



UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**OXIDAÇÃO DE GLICEROL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS  
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPOSTADAS EM  
SÍLICA COMO CATALISADORES**

**Autor:** Leonardo Sant'Anna Santos

**Orientadores:** Prof. Elton Franceschi, D. Sc.

Prof<sup>ª</sup>. Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL.

MARÇO DE 2014

OXIDAÇÃO DE GLICEROL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS  
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPORTADAS EM  
SÍLICA COMO CATALISADORES

Leonardo Sant'Anna Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

---

Elton Franceschi, D. Sc

---

Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

---

Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D. Sc.

---

Maria Cecília Vaz de Campos, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL.

MARÇO DE 2014

---

S237o Santos, Leonardo Sant'Anna.  
Oxidação de glicerol assistida por micro-ondas utilizando  
nano partículas de paládio suportadas em sílica como  
catalisadores / Leonardo Sant'Anna Santos; orientação [de] Elton  
Franceschi, Silvia Maria da Silva Egues. – Aracaju: UNIT,  
2014.

75 f.: 23 cm

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado Engenharia de Processos)

1. Glicerol. 2. Oxidação. 3. Micro-ondas. 4. Catalisador metálico  
I. Franceschi, Elton. II. Egues, Silvia Maria da Silva. III.  
Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 547.426.1/.2:543.242

---

Ficha catalográfica: Marcos Orestes de S.M.Sampaio CRB/5 1296

“Hoje, neste tempo que é seu, o futuro está sendo plantado.  
As escolhas que você procura, os amigos que você cultiva,  
as leituras que você faz, os valores que você abraça, os amores  
que você ama, tudo será determinante para a colheita futura”.

Pe. Fábio de Melo

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a DEUS pela força, saúde, determinação e coragem para concluir esse sonho que hoje se concretiza. Obrigado Pai!

Aos meus pais José dos Santos e Eliete Sant'Ana Santos por acreditaram em mim e estarem sempre ao meu lado me auxiliando, aconselhando e me segurando em todos os momentos dessa jornada. Agradeço ao meu irmão Leandro pela força e companheirismo, sou muito grato por sua amizade fiel e imortal. Em especial aos meus avós José e Maria por se preocuparem comigo sempre e torcerem por esse momento.

Aos professores e orientadores Elton Franceschi e Silvia Egues pela confiança, amizade, auxílio, debate e as ótimas orientações que recebi. Obrigado por acreditarem em mim, serei sempre grato por tudo que vivi nesse mestrado.

Aos professores pesquisadores Alexandre Ferreira Santos e Claudio Dariva pela convivência e ajuda quando foi preciso.

À professora Elina Caramão e Rosângela Jacques da UFRGS por terem me acolhido e orientado nos trabalhos realizados. A professora Maria Auxiliadora do programa de Engenharia Química da COPPE/RJ, muito obrigado pela gentil ajuda na realização de alguns dos meus resultados.

Aos amigos do Nuesc por estarem sempre comigo nessa longa batalha. Em especial ao Anderson Alles, Adélia, Elisângela, Robson, João Henrique, Marcela Meneses, Marcela Germano, Joana, Ana Luiza agradeço a todos em geral. Agradeço também à minha querida professora e eterna amiga Elayne Emília por sempre me escutar, orientar e ser esse ser iluminado por Deus.

Aos meus eternos amigos que jamais esquecerei Fabiane, Inaura, Dudu, Lucas Tenório, Denisson vocês são e sempre serão os Vip's. Serei eternamente grato à sua ajuda minha grande irmã Fabiane, por ficar comigo sempre e nunca hesitar em me ajudar, seja presencialmente ou via *whats up*. Ao meu chuchu Inaura por ser essa criatura linda e irradiante, amo de paixão. Aos outros vips meu sincero agradecimento por tudo, sem vocês isso não teria toda alegria. A minha amiga irmã Marluce que sempre esteve ao meu lado e nunca negou ajuda quando necessitei, agradeço muito a você.

Um agradecimento mega especial a minha querida companheira de experimento Bruna, minha pequena obrigado pela grande ajuda, você me socorreu em diversos momentos. Aprendemos bastante nesses anos juntos, torço pelo seu sucesso, você vai ser a melhor engenheira de petróleo.

Agradeço à Universidade Tiradentes pela estrutura e por estar comigo a mais de 4 anos. A Ana e Thayse, as secretárias mais charmosas que já conheci, sem vocês ficaria perdido em tanta papelada. Agradeço ao coordenador Álvaro Silva Lima pela competência durante todos esses anos.

Por fim agradeço a todos os companheiros e companheiras de longa jornada. Hoje concretizo mais um sonho, sonho este que continua a se desenvolver, pois o futuro de um homem baseia-se não no que ele possui, mas sim em todo conhecimento e educação que adquiri ao longo da vida.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

## OXIDAÇÃO DE GLICEROL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPORTADAS EM SÍLICA COMO CATALISADORES

Leonardo Sant'Anna Santos

O glicerol é um composto amplamente utilizado em diferentes segmentos industriais, seja na forma de fármacos, cosméticos ou até mesmo aditivos para alimentos. Devido ao seu grande excedente, face ao mercado de biodiesel, a indústria de produtos químicos procura desenvolver técnicas apropriadas para transformar o glicerol em produtos de valor agregado. Uma das transformações diz respeito à oxidação parcial do glicerol utilizando catalisadores heterogêneos, proporcionando uma gama de produtos oriundos desta reação que possibilitam aplicação em diversas áreas. Neste sentido, o presente trabalho registra um estudo da reação de oxidação de glicerol utilizando nanopartículas de paládio suportadas em sílica como catalisador na reação de oxidação parcial do glicerol assistida por micro-ondas. Todos os experimentos de oxidação foram realizados empregando o catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> com teor de metal de 0,5% em um reator de micro-ondas do tipo monomodo durante 15 min. Os parâmetros reacionais investigados foram temperatura (60, 80 e 100 °C), potência (100, 200 e 300 W) e razão molar catalisador: glicerol (1:1000 a 1:500). O agente oxidante utilizado foi peróxido de hidrogênio. A razão molar entre o peróxido de hidrogênio e o glicerol foi mantida constante em 4:1. Os principais produtos da reação foram identificados e quantificados via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando o método de curva de calibração. Os resultados mostraram valores de conversão variando entre 40 e 60% com alta seletividade para gliceraldeído e ácido oxálico.

**Palavras-chave:** glicerol, oxidação, micro-ondas, catalisador metálico.

Abstract of Dissertation presented to Process Engineering Graduate Program of the Tiradentes University as a partial fulfillment of the necessary requirements for the degree of Master in Process Engineering.

## MICROWAVE GLYCEROL OXIDATION USING PALLADIUM NANOPARTICLES SUPPORTED ON SILICA AS CATALYST

Leonardo Sant'Anna Santos

Glycerol is a compound widely used in different industries, either as pharmaceuticals, cosmetics or even food additives. Due to its large excess, compared to the biodiesel market, the chemical industries seeks to develop appropriate techniques to transform glycerol into value-added products. One of the transformations is the glycerol partial oxidation using heterogeneous catalysts, providing a range of products from this reaction that that can be applied in various fields. In this sense, this work reports a study on the glycerol oxidation using palladium nanoparticles supported on silica as a catalyst in the reaction assisted by microwave heating. All experiments of oxidation were performed using Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst with a metal load of 0.5 % in a mono-mode microwave reactor for 15 min. The reaction parameters investigated were temperature (60, 80 and 100 °C), power (100, 200 and 300 W) and catalyst to glycerol molar ratio (1:1000 to 1:500). The oxidizing agent used was hydrogen peroxide. The molar ratio of hydrogen peroxide to glycerol was kept constant at 4:1 mol/mol. The main reaction products were identified and quantified by high performance liquid chromatography (HPLC) using the method of calibration curve. The results showed conversions between 40 and 60 % with a high selectivity for glyceraldehyde and oxalic acid.

**Keywords:** glycerol, oxidation, microwave, catalyst.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.2 Objetivos Específicos .....	3
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>4</b>
3.1 GLICEROL.....	5
3.1.1 <i>Características</i> .....	5
3.1.2 <i>Demanda</i> .....	6
3.1.3 <i>Excedente</i> .....	9
3.1.4 <i>Problemática</i> .....	9
3.2 REAÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO DE GLICEROL.....	10
3.2.1 <i>Esterificação</i> .....	10
3.2.2 <i>Eterificação</i> .....	11
3.2.3 <i>Hidrogenação</i> .....	13
3.2.4 <i>Oxidação</i> .....	13
3.3 MICRO-ONDAS.....	17
<b>4. OXIDAÇÃO DO GLICEROL</b> .....	<b>19</b>
<b>5. ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>24</b>
<b>6. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
6.1 REAGENTES.....	25
6.2 CATALISADOR Pd/SiO <sub>2</sub> .....	26
6.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	26
6.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO .....	27
6.5 DESCRIÇÃO DO SISTEMA REACIONAL UTILIZADO PARA OXIDAÇÃO DO GLICEROL .....	27
6.6 CONDIÇÕES REACIONAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	29
6.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA .....	31
6.8 METODOLOGIA DE CÁLCULO DE CONVERSÃO DE GLICEROL E SELETIVIDADE .....	32
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>33</b>
7.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	33
7.1.1 <i>Redução a Temperatura Programada (TPR)</i> .....	33

7.2 IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE REAGENTES E PRODUTOS .....	34
7.3 OXIDAÇÃO DO GLICEROL .....	37
7.3.1 <i>Efeito da massa de catalisador</i> .....	42
7.3.2 <i>Efeito da temperatura de reação</i> .....	42
7.3.3 <i>Efeito da potência de reação</i> .....	44
7.4 CINÉTICA DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DE GLICEROL .....	45
<b>8. CONCLUSÕES.....</b>	<b>49</b>
<b>9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>50</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Diferentes condições reacionais para oxidação de álcoois via micro-ondas.....	16
<b>Tabela 2</b> - Composição e propriedades da mistura água e glicerol em temperatura ambiente (adaptado de SU <i>et, al.</i> 1994). .....	16
<b>Tabela 3-</b> Diferentes condições reacionais para oxidação do glicerol em sistema convencional.....	21
<b>Tabela 4</b> - Materiais usados nos experimentos de caracterização do catalisador e reação de oxidação do glicerol.....	25
<b>Tabela 5</b> – Características do catalisador Pd/SiO <sub>2</sub> utilizado nas reações de oxidação do glicerol (JUNGES 2011). .....	26
<b>Tabela 6</b> - Planejamento experimental com as condições impostas para reação de oxidação do glicerol.....	30
<b>Tabela 7-</b> Tempo de retenção dos reagentes analisados via cromatografia líquida de alta eficiência.....	34
<b>Tabela 8-</b> Conversão de glicerol e seletividade dos produtos na oxidação de glicerol por Pd/SiO <sub>2</sub> como catalisador, no tempo de 15 minutos. ....	38
<b>Tabela 9</b> – Analogia entre os dados experimentais e a literatura. ....	39
<b>Tabela 10-</b> Resultados de rendimentos dos produtos formados em relação ao tempo de conversão do glicerol.....	46

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> -Propriedades físico-químicas do glicerol na temperatura de 20°C. (LEIDE, 2006 <i>Apud</i> BATRIZ, 2011, p.306-319).....	6
<b>Quadro 2</b> - Aplicação do glicerol em diversas áreas industriais .....	8

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Produção de biodiesel: reação de transesterificação (adaptado de LEONETI <i>et al.</i> , 2012). .....	5
<b>Figura 2-</b> Estrutura molecular do glicerol (RAHMAT <i>et al.</i> , 2010). .....	6
<b>Figura 3-</b> Distribuição dos setores que utilizam a glicerina na produção (MOTA <i>et al.</i> , 2009). .....	8
<b>Figura 4-</b> Trasformações do glicerol para alto valor na química fina (adaptado de BRANDNER <i>et al.</i> , 2009). .....	10
<b>Figura 5.</b> Eterificação do glicerol com 1-fenil-1-propanol, utilizando Starbon1-400-SO <sub>3</sub> H. A: 1-fenol-1propil-1glicerol éter; B:1-fenol-1propil-2glicerol éter.(LUQUE <i>et al.</i> , 2009). .....	12
<b>Figura 6</b> - Esquema da reação de oxidação parcial do glicerol com os possíveis produtos gerados (adaptado de POLLINGTON <i>et al.</i> , 2009). .....	20
<b>Figura 7</b> - Esquema da unidade experimental. ....	28
<b>Figura 8</b> – Sistema da unidade reacional. A: Unidade experimental micro-ondas modelo CEM-DISCOVER; B: válvula reguladora de pressão; C: cavidade aberta; D: cavidade lacrada; E: tubo inserido na cavidade. ....	29
<b>Figura 9</b> - Gráfico de redução à temperatura programada do catalisador Pd/SiO <sub>2</sub> . Condições: 500°C, 30 ml/min, 1,52 % H <sub>2</sub> /Ar. PdSiO150 = 0,579 % Pd.....	34
<b>Figura 10</b> – Cromatograma da solução padrão de glicerol.....	35
<b>Figura 11</b> - Cromatogramas dos padrões analisados via cromatografia líquida de alta eficiência. Condições: fase móvel H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; fluxo da fase móvel 0,6 ml/min; 20 minutos; volume de injeção 20 µl. ....	36
<b>Figura 12</b> - Cromatograma da reação 100 C, 0,22g e 100 W, identificando os diferentes produtos formados. 1: Ácido Oxálico; 2: Ácido Tartrônico; 3: Gliceraldeído; 4: Ácido Glicólico; 5: Glicerol; 6: Dihidroxiacetona; 7: Ácido Acético.....	40
<b>Figura 13-</b> Resultados da reação com e sem catalisador durante a reação de oxidação de glicerol. 1: reação sem presença de catalisador, 3 M de glicerol, 4:1 glicerol/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , agitação constante, 300 W e 100 °C; 2: reação com catalisador, 0,22 g em massa de catalisador, 3 M de glicerol, 4:1 glicerol/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , agitação constante, 300 W e 100 °C. ....	41
<b>Figura 14</b> – Cinética de oxidação de glicerol em 0,5 %Pd/SiO <sub>2</sub> . Condições reacionais: 3 M glicerol, 300 W, 100 °C, 20 ml, 0,11 g de catalisador, Glicerol/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 4.....	47
<b>Figura 15</b> - Produtos da reação de oxidação do glicerol. Condições: 20 ml, 300 W, 100 °C, 0,11 g de catalisador, Glicerol/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 4. ....	48

# 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento que têm como objetivos encontrar fontes de energias alternativas ao petróleo está em franca evolução, buscando assim minimizar os problemas ambientais que os combustíveis derivados do petróleo vêm causando. Várias são as fontes de energia alternativa que se tem buscado, tais como os biocombustíveis. Neste cenário o biodiesel se destaca como fonte de geração de energia.

Durante o processo de produção do biodiesel o principal subproduto gerado é o glicerol. Assim, com o aumento do consumo de biodiesel no cenário internacional, a oferta de glicerol no mercado supera em demasia a sua demanda, gerando assim uma queda considerável no seu valor comercial (LEONETI *et al.*, 2012).

Diversas são as aplicações para o glicerol. Porém, devido ao grande excedente deste produto no mercado, o desenvolvimento de processos alternativos de transformação desta matéria prima se faz necessário. Dentre estes processos, a oxidação química é a responsável por transformar esta matéria prima em produtos de alto valor agregado com intensa aplicação na química fina, proporcionando um fim mais nobre para o resíduo da produção de biodiesel (KAMONSUANGKASEM *et al.*, 2011).

A reação de oxidação de álcoois em geral pode ser conduzida de forma que os produtos gerados encontrem aplicação, além de células a combustíveis, na área farmacêutica e de química fina (KAMONSUANGKASEM *et al.*, 2011; SANTACESARIA *et al.*, 2012). Esta reação pode ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo, empregando diferentes tipos de catalisadores (orgânicos e inorgânicos) (DEMIREL *et al.*, 2007; KETCHIE *et al.*, 2007; ZOPE *et al.*, 2012). Um dos meios mais eficientes e atrativos do ponto de vista econômico é a reação de oxidação parcial na presença de catalisadores a base de metais como paládio (Pd), platina (Pt) e ouro (Au), dentre outros, tendo como suporte catalítico carbono, sílica, ligas, e

entre outros suportes (CARRETIN *et al.*, 2004; SOBCZAK *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2011; MENGYUAN *et al.*, 2012).

Diferentes meios reacionais podem ser utilizados para a condução de reações de oxidação de álcoois, podendo ocorrer em sistema convencional utilizando solventes orgânicos, a alta pressão, utilizando gases pressurizados como solventes ou empregando a tecnologia de irradiação de micro-ondas para promover a reação devido ao efeito de aquecimento e de interação das micro-ondas com os catalisadores (JENZER *et al.*, 2001; LUQUE *et al.*, 2008; SANKAR *et al.*, 2009; BEIER *et al.*, 2012).

A oxidação de glicerol é um processo reacional complexo, dependendo do catalisador utilizado e do meio em que a reação ocorre, pelo simples fato do grande número de produtos que são formados durante a reação, dentre os quais se destacam o ácido glicérico e a dihidroacetona (BEHR *et al.*, 2008). Por isso, a escolha de um bom catalisador associado a um meio reacional que proporcione controlar a seletividade na formação de produto é de grande interesse (NUNES *et al.*, 2013; DIAZ *et al.*, 2014).

A aplicação das micro-ondas vem avançando em busca de reduções significativas no tempo de reação, aumento da produtividade e diminuição dos produtos secundários. Assim uma das técnicas utilizadas é a ativação cíclica por micro-ondas, e segundo a literatura, em baixa potência é gerada uma ativação moderada da mistura reacional e conseqüentemente uma redução no tempo de reação. A técnica baseia-se no aquecimento repetido da mistura da reação e seu arrefecimento em curtos ciclos, utilizando uma menor energia de irradiação (PAAKKONEN *et al.*, 2010).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal desta dissertação de mestrado é a utilização de nanopartículas de paládio suportadas em sílica como catalisadores na condução da reação de oxidação de glicerol assistida por micro-ondas, visando à conversão do glicerol e produção de compostos de alto valor agregado.

### 2.2 Objetivos Específicos:

- Avaliar a eficiência das nanopartículas de paládio impregnadas em  $\text{SiO}_2$ , na reação de oxidação de glicerol assistida por microondas;
- Investigar o efeito das variáveis de processo como temperatura, potência e quantidade de catalisador na conversão da reação de oxidação de glicerol empregando tecnologia de micro-ondas utilizando nanopartículas de paládio suportadas como catalisador.
- Identificar e quantificar os compostos obtidos na conversão do glicerol pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).
- Investigar a cinética da reação de oxidação de glicerol.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

A busca por fontes alternativas de energia, em substituição ao combustível de petróleo, tem alavancado a pesquisa e o desenvolvimento no sentido de minimizar os problemas ambientais que os combustíveis derivados do petróleo vêm causando. Várias são as fontes de energia alternativa que se tem buscado, tais como os biocombustíveis, etanol e energia eólica. Neste cenário o biodiesel se destaca como fonte de geração de energia (LEONETI *et al.*, 2012; SANTACESARIA *et al.*, 2012; NTHO *et al.*, 2013).

Para a produção de biodiesel os processos existentes são variados, entretanto os mais empregados são a transesterificação e craqueamento. A reação de transesterificação envolvendo álcoois de cadeia curta e triglicerídeos forma ésteres e glicerol na presença de um catalisador em meio ácido ou alcalino em um sistema homogêneo ou heterogêneo (MOTA *et al.*, 2009; SANTACESARIA *et al.*, 2012). Normalmente os álcoois a serem utilizados são: metanol, etanol, propanol, butanol e hexanol. O meio mais aplicado é o básico, empregando hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, por conferir melhor rendimento. Durante a reação de transesterificação a cada 10 Kg de biodiesel são produzidos 1 Kg de glicerol (MA *et al.*, 1999; PINTO *et al.*, 2005; JAGADEESWARAIAH *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2010; GANDARIAS *et al.*, 2012; LEONETI *et al.*, 2012) como mostra a Figura 1 esquematizando a reação para formação do biodiesel e os tipos de óleo vegetal ou gordura animal presentes no processo de transesterificação.



**Figura 1-** Produção de biodiesel: reação de transesterificação (adaptado de LEONETI *et al.*, 2012).

A glicerina e o biodiesel são separados por um processo de decantação ou centrifugação. Essa etapa de separar é uma das mais importantes na produção desse biocombustível pelo fato de ser de fundamental valor para a especificação do produto segundo a legislação, e caso não esteja de acordo com as exigências impostas pela lei é necessário o reprocessamento (PINTO *et al.*, 2005).

### 3.1 GLICEROL

#### 3.1.1 Características

O glicerol é um subproduto da reação de transesterificação que na forma pura possui diversas utilidades na cadeia industrial, podendo ser aplicado como aditivo e também utilizado em indústrias farmacêuticas e químicas (RIVALDI *et al.*, 2012).

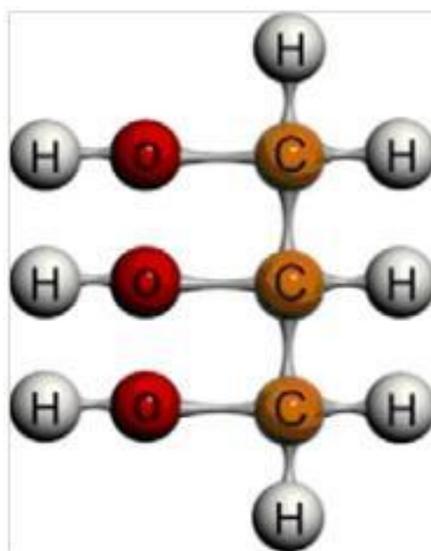
Rico em funcionalidade, na temperatura de 25 °C é líquido, inodoro, viscoso e sabor adocicado. Também conhecido como 1, 2, 3-propanotriol, esse composto pode ser encontrado na forma de ésteres de ácidos graxos (MOTA *et al.*, 2009; SANKAR *et al.*, 2009; RAHMAT *et al.*, 2010; AYOUB *et al.*, 2012). Obtido de diferentes processos como fabricação de sabão, produção de ésteres de ácidos graxos, produção de gorduras ácidas e fermentação microbiana (RAHMAT *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2011; AYOUB *et al.*, 2012). Outro mecanismo de geração é a transesterificação de biomassa (AYOUB *et al.*, 2012). As propriedades físico-químicas do glicerol são descritas no Quadro 1.

**Quadro 1**-Propriedades físico-químicas do glicerol na temperatura de 20°C. (LEIDE, 2006 *apud* BATRIZ, 2011, p.306-319).

Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$
Massa molecular	92,09382 g.mol <sup>-1</sup>
Densidade (20 °C)	1,261 g.cm <sup>-3</sup>
Viscosidade (20 °C)	1,5 Pa. s
Temperatura de fusão	18,2 °C
Temperatura de ebulição	290 °C
Valor energético	4,32 kcal.g <sup>-1</sup>
Ponto de fulgor	160 °C
Tensão superficial (20 °C)	64,00 mN. m <sup>-1</sup>

O glicerol apresenta total solubilidade em água e álcoois em geral como também em éter, mas possui insolubilidade nos hidrocarbonetos. Esta solubilidade em água se dá pela presença das três hidroxilas como observado na Figura 2 (GUPTA *et al.*, 2012).

Por ser uma molécula ativa o glicerol é passível das reações realizadas em álcoois, deixando claro que nos processos de sua modificação, seja ela hidrogenação, oxidação, eterificação entre outros, as condições reacionais interferem na variedade dos produtos gerados como também no seu rendimento (GUPTA *et al.*, 2012).



**Figura 2**-Estrutura molecular do glicerol (RAHMAT *et al.*, 2010).

### 3.1.2 Demanda

Dirigindo o olhar para o panorama mundial, a crise de combustíveis vem desequilibrando a economia global, de maneira particular os países consumidores de petróleo

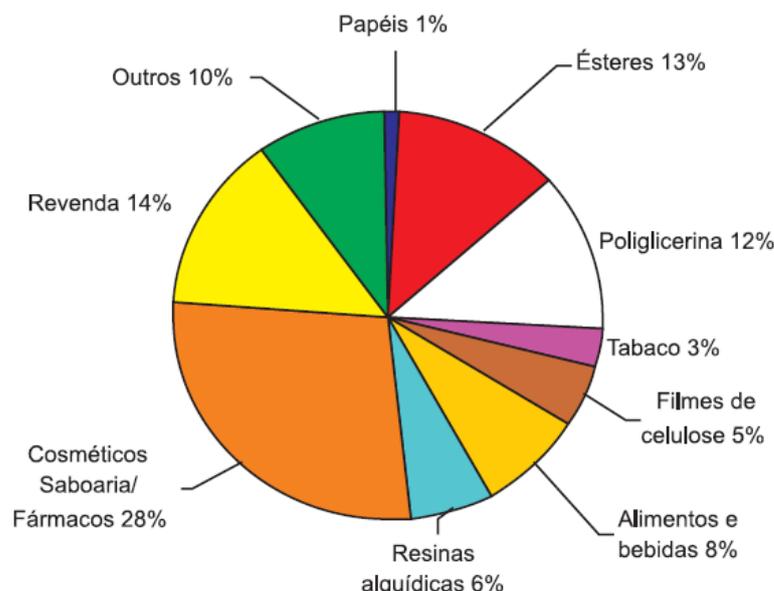
que veem seus estoques diminuir. Devido a esta grave situação o biodiesel possui um papel importante no desenvolvimento energético do mundo. O consumo anual de biodiesel em alguns países vem crescendo em ritmo acelerado, em 2012 a previsão de produção do combustível nos Estados Unidos era de 30 bilhões de litros. Mas, em anos anteriores mostraram que essa previsão chegou próximo dos 9,5 bilhões/t de biodiesel, assim com este nível de produção cerca de 1,2 milhões de toneladas de glicerol seriam produzidas.

A China demanda uma grande parcela de glicerol produzido mundialmente, a razão é o aumento de consumidores por produtos de higiene pessoal e das áreas de cosméticos. Outros dois países que possuem uma alta demanda de glicerol são Estados Unidos e Europa.

Já no cenário brasileiro grande porção de glicerol é destinada a exportação, só em 2012 o país alcançou um faturamento de 46,1 milhões de dólares (BIODIESELBR, 2012). Em novembro de 2013 a exportação brasileira de glicerina obteve um aumento de quase 15 % (BIODIESELBR, 2013). Todavia, devido à grande quantidade de glicerol produzido no mercado mundial, no início de 2014 o Brasil registou após quatro meses de altas vendas uma queda nas exportações de glicerol. Essa diminuição representou um percentual de 7,5 % nas vendas externas do co-produto do biodiesel no país (BIODIESELBR, 2014).

A produção de biodiesel obteve grande produção a partir do ano de 2006. Nos anos de 2006 e 2009 foi perceptível um crescimento no volume de exportação da glicerina no Brasil juntamente com queda de preços devido a grande quantidade produzida e alto custo na purificação. Dentre os destinos de exportação brasileira destaca-se a China, importando do Brasil no ano de 2009 cerca de 89 mil toneladas de glicerina, o que caracteriza 88% de todo o total exportado pelo Brasil, enquanto que, em 2010, o montante chega a 86% (MDIC 2011).

O crescimento da oferta do glicerol impulsiona o mercado a substituir o sorbitol que é um poliálcool, em aplicações de drogas, cosméticos, alimentos entre outros, gerando uma alta da demanda de glicerina de biodiesel (BIODIESELBR, 2008). A Figura 3 representa os diferentes setores que aplicam a glicerina em suas produções.



**Figura 3-** Distribuição dos setores que utilizam a glicerina na produção (MOTA, *et al.*, 2009).

As principais indústrias do mercado brasileiro que dão um destino para a glicerina são as de cosméticos com um consumo de 48,9%, tintas e vernizes 11,9%, alimentos 24% e farmacêutica com 14,5%, considerando-se que o produto é utilizado com um determinado grau de pureza para cada demanda, já que a glicerina proveniente do biodiesel possui um alto grau de impureza (ABIQUIM 2008). Segundo MOTA *et al.*, (2009) esse quadro de distribuição do glicerol no mercado nacional teve uma alteração expressiva, a indústria de cosmético possui uma parcela de 28 % do glicerol produzido no Brasil, apresentando uma queda de 20 % em relação a 2008, já para a indústria de alimentos teve um aumento de mais de 10 %, essa diferença entre os anos apresentados mostra as indústrias nacionais se moldando devido a grande produção de glicerol que vem crescendo nos últimos anos. O Quadro 2 mostra a identificação dos diferentes ramos industriais que aplicam a glicerina no mercado brasileiro.

**Quadro 2 -** Aplicação do glicerol em diversas áreas industriais

<b>Indústrias</b>	<b>Meio de aplicação</b>
<b>Têxteis</b>	Aumentar a flexibilidade das fibras têxteis, etc.
<b>Alimentícia</b>	Conservantes, adoçantes, demais aplicações.
<b>Cosméticos</b>	Sabonetes, batons, desodorantes, loções, maquiagens, etc.
<b>Outras</b>	Fabricação de dinamites, tintas e resinas, etc.

Fonte: BIODIESLBR (2008)

### 3.1.3 Excedente

Devido ao aumento do consumo de biodiesel, se prevê uma produção elevada de glicerol, com produção acima da demanda do mercado nacional (LEONETI *et al.*, 2012). Diante deste fato, pesquisadores procuram desenvolver métodos alternativos para a utilização do glicerol, o qual possui uma versatilidade imensa. O excedente de glicerol tende a se tornar um problema para a indústria, buscando-se assim, métodos de conversão/transformação do mesmo em produtos de interesse da indústria química e derivados (VLYSIDIS *et al.*, 2011). No Brasil cerca de 600 milhões de litros de glicerol serão produzidos até 2017, causando muito interesse, devido a grande quantidade gerada (LADERO *et al.*, 2011).

A literatura aponta para diversos tipos de transformações com o objetivo de converter os subprodutos do biodiesel em produtos de alto valor agregado. As reações são de acetilização (KHAYOON *et al.*, 2011), reforma (BEHR *et al.*, 2008), hidrogenação (KUMAR *et al.*, 2013), eterificação (IZQUIERDO *et al.*, 2012), esterificação (LUQUE *et al.*, 2008), oxidação (SANKAR *et al.*, 2009), desidratação (BEHR *et al.*, 2008) entre outras. Recentemente, um dos focos de destino dessa matéria-prima é a sua aplicação na produção de aditivos para combustíveis, principalmente nos motores movidos a diesel (SANTACESARIA *et al.*, 2012).

### 3.1.4 Problemática

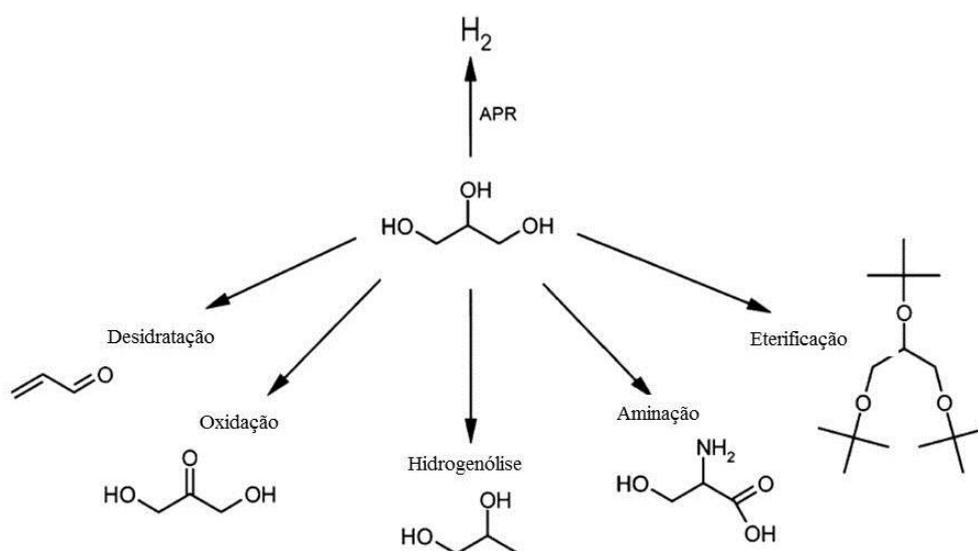
Atualmente são inúmeros os estoques de glicerol que vem sendo destinados aos diversos ramos da cadeia industrial, entretanto, devido a grande quantidade estocada e a dificuldade de se encontrar novas rotas de destino desse subproduto, o preço de mercado para o glicerol possui uma variação de US\$ 0,50 a US\$ 1,50 /lb (PINHEIRO *et al.*, 2010; AYOUB *et al.*, 2012).

Outro problema é o alto custo da purificação do glicerol, o que torna uma alternativa inviável economicamente devido aos baixos preços que têm atingido (SLINN, 2008). Como o glicerol possui uma crescente disponibilidade e a produção do biodiesel só aumenta, é imprescindível a busca por fontes alternativas de aplicações.

Já que o excesso de glicerina produzida é muito grande, boa parte deste excedente pode vir a ser descartado de forma irregular no meio ambiente, devido à limitação do mercado em relação à absorção da maioria dos produtos formados (GONÇALVES *et al.*, 2009).

### 3.2 REAÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO DE GLICEROL

Um dos objetivos atuais é realizar transformações químicas a partir do glicerol para gerar produtos com grande valor de mercado. Os processos envolvidos são do tipo oxidação seletiva, hidrogenação, eterificação, esterificação, dentre outros, conforme demonstrado na Figura 4. Dentre todos esses métodos de transformação destaca-se nas pesquisas a eterificação e esterificação, por apresentarem viabilidade econômica na produção dos subprodutos do glicerol, como também a oxidação por formar uma grande variedade de produtos (RAHMAT *et al.*, 2010).



**Figura 4**-Transformações do glicerol para alto valor na química fina (adaptado de BRANDNER *et al.*, 2009).

#### 3.2.1 Esterificação

A esterificação direta do glicerol pode ser realizada na presença de alguns ácidos carboxílicos tais como o oleico, láurico e ácido acético, entretanto para que a reação ocorra são necessários catalisadores que aceleram o processo, sendo que, cada ácido na presença desses catalisadores representarão conversões e seletividade diferentes (LUQUE *et al.*, 2008; SOTENKO *et al.*, 2012). Os tipos de catalisadores levando em consideração os ácidos descritos são os seguintes: resina ácida, zeólitas, catalisadores ácidos heterogêneos, sílica mesoporosa ou até mesmo diferentes sólidos ácidos (SÁNCHEZ *et al.*, 2011; PATEL *et al.*, 2013) A formação de ésteres de glicerol é influenciada por alguns fatores como temperatura, que acaba interferindo na produtividade, ou seja, quando se tem um aumento elevado dessa

temperatura há uma rápida geração de alguns produtos como é o caso do diácido-glicerol (MOTA *et al.*, 2009).

O ácido acético é muito utilizado em reações de esterificação de glicerol por possui uma alta eficiência nas taxas de conversão. Geralmente nesse processo são formados produtos como monoacetina, diacetina, triacetina, cada um com vastas aplicações industriais, que vão de redes de cosméticos até poliésteres. Tanto a conversão como seletividade do glicerol durante a esterificação é dependente de parâmetros reacionais como temperatura, concentração do catalisador e tempo (JAGADEESWARAIAH *et al.*, 2010).

A influência do solvente na velocidade da reação está intrinsicamente ligada a miscibilidade. Quando é utilizado éster metil que apresenta uma miscibilidade moderada, a velocidade da reação diminui, no entanto, pesquisas indicam que o solvente com boa miscibilidade torna a velocidade da reação muito alta (BEHR *et al.*, 2008).

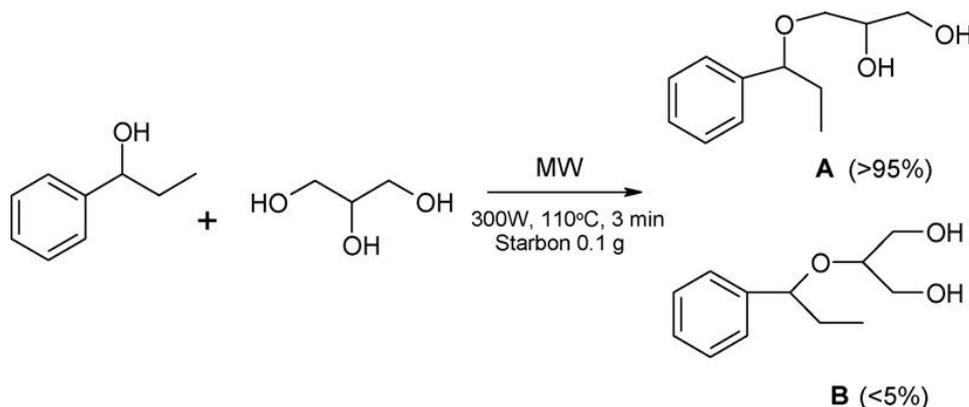
### 3.2.2 Eterificação

A eterificação possibilita uma transformação do glicerol em um produto que apresente valor econômico para o mercado de combustíveis. Visando limitar quaisquer fenômenos de transferência de massa, que venham interferir na reação de eterificação de glicerol, o controle de variáveis como agitação é de grande relevância. (FRUSTERI *et al.*, 2009; CHANG *et al.*, 2011).

O processo de eterificação do glicerol pode ser obtido utilizando catalisadores ácidos heterogêneos e resinas de troca iônica, ambos conhecidos como ácidos fortes, dentre esses aceleradores da reação o uso de zeólita de poro grande têm sido foco de estudo. (KLEPACOVA *et al.*, 2007; LUQUE *et al.*, 2008; VISWANADHAM *et al.*, 2013) Na eterificação do glicerol com terc-butil álcool em diferentes sistemas de sólidos ácidos FRUSTERI *et al.* (2009), observaram que a temperatura exerce uma influência na conversão do glicerol, visto que, utilizando 303 K a conversão foi de 10 %, já em 343 K foi obtida uma conversão de 85 % de produto. A pressão é um dos parâmetros que interfere na reação, ou seja, quando o sistema é operado em 1,0 MPa a conversão do glicerol aumenta consideravelmente. O equilíbrio da eterificação é interferido devido ao aumento de massa do catalisador que acaba formando mais água e isso gera uma limitação na conversão do glicerol (FRUSTERI *et al.*, 2009).

KLEPACOVA *et al.* (2007), fizeram um estudo onde avaliaram a eterificação de glicerol com *p*-tolueno-sulfônico identificando que o solvente dioxano foi inadequado devido

a não ocorrência de eterificação. O problema está ligado a não polaridade que gera uma fraca dissociação no  $\rho$ -tolueno-sulfônico. Para obter uma conversão e seletividade elevada para éteres é necessário utilizar temperaturas adequadas, cerca de 60 °C na eterificação do glicerol, pelo fato da velocidade da reação ser um fator influenciador. A Figura 5 representa uma reação de eterificação com glicerol proposta por LUQUE *et al.*, (2009), utilizando um catalisador comercial via micro-ondas.



**Figura 5.** Eterificação do glicerol com 1-fenil-1-propanol, utilizando Starbon1-400-SO<sub>3</sub>H. A: 1-fenol-1propil-1glicerol éter; B: 1-fenol-1propil-2glicerol éter. (LUQUE *et al.*, 2009).

É evidente que todas as reações necessitam de um determinado catalisador que apresente condições propícias a auxiliar na conversão dos produtos. Em uma das reações de eterificação quando utilizado o glicerol com o álcool butílico terciário na presença de catalisadores a base de resina utilizando temperatura de 75 °C foi obtida uma alta conversão e seletividade de éter de glicerol. Os mesmos resultados não foram observados para os catalisadores de zeólita ao aplicar uma temperatura de 90 °C durante a reação. (VISWANADHAM *et al.*, 2013).

A sintetização de alquil éteres pode ser realizada em uma reação de glicerol com isobutileno na presença de catalisadores ácidos. A maximização da produtividade se dá ao realizar a reação em duas fases, uma fase polar rica em glicerol, na qual será introduzido o catalisador ácido, e uma fase de olefinas rica em hidrocarbonetos que será de fácil separação para os produtos éteres (GUPTA, 1995).

### 3.2.3 Hidrogenação

Segundo GANDARIAS *et al.*, (2012) o glicerol possui uma valiosa versatilidade em geração de produtos para o mercado, como exemplo o 1,2-propanodiol que para ser gerado passa por um processo de hidrogenação, útil como agente anti-congelante. Hidrogenação é a adição de hidrogênio a molécula orgânica, ou seja, reação na qual a ligação química de uma molécula é quebrada para adicionar um átomo de hidrogênio nos fragmentos resultantes das moléculas. Através desta reação, 1,2 -propanodiol (1,2-PD), 1,3-propanodiol (1,3-PD), ou etileno glicol (EG) podem ser obtidos em uma reação de hidrogenação do glicerol utilizando catalisadores metálicos com hidrogênio.

A reação catalítica do glicerol nesse método aumenta de maneira significativa à rentabilidade das plantas de produções de biodiesel, devido aos produtos oriundos da hidrogenação do glicerol serem capazes de substituir os produtos de compostos químicos produzidos industrialmente. Os álcoois são excelentes solventes, resistentes para a reação de hidrogenação. Catalisadores a base de níquel, rutênio e paládio possui baixa eficiência na hidrogenação convencional quando utilizado para clivagem catalítica - OH, ou seja, hidrogenação de glicerol, os catalisadores de cobre e os catalisadores bimetálicos Cu-Pt apresentam bons resultados de clivagem C-O (ZHOU *et al.*, 2008).

### 3.2.4 Oxidação

A oxidação não é baseada somente na relação álcool-álcool, mas a reação pode ser realizada entre um hidrocarboneto gasoso, como exemplo o etano que se transforma em etanol ou metanol quando oxidado. A conversão desses alcanos para álcoois utilizando um sistema em alta pressão obtém seletividade do álcool no sistema chegando aos 57 % (SHIGAPOVA *et al.*, 1998).

O objetivo da oxidação de álcoois é converter um determinado álcool em outro produto de maior valor comercial, como mostra um estudo baseado na utilização de catalisadores de cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) para oxidação do álcool benzílico. Na reação o agente oxidante é o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio) que necessita de três hidroxilas para uma completa transformação do álcool benzílico em 2 h e 40 °C. A conversão do álcool benzílico para álcool benzaldeído chega a 92 % já a seletividade alcança os 100 % (LEI *et al.*, 2008).

Para obter uma maior seletividade dos produtos formados durante a reação de oxidação de álcoois primários e secundários é essencial o uso de catalisadores eficientes para auxiliar na conversão do álcool. WANG *et al.*, (2007) empregaram um catalisador  $\text{SiWgAl}_3$

para oxidar ciclohexanol em ciclohexanona, na presença de peróxido de hidrogênio, cujo rendimento do produto é de 100 %, na temperatura de 90 °C, tempo de 7 h, 17 mmol de álcool e 2 μmol de catalisador. Como produtos finais cetonas e ácidos são obtidos, interagindo com o peróxido de hidrogênio, com solvente e sem solvente, a temperatura de 90 °C, tempo de 7 h e o rendimento alcançado é de 99 % para a ciclohexanona. Um álcool de cadeia aberta utilizando acetonitrila como solvente obtém um ácido apresentando rendimento de 6 % em 10 h de reação (WANG *et al.*, 2007). Enóis e dióis também podem ser oxidados com os mesmos catalisadores, as mesmas condições reacional e agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sem nenhum solvente, formando produtos de função mista com rendimento de 35 % a 99 %. Utilizando o solvente a concentração de oxidante deve ser diminuída, assim, com a temperatura. Os produtos formados em todo o processo variando tempo, tipo de solvente, temperatura e quantidade de oxidante são, ciclopentanona, 2-Butanona, ácido octanóico, benzaldeído, furfural, 4-nitrobenzaldeído, 4-clorobenzaldeído entre outros (WANG *et al.*, 2007).

O paládio é um dos metais nobres mais utilizados como catalisador nas reações de oxidação parcial ou total de álcoois, por apresentar uma boa atividade catalítica para este tipo de reação. Na reação envolvendo 1-octanol para oxidar em octanal, um catalisador de Pd/Al (5 g) com uma pressão de 110 bar e uma temperatura de 80 °C, a conversão foi de 3,3 % e seletividade de 73 %, já na temperatura de 140 °C a conversão foi de 22 % porém, com uma seletividade menor, 27 %. Em outro experimento para oxidação de 2-octanol com o mesmo catalisador e com CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente na pressão de 110 bar, temperatura de 140 °C, 6 mol de 2-octanol a conversão chegou a 46 % e seletividade de 99,5 % (JENZER *et al.*, 2001).

Os catalisadores de Au/C provam ser materiais adequados para oxidação de álcoois em fase líquida, pois apresentam uma maior resistência ao envenenamento com relação aos catalisadores a base de paládio e platina e uma alta seletividade com hidroxilas de álcoois primários. A atividade e seletividade catalítica baseiam-se em alguns parâmetros comodistribuição do diâmetro de partícula, natureza do suporte, e também de diferentes condições reacionais tais como concentração, pressão de oxigênio, temperatura entre outros. (PRATI *et al.*, 2005).

Um estudo comparativo visa mostrar como o tipo de preparo do catalisador influencia a reação de oxidação do ciclopentanol em catalisador Fe/K10. Os métodos empregados são o de troca iônica e impregnação. No catalisador Fe<sup>+3</sup>/montmorillonite-K10 por troca iônica o ciclopentanol mostrou seletividade acima de 55% na presença de peróxido de hidrogênio e acetonitrila. Quando a reação é feita em uma atmosfera de oxigênio ao invés de ar a

conversão do álcool diminui, já quando o tempo de reação é prolongado à conversão tende a aumentar. Os catalisadores impregnados não possuem uma maior atividade em relação ao de troca iônica por mostrar baixa atividade catalítica com o tempo de armazenamento (PILLAI *et al.*, 2003).

Diante do exposto acima, a aplicação do aquecimento convencional apresenta resultados de conversão de glicerol até 100 %, entretanto, ainda esta é uma prática de reação muito lenta com duração acima de 2 horas. Dentro deste contexto muitos pesquisadores buscam técnicas de aquecimento mais eficientes tornando o processo reacional mais rápido, e com elevadas taxas de conversão. Assim, a técnica de aquecimento por micro-ondas vem adquirindo importância em diversos ramos da pesquisa científica, a fim de proporcionar uma reação mais rápida e limpa. O uso de reator microondas em reações de oxidação chega a converter o glicerol em 90 % durante 15 minutos de reação aplicando um aquecimento mais pontual na amostra e uma rápida aceleração das partículas presentes, em alguns casos não utiliza uma base como agente redutor (LUQUE *et al.*, 2008).

A utilização de micro-ondas como um meio reacional para oxidação de diferentes álcoois está avançando há exemplo na aplicação de magntrieve, reagente oxidante comercial feito de um material magneticamente recuperável após a reação. A temperatura desse oxidante só pode ser medida durante o experimento que é quando a irradiação incidida sobre o material não gera a diminuição da temperatura. Os testes baseiam-se na adição de álcool com tolueno e uma alta razão de magntrieve. Esta alta quantidade se dá devido à redução da superfície. Os compostos carbonílicos são obtidos em um tempo curto de reação. Para os álcoois primários no tempo de 5 min o rendimento do benzaldeído chegou a 96 % com temperatura de 182 °C. Em contra partida para os álcoois secundários como o ciclohexano o rendimento obtido é de 85 % em 30 min com temperatura variando de 152-154 °C (BOGDAL *et al.*, 2003).

A Tabela 1 lista diferentes trabalhos presentes na literatura que mostram condições de reação de oxidação para diversos álcoois a exemplo do glicerol.

**Tabela 1-** Diferentes condições reacionais para oxidação de álcoois via micro-ondas

Referências	Temp. (°C)	Tempo (min)	Potência (W)	Agente Oxidante	Catalisador	Álcool	Conversão do álcool (%)
Balu <i>et al.</i> , (2008).	130°C	30	200	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ti-tB	Benzil	(95)
Bogdal <i>et al.</i> , (2003).	152°C	30	-	Magnetrieve	-	Ciclohexanol	(85)
Luque <i>et al.</i> , (2008).	100°C	15	300	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,2% Pd-Starbon®	Glicerol	(>95)
Luque <i>et al.</i> , (2008).	90°C	3	300	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Co-Salen-SBA-15	2-ciclohexano-1-ol	(70)

SU *et al.*, (1994) descrevem a propriedade dielétrica do glicerol de acordo com a Tabela 2. Os dados são de uma mistura água e glicerol em temperatura ambiente e diferentes concentrações. A importância desse dado se remete ao uso de irradiação para oxidar o glicerol. O objetivo dessa propriedade é quantificar o comportamento do material quando for submetido a um campo eletromagnético.

**Tabela 2 -** Composição e propriedades da mistura água e glicerol em temperatura ambiente (adaptado de SU *et al.*, 1994).

Água (wt. %)	100	80	60	40	20	0
Glicerol (wt. %)	0	20	40	60	80	100
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,9966	1,050	1,101	1,156	1,210	1,231
$\eta$ (cp)	1,003	1,771	3,750	10,96	62,05	1538
$\epsilon$	78,54	70,97	63,54	56,63	49,25	42,50
$\sigma$ (10 <sup>-8</sup> $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> )	100,0	63,55	39,55	22,56	12,39	6,410

$\rho$ - massa específica;  $\eta$ - viscosidade;  $\epsilon$ - constante dielétrica;  $\sigma$ - condutividade térmica.

Álcoois oxidados utilizando tecnologia de micro-ondas com o emprego de catalisadores de titânio (Ti) em diferentes suportes como materiais mesoporosos organomodificados buscam formar produtos com menores tempos de reação (BALU *et al.*, 2008). Na oxidação de álcool benzílico com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisador de Ti em diferentes suportes

como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> em um micro-ondas do tipo monomodo marca CEM-DISCOVER na potência de 200 W e temperatura variando de 130 a 140 °C foi obtida seletividade para o benzaldeído com tempo de 30 min. O catalisador com melhor desempenho é o Ti-*t*B (tert-butoxido) com conversão acima de 95 % e seletividade do benzaldeído maior que 95 %.

Variando as condições reacionais e oxidando o 1-buten-3-ol empregando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, acetonitrila como solvente com potência de 300 W e tempo de 15 min e o mesmo catalisador anterior, foi observada uma melhor seletividade para o 1-epoxibutan-3-ol que foi formado no processo. Comparando a aplicação dessas reações de álcoois em sistema convencional e micro-ondas com o catalisador Ti-*t*B fica perceptível que o tempo necessário para formar 1-hepteno em uma oxidação de alcenos pode chegar às 24 h e 100 °C no sistema convencional obtendo apenas 40 % de conversão total para 99 % de seletividade do epóxido, no entanto em micro-ondas com 30 min, 300 W e temperatura entre 100 e 120 °C a conversão aumenta ficando em 90 % para uma seletividade do epóxido de 99 % (BALU *et al.*, 2008).

A oxidação de cinamilo para cinamaldeído pode ser realizada na presença de dodecilbenzeno-sulfonato de sódio que é uma agente tensoativo. A adição desse agente se deve a não solubilidade em água da molécula. O catalisador é um Bi-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a oxidação é realizada com um pH básico e adição de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O fluxo de ar é controlado para não ocorrer um excesso de oxidação sobre o metal. A máxima seletividade obtida para o cinamaldeído chega a 98,5 % para 95,5 % de conversão (MALLAT *et al.*, 1995).

Bansal *et al.*, (2010) mostram as diferentes condições reacionais impostas em uma reação que afetam o comportamento do álcool benzílico para oxidação em benzaldeído. As melhores condições de maximização da converção do produto foram obtidas com 30 mg de catalisador 7,16-diacetil-[Cu{Me<sub>4</sub>(Bzo)<sub>2</sub>[14]tetraenoN<sub>4</sub>}] -NaY em 75 °C em uma razão molar de 1:1, 5 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tempo de 6 h observando uma conversão de 29,9 % do álcool, e em 20 h de razão a conversão chega a 31,2 %. Na ausência do catalisador, o álcool benzílico não oxida em benzaldeído somente na presença de peróxido de hidrogênio.

### 3.3 MICRO-ONDAS

É uma das técnicas mais eficientes na aceleração da reação quando comparado com os meios convencionais. A sua funcionalidade baseia-se na emissão de irradiação (KUSTOV *et al.*, 2010). Basicamente existem dois mecanismos que explicam o aquecimento proveniente da

irradiação de micro-ondas são elas: condução iônica e polarização dipolar. Assim ao irradiar com micro-ondas a reação, ocorrerá um alinhamento do campo elétrico aplicado com os dipolos ou íons que estão presentes na mistura reacional. Os efeitos térmicos, efeitos específicos de micro-ondas e efeitos não térmicos de micro-ondas estão atrelados ao curto tempo de reação e redução de produtos indesejáveis (SOUZA *et al.*, 2011). Há escassos trabalhos que relatam a reação de oxidação do glicerol via micro-ondas. São poucos os trabalhos que mostram como a reação de oxidação de glicerol ocorre por meio de irradiação, modificando condições de potência, quantidade de catalisador, propondo uma condição adequada para uma alta conversão do glicerol (LUQUE *et al.*, 2008). A aplicação de sistema micro-ondas tem como proposta uma reação mais limpa, com menor tempo e alta eficiência (BALU *et al.*, 2008).

Este sistema vem sendo constantemente aplicado em reações utilizando catalisadores heterogêneos. Geralmente durante uma reação com catalisador heterogêneo (suporte sólido/solvente orgânico) via micro-ondas, a temperatura do material sólido pode ser mais elevada do que a temperatura do solvente. Neste caso, a temperatura mais elevada do suporte sólido conduz a uma maior conversão de reagentes. Por sua vez esse mecanismo é explicado pelo chamado efeito de micro-ondas não térmico (KUSTOV *et al.*, 2010).

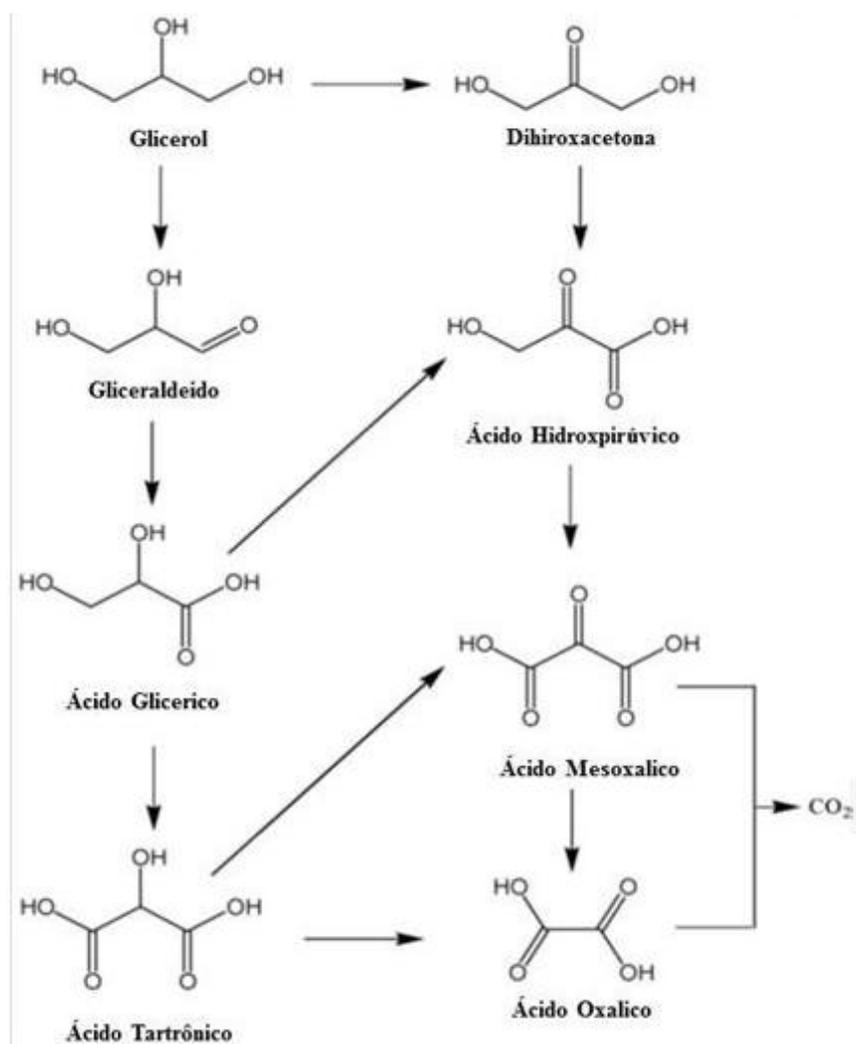
## 4. OXIDAÇÃO DO GLICEROL

De acordo com ETTO *et al.*, (2009) a oxidação do glicerol pode ser realizada separando as hidroxilas. Na oxidação das hidroxilas primárias quando utilizado o  $\text{HNO}_3$  com o glicerol são obtidos os seguintes produtos, ácido glicérico e ácido tartrônico, já com a oxidação do grupo secundário é formada a di-hidroxiacetona. Entretanto quando esse dois grupos hidroxilas são agrupados na reação, o produto final é o ácido mesoxálico. O intuito da oxidação do glicerol é gerar produtos como o gliceraldeído, di-hidroxiacetona, ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido glicólico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido oxálico que tenham aplicabilidade na química fina como mostra a Figura 6.

Por apresentar uma alta reatividade o glicerol quando parcialmente oxidado gera ácido glicérico que possui uma finalidade de intermediário bioquímico. Outro produto gerado e que é bastante utilizado na linha de cosméticos é o ácido glicólico. Dentre esses produtos o primeiro a ser gerado na reação de oxidação do glicerol é a di-hidroxiacetona que possui um grande valor de mercado devido a sua vasta aplicação nas áreas de alimentos, higiene e beleza (SHUL'PIN *et al.*, 2010).

Para CARRETTIN *et al.*, (2004), são diversos os catalisadores utilizados nas reações de oxidação de glicerol. Cada um apresenta um comportamento diferente com níveis de desempenho para cada composto, por exemplo, na oxidação de glicerol quando se aumenta a concentração de ouro (catalisador) a atividade catalítica aumenta. Um dos fatores que está atrelado a este aumento da atividade catalítica é o tamanho da partícula.

Na oxidação, a conversão pode ser realizada através do ácido nítrico ou permanganato de potássio que irá gerar outros ácidos, como também a utilização de catalisadores de Pt e Au sobre suporte de carbono que obtém um alto rendimento de produtos (RODRIGUES *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2012) A Tabela 3 mostra condições de reações e diferentes catalisadores utilizados na oxidação do glicerol demonstrando a conversão em cada reação (JOHNSON *et al.*, 2007).



**Figura 6** - Esquema da reação de oxidação parcial do glicerol com os possíveis produtos gerados (adaptado de POLLINGTON *et al.*, 2009).

O gliceraldeído quando oxidado forma o glicerato. Como a temperatura é um dos fatores que tem uma grande influência no meio reacional, em temperaturas amenas a conversão do glicerol e a produção do glicerato e tartronato são maiores, isso se deve ao uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que quando em contato com altas temperaturas a sua estabilidade diminui gerando um desequilíbrio. É perceptível que nos experimentos de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado com o objetivo de oxidar o glicerol na presença de peróxido de hidrogênio são necessárias condições reacionais brandas como baixas temperaturas em torno de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , além de um baixo teor de metal com a finalidade de obter produtos satisfatórios como o glicerato e glicolato (NUNES *et al.*, 2013).

Tabela 3- Diferentes condições reacionais para oxidação do glicerol em sistema convencional.

Referências	Métodos	Temp. (°C)	Tempo (horas)	Pressão (bar)	Agente oxidante	Catalisador	Solução de glicerol	Conversão glicerol (%)
Bianchi <i>et al.</i> , (2005)	Reator Convencional	50	2	3,04	O <sub>2</sub>	1%Pd/C	0,3 M	(90)
Brett <i>et al.</i> , (2011)	Reator Convencional	60	4	3	O <sub>2</sub>	AuPt(1:3)/MgO	-	(42,9)
Carretin <i>et al.</i> , (2004).	Reator Convencional	60	3	3	O <sub>2</sub>	1wt% Au/grafite	-	(56)
Chornaja <i>et al.</i> , (2012)	Reator Convencional	59,85	7	1 atm	O <sub>2</sub>	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3 M	(74)
Demirel-Gulen <i>et al.</i> , (2005)	Reator convencional	60	3	10	-	Au <sub>1</sub> /BP	1,5M	(100)
Dimitratos <i>et al.</i> , (2005)	Reator Convencional	50	1	3	O <sub>2</sub>	1%(Au+Pd)/G	-	(100)
Dimitratos <i>et al.</i> , (2006)	Reator Convencional	50	-	3,04	O <sub>2</sub>	1% (Au-Pd)/C-	0,3 M	(90)
Dimitratos <i>et al.</i> , (2009)	Reator Convencional	50	4	3	O <sub>2</sub>	1 wt% (Au-Pd)/C	0,3M	(96)
Gao <i>et al.</i> , (2009)	Reator Convencional	60	8	Pressão atm.	O <sub>2</sub>	Pt/MWNTs	50ml	(79,7)
Gil <i>et al.</i> , (2013)	Reator de Convencional	59,85	6	5	O <sub>2</sub>	Au/CNS	0,3 M	(77,8)
Hirasawa <i>et al.</i> , (2013)	Reator Convencional	79,85	4	3	O <sub>2</sub>	Pd/C	5 wt%	(2,8)
McMorn <i>et al.</i> , (1999)	Reator Convencional	70	24	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CrAPO-5	10g	(36,9)
Prati <i>et al.</i> , (2007)	Reator Convencional	50	-	3,04	O <sub>2</sub>	1% Pd@Au/C	0,3 M	(90)
Sankar <i>et al.</i> , (2009)	Reator Convencional	120	4	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% Pd/TiO <sub>2</sub>	0,3M	(100)
Sobczak <i>et al.</i> , (2010)	Reator Convencional	59,85	5	6	O <sub>2</sub>	Au/C (ALD) (sol)	-	(97)
Suramane <i>et al.</i> , (2011)	Reator Convencional	80	3	3	O <sub>2</sub>	Citrate-AuNPs (50ppm)	0,6M	(35)
Villa <i>et al.</i> , (2007)	Reator Convencional	50	1	3	O <sub>2</sub>	1%(Au <sub>60</sub> -Pd <sub>40</sub> )/C	-	(90)
Wang <i>et al.</i> , (2012)	Reator Convencional	49,8	2	2	O <sub>2</sub>	0,7% Au-0,9% Pd/MAO	3mmol	(98,5)

A oxidação do glicerol por ser realizada utilizando oxigênio juntamente com catalisadores de ouro sobre carbono, que obtém uma total conversão do glicerato para uma seletividade de 92 %. As condições do processo durante a oxidação são de 30 °C em uma razão glicerol/Au de 500 mol/mol, 12 horas de reação, concentração de glicerol 0,3 M e uma proporção NaOH/glicerol de 4, o tipo de catalisador é 1 % Au em X40S (tipo de carvão ativado) (PORTA *et al.*, 2004).

A seletividade da reação não está ligada somente ao tamanho de partículas, mas também no método de preparação dos catalisadores além das condições experimentais desempenharem um forte papel nos resultados (CLAUDIA *et al.*, 2005).

Alguns dos produtos formados na oxidação do glicerol são difíceis de serem convertidos. Os catalisadores bimetálicos de platina-bismuto sobre carvão ativado para oxidação de ácido glicérico pode obter de forma seletiva o ácido hidroxipirúvico utilizando um pH 5 chegando a um rendimento de 74% para uma conversão de 77%. Com esse mesmo catalisador e pH o ácido tartrônico é oxidado e é obtido o ácido mesoxálico com rendimento de 39% para conversão de 79%. A oxidação é feita na presença de ar e em reator fechado (FORDHAM *et al.*, 1997).

Em um estudo anterior ficou descrito que quando a função primária do glicerol é oxidada através de catalisadores de paládio o produto principal é o ácido glicérico, com pH 11 o rendimento é de 70% para conversão de 90%. Com catalisadores de platina, ácido glicérico é oxidado para tartronato em um pH de 10-11 o rendimento chega a 61% e conversão de 94%, mas os melhores resultados são observados na presença de catalisadores bismuto-promovido de platina na oxidação de ácido glicérico para ácido hidroxipirúvico com rendimento de 64% e conversão de 74% para pH 3-4. Devido à presença de ácidos como o hidroxipirúvico que é fortemente adsorvido na superfície do metal do catalisador causando sua ativação, faz com que a seletividade diminua de acordo com o tempo. Por exemplo, na oxidação do ácido tartrônico para ácido mesoxálico que mostra uma taxa de conversão inicial alta, mas com o tempo vai declinando mesmo com a reação em andamento, isso se dá porque provavelmente o ácido mesoxálico é forte e acaba adsorvendo na superfície muito mais rápido que o ácido tartrônico (FORDHAM *et al.*, 1996).

SANKAR *et al.*,(2009) propôs um sistema de oxidação de glicerol aplicando nanopartículas de paládio como catalisador na presença de peróxido de hidrogênio como agente oxidante. As taxas de conversão representadas no trabalho alcançaram 100 % para o glicerol e seletividade de 40 % para o glicolato. O estudo mostrou a influência do peróxido de hidrogênio sobre a mistura quando sua estrutura é desestruturada devido o aquecimento. O estudo baseou-se na presença de uma base como agente redutor e a reação ocorreram no período de 4 horas a uma temperatura de 120 °C. Um comparativo com diferentes catalisadores metálicos em diferentes suportes possibilitou mostrar que os diferentes tamanhos de partículas afetam diretamente a seletividades dos produtos formados na reação. Essa influência ocorre em conjunto com outras características do catalisador como a área superficial e dispersão metálica.

Mesmo apresentando resultados significativos de conversão de glicerol, o sistema convencional quando comparado ao sistema micro-ondas possui algumas desvantagens, em razão da alta eficiência que a irradiação gera sobre a mistura reacional. Uma dessas desvantagens está ligada ao tempo de reação, o que no sistema convencional dura em média 4 horas as micro-ondas realiza em 15 minutos ou até menos (LUQUE *et al.*, 2008). A forma de distribuição de calor no convencional e de forma ampla, já no sistema micro-ondas o calor é emitido pontualmente na mistura gerando um maior aquecimento e aceleração das partículas (SANKAR *et al.*, 2009; KUSTOV *et al.*, 2010; NUNES *et al.*, 2013). Pode ser aplicado no preparo de catalisadores e possui um controle maior das variáveis como temperatura, agitação e tempo (KUSTOV *et al.*, 2010).

## 5. ESTADO DA ARTE

O uso da técnica de aplicação das micro-ondas para reação de oxidação do glicerol é algo que precisa ser bastante estudado. Na busca de trabalhos na literatura científica em diferentes bases de dados, apenas o trabalho de Luque *et al.*, (2008) reporta poucos experimentos de oxidação de glicerol empregando aquecimento via micro-ondas com alta carga de catalisador. Muitos dos trabalhos publicados descrevem o uso de irradiação em micro-ondas doméstico para oxidar álcoois, mas recentemente este cenário vem se desenvolvendo e buscando a utilização de aparelhagem mais sofisticada que apresentem resultados mais eficientes do processo.

Nesse contexto, este trabalho propõe um estudo sobre a influência de diversos parâmetros, tais como: temperatura, potência, concentração (glicerol, agente oxidante, agente redutor, catalisador) durante o processo de oxidação do glicerol. Além disso, faz-se necessário estruturar uma técnica capaz de converter todo o glicerol da reação quando aplicada irradiação das micro-ondas. Assim, este trabalho propõe a utilização de nanopartículas de paládio suportadas em sílica como catalisadores na condução da reação de oxidação de glicerol assistida por micro-ondas, visando à produção de compostos de alto valor agregado com alta seletividade.

## 6. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão detalhados todos os procedimentos necessários para realização dos experimentos de oxidação do glicerol via micro-ondas, variando algumas condições bem como a identificação dos produtos através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os experimentos foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC, pertencente ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes – campus Farolândia – Aracaju-SE.

### 6.1 REAGENTES

Todos os materiais descritos na Tabela 4 foram aplicados nos estudos experimentais deste trabalho.

**Tabela 4** - Materiais usados nos experimentos de caracterização do catalisador e reação de oxidação do glicerol

Material	Pureza	Origem
Ácido Tartrônico	≥97%	Fluka
DL-gliceraldeído	≥97%	Sigma Aldrich
1,3-Dihidroxiacetona	≥97%	Aldrich
Ácido oxálico	≥99%	Sigma Aldrich
Ácido acético	≥99%	Sigma Aldrich
Ácido glicólico	≥99%	Sigma Aldrich
Ácido fórmico	≥95%	Sigma Aldrich
Glicerol	≥99,5%	Sigma Aldrich
Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	85%	Fluka
Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	30%	Vetec
Argônio	99,99	White Martins
Hidrogênio	99,99	White Martins

## 6.2 CATALISADOR Pd/SiO<sub>2</sub>

O catalisador utilizado neste trabalho foi preparado e caracterizado previamente por JUNGES (2011). O catalisador é constituído de nanopartículas de paládio suportadas em sílica, Pd/SiO<sub>2</sub>, sintetizado por impregnação úmida com uma solução aquosa de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, com teor nominal de paládio de 0,5 % em massa. Foram realizadas diversas caracterizações do catalisador como análise química, medida de área superficial específica, área metálica, dispersão e tamanho da partícula. As características do catalisador estão descritas na Tabela 5. Foi realizada caracterização adicional de redução à temperatura programada (TPR – do inglês: *Temperature-programmed reduction*).

**Tabela 5**– Características do catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> utilizado nas reações de oxidação do glicerol (JUNGES 2011).

	Composição de Pd <sup>a</sup> (% massa)	Área Superficial <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	Tamanho do poro <sup>b</sup> (Å)	Área Metálica <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	Dispersão <sup>c</sup> (%)	Tamanho partícula <sup>c</sup> (nm)
0,5% Pd/SiO <sub>2</sub>	0,579	314	150	0,4422	15,7807	7,10

<sup>a</sup> Espectrometria de plasma indutivamente acoplado;

<sup>b</sup> Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K;

<sup>c</sup> Adsorção química de hidrogênio.

## 6.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Os experimentos de TPR foram realizados em um equipamento construído pelo Núcleo de Catálise da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como também o software para obtenção dos dados foi desenvolvido pelo departamento de informática da instituição.

Para remover os compostos voláteis à amostra de Pd/SiO<sub>2</sub> com concentração metálica de 0,579 % Pd, e massa utilizada de 0,1926 g foi inicialmente submetida a um tratamento térmico a 150 °C, durante 30 minutos, como gás de arraste foi utilizado o argônio com fluxo de 30 ml/min e rampa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. A redução foi efetuada aumentando-se a temperatura desde o ambiente até 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de uma mistura contendo 1,5 % H<sub>2</sub>/Ar e vazão de 30 mL/min. A redução foi conduzida a 500 °C por 4 horas. Foi utilizado um detector de condutividade térmica para acompanhar a variação da concentração de H<sub>2</sub> do gás efluente do reator, o qual enviava o sinal para um registrador. O consumo total de H<sub>2</sub> foi calculado pela integração da área sob a curva.

Esta análise foi gentilmente realizada no Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da COPPE-UFRJ, sob a supervisão da pesquisadora Dra. Maria Auxiliadora Baldanza.

#### **6.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO**

Utilizando os padrões dos reagentes ácido oxálico, ácido tartrônico, ácido acético, ácido fórmico, gliceraldeído, ácido glicólico, dihidroxiacetona e o próprio glicerol, foram preparadas soluções “mãe”, em balões com concentrações mássicas de 18 g/L para ácido fórmico, 24 g/L ácido acético, 30 g/L para ácido glicólico, 30 g/L para ácido oxálico, 48 g/L para o ácido tartrônico e 72 g/L para gliceraldeído e dihidroxiacetona. Todas as soluções foram preparadas na presença de água como solvente. Durante 1 hora cada solução permaneceu em um agitador magnético para que fossem totalmente homogêneas. De cada solução preparada foram retiradas diferentes concentrações e diluídas em um balão de 10 ml. A proposta dessa diluição foi construir uma curva de calibração com as diferentes concentrações e identificar o tempo de retenção de cada reagente. A curva de calibração (Apêndice) possibilita identificar a concentração de cada produto na reação.

A solução padrão de glicerol foi preparada em um balão de 20 ml utilizando 0,55 g de glicerol com concentração molar de 0,3 M, em seguida a amostra foi agitada durante 1 hora e armazenada para análise por cromatografia líquida de alta eficiência.

#### **6.5 DESCRIÇÃO DO SISTEMA REACIONAL UTILIZADO PARA OXIDAÇÃO DO GLICEROL**

Os experimentos via micro-ondas monomodo foram realizados em um reator CEM-Discover (esquema Figura 7). A potência máxima aplicada foi de 300 W, o equipamento emite radiação a uma frequência de 2,45 Ghz. Nesse sistema a energia é aplicada de forma direcionada a amostra. Por apresentar uma pequena cavidade em seu interior, os tubos onde são inseridas as misturas reacionais foram acoplados um por vez. Cada tubo de quartzo possui um volume de 50 ml, sendo que para as análises foram utilizado 20 ml da amostra.

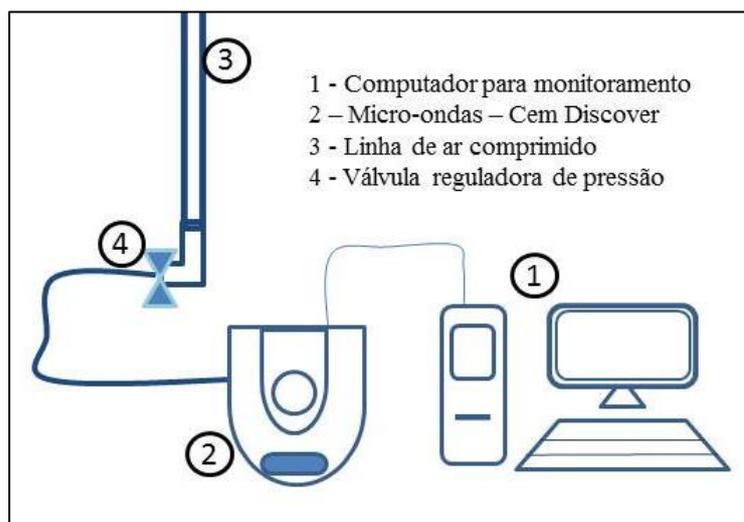
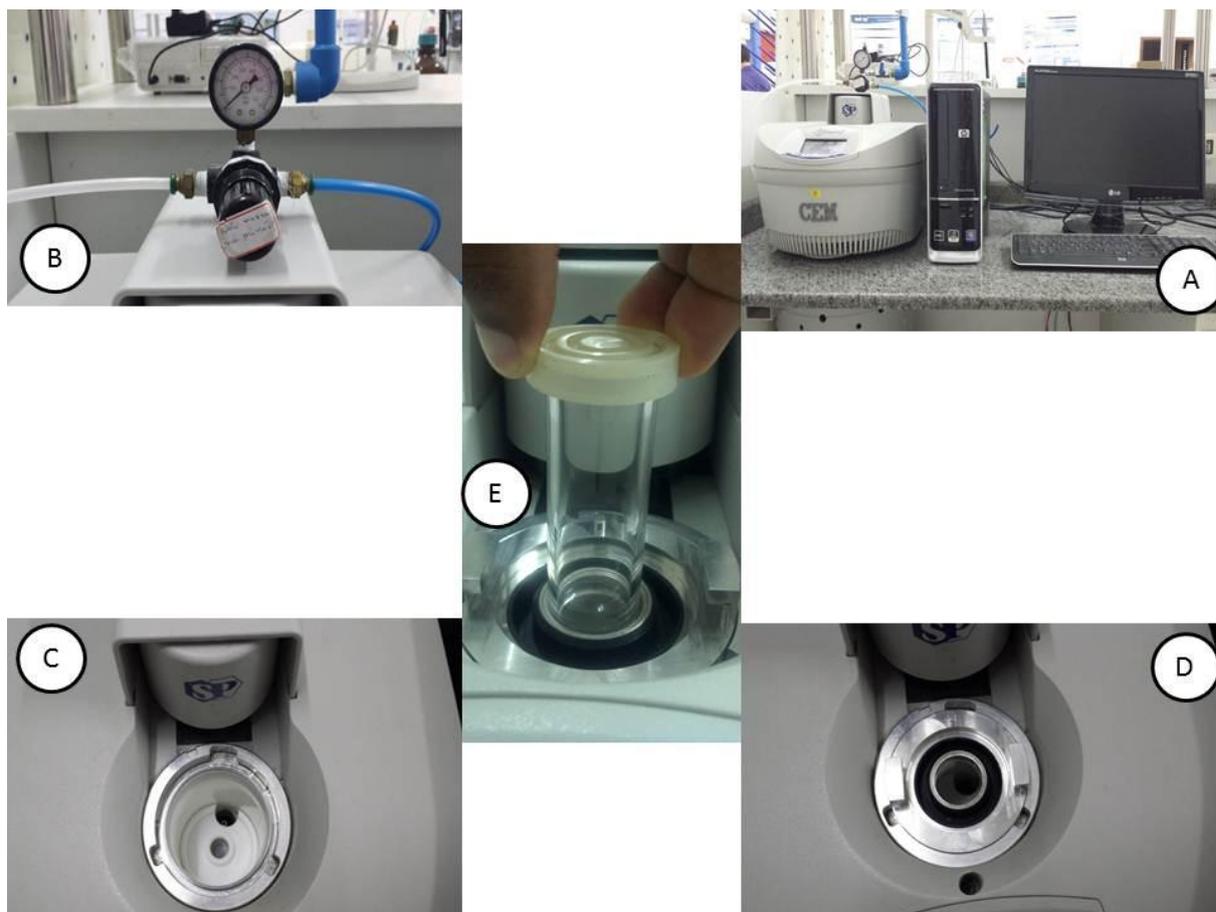


Figura 7 - Esquema da unidade experimental.

A temperatura é controlada por um sistema presente na parte inferior da cavidade, onde um sensor infravermelho captura a variação de temperatura presente no frasco. A pressão também é controlada internamente por sensores que só permite a pressurização do tubo após o início da reação. A agitação ocorre em níveis baixo, médio, alto e muito alto, programados pelo equipamento sendo o nível muito alto aplicado nas reações deste trabalho. A temperatura máxima é de 300 °C respeitando o limite que o detector suporta, como também, a pressão máxima é de 21 bar, ultrapassando esses limites o sistema para automaticamente e o aquecimento é interrompido. Após o término da reação, o tubo é resfriado através de corrente de convecção de ar comprimido até atingir a temperatura de 40 °C e a pressão reduzir até temperatura ambiente. Todas as condições reacionais impostas podem ser fixadas em acordo com o sistema aplicado, assim, algumas variáveis podem ser estudadas em acordo com sua influência.

A Figura 8 mostra em detalhes toda a unidade experimental (A), identificando a válvula reguladora de pressão (B) por onde o ar comprimido é circulado com o objetivo de resfriamento da amostra. A cavidade apresentada na Figura 8 C mostra dois orifícios, um é por onde o ar comprimido é introduzido, o outro é a passagem da irradiação. A Figura 8 D é a cavidade com um suporte para auxiliar na sustentação do tubo de quartzo. A Figura 8 E mostra o tubo sendo acoplado ao suporte e posteriormente fechado pelo próprio equipamento. Após todo o sistema montado as condições são impostas e inicia a reação.



**Figura 8** – Sistema da unidade reacional. A: Unidade experimental micro-ondas modelo CEM-DISCOVER; B: válvula reguladora de pressão; C: cavidade aberta; D: cavidade lacrada; E: tubo inserido na cavidade.

## 6.6 CONDIÇÕES REACIONAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as condições experimentais aplicada nos experimentos seguiram um planejamento como mostra a Tabela 6. O planejamento fatorial foi elaborado a fim de avaliar a influência das variáveis durante a reação. Um ponto central na temperatura de 80 °C, potência de 200 W e massa de catalisador 0,15 g foi inserido para verificar o erro experimental, assim, considerar o erro do experimento igual para todos os demais experimentos.

**Tabela 6** - Planejamento experimental com as condições impostas para reação de oxidação do glicerol

Reação	Temperatura (°C)	Potência (Watts)	Massa de catalisador (g)
1	100	300	Sem catalisador
2	60	100	0,22
3	60	300	0,22
4	60	100	0,11
5	60	300	0,11
6	100	100	0,22
7	100	300	0,22
8	100	100	0,11
9	100	300	0,11
10	80	200	0,15
11	80	200	0,15
12	80	200	0,15

Primeiramente as soluções para as reações foram preparadas com uma quantidade de 3 M de glicerol (CHORNAJA *et al.*, 2013) e 4 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (SANKAR *et al.*, 2009). Vale ressaltar que a solução de glicerol foi preparada em um balão de 20 ml na presença de água como solvente e massa do glicerol de 0,55 g, nessa mesma solução foi diluída 2,7 g de peróxido de hidrogênio. O volume de água foi descontado de acordo com a massa de água presente no glicerol e no peróxido. Antes de cada reação o catalisador foi uma amostra de catalisador foi reduzida a 500 °C durante 4 horas em uma mistura de H<sub>2</sub>/Ar, em seguida o catalisador foi introduzido ao tubo de quartzo e misturado com a solução de glicerol e peróxido de hidrogênio. As massas de catalisador utilizadas foram de 0,11, 0,15 e 0,22 g. As condições reacionais foram baseadas com dados da literatura que mostram o estudo de reações em sistema micro-ondas. A temperatura foi de 60, 80 e 100 °C, potência de 100, 200 e 300 W, e o tempo de reação de 15 minutos (LUQUE *et al.*, 2008).

Outra solução foi preparada nas mesmas condições de volume e massa, mas sem a presença de catalisador. Assim as condições impostas de temperatura, potência e tempo permaneceram as mesmas a fim de observar a presença da conversão do glicerol na reação.

## 6.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As amostras das soluções padrão e da reação foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) num cromatógrafo UFLC Shimadzu, com detector UV-Vis SPD-20A, LC-20AT e um controlador CBM-20A. O detector UV é pouco sensível ao glicerol. O comprimento de onda selecionado foi de 210 nm (HU *et al.*, 2011) por representar melhor identificação dos picos em relação os comprimentos de onda 190 e 245 nm que também foram analisados. A coluna de separação utilizada foi uma coluna de troca iônica (SUPELCOGEL C-610H) de 30 cm de comprimento e 7,8 mm de diâmetro interno. Uma pré-coluna (CARBO-H 4x30mm ID) foi conectada a coluna de análise para evitar a penetração de impurezas. Para escolha da fase móvel foram preparadas uma solução com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e outra solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), cada eluete foi analisado em diferentes concentrações molar, sendo para o ácido fosfórico uma concentração de 0,1 mol/L, 0,02 mol/L e 0,001 mol/L, o ácido sulfúrico foi preparado em 0,1 mol/L 0,02 mol/L e 0,001 mol/L. Para bombeamento da fase móvel foi verificado os fluxos de 0,1 ml/min, 0,4 ml/min, 0,5 ml/min e 0,6 ml/min. Uma mistura sintética com os padrões do ácido glicólico, glicerol, dihidroxiacetona e ácido fórmico foi preparada na proposta de verificar a co-eluição entre alguns desses compostos e assim com as diferentes condições analisadas identificar a que apresente melhores resultados na separação dos padrões. A fase móvel que apresentou melhor resolução dos picos em todos os cromatogramas foi à solução de  $H_2SO_4$  na concentração de 0,001 M e fluxo de 0,6 ml/min (RODRIGUES *et al.*, 2011; PRIETO *et al.*, 2012). Todas as amostras estudadas foram injetadas em um volume 20  $\mu$ l, admitindo um tempo de análise de 25 minutos. A fase móvel foi preparada utilizando 0,098 g do ácido sulfúrico diluído em 1 L de água ultra pura, agitado e acoplado ao filtro de bombeamento do sistema.

A quantificação das espécies químicas foi feita por meio de curva de calibração para cada composto analisado no CLAE determinada pela relação dentre as áreas dos picos em função das respectivas concentrações. Todas as curvas de calibração com seus respectivos fatores de correlação podem ser consultadas no apêndice A.

## 6.8 METODOLOGIA DE CÁLCULO DE CONVERSÃO DE GLICEROL E SELETIVIDADE

Para que fosse possível realizar a quantificação dos produtos da reação e do glicerol não reagido, foi obtida uma curva de calibração para determinar a concentração final do glicerol oxidado e a concentração dos produtos gerados. Para isto, cromatogramas foram obtidos cujas áreas eram calculadas por integração e os dados eram inseridos na equação da curva de calibração para cada padrão em separado.

A conversão total do glicerol foi determinada pela razão entre a concentração molar inicial de glicerol (antes de iniciar a reação) subtraído pela concentração final do glicerol (após a reação) dividido pela concentração inicial do glicerol.

$$C (\%) = \frac{\text{concentração inicial do glicerol} - \text{concentração final do glicerol}}{\text{concentração inicial do glicerol}} * 100 \quad (1)$$

A seletividade é uma propriedade ligada ao catalisador devido à variedade de reações possíveis. A seletividade dos produtos obtidos foi calculada a partir das seguintes equações (NIE *et al.*, 2012):

$$Si(\%) = \frac{\text{mols do produto da reação} * \text{átomos de carbono prod. formado}}{\text{mols inicial do glicerol} - \text{mols do glicerol no final da reação} * \text{átomos de carbono prod. formado}} * 100 \quad (2)$$

$$S_{normalizada}(\%) = \frac{\text{Seletividade}(\%) * 100}{\text{Rendimento}} \quad (3)$$

O rendimento é calculado com a soma da seletividade de todos os produtos formados em cada experimento.

$$\text{Rendimento} = \sum Si(\%) \quad (4)$$

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos na caracterização do catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> e na reação de oxidação parcial do glicerol em diferentes condições.

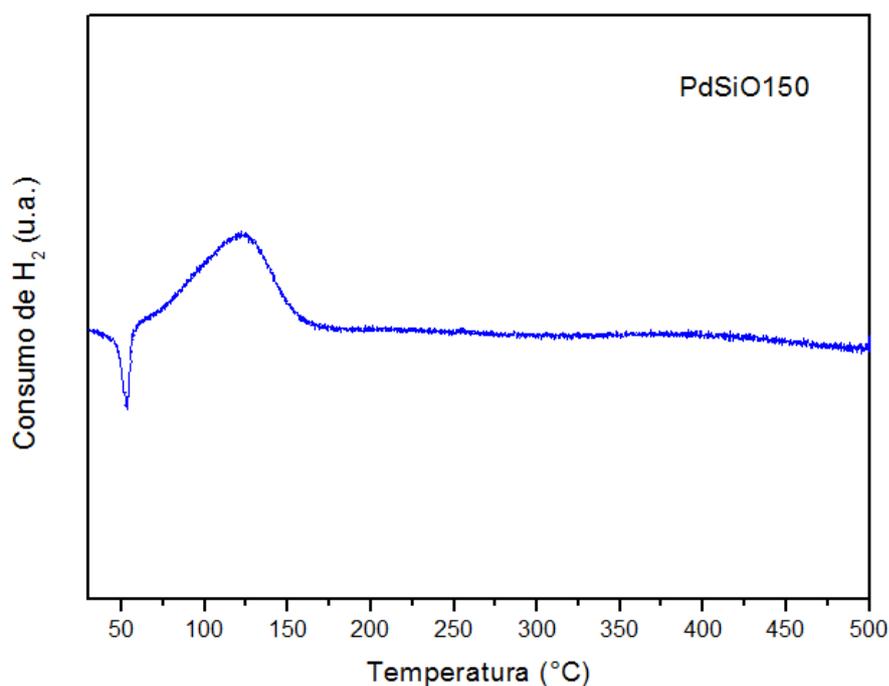
### 7.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

#### 7.1.1 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 9 representa o perfil de redução do catalisador 0,5 % Pd/SiO<sub>2</sub> entre 25 e 500 °C. Observa-se um pico de consumo de hidrogênio a baixa temperatura, em torno de 60 °C, correspondente à redução do óxido de paládio (reação 1) e adsorção fraca de H<sub>2</sub> na superfície metálica do paládio, levando à formação da fase β-hidreto. Vários autores reportaram esta formação de β-hidreto de paládio em baixas temperaturas (FUKIMOTO *et al.*, 1998; OZKAN *et al.*, 1998; NORONHA *et al.*, 2000).



Em seguida, entre 75-175 °C observa-se pico positivo associado à decomposição de hidrogênio adsorvido na superfície do paládio e à decomposição da fase β-hidreto formado (OZKAN *et al.*, 1998). O consumo de hidrogênio foi monitorado por um computador que identificou as áreas de maior decomposição do hidrogênio e a redução do óxido de paládio.



**Figura 9** - Gráfico de redução à temperatura programada do catalisador Pd/SiO<sub>2</sub>. Condições: 500°C, 30 ml/min, 1,52 % H<sub>2</sub>/Ar. PdSiO150 = 0,579 % Pd.

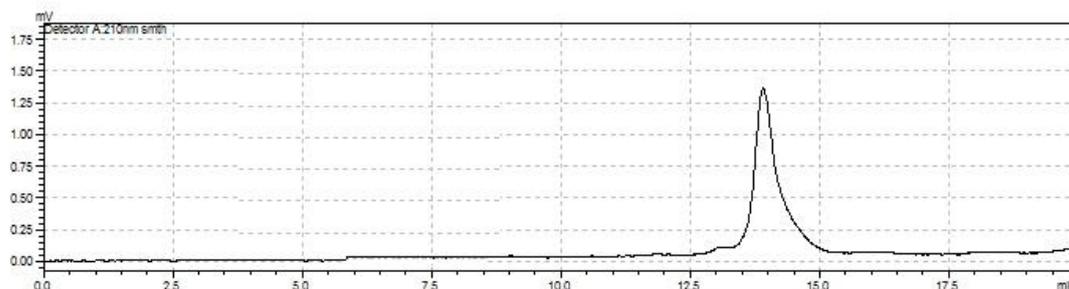
## 7.2 IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE REAGENTES E PRODUTOS

Os produtos da oxidação do glicerol foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência e oito componentes foram identificados e comparados com padrões. Todos os picos detectados e seus respectivos tempos de retenção podem ser observados na Tabela 7.

**Tabela 7**- Tempo de retenção dos reagentes analisados via cromatografia líquida de alta eficiência.

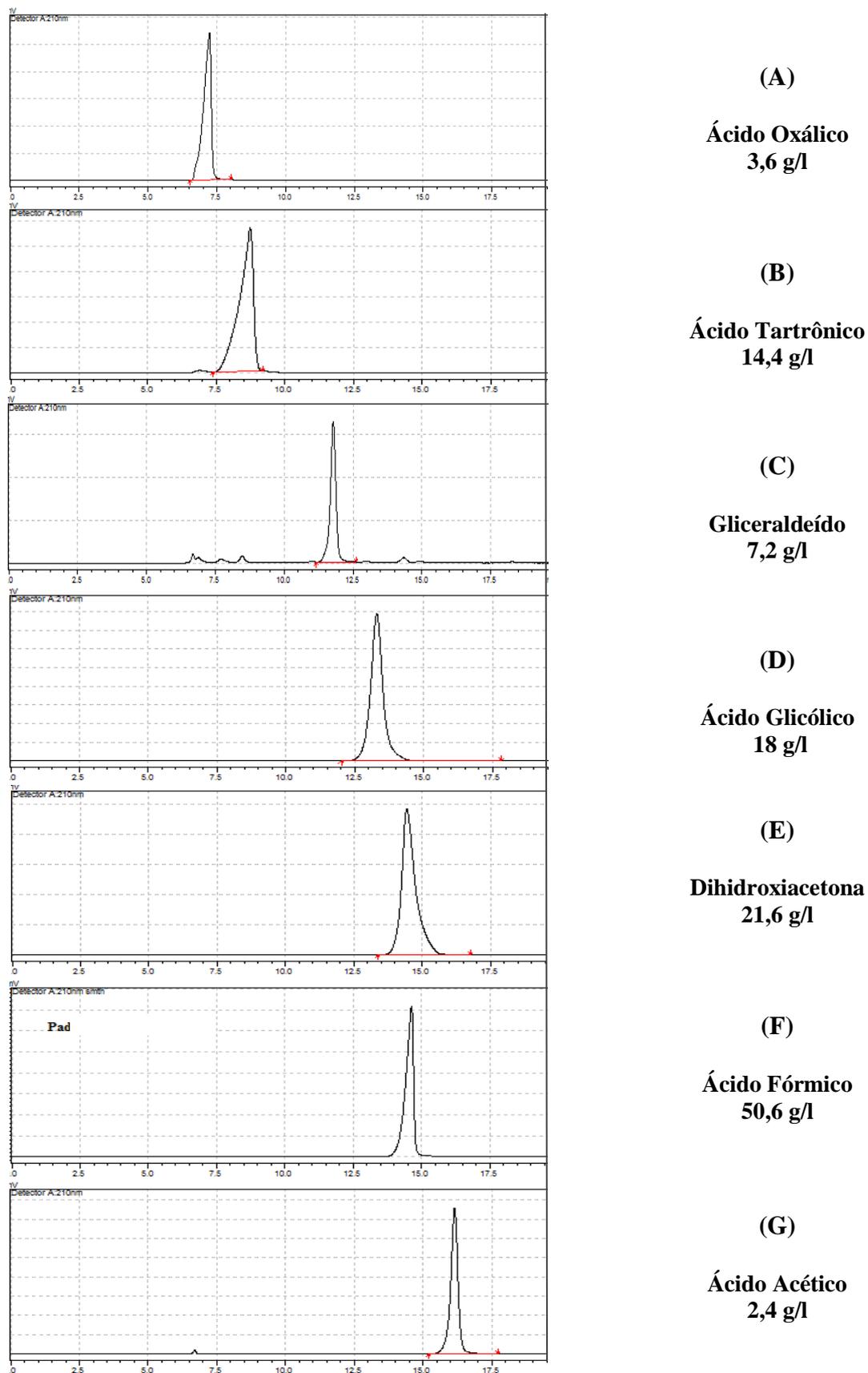
Compostos	Tempo de retenção (min)
Ácido Oxálico	7,2
Ácido Tartrônico	8,5
Gliceraldeído	11,7
Ácido Glicólico	13,1
Glicerol	13,8
Dihidroxiacetona	14,3
Ácido Fórmico	14,8
Ácido Acético	16,1

O glicerol foi identificado no tempo de 13,8 minutos conforme o cromatograma representado na Figura 10. Os dados foram analisados com base no preparo da solução padrão de glicerol. A intensidade é apresentada com um baixo sinal devido à dificuldade de identificação do glicerol pelo detector UV-vis, e a falta de um detector de índice de refração (IR).



**Figura 10** – Cromatograma da solução padrão de glicerol.

A Figura 11 representa os perfis cromatográficos de cada composto analisado via cromatografia líquida. As soluções dos padrões foram preparadas em diferentes concentrações. O tempo de retenção identificado foi comparado com dados da literatura identificando similaridade entre as informações (SURAMANEE *et al.*, 2011; PRIETO *et al.*, 2012).



**Figura 11** - Cromatogramas dos padrões analisados via cromatografia líquida de alta eficiência. Condições: fase móvel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; fluxo da fase móvel 0,6 ml/min; 20 minutos; volume de injeção 20  $\mu\text{l}$ .

### 7.3 OXIDAÇÃO DO GLICEROL

Inicialmente foi realizada uma reação de oxidação sem a presença do catalisador, para verificar a conversão do glicerol e a formação de possíveis produtos. A reação ocorreu em um reator micro-ondas durante 30 minutos. O volume reacional e a concentração dos reagentes permaneceram as mesmas da reação utilizando catalisador. As condições impostas foram potência de 300 W, alta agitação, temperatura de 100 °C e pressão de 2 bar. Os resultados com base nas áreas e concentrações calculadas mostram que não ocorreu conversão do glicerol, conseqüentemente a não formação de produtos.

A oxidação na presença do catalisador foi realizada em diferentes temperaturas (60, 80 e 100 °C), potência (100, 200 e 300 W) e massa de catalisador (0,11, 0,15 e 0,22 g) a fim de se observar a influência das diferentes variáveis sobre o rendimento e seletividade. A reação em micro-ondas se mostrou bastante satisfatória por apresentar conversões de 40 a 60 % em um tempo de 15 minutos (Tabela 8), em quanto no sistema convencional, essa mesma reação, seria realizada com um tempo de 3 horas ou mais (DEMIREL *et al.*, 2005; KETCHIE *et al.*, 2007) na presença de NaOH, que inicia a desidrogenação das hidroxilas da molécula de glicerol (CARRETTIN *et al.*, 2003).

O catalisador a base de nanopartículas de paládio suportado em sílica (Pd/SiO<sub>2</sub>) mostrou uma conversão para o glicerol de 60 % e alta seletividade para ácido oxálico e gliceraldeído (ver Tabela 8). Essa conversão foi obtida ao utilizar a temperatura de 60 °C, com potência de 300 W e massa de catalisador de 0,22 g. Um estudo similar foi realizado por LUQUE *et al.*, (2008) e foi fundamental para construir um comparativo referente aos dados obtidos nessa dissertação. A literatura reportada mostrou uma conversão de glicerol entre 58 e 95 % ao utilizar um percentual de 9,2 % em peso de paládio em temperatura entre 80 e 110 °C, potência de 100 a 300 e massa de catalisador entre 0,1 e 0,2 g, já neste trabalho a porcentagem de metal aplicado foi de 0,5 % de paládio, obtendo-se conversão máxima de 60 % em temperatura de 60 °C, potência de 300 W e massa de catalisador em 0,22 g, ou seja, a taxa de conversão do glicerol mostrou proximidade dos dados sendo que a quantidade de metal aplicado foi muito inferior ao que a literatura reporta.

A maior seletividade foi obtida para o gliceraldeído com 91,4 % aplicando uma potência de 300 W, temperatura de 100 °C e conversão de 49 % com massa de catalisador em 0,11 g. Ao utilizar a mesma potência só que uma quantidade de catalisador maior 0,22 g a seletividade permaneceu quase que a mesma 91,3 %, ou seja, a concentração de catalisador nesse experimento não influencia a formação desse produto.

**Tabela 8-** Conversão de glicerol e seletividade dos produtos na oxidação de glicerol por Pd/SiO<sub>2</sub> como catalisador, no tempo de 15 minutos.

Reação	Temperatura (°C)	Potência (Watts)	Massa de catalisador (g)	Conversão do glicerol (%)	Seletividade <small>normalizada (%)</small>						
					Ác. Glicólico	Dihidroxiacetona	Gliceraldeído	Ác. Tartrônico	Ác. Fórmico	Ác. Acético	Ác. Oxálico
1	60	100	0,22	49	0,0	1,1	65,4	0,0	0,0	0,4	33,2
2	60	300	0,22	60	0,0	2,4	49,7	0,0	0,0	0,8	47,0
3	60	100	0,11	53	0,0	3,7	37,3	0,0	0,0	1,3	57,7
4	60	300	0,11	45	0,0	0,0	25,2	0,0	0,0	5,0	69,8
5	100	100	0,22	49	1,3	0,9	79,7	0,0	0,0	2,0	16,1
6	100	300	0,22	40	0,4	1,2	91,3	0,1	0,0	0,1	7,0
7	100	100	0,11	44	1,3	1,3	80,5	0,0	0,0	0,4	16,4
8	100	300	0,11	49	0,5	1,1	91,4	0,1	0,0	0,1	6,8
9	80	200	0,15	46	0,0	1,1	64,8	0,0	0,0	0,6	33,4
10	80	200	0,15	51	0,7	0,6	69,1	0,0	0,0	0,2	29,3
11	80	200	0,15	59	0,0	0,5	61,8	0,0	0,0	0,4	37,2

Condições reacionais: 0,3 M glicerol, 20 ml, 15 min, glicerol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4:1, agitação constante, 0,5 % wt Pd/SiO<sub>2</sub>.

No caso do ácido oxálico ao aplicar a mesma condição de potência e quantidade de catalisador 0,11 g em uma temperatura de 60 °C a seletividade obtida chegou aos 69 % considerada a maior em todos os experimentos para este composto. O que pode ocorrer é que um decréscimo na temperatura gera uma perda de aquecimento satisfatório para aumentar a interação das partículas e quebrar as hidroxilas de produtos secundários. Outro ponto seria a formação de gases como CO<sub>2</sub> o que diminuiria a concentração final do ácido oxálico. Vale salientar que houve a formação de gases em todos os experimentos conduzidos, porém, não foi possível identificar e quantificar os gases formados.

A formação dos ácidos acético e fórmico foi muito baixa ou inexistente, em alguns experimentos o gliceraldeído permaneceu com quase toda sua estrutura molecular já que ele é um dos intermediários que quando oxidado forma ácido láctico, fórmico e acético (CARRETTIN *et al.*, 2004). O ácido oxálico foi gerado da quebra do ácido glicólico que este por sua vez foi gerado da ruptura das hidroxilas da dihidroxiacetona. Todos sofreram oxidação com a ajuda de um agente redutor, o peróxido de hidrogênio (DEMIREL-GULEN *et al.*, 2005).

Avaliando os dados e, fazendo um comparativo com os resultados da literatura pode ser observado na Tabela 9, mostrando um mesmo experimento de oxidação assistido por micro-ondas com tempo de 15 minutos (LUQUE *et al.*, 2008), mesma potência, pequena variação de temperatura e o mesmo metal como catalisador. O diferencial é a aplicação de teor metálico presente nos catalisadores e o tipo de suporte.

**Tabela 9** – Analogia entre os dados experimentais e a literatura.

Experimento <sup>b</sup> (Luque <i>et al.</i> , 2008 <sup>a</sup> ).			
Potência (W)	Temperatura (°C)	Massa de catalisador (g)	Conversão (%)
100 <sup>b</sup> (100) <sup>a</sup>	60 <sup>b</sup> (80) <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup> (0,1) <sup>a</sup>	53 <sup>b</sup> (70) <sup>a</sup>
200 <sup>b</sup> (200) <sup>a</sup>	80 <sup>b</sup> (85) <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup> (0,1) <sup>a</sup>	59 <sup>b</sup> (88) <sup>a</sup>
300 <sup>b</sup> (300) <sup>a</sup>	100 <sup>b</sup> (100) <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup> (0,1) <sup>a</sup>	49 <sup>b</sup> (>95) <sup>a</sup>
300 <sup>b</sup> (300) <sup>a</sup>	100 <sup>b</sup> (110) <sup>a</sup>	0,2 <sup>b</sup> (0,2) <sup>a</sup>	40 <sup>b</sup> (>95) <sup>a</sup>

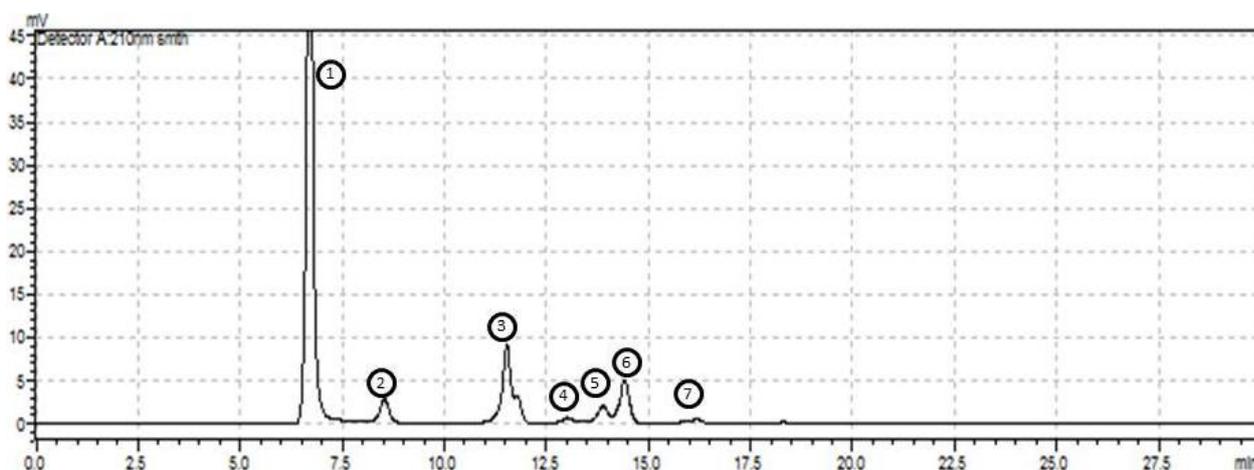
<sup>a</sup> Condições: 9,2 % Pd; 0,1 M glicerol; 4; 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glicerol; Pd/Starbon<sup>®</sup>.

<sup>b</sup> Condições: 0,5 % Pd; 0,3 M glicerol; 4; 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glicerol; Pd/SiO<sub>2</sub>.

De acordo com os dados expostos acima, segundo a literatura ao aplicar uma quantidade de metal de 9,2 % os valores de conversão são altos, em contra partida os

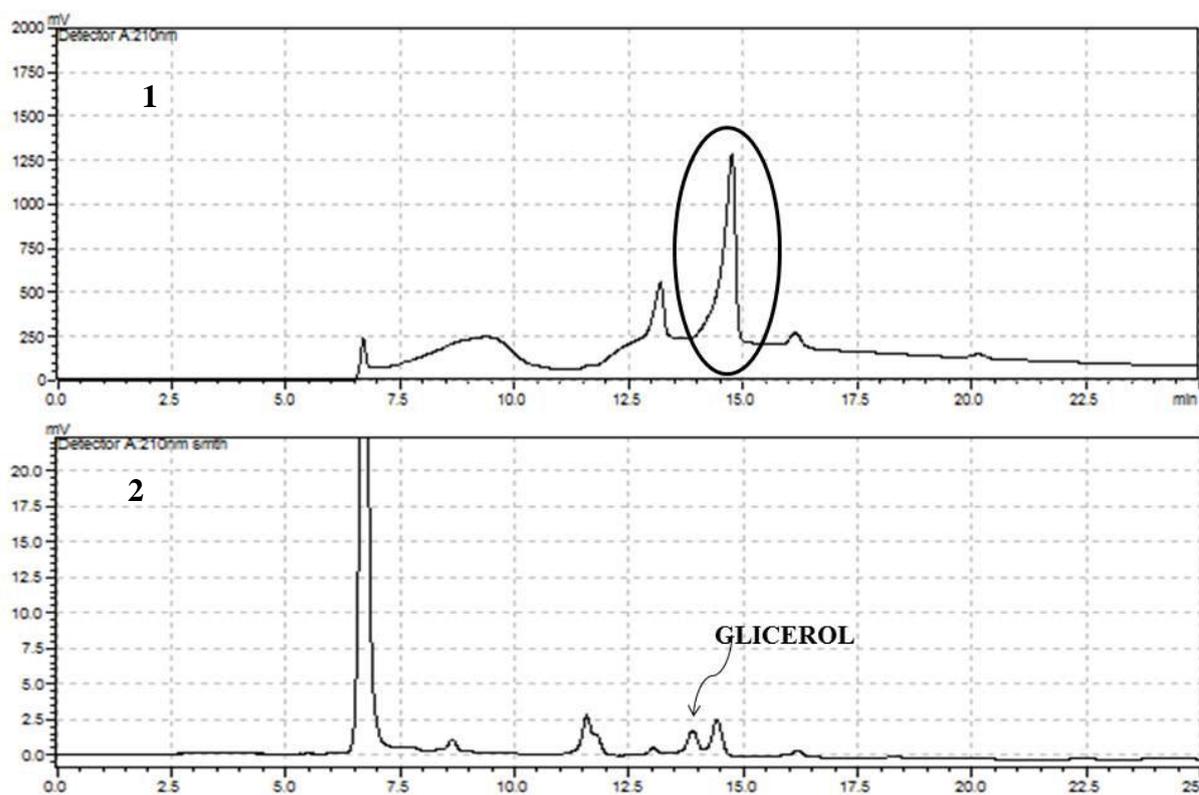
experimentos deste trabalho mostra que ao aplicar uma quantidade de 0,5 % de metal a conversão chega a valores aproximados aplicando 300 W de potência, 80 °C de temperatura, 0,2 g de catalisador com o que é reportado por LUQUE *et al.*, (2008). As vantagens identificadas no resultado deste trabalho estão ligadas ao rápido tempo de reação, o custo benefício em utilizar uma baixa quantidade de metal e obter altos valores de conversão. Além de uma maior quantidade de produtos com alta seletividade. A Tabela 9 ainda mostra uma conversão do glicerol acima dos 95 % usando um catalisador com teor de metal acima dos 9 % de acordo com a literatura, entretanto uma conversão de 49 % foi obtida neste experimento utilizando uma concentração de metal de 0,5 %. As condições de temperatura em 100 °C, potência de 300 W e massa de catalisador em 0,2 g foram aplicadas em ambos os estudos.

A análise cromatográfica obteve diferentes resultados para cada parâmetro estudado. Um dos cromatogramas mostram os diferentes produtos formados durante a reação com seus respectivos tempos de retenção (Figura 12). Todos os produtos identificados foram quantificados para verificar sua seletividade frente à conversão do glicerol e o rendimento de todos em cada experimento.



**Figura 12** - Cromatograma da reação conduzida na temperatura de 100°C, massa de catalisador suportado de 0,22g e potência de 100 W, identificando os diferentes produtos formados. 1: Ácido Oxálico; 2: Ácido Tartrônico; 3: Gliceraldeído; 4: Ácido Glicólico; 5: Glicerol; 6: Dihidroxiacetona; 7: Ácido Acético.

De acordo com os dados propostos por LUQUE *et al.*, (2008), durante a reação de oxidação de glicerol a seletividade foi somente para os produtos, ácido glicólico e ácido oxálico. Já neste trabalho além desses ácidos citados, foram obtidas seletividades para dihidroxiacetona, ácido tartrônico, ácido acético, gliceraldeído.



**Figura 13-** Resultados da reação com e sem catalisador durante a reação de oxidação de glicerol. 1: reação sem presença de catalisador, 3 M de glicerol, 4:1 glicerol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitação constante, 300 W e 100 °C; 2: reação com catalisador, 0,22 g em massa de catalisador, 3 M de glicerol, 4:1 glicerol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitação constante, 300 W e 100 °C.

Analisando os dados obtidos da reação sem o catalisador e na presença de um catalisador e verificando a Figura 13, pode-se fazer um comparativo com os cromatogramas obtidos e verificar que a Figura 13 (1) apresenta uma formação de alguns picos, isso se deve a formação de alguns produtos, entretanto, uma baixa conversão de glicerol (LUQUE *et al.*, 2008). Mas aparentemente o pico em destaque mostra uma co-eluição entre o glicerol e outro produto formado, o que dificulta a identificação e quantificação dos mesmos. A Figura 13 (2) representa um cromatograma típico da reação com a formação de diversos produtos e um boa resolução possibilitando a identificação do glicerol e quantificação dos produtos formados. A conversão do glicerol no experimento sem catalisador não poder ser de fato afirmada, mas a literatura reporta uma baixa taxa de conversão de glicerol à formação de poucos ou nenhum produto (LUQUE *et al.*, 2008).

### 7.3.1 Efeito da massa de catalisador

O determinado efeito foi observado utilizando o catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> com percentual de metal 0,579 %, diâmetro de poros de 150 Å e tamanho de partículas metálicas (7,1 nm). Ao aplicar o catalisador de nanopartículas de paládio suportado em sílica (0,5 % de paládio) a conversão de glicerol obtida foi de 40 a 60 % na ausência de uma base.

A literatura reporta que o teor de metal altera significativamente as taxas de conversão do glicerol (SANKAR *et al.*, 2009, SURAMANEE *et al.*, 2011). Estudos mostram que ao aplicar um catalisador de paládio com percentual metálico 0,5 wt% na reação de oxidação do glicerol, a conversão pode chegar aos 53 % (CARRETTIN *et al.*, 2004). Essa mesma porcentagem de metal foi aplicada neste trabalho mostrando uma conversão de glicerol em 60 %. Outro fator influenciador na reação é o tamanho de partículas, ou seja, partículas menores que 20 nm tendem a obter um aumento na taxa de conversão de glicerol em uma faixa de 7-14% utilizando catalisadores de paládio (CHORNAJA *et al.*, 2012; HIRASAWA *et al.*, 2013).

Em média os maiores valores de conversão foram obtidos utilizando uma maior quantidade de catalisador. A conversão mais alta (60 %) foi obtida na maior massa de catalisador, ou seja, a adição de uma maior concentração de catalisador fornece sítios ativos para conversão do glicerol (CARRETTIN *et al.*, 2004). Analisando a menor quantidade de catalisador utilizada na reação fica perceptível uma conversão de glicerol em torno dos 45 %. Mesmo assim ao utilizar uma menor quantidade de catalisador algumas taxas de conversão são menores comparados com as conversões obtidas com uma maior massa de catalisador (ZOPE *et al.*, 2009).

Dois compostos sofreram forte influência da quantidade massa de catalisador presente na reação, o gliceraldeído que apresentou altas taxas de conversão ao introduzir uma quantidade de 0,22 g de catalisador na reação, sua seletividade chegou a 91,3 %, ao contrario do ácido oxálico que teve sua seletividade diminuída com o aumento de massa catalítica. Uma massa menor de 0,11 g favoreceu a maior concentração de ácido oxálico (69,8%), mas isso não implica dizer que nas massas de 0,15 e 0,22 g este ácido não tenha sido formado.

### 7.3.2 Efeito da temperatura de reação

O efeito da temperatura de reação foi avaliado em três diferentes valores: 60 °C, 80 °C e 100 °C. As condições de potência e quantidade de catalisador foram variadas, permanecendo

constante o volume e agitação. A temperatura do meio afeta fortemente o peróxido de hidrogênio presente na mistura reacional, ou seja, em altas temperaturas o peróxido tem sua estabilidade alterada ocorrendo sua decomposição e aumento do pH (NUNES *et al.*, 2013). Em pH elevado a decomposição é muito rápida o que resulta na formação de ácido glicólico (CHORNAJA *et al.*, 2012; NUNES, *et al.*, 2013).

A literatura é escassa em relação a efeitos de temperatura na oxidação de glicerol sobre catalisadores de paládio suportados. Apenas alguns dos trabalhos existentes relatam seletividade de produtos formados através da oxidação de glicerol utilizando determinadas temperaturas (CHORNAJA *et al.*, 2012; GIL *et al.*, 2013).

O aumento da temperatura afetou a distribuição dos produtos nas reações. Na temperatura de 100 °C a formação do produto gliceraldeído foi maior, enquanto que na temperatura de 60 °C a seletividade foi maior para o ácido oxálico. A utilização de maiores temperaturas favorece a uma conversão do glicerol no sentido da seletividade, obtendo uma maior seletividade para o gliceraldeído, já que está condição desfavorece a seletividade para a formação do glicerato, tartrônico, oxálico dentre outros produtos que são formados, os quais seriam favorecidos aplicando baixas temperaturas, sendo este parâmetro o feito mais significativo nesta reação para sua formação (NUNES *et al.*, 2013). Ao fixar a temperatura de 60 °C e variar potência e massa de catalisador obtêm-se seletividade para o gliceraldeído em 25,2 % 37,3 % 49,7 % e 65,4 %. Já quando utilizou a temperatura de 100 °C foi obtida seletividade na faixa de 78,7 % 80,5 % 91,3 % e 91,4 %. Esse efeito da temperatura foi verificado por SANKAR *et al.*, (2009), mostrando essa influência na formação de gliceraldeído.

O uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante é devido a maior formação de produtos com alto valor agregado e tornar o processo viável do ponto de vista econômico. Vale ressaltar que um aumento no H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no sistema não varia significativamente a atividade e seletividade do catalisador durante a reação (LUQUE *et al.*, 2008).

Com a pequena quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicada na reação houve um favorecimento na formação do ácido glicólico. Em altas temperaturas ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio o que afeta a seletividade de alguns produtos como o ácido glicólico. Estudos utilizando álcoois como o Octan-2-ol em reação de oxidação na presença de um agente oxidante como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em um sistema micro-ondas mostra conversão de 43 % para um tempo de 15 minutos. Em um sistema convencional ao aumentar esse tempo para 30 minutos foi obtida uma conversão de 8 % para o determinado álcool (GALICA *et al.*, 2013).

### 7.3.3 Efeito da potência de reação

O campo elétrico presente na energia de micro-ondas é o responsável pelo aquecimento da mistura reacional. O aquecimento por micro-ondas ocorreu de forma direta sobre os reagentes e solventes, o que resultou em um aumento rápido da temperatura do meio. O processo não depende da condutividade térmica do frasco o que causa um superaquecimento de qualquer substância tornando capaz de interagir com as micro-ondas (SOUZA *et al.*, 2011).

Neste sistema micro-ondas o aquecimento rápido gerou uma transformação de energia por radiação, ao contrário do convencional que utiliza transferência de calor por condução ou convecção. Desta forma a energia penetrou de forma atuante na mistura da reação, ou seja, o aquecimento foi instantâneo (KUSTOV *et al.*, 2010), o que ocasionou uma conversão muito mais rápida.

A reação via irradiação micro-ondas foi muito rápida, obtendo praticamente todos os produtos em algumas reações. A aceleração da oxidação por irradiação não ocorreu apenas devido a um aumento da temperatura no meio reacional, entretanto, como está sendo utilizada água como solvente a temperatura deste pode ter aumentado consideravelmente passando do seu ponto de ebulição em alguns experimentos. Então ocorreu uma variação de conversão ao aplicar diferentes potências que pode ser explicada pelo mecanismo de aquecimento dielétrico. Os efeitos relacionados à potência durante a reação estão ligados ao superaquecimento de solventes à pressão ambiente, o aquecimento seletivo de catalisadores heterogêneos e temperaturas do meio reacional são maiores que nas paredes do recipiente. Ao aplicar uma potência de 300 W e temperatura de 60 °C a taxa de conversão do glicerol foi elevada chegando a 60 %, isso é devido o alto aquecimento gerado dentro do reator. Já que o solvente e o catalisador presente superaquecem toda a mistura causando um aumento de temperatura maior que o proposto (KUSTOV *et al.*, 2010). A menor conversão 40 % foi verificada aplicando a mesma potência (300 W), entretanto o resultado foi satisfatório para a seletividade do gliceraldeído em 91,3 %.

Os valores de conversão do glicerol também apresentaram eficiência na aplicação de uma potência intermediária (200 W), demonstrando uma taxa de conversão de até 59 % com maiores resultados de seletividade para o gliceraldeído (69,1%).

Com base nos dados referentes à seletividade, foi evidenciada uma forte atividade na seletividade dos produtos ao aplicar uma energia de irradiação de 300 W, em razão da forte

interação que é causada durante a quebra das moléculas, ocasionado uma forte seletividade para o gliceraldeído. Outros produtos apresentaram maior seletividade apenas nessa potência, a exemplo do ácido acético e ácido tartrônico. O ácido oxálico apresentou uma média de seletividade expressiva utilizando uma potência de 100 W, destacando uma maior seletividade nas temperaturas de 100 °C na potência em destaque.

O ponto central na potência de 200 W tem destaca para o gliceraldeído com uma seletividade relativamente constate (61,8 64,8 e 69,1 %). Para o ácido oxálico a seletividade foi menor em um único ponto, esse fato é evidenciado pela formação de ácido glicólico que é um dos intermediários na sua formação (LUQUE *et al.*, 2008), como também da presença de CO<sub>2</sub> no final da reação (NIE *et al.*, 2012). Essa variação de resultados referente à aplicação de diferentes potências está relativamente interligada com a facilidade de quebra da estrutura C-C e OH-C nos diferentes compostos identificados.

#### 7.4 CINÉTICA DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DE GLICEROL

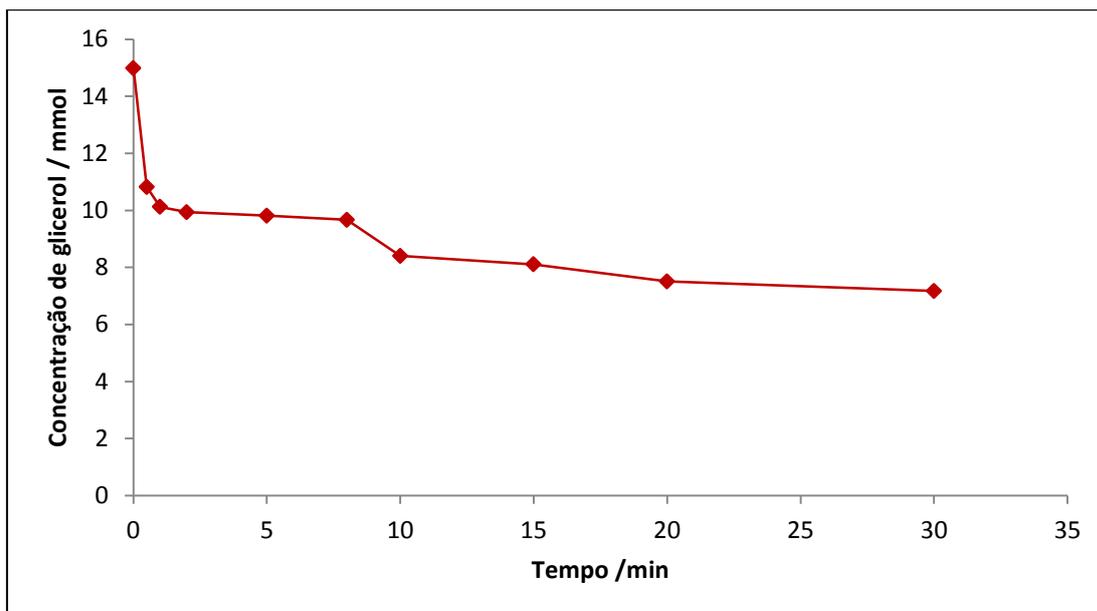
O estudo cinético foi realizado em diferentes tempos, 0, 0,5, 1, 2, 5, 8, 10, 15, 20 e 30 minutos. Para iniciar os estudos uma solução de 20 ml de glicerol diluída em água foi preparada em conjunto com o peróxido de hidrogênio. Preparada a solução com o volume adequado, o catalisador reduzido foi pesado no tubo de quartzo, logo após a solução de glicerol e peróxido foi misturada junto com o catalisador, um “peixe” magnético e colocado no tubo para ocorrer à agitação e então o tubo é lacrado.

O mesmo é fixado à cavidade presente no reator, às condições programadas foram potência de 300 W, temperatura de 100 °C, 0,11 g de catalisador, alta agitação, feito os ajustes verifica se a pressão na saída de ar comprimido está em 40 psi e em seguida e acionado o sistema que faz uma pré-agitação e inicia a irradiação. A reação era realizada uma por vez, assim a amostra só era recolhida no final da reação. Cada tempo de análise possui uma reação independente já que o sistema impossibilita a retirada de amostragem durante a realização da reação.

**Tabela 10-** Resultados de rendimentos dos produtos formados em relação ao tempo de conversão do glicerol.

Tempo (min)	Conversão glicerol (%)	Rendimentos dos produtos (%)
0	0	0
0,5	28	0,2
1	32	3,7
2	34	6,1
5	35	14,7
8	35	13,4
10	44	10,8
15	46	12,5
20	50	14,7
30	52	16,8

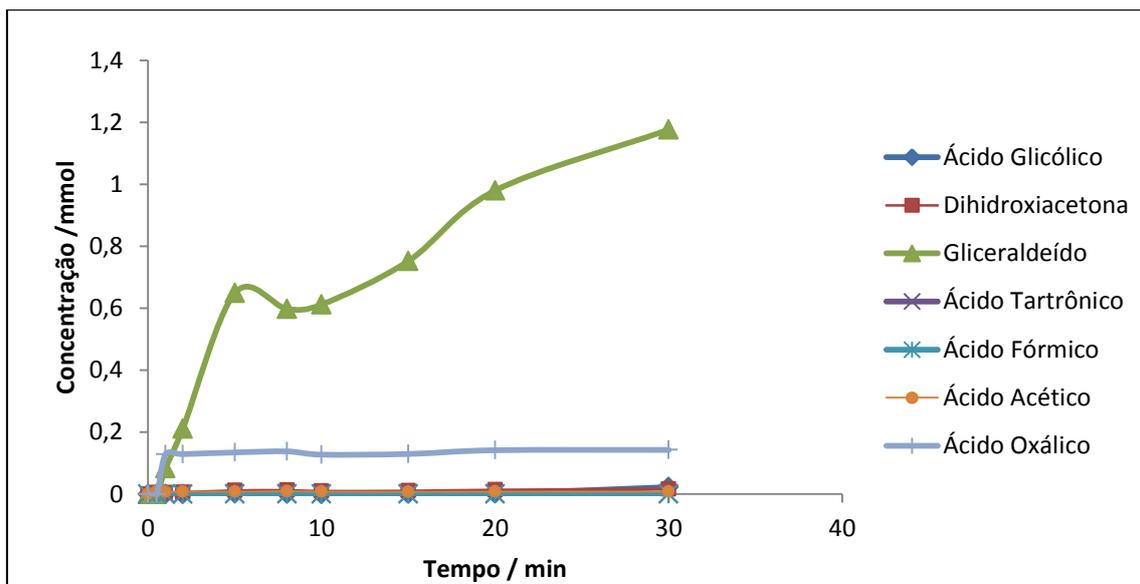
O rendimento global dos produtos formados na oxidação do glicerol é demonstrado na Tabela 10. Os dados mostram uma tendência crescente no número de produtos formados, entretanto a partir de 8 até 15 minutos houve uma queda proveniente dos efeitos químicos durante a quebra do glicerol e seus intermediários (SURAMANEE *et al*, 2011). Mesmo com o valor global de rendimento baixo, alguns dos produtos apresentaram seletividade alta, como o dihidroxiacetona e o ácido acético que no tempo de 0,5 minutos foi observado uma seletividade de 50 % para ambos os compostos. Já o gliceraldeído apresentou uma crescente seletividade a partir dos 2 minutos com 68,3 % chegando a 89,8 % em 30 minutos. A maior seletividade para o ácido oxálico foi identificada em 1 minuto de reação com 48 %. Uma baixa seletividade (0,1 %) foi perceptível para os ácidos tartrônico e glicólico. A Figura 14 mostra o resultado da oxidação do glicerol utilizando 0,5 %Pd/SiO<sub>2</sub> como catalisador em uma concentração de 27623,28 ppm do glicerol com temperatura de 100 °C e potência de 300 W.



**Figura 14** – Cinética de oxidação de glicerol em 0,5 %Pd/SiO<sub>2</sub>. Condições reacionais: 3 M glicerol, 300 W, 100 °C, 20 ml, 0,11 g de catalisador, Glicerol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 4.

A conversão alcança a faixa dos 50 % com alta seletividade para o gliceraldeído e ácido oxálico. O consumo de glicerol é significativo até 10 minutos de reação, permanecendo quase que constante até 30 minutos. Os diferentes produtos formados podem ser observados na curva cinética de seletividade, demonstrando a quebra das hidroxilas presente no glicerol para formação de produtos (CARRETTIN *et al.*, 2004; CHORNAJA *et al.*, 2012) com ênfase para o gliceraldeído que possui uma alta concentração no final da reação.

É perceptível que a maior parte dos produtos gerados possui uma baixa concentração, com exceção para o gliceraldeído que obteve altos índices de concentrações e para o ácido oxálico que apresentou bons resultados (Figura 15). Os resultados referentes ao gliceraldeído estão diretamente ligados ao aumento de temperatura, ao contrário do ácido oxálico que apresenta alta seletividade aplicando temperaturas de 60 e 80 °C.



**Figura 15** - Produtos da reação de oxidação do glicerol. Condições: 20 ml, 300 W, 100 °C, 0,11 g de catalisador, Glicerol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 4.

A seletividade do gliceraldeído mostra um crescimento desde o tempo inicial, indicando ser o intermediário primário da oxidação de glicerol. A ausência da formação de ácido fórmico e a baixa seletividade do ácido acético são provenientes da lenta conversão do gliceraldeído em formar outros produtos (KETCHIE *et al.*, 2007; LIANG *et al.*, 2011).

A baixa seletividade para alguns produtos pode estar ligada ao aumento do pH da solução proveniente da desestabilização do peróxido de hidrogênio (SANKAR *et al.*, 2009; NUNES *et al.*, 2013). Vale ressaltar que a construção de um estudo cinético para o glicerol é bastante complexo.

## 8. CONCLUSÕES

A reação química de oxidação de glicerol é um dos mecanismos inseridos como foco de estudo referente à destinação dessa matéria prima e a transformação em produtos químicos de alto valor agregado.

Em vista dos argumentos apresentