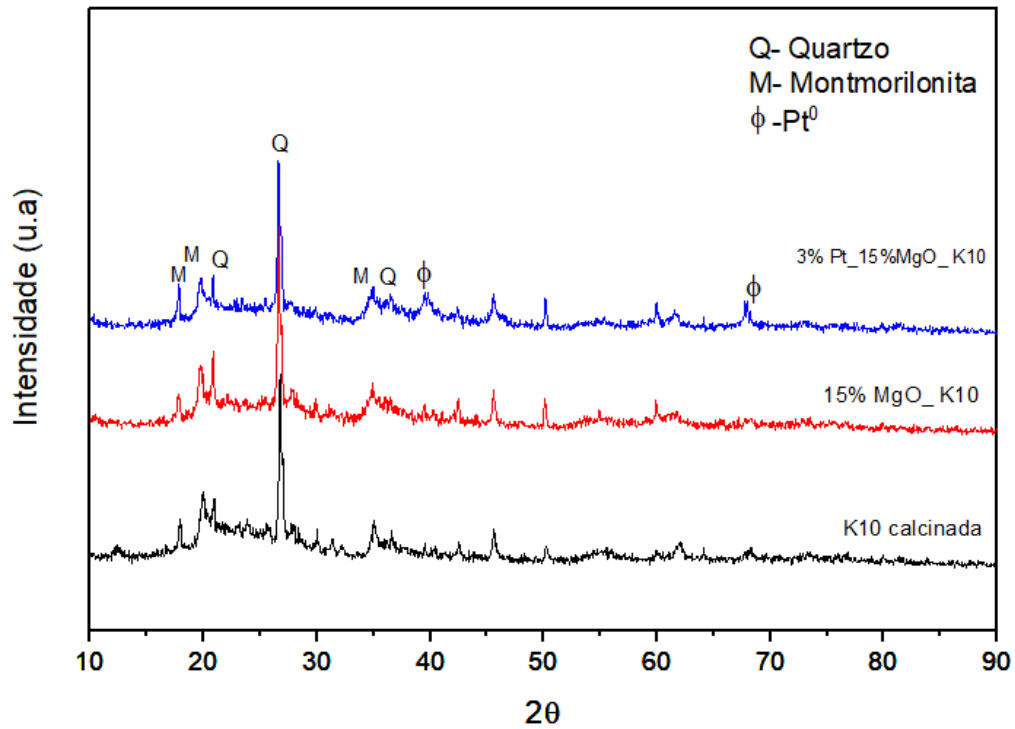
Figura 17: Difratomogramas da K10 calcinada, 15% CaO/K10 calcinada e 3%Pt – 15%CaO/K10.



Fonte: elaboração própria.

Os difratogramas dos catalisadores promovidos com MgO são apresentados na Figura 18. Os picos de difração associados ao óxido de magnésio puro apresentam-se em valores de 2θ iguais a $36,9^\circ$, $42,9^\circ$, $62,3^\circ$, $74,7^\circ$ e $78,6^\circ$. Os planos cristalográficos associados a esses valores são respectivamente: (111), (200), (220), (311) e (222), cuja estrutura cristalina é cúbica (JCPDS 87-0653). Assim como nos catalisadores promovidos com CaO, não foi possível detectar a presença de MgO no catalisador promovido com esse óxido. Analogamente ao difratograma do 3%Pt-15%MgO/K10 nota-se a presença de dois picos característicos da Pt⁰, possivelmente pela menor dispersão da fase ativa.

Figura 18: Difratomogramas da K10 calcinada, 15% MgO/K10 calcinada e 3%Pt – 15%MgO/K10.



Fonte: elaboração própria.

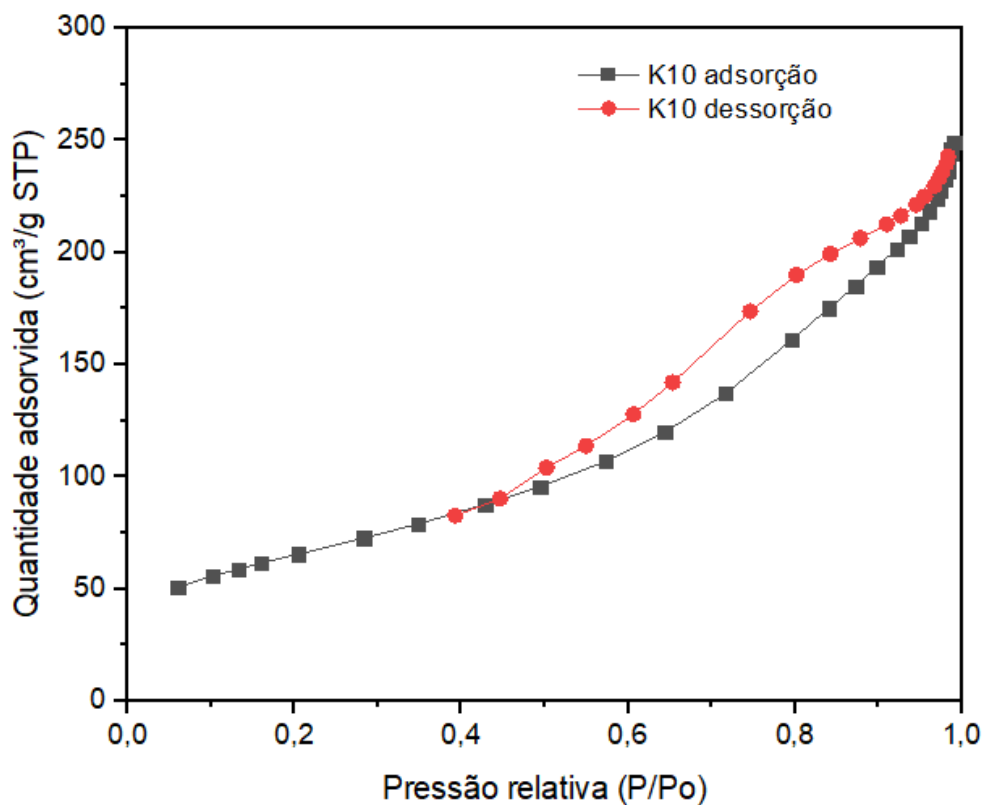
Através da análise dos difratogramas de raios X apresentados, o tamanho médio dos cristalitos de Pt foi calculado a partir da equação de Scherrer. Para o catalisador com CaO, o tamanho médio de cristalito de 10,6 ($\pm 1,4$) nm. Os demais cálculos sofreram muita interferência dos ruídos do suporte de forma que não foi possível ajustar a curva sob o pico em 38,9°. Portanto é sugerido que as análises sejam refeitas para que seja possível discutir a influência do tamanho de cristalito nesses catalisadores e consequentemente na reação.

Sabe-se que o tamanho da partícula de Pt exerce influência sobre atividade catalítica na reação de oxidação de glicerol. Esse parâmetro está relacionado com a temperatura imposta ao sistema na fase de preparo do catalisador, em específico na redução da fase metálica e também é produto da metodologia usada para a impregnação e do ambiente eletrônico/químico do suporte.

4.3. Análise textural

O resultado da análise de fisissorção de N_2 para a montmorilonita K10 calcinada (Figura 19) apresenta isoterma tipo IV, característica de materiais mesoporosos com poros entre 20 e 500 Å (SILVA, 2008; MENEZES, 2018).

Figura 19. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da K10 calcinada.

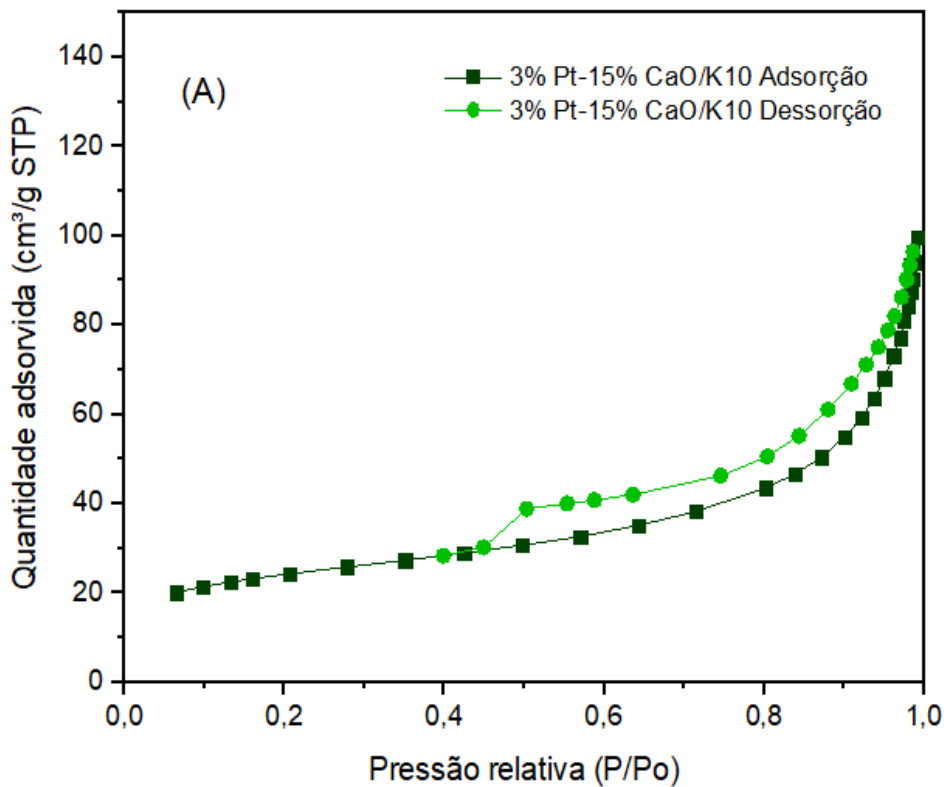


Fonte: elaboração própria.

As isotermas dos catalisadores (Figura 20) possuem o mesmo perfil do suporte, tipo IV. Nota-se a presença de histerese em todos os resultados com esse suporte, mas a pressão relativa em que esse fenômeno ocorre varia conforme os tipos de catalisadores. Para o suporte isso ocorre em $0,4 < P/P_0 < 0,5$. A histerese acontece porque ocorre uma diferença de pressão de saturação do N_2 , entre a condensação e a evaporação dentro dos poros (ROQUEIROL *et al.*, 1994).

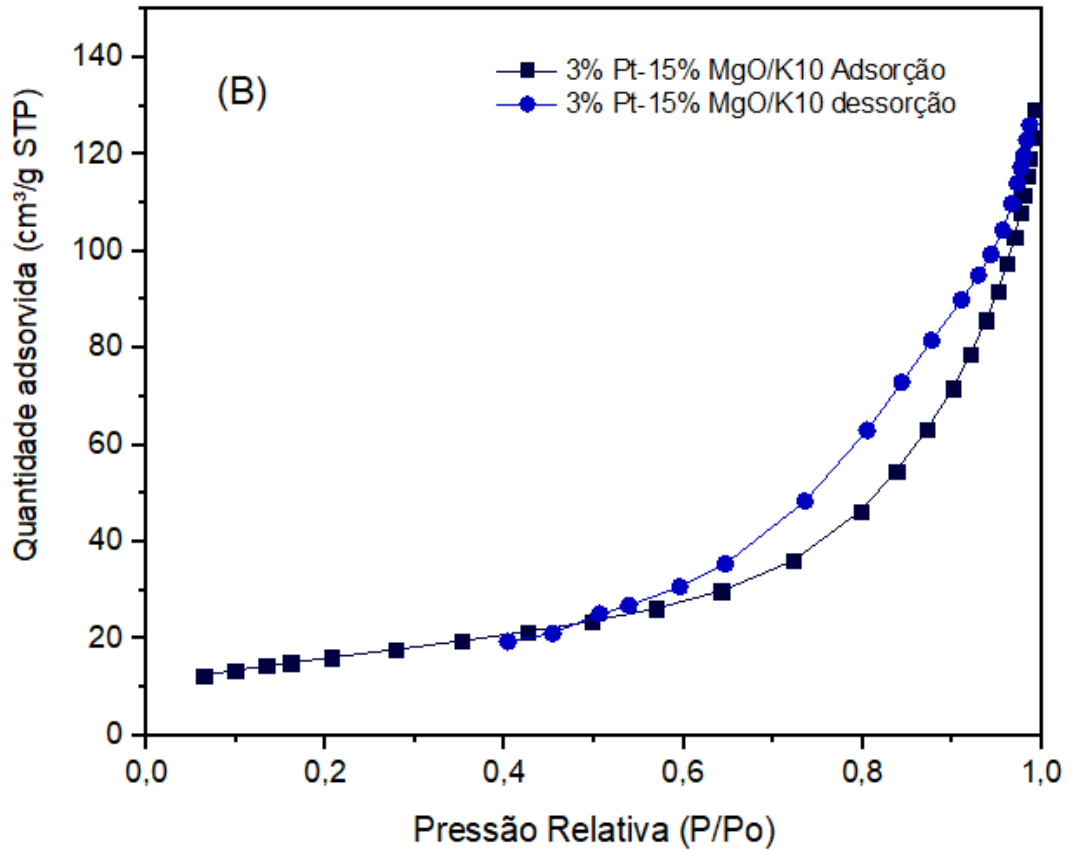
Sabe-se que o funcionamento desse método se baseia na exposição do material sólido ao N_2 gasoso e à medida que o gás interage fisicamente e é adsorvido a pressão do sistema diminui até que o equilíbrio da pressão de vapor seja estabelecido. Conseqüentemente, para estruturas lamelares a medição da área do material tende a ser prejudicada pois o gás tem uma dificuldade de transitar entre as camadas (ROQUEIROL *et al.*, 1994).

Figura 20a. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores 3% Pt-15%CaO/K10



Fonte: elaboração própria.

Figura 20b. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores: 3% Pt-15%MgO/K10.



Fonte: elaboração própria.

Através dos dados apresentados na Tabela 5, é possível observar uma diminuição tanto na área específica quanto no volume de poros dos catalisadores em relação ao suporte. Isso pode estar relacionado à presença da Pt e óxidos de Ca e Mg, bloqueando parcial ou totalmente os poros (WANG et al, 2005). Essa proposição ganha força quando observamos esses parâmetros para os catalisadores dopados com os óxidos de Ca e Mg, que apresentam drásticas reduções tanto na área específica quanto no volume de poros.

A diferença de pressão relativa entre os catalisadores 3%Pt-15%CaO/K10 e 3%Pt-15%MgO/K10, no momento que a histerese se inicia, não é grande. Para o primeiro catalisador citado (Figura 20a), a histerese começa quando $P/P_0=0,5$ e para o segundo catalisador (Figura 20b), no intervalo $0,5 < P/P_0 < 0,6$. Essa diferença de pressão da histerese entre os catalisadores é

devido a variação de tamanho e volume de poros. A literatura explica que o aumento da pressão relativa da histerese acompanha o crescimento do volume e do tamanho de poros (MENEZES,2018).

Tabela 5. Resultados da análise textural por adsorção de N₂

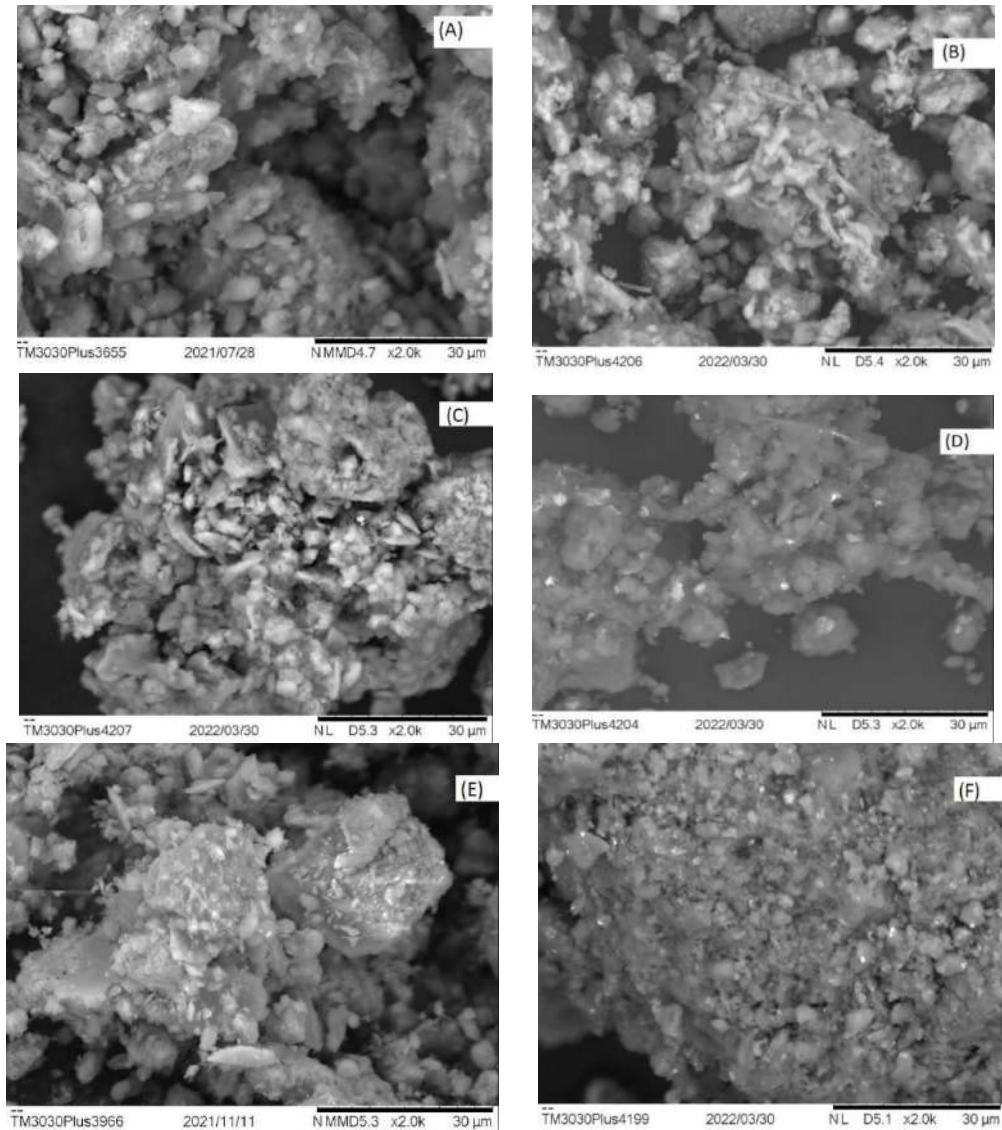
Catalisador/ Suporte	Área B.E.T (m²/g)	Volume de poros (cm³ /g)	Tamanho médio de poros (nm)
K10 calcinada	234	0,34	5,77
3% Pt/K10	216	0,30	5,61
3% Pt- 15%MgO/K10	84	0,15	5,34
3% Pt- 15% CaO/K10	58	0,11	5,11

Fonte: elaboração própria.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV é um método qualitativo que analisa a morfologia de materiais sólidos. Com uso do instrumento analítico, é possível mostrar visualmente o aspecto físico dos catalisadores (Figura 21), após a etapa de preparo. Nota-se a presença de aglomerados sob a forma tridimensional, em todos os catalisadores. Porém, os catalisadores de CaO (Figura 21b) e MgO (Figura 21c) apresentam morfologia diferente, visto que o CaO é um aglomerado mais coeso, com pouco espaço entre cada conglomerado, similar ao suporte (Figura 21a).

Figura 21. Micrografias, com ampliação de 2.0K, dos catalisadores: (a) K10 calcinada; (b) CaO/K10 calcinada; (c) MgO/K10 calcinada; (d) 3%Pt/K10;(e) 3% PtMgO/K10; (f) 3% Pt-15%CaO/K10



Fonte: Acervo próprio.

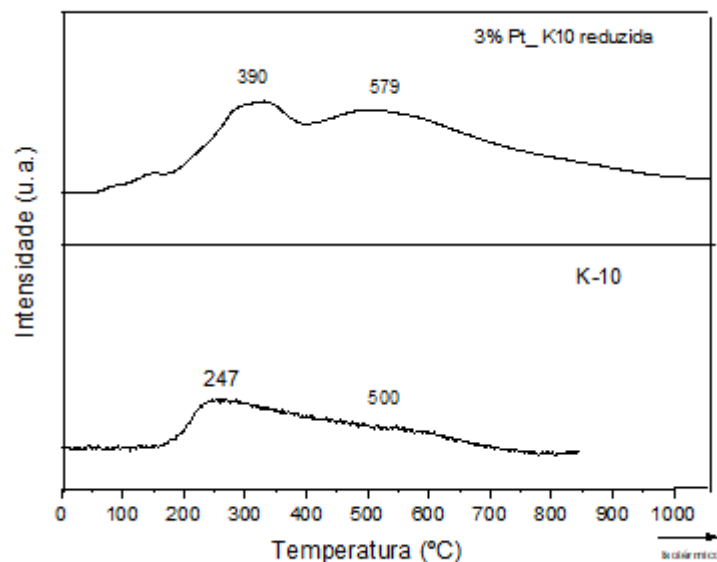
4.5. Dessorção à temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂) e NH₃ (TPD-NH₃)

Essas análises foram realizadas com o objetivo de avaliar qualitativa e quantitativamente a acidez e basicidade dos catalisadores preparados e correlacionar esses dados aos resultados obtidos nas reações de oxidação do glicerol. Assim como esperado, a argila K-10 e o catalisador 3% Pt/K10 não apresentaram sítios básicos no TPD-CO₂. Como o suporte de argila K10 e o

catalisador de 3% Pt/K10 são conhecidamente ácidos, esses dois materiais foram também caracterizados por TPD-NH₃.

Os picos de dessorção de NH₃ apresentados pelo catalisador 3%Pt/K10 (Figura 22) encontram-se situados em temperaturas de 390 e 579 °C, enquanto o suporte calcinado apresenta apenas um discreto pico de dessorção de NH₃ a 200 °C e um ombro largo ao redor de 500°C. De acordo com a literatura, picos de dessorção entre 150 °C e 400 °C são atribuídos à presença de sítios ácidos fracos. Os picos em uma faixa de 400 °C a 650 °C são classificados como sítios fortes (FRUSTERI *et al.*, 2015; OSMAN *et al.*, 2017). Sabe-se que sítios ácidos fracos estão correlacionados com a interação entre as moléculas de NH₃ e os óxidos de superfície ou grupamentos hidroxilas. A região de sítios ácidos fortes e característicos das argilas comerciais corresponde a presença de grupos silanóis (Si-OH), localizados na superfície externa das camadas tetraédricas (JUNIOR *et al.*, 2007).

Figura 22. TPD-NH₃ do catalisador 3%Pt/K10 e do suporte K10.



Fonte: Elaboração própria.

A quantidade de amônia dessorvida pelo catalisador 3% Pt/K10 e pela montmorilonita K10 calcinada é apresentada na Tabela 6. Quantitativamente, existe uma discreta redução da acidez por massa após a impregnação do metal nobre. Esse fato decorre do recobrimento parcial dos sítios ácidos pela deposição metálica (DETONI *et al.*, 2020). Percebe-se que a adição de Pt desloca o pico de dessorção máxima para temperaturas maiores. Isso pode ser explicado pelo aumento de densidade de sítios ácidos fortes nesse catalisador. Segundo Tamasí *et al.* (2002), novos sítios de Brønsted e Lewis podem ser formados em um sistema Pt/HZSM-5 durante a redução com H₂ a 350°C. Ou seja, caso fosse interessante aumentar a acidez do sistema catalítico, o aumento de temperatura de redução seria uma possibilidade.

Nas duas amostras, nota-se um alargamento do pico de dessorção na temperatura mais elevada, reiterando que há uma predominância de sítios ácidos fortes. Na verdade, na curva relativa ao catalisador com Pt observa-se a sobreposição de picos, formando um ombro em torno da menor temperatura, enquanto na curva referente a K10 é possível observar um único pico mas com uma cauda significativa na extensão da maior temperatura. Isso porque o suporte dessorve mais NH₃ por massa do que o catalisador 3%Pt/K10. Porém, a acidez total por área BET revela que qualitativamente o catalisador com Pt acompanha a acidez do K10 calcinada, sendo desprezível a diferença na densidade de sítios ácidos entre eles.

Tabela 6. Quantidade de sítios ácidos por massa e área do catalisador 3%Pt/K10 e suporte.

Catalisadores	Acidez total por massa ($\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$)	Acidez total por área ($\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{m}^{-2}$)	Distribuição de sítios ácidos (%)	
			Sítios fracos	Sítios fortes
K10	331,2	1,4	63,6	36,4
3% Pt/K10	300,5	1,4	15	85

Fonte: elaboração própria.

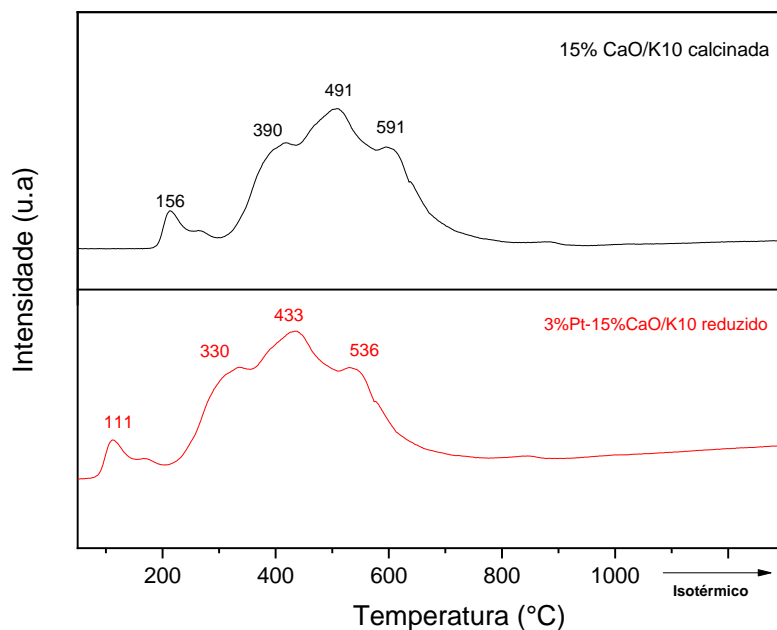
A análise de TPD-CO₂ foi realizada para os catalisadores com e sem a presença de Pt. Pela literatura, a força da basicidade cresce conforme o aumento do raio atômico, para os óxidos de

metais alcalino-terrosos: $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$ (YAN *et al.*, 2021). A energia de rede do óxido e a concentração de carga na superfície fundamentam essa tendência básica dos catalisadores com metais alcalinos-terrosos (YAN *et al.*, 2021).

Pela literatura, a dessorção de sítios básicos fracos ocorre na faixa de 100°C - 250°C . Já os moderados são considerados os que compreendem o intervalo de 250 - 500°C . Os sítios denominados como fortes, são os sítios que dessorvem CO_2 a partir de 500°C (ROSSI *et al.*, 2019). Essas diferenças podem ser explicadas pela estrutura do composto. Por exemplo, os sítios básicos fracos decorrem da exposição de grupamentos OH^- das folhas octaédricas. Enquanto, os moderados justificam-se pela presença de grupamentos O^{2-} isolados ou próximos às hidroxilas (ZATTA, 2013).

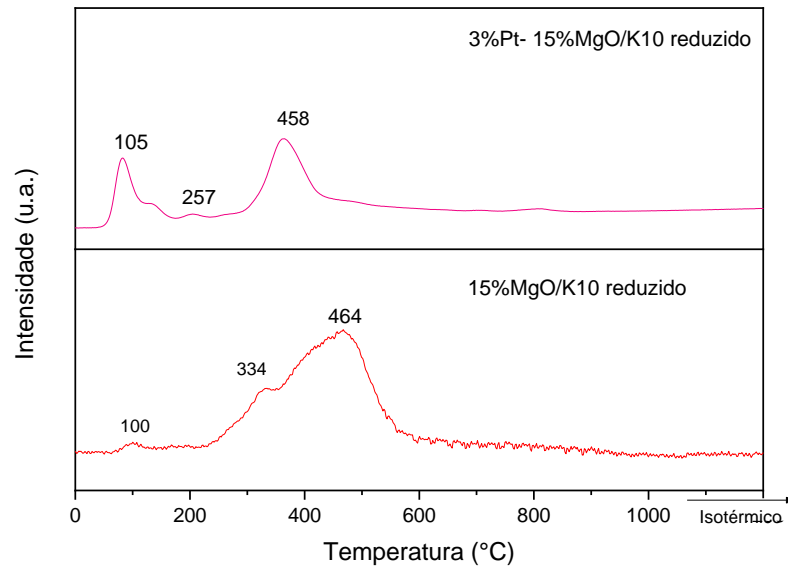
Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os perfis de dessorção de CO_2 dos catalisadores de Pt dopados com os óxidos básicos. É possível observar que após a impregnação da Pt, os perfis de dessorção de CO_2 são semelhantes para os catalisadores promovidos com CaO, com o deslocamento dos picos para menores temperaturas. Porém, os catalisadores com MgO apresentaram perfis distintos, com o favorecimento de sítios mais fracos.

Figura 23. TPD- CO_2 dos catalisadores de Pt promovidos com CaO.



Fonte: elaboração própria.

Figura 24. TPD- CO₂ dos catalisadores de Pt promovidos com MgO



Fonte: elaboração própria.

Na Tabela 7 são apresentados os valores totais de CO₂ dessorvido para os catalisadores de Pt dopados com óxidos básicos e seus respectivos suportes. É possível observar que os catalisadores com CaO são um pouco mais básicos do que os catalisadores promovidos com MgO, esses dados são coerentes com a previsão teórica de Yan *et al* (2021). A impregnação de Pt promoveu uma redução na quantidade total de CO₂ dessorvido o catalisador com MgO e, para todos os sólidos, observa-se maior contribuição de sítios básicos moderados.

Tabela 7. Quantidade de sítios básicos por massa dos catalisadores promovidos com Ca e Mg.

Catalisadores	Basicidade total por massa (μmol $\text{CO}_2\cdot\text{g}^{-1}$)	Distribuição de sítios básicos (%)		
		Sítios fracos	Sítios moderados	Sítios fortes
15%CaO/K10	87,4	7,0	50,6	42,4
3%Pt-15%CaO/K10	84,7	4,9	64,0	31,1
15%MgO/K10	84,2	2,8	94,7	2,5
3% Pt-15%MgO/K10	42,8	20,0	70,0	10,0

Fonte: Elaboração própria.

4.6 Testes Catalíticos

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos através das reações catalíticas de oxidação do glicerol, com os catalisadores previamente sintetizados e caracterizados. Diferentes variáveis foram consideradas, como temperatura (60°C, 70°C e 80°C) e vazão de ar sintético como oxidante (60, 90 e 120 mL.min⁻¹).

Testes catalíticos preliminares foram realizados a 60°C e 60 mL.min⁻¹ de ar sintético como agente oxidante. O suporte calcinado e os óxidos básicos suportados foram considerados como referência. Os valores de conversão e seletividade aos principais produtos de interesse são apresentados na Tabela 8. É possível observar que esses catalisadores foram pouco ativos para a oxidação do glicerol. As seletividades aos produtos de interesse também foram baixas. Os demais produtos possíveis dessa reação não foram quantificados. Sendo assim, de modo geral, os resultados mostram que sem a fase ativa do metal Pt⁰ não há uma conversão notável (abaixo de 15%).

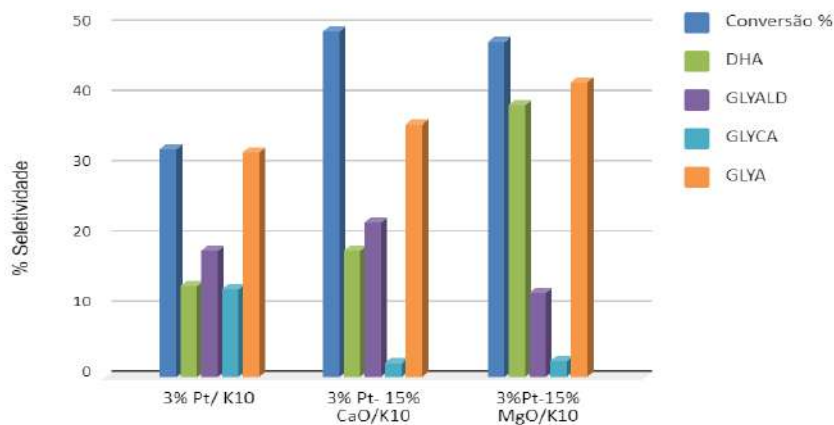
Tabela 8. Resultados de conversão e seletividade dos catalisadores sem Pt, na reação a 60°C e 60 mL.min⁻¹ de ar sintético.

Catalisador	% Conversão	Seletividade		
		% GLYALD	% DHA	% GLYA
K10	11,8	15,3	0,8	3,6
15%CaO/K10	10,0	1,1	0,6	1,6
15%MgO/K10	7,7	5,4	7,8	8,4

Fonte: Elaboração própria

Os resultados referentes às reações de oxidação do glicerol com os catalisadores de Pt, a 60°C e 60 mL.min⁻¹ de ar sintético são apresentados na Figura 25. É possível observar que a presença dos óxidos básicos promoveu um aumento da conversão do glicerol. Os valores de conversão alcançados para os catalisadores promovidos foram semelhantes.

Figura 25. Conversão de glicerol e seletividade na reação de oxidação com diferentes catalisadores de Pt, a 60°C com 60 mLmin⁻¹ de ar sintético.



Fonte: elaboração própria.

A reação com o catalisador 3%Pt-15%CaO/K10 foi realizada em triplicata para que fosse calculado o seu desvio-padrão. Com esse parâmetro, de valor 1,79, é possível constatar que os catalisadores básicos de Pt apresentaram a mesma conversão ($49,0 \pm 1,8$ %). Logo, os catalisadores de Pt com CaO e MgO foram mais ativos do que o catalisador impregnado apenas com Pt, apresentando valores de conversão iguais, porém, diferentes perfis de seletividade. De

acordo com Yan *et al* (2021), o aumento na atividade dos catalisadores dopados deve-se à formação do intermediário hidroperóxil, a partir da co-dissociação da água e a interação com o agente oxidante, favorecendo a promoção da desidrogenação do glicerol à dihidroxiacetona (DHA) e gliceraldeído (GLYALD).

Apesar dos catalisadores promovidos com CaO e MgO apresentarem atividades semelhantes, os perfis de seletividade são bastante diferentes. De acordo com a análise de TPD-CO₂, os catalisadores apresentaram basicidade distintas, sendo o catalisador promovido com CaO ligeiramente mais básico que o promovido com MgO. A maior diferença está na “força” desses sítios básicos, que são predominantemente moderados em ambos, porém o catalisador 3%Pt-15%CaO/K10 apresenta maior concentração de sítios moderados e fortes.

O catalisador com mais sítios básicos fortes, 3%Pt-15%CaO/K10 foi mais seletivo a GLYA e enquanto o 3%Pt-15%MgO/K10, o menos básico, apresentou alta seletividade a DHA. Esse resultado é compatível com a literatura pois estudos de YUAN *et al* (2015) mostraram uma relação de dependência entre DHA e GLYA na oxidação do glicerol, em sistema catalítico básico de Au/MgO-Al₂O₃ a 80°C e O₂ como oxidante. Eles afirmam que o aumento da basicidade diminui a seletividade a DHA e aumenta para GLYA. No trabalho de YAN *et al.* (2019), o catalisador PtCa/MCM-41 teve maior seletividade a GLYALD, e conseqüentemente a GLYA, do que o PtMg/MCM-41. Da mesma forma, o menos básico teve maior seletividade a DHA.

O resultado do trabalho de DETONI *et al.* (2020), com 3%Pt/HZSM-5 para oxidação de glicerol, revela que quanto maior a atividade do catalisador menor é a seletividade a GLYALD, o qual trata-se de um intermediário instável do ácido glicérico. Uma avaliação da influência da basicidade dos catalisadores na conversão e seletividade dos sistemas estudados mostra que a basicidade total influencia positivamente a conversão, embora de forma tímida, uma vez que o catalisador promovido com CaO, o mais básico, foi apenas ligeiramente mais ativo que o catalisador promovido com MgO. A maior influência da basicidade se apresenta na distribuição de produtos. Isso nos leva a desconfiar que o catalisador mais básico promove uma super oxidação do glicerol, convertendo-o a CO₂, através de clivagem C-C, que não é interessante do ponto de vista comercial e ambiental (SKRZYNSKA *et al*, 2018). Uma comparação entre a presença de sítios ácidos e básicos nos catalisadores e suas respectivas influências na

seletividade pode ser feita, baseada nos resultados apresentados na Figura 25. A presença de maiores concentrações de GLYA e DHA nas reações realizadas com catalisadores básicos indica que há uma maior tendência de clivagem C-C com catalisadores ácidos. Consequentemente as concentrações de GLYCA na reação aumentam com o catalisador ácido 3%Pt/K-10, reforçando a idéia, uma vez que o GLYCA é produto de clivagem do DHA em sistemas livres de base (SKRZYNSKA *et al.*, 2018).

4.6.1. Avaliação da influência da temperatura

A oxidação parcial do glicerol em GLYA ou DHA é um processo exotérmico e a oxidação total do glicerol em CO₂ e H₂O é fortemente exotérmica. A concentração de O₂ na fase líquida diminui com o aumento da temperatura, no entanto, para alguns metais, incluindo a platina, com o aumento da temperatura, a taxa de reação aumenta significativamente, assim como a atividade catalítica e a conversão de glicerol. Porém, a influência da temperatura na seletividade ainda não é clara, com indício de que o aumento da temperatura favorece a formação de DHA, até 80°C (WALGODE *et al.*, 2020).

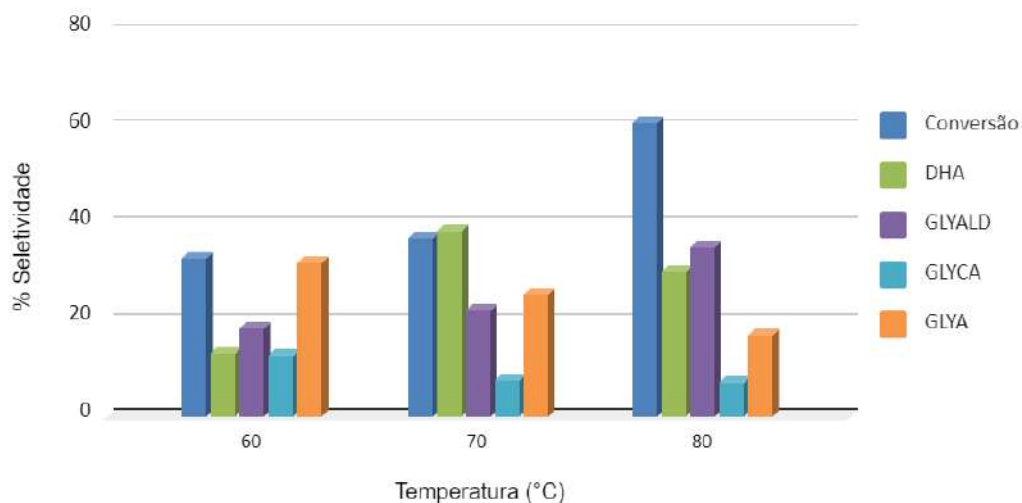
Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura na conversão e seletividade dos sistemas catalíticos desenvolvidos, temperaturas superiores a 60°C foram testadas (70°C e 80°C) para a vazão constante de 60 mL.min⁻¹. Com os resultados apresentados na Figura 26 é possível observar que o incremento da temperatura promoveu um aumento significativo da atividade para o catalisador 3% Pt/K10. Porém, esse mesmo efeito não foi observado para os catalisadores 3%Pt-15%MgO/K10 e 3%Pt-15%CaO/K10, que apresentaram apenas leve incremento nos valores de conversão com o aumento da temperatura. A atividade está correlacionada diretamente com a capacidade de transferência eletrônica na superfície do catalisador. O aumento de temperatura confere maior energia ao sistema, gerando uma mobilidade e densidade eletrônica sobre sítios ativos de Pt. Nos catalisadores com CaO e MgO, o efeito da temperatura não é tão determinante porque o ΔH de ativação diminui com o aumento da basicidade total (YAN *et al.*, 2021). Ou seja, a reação é espontânea e com uma demanda energética menor. Consequentemente, a variação desse parâmetro não interfere substancialmente na conversão do glicerol aos produtos de interesse.

Em relação à influência da temperatura na seletividade dos sistemas catalíticos avaliados, é possível observar que as reações com o catalisador ácido 3%Pt/K10 (Fig. 26a) foram as que sofreram maior impacto em termos de seletividade. O aumento da temperatura promoveu um aumento na concentração de DHA e GLYALD no meio, acompanhados do decréscimo da concentração de GLYA.

Na Figura 26b são apresentados os resultados de variação da temperatura para o catalisador promovido com CaO, 3%Pt-15%CaO/K10. Assim como previsto, o aumento da temperatura promoveu um incremento na conversão, acompanhado de aumentos nas concentrações de DHA e GLYA no meio reacional.

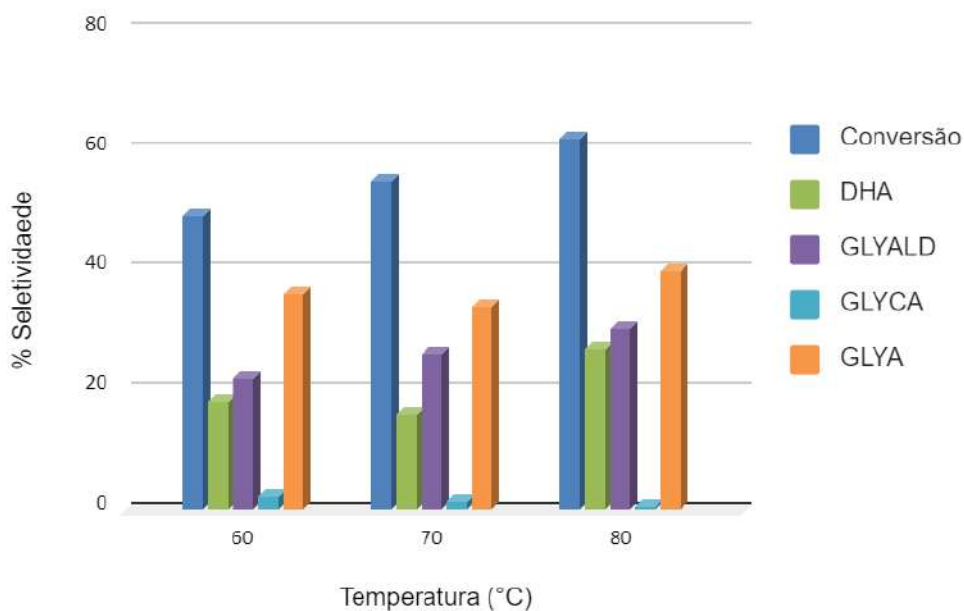
O catalisador de Pt promovido com MgO teve um aumento discreto na seletividade a GLYA, com a variação de temperatura (Figura 26c), e uma redução na seletividade à DHA. Nesse caso, com a elevação da temperatura há um aumento de GLYALD em detrimento de uma menor formação de DHA. Isso faz sentido quando se reitera o fato de que ambos possuem uma estabilidade diferente e o aldeído é o produto preferencial, sob uma temperatura constante (YAN *et al*, 2019). Porém o aldeído é um intermediário instável e por isso rapidamente é convertido em GLYA, com o aumento da temperatura.

Figura 26a. Gráfico seletividade x temperatura para os catalisadores 3%Pt/K10, com vazão de 60 mL.min⁻¹ de ar, no intervalo de 60 a 80°C.



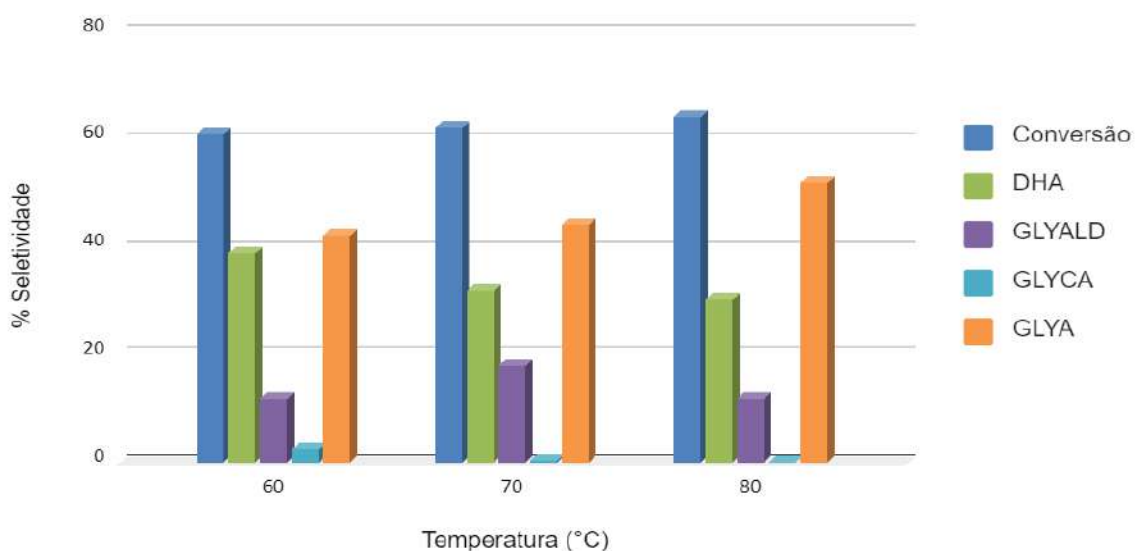
Fonte: elaboração própria.

Figura 26b. Gráfico seletividade x temperatura para os catalisadores 3% Pt-15%CaO/K10 com vazão de 60 mL.min⁻¹ de ar, no intervalo de 60 a 80°C.



Fonte: elaboração própria.

Figura 26c. Gráfico seletividade x temperatura para os catalisadores 3%Pt-15%MgO/K10 com vazão de 60 mL.min⁻¹ de ar, no intervalo de 60 a 80°C.



Fonte: elaboração própria.

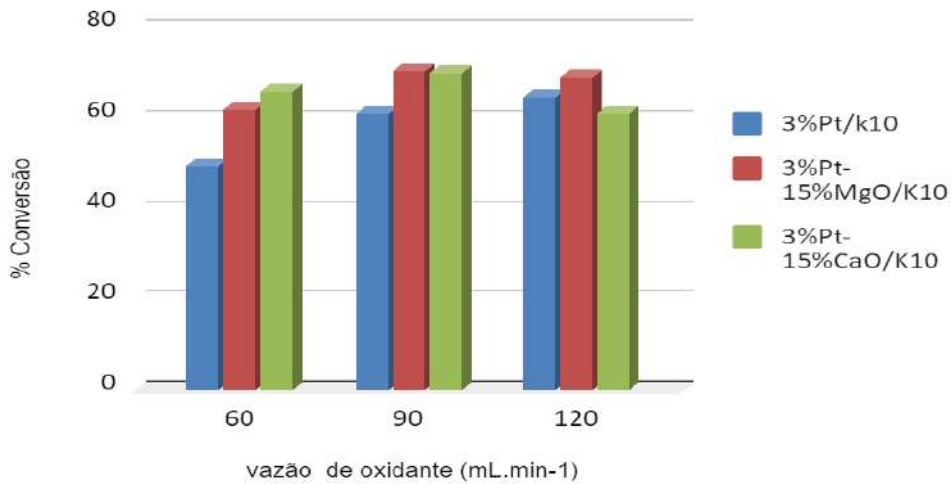
4.6.2. Avaliação da influência da vazão de oxidante

A vazão de ar pode influenciar o desempenho do catalisador durante a oxidação do glicerol, isso porque elevadas vazões de ar aumentam a concentração de O_2 na fase líquida, o que pode influenciar na velocidade da reação. No entanto, para catalisadores à base de Pt, elevadas concentrações de O_2 no meio reacional podem conduzir à mais rápida desativação do catalisador por oxidação da fase ativa.

Os resultados obtidos nas avaliações de diferentes temperaturas reacionais apontaram que a $80^\circ C$ é possível alcançar boas conversões sem afetar negativamente a seletividade aos produtos de interesse. Nesse sentido, a temperatura para avaliação da influência da concentração de oxidante (O_2) no meio foi fixada em $80^\circ C$. Foram estabelecidos valores de vazão de 60, 90 e $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar sintético, e todos os catalisadores foram avaliados.

Os resultados apresentados na Figura 28 demonstram que a conversão de glicerol para os catalisadores 3% Pt/K10, 3% Pt-15% CaO/K10 e 3% Pt-15% MgO/K10 foi influenciada positivamente com o aumento da disponibilidade de O_2 dissolvido no meio reacional. O resultado apresentado pelo catalisador promovido com MgO destoa da tendência apresentada pelos demais, indicando possível erro experimental e necessidade de repetição da reação para confirmação do resultado. Pela Lei de Henry, há uma proporcionalidade entre a pressão parcial de um gás e a sua respectiva solubilidade: quanto maior a pressão parcial gasosa, maior a sua respectiva solubilidade. O oxigênio possui uma baixa solubilidade em água destilada a $30^\circ C$ e estudos demonstram que mesmo com o aumento da concentração de O_2 , variando a pressão parcial gasosa, não há um beneficiamento nos resultados para a oxidação do glicerol com catalisador de Au (GIL *et al.*, 2011), visto que a cinética da reação é limitada pela taxa difusão da fase gasosa para a solução líquida (GARCIA, 1995).

Figura 27. Gráfico conversão x com vazão de ar sintético , no intervalo de 60 a 120 mL.min⁻¹, para todos os catalisadores de Pt a 80°C.



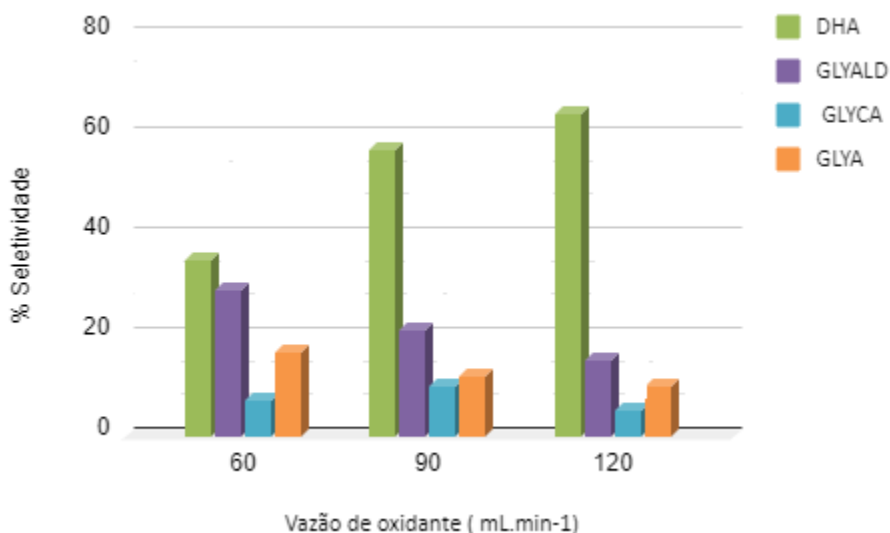
Fonte: elaboração própria.

Em termos de seletividade aos produtos de interesse a 80°C e na faixa de vazão de oxidante definida, os catalisadores apresentaram tendências distintas (Figura 28). A concentração de O₂ dissolvido no meio reacional e sua interação com sítios catalíticos influenciou a distribuição de produtos de formas diferentes para o catalisador ácido (3%Pt/K10) e para os catalisadores promovidos com óxidos básicos (3%-15%MgO/Pt/K10 e 3%-15%MgO/Pt/K10). Enquanto, no sistema reacional baseado no catalisador ácido, o aumento da vazão favoreceu majoritariamente a produção de DHA, os sistemas reacionais que utilizaram os catalisadores promovidos com óxidos básicos apresentaram tendência de queda da seletividade a DHA e GLYA. Logo acredita-se que a influência da oferta de O₂ varia conforme a especificidade do sítio catalítico ativo pois Pt-O* e Pt-OH* agem a favor da formação de GLYALD, como foi reportado nos estudos de Yan et al. (2019). Esses sítios ativos são formados no sistema catalítico com uso de CaO e MgO. Ou seja, o resultado mostrado pelas figuras 28b e 28c, é possível notar a tendência apontada pela literatura, mesmo que de forma limitada e não linear.

Conforme Yan *et al* (2019), a etapa de co-dissociação do O₂ e a água é a mais importante para formação de GLYA, pois geram-se espécies ativas Pt-OH* e Pt-O*. No entanto, isso depende da quantidade de sítios ativos dispersos sobre o suporte. Dessa forma, compreende-se que há um limite entre a oferta e demanda de O₂ molecular para essa reação. Consequentemente,

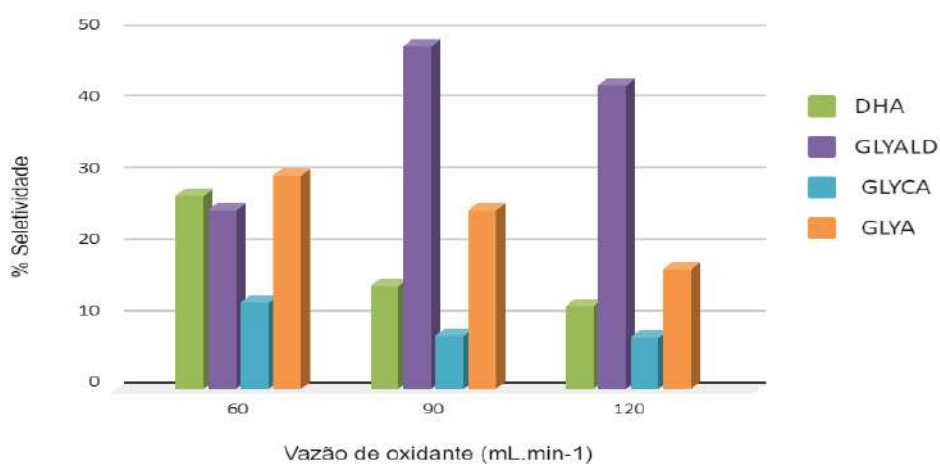
por essa razão, ao atingir a disponibilidade máxima de sítios ativos de Pt, o aumento de vazão de O_2 torna-se indiferente ou até prejudicial para a seletividade de alguns produtos.

Figura 28a. Gráfico seletividade x vazão para os catalisadores 3%Pt/K10 em diferentes vazões de ar sintético, a 80 °C.



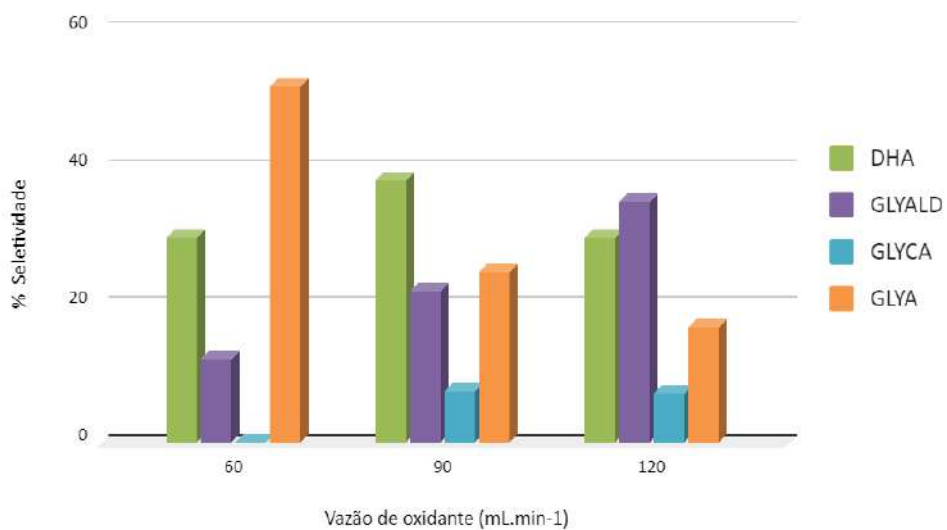
Fonte: elaboração própria

Figura 28b. Gráfico seletividade x vazão para os catalisadores 3%Pt-15%CaO/K10 em diferentes vazões de ar sintético, a 80 °C.



Fonte: elaboração própria.

Figura 28c. Gráfico seletividade x vazão para os catalisadores 3%Pt-15%MgO/K10 em diferentes vazões de ar sintético, a 80 °C.



Fonte: elaboração própria.

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram avaliados três diferentes catalisadores para a oxidação seletiva do glicerol a produtos de maior valor agregado. Esses catalisadores foram preparados usando como suporte uma argila comercial (K10) de elevada área específica, visando promover uma boa dispersão da fase ativa, a platina, e dois promotores (CaO e MgO) na superfície do catalisador. Reações em diferentes condições de temperatura e vazão de ar, foram conduzidas visando avaliar a influência da promoção com óxidos básicos na atividade e seletividades dos sistemas reacionais.

Os resultados com a promoção dos óxidos básicos mostraram-se promissores, especialmente porque elevadas conversões (>50%) do glicerol foram atingidas e todos os catalisadores apresentaram altas seletividades aos produtos de interesse (GLYA e DHA).

Uma comparação entre os catalisadores promovidos com óxidos básicos mostra que ambos apresentaram atividades semelhantes, porém com diferentes perfis de seletividade. O catalisador promovido com CaO, o mais básico, para uma vazão intermediária de $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de oxidante e elevada temperatura (80°C) obteve o melhor resultado em termos de GLYALD. Isso é interessante pois sabe-se que esse produto detém aplicabilidade no mercado e é facilmente convertido em GLYA, produto altamente valoroso como o DHA. Em contrapartida, a maior seletividade GLYALD produtos de interesse mostra uma tendência à promoção da clivagem C-C, justificada pela redução no balanço de carbono das reações. No entanto a fase gasosa das reações não foi avaliada e a discussão sobre essa perda torna-se inviável. Já o catalisador promovido com MgO apresentou elevadas seletividades aos produtos de interesse, e balanço de carbono superior a 90%, sendo o melhor resultado em termos de DHA pois é o produto de maior valor agregado entre as opções. Esse dado foi obtido a $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de oxidante e a 80°C . Além disso, na menor oferta de oxigênio (vazão: $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) esse catalisador mostra-se eficiente na produção de GLYA. Ou seja, o catalisador 3%Pt-15%MgO/K10 foi o mais versátil e promissor do que o catalisador básico com CaO.

6. PERSPECTIVAS

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho, e através das discussões implementadas no texto, foi possível avaliar que os resultados são promissores. Sendo assim, como perspectivas futuras pretende-se caracterizar os catalisadores de forma mais abrangente, visando um melhor entendimento da dispersão e estado eletrônico da fase ativa, a platina, bem como a caracterização da dispersão metálica na superfície do catalisador, visando associar esses dados aos de conversão e seletividade. Reações de avaliação da conversão e seletividade dos sistemas catalíticos em diferentes tempos de reação também são mandatórios para um melhor entendimento dos sistemas catalíticos em questão. Por último, mas não menos importante, a estabilidade de um sistema catalítico é fundamental para seu sucesso, logo, reações de reciclo devem ser realizadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA, R.L.; SILVA, F.M.; SALVADOR, N.; VOLPATO, S.E.C, 2007. **Comparative performance of a cycle diesel engine using diesel and biodiesel mixtures**. *Ciência agrotec*, Lavras, v.32, p.1588-1593, 2010.
- BESSION,M., GALLEZOT, P., LAHMER, F., FLECHE, G., FUERTES, P. J.R. Kosak, T.A. Johnson (Eds.), **Catalysis of Organic Reactions**, v. 53, p. 169-180,1993.
- BRAIBANTE, S. T. H.; BRAIBANTE F. E.M. **A versatilidade do K-10, como suporte sólido, em reações orgânicas**. *Ciência e Natura*, v. 36 Ed. Especial II, p. 724-731, 2014
- BURNHAM, S.; SULLIVAN, J. A. **The use of alkaline earth oxides as pH modifiers for selective glycerol oxidation over supported Au catalysts**; *Renewable Energy*; v.78; p. 89-92, 2015.
- CARRETTIN, S., McMORN, P., JOHNSTON,P., GRIFN, K., KIELY, C.J., HUTCHINGS, G.J. **Oxidation of glycerol using Pt, Pd and Au catalysts**. *Physical Chemistry*, v.5, p.1329, 2003.
- DETONI, C.; SILVA, R.P.A.; SOUZA,M.V.M.M. **Effect of Pt/HZMS-5 dealumination by high temperature reduction on glycerol oxidation**. *Journal of Porous Materials*; v.27; p.707-717, 2020.
- DODEKATOS, G., SCHUNEMANN, S., TUYSUZ, H. **Recent advances in Thermo-,Photo-, and Electrocatalytic glycerol oxidation..** *ACS Catalysis*; v. 8; p. 6301-6333, 2018
- FRUSTERI,F.,CORDARO, M., CANNILA, C., BONURA, G. **Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction**. *Applied Catalysis B: Environmental* ; v.162; p.57, 2015.
- GARCIA, R., BESSION, M.,GALLEZOT, P. **Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals**. *Applied Catalysis*, v.27, p. 165-176, 1995.
- GIL, S., MARCHENA M., SANCHEZ-SILVA L., ROMERO A., SANCHEZ P., VALVERDE J.L., **Effect of operation condition on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials**. *Chemical Engineering Journal*; v. 178 ;p. 423-435, 2011.
- JUNIOR, P. F. S. **Remoção de contaminantes nitrogenados e sulfurados de cargas modelo de óleo diesel: Estudo do adsorvente**. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Química) – Centro de tecnologia e Ciências, Instituto de Química - UERJ, 2007.
- KIMURA, H. **Selective Oxidation of Glycerol on a PlatinumBismuth Catalyst by Using a Fixed-Bed Reactor**. *Applied catalysis*; v.105;p. 147-158, 1993.

LEMOS, M.L.A. **Tendências tecnológicas na agregação de valor ao glicerol oriundo da produção de biodiesel.** Tese (Mestrado em Ciências e Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 2019.

LARI, M., GMONDELLI, C., RAMIREZ, P. J. **Gas-phase oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over tailored iron zeolites.** ACS Catalysis; v.53; p. 1453–1461, 2015.

LI, Y.; ZAERA, F. **Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO₂ catalysts.** Journal of Catalysis; v.326; p. 116-126, 2015.

LIN, Z.; CHU, H.; SHEN, Y.; WEI, L.; LIU, H.; LI, Y. **Rational preparation of faceted platinum nanocrystals supported on carbon nanotubes with remarkably enhanced catalytic performance** Chem. Chemical Communications; v.46; p.7167-7169, 2009.

LI, Y.; ZAERA, F.; **Factors affecting activity and selectivity in the oxidation of glycerol promoted by platinum catalysts.** Catalysis Science Technology; v. 5; p. 3773-3781, 2015.

MA, Y., GAN, J., PAN, M., ZHANG, Y., FU, W., DUAN, X., CHEN, W., CHE, D., QIAN, G., ZHOU, X. **Reaction mechanism and kinetics for Pt/CNTs catalyzed base-free oxidation of glycerol.** 2019 Chemical engineering Science, V.203; p 228-236, 2019.

MENDONÇA, D R. **Emprego da argila Montmorilonita como catalisador para síntese de biodiesel de sebo bovino.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia- UFBA, 2013.

MENEGHETTI, P. S.; MENEGUETTI, R. M.; BRITO, C. Y. **A Reação de Transesterificação, algumas aplicações e obtenção do Biodiesel.** Revista Virtual Química ;v.5; p. 63-73, 2013.

MENEZES, J.P.S.Q. **Geração de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol a partir de catalisadores de níquel suportados em alumina e nióbia: Avaliação da influência das variáveis de processo e modelagem cinética.** Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2018.

MORGADO, A.B. **Conversão de glicerol a ácido láctico em meio alcalino utilizando catalisadores de cobre suportados em CaO/MgO.** Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 2019.

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

OSMAN ,A.I., Abdelkader, A., MORGAN, K.J.R.C, D., ROONEY, W. Ind. Eng. Chem. Res. v.56, p. 129, 2017

PEITER, C.G., Alves, J.H., Sequinel, R., Bautitz, R.I. **Alternativas para uso do glicerol produzido a partir do biodiesel.** Revista Brasileira de Energias Renováveis, 2016.

PORTA, F., Prati, L., **Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity.** Journal of Catalysis, 2004.

RADIOJEVIĆ, D., SESHAM, K., LEFFERTS, L. **Preparation of well-dispersed Pt/SiO₂ catalysts using low-temperature treatments.** Applied Catalysis A: General 301, 2006.

RIOUX, R.M., Song, R.H., Hoefelmeyer, J.D., Yang, P., Somorjai, G.A. J. Phys. Chem. B 109, 2192 (2005)

RIBEIRO, L.G.S. **Catalisadores suportados em nanotubos de carbono para oxidação seletiva de glicerol.** 2012. 73f. Tese (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Universidade do Porto.

ROSSI, T. M., CAMPOS, J. C., SOUZA, M. M. V. M. **An evaluation of calcined hydrocalumite as carbon dioxide adsorbent using thermogravimetric analysis.** Applied Clay Science, v. 182, n. February, p. 105252, 2019.

SALOMÃO, L. I. **Análise do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel no Brasil entre os anos de 2005 a 2010: O papel dominante do Biodiesel de soja.** 2013. 169f. Tese de Doutorado (Curso de pós-graduação em Planejamento energético – COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, J.B. **Caracterização de materiais catalíticos.** 2008. Qualificação de Doutorado (Curso de pós-graduação em engenharia e tecnologia espaciais/ Ciência e Tecnologia de materiais e sensores). INPE, São José dos Campos, SP.

SKRZYNSKA, E., ROZ, E. A., PAUL, S., CAPRON, M., DUMEIGNIL, F. **Glycerol Partial Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts under Basic and Base-Free Conditions—Effect of the Particle Size.** Journal of the American Oil Chemists Association, 2018.

SHIBATA, J., HASHIMOTO, M., SHIMIZU, K., YOSHIDA, H., HATTORI, T., SATSUMA, A. J. Phys. Chem. V. 108, 2004.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Synergia, Rio de Janeiro, 2011.

SULLIVAN, J.A., BURNHAM, S. **The use of alkaline Earth oxide as Ph modifiers for selective glycerol oxidation over supported Au catalysts.** Renewable Energy 78, 2015.

SUN, Q., NIU, R., WANG, H., LU, B., ZHAO, J., CAI, Q. **Microporous Mesoporous Mater.** 248, 108 (2017)

TÁMASI, A., NIESZ, K., PÁLINKÓ, I., GUCZI, L., KIRICS, I. **Studies Surface Science and Catalysis,** 2002.

TREESUKOL, P., SRIKUL, K., LIMTRAKUL, J., TRUONG, T. N. **Nature of metal-support interaction in bifunctional catalytic Pt/H-ZMS-5 zeolite.** Journal of Physical Chemistry. B., v. 109, n.24, 2005.

TOLMASQUIM, T. M.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. **Matriz Energética Brasileira: Uma prospectiva**. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em:

<https://doi.org/10.1590/S0101-33002007000300003> Acessado em 15 set. 2022.

ÜLGEN, A. 2009. **Conversion of glycerol to the valueble intermediates acrolein and allyl alcohol in the presence of heterogeneous catalysts**. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – RWTH Aachen University, 2009.

UMPIERRE, P.A., MACHADO, F. **Glycerochemistry and Glycerol Valorization**. Revista. Virtual Química; v.5; p.106-116, 2013.

VAN SCOTT, E. J.; YU, R. J. **Alpha hydroxy acids: procedures for use in clinical practice**. Cutis, v. 43, p. 222-229, 1989.

VAN SCOTT, E. J.; YU, R. J. **Alpha hydroxyacids: therapeutic potentials**. C. J. Dermatology., v. 1,p. 108-112, 1989.

VILLA, A., VEITH, G.M.,PRATI, L., Angew. **Selective Oxidation of Glycerol under Acidic Conditions Using Gold Catalysts**. Chemie International Edition; v.49,p. 4499, 2010.

WANG, F.F.,LIU,J., LI,H., LIU, L.C., YANG,Z.R.,DONG, S. W. Green Chem., v.17;p- 2455, 2015.

WALGODE, M.P, FARIA, V.P.R., RODRIGUES, E.A. **A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: a sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone**. Catalysis Reviews, 2020.

XU, C., DU, Y., YANG, J.L.C., YANG, G. **Insight into effect of acid/bae nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au-Pt bimetallic catalysts**. Catalysis B: Environmental. V.164; p-334-343, 2015.

YAN, H.; YAO, S.; ZHAO, S.; LIANG, W.; FENG, X.; JIN, X.; LIU,Y.;CHEN,X.; YANG,C.**Selective oxidation of glycerol to carboxylic acids on Pt(111) in base-free medium: A periodic density functional theory investigation**. Applied Surface Science. V.497, p.143-166, 2019.

YAN, H.; YAO, S.; ZHAO, S.; LIU, M.; ZHANG, W.; ZHOU, X.; ZHANG, G.; JIN, X.; LIU, Y.; FENG, X.; CHEN, X.; CHEN,D.; YANG, C. **Insight into the basic strength-dependent catalytic performance in aqueous phase oxidation of glycerol to glyceric acid**. Chemical Engineering Science; V.230; p.116-191, 2020.

ZATTA, L. **Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos**. Tese de Doutorado (Programa de pós-graduação em Química). Universidade Federal do Paraná, 2013.

ZOPE, B. N.; Hibbitts, D. D.; Neurock, M.; Davis, R. J. **Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis**. Science; v.330; p.74-78, 2010.

ZHU, J.; Holmen, A.; CHEN, D. **Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and Their Catalytic Consequences.** ChemCatChem V. 5, p 378, 2013.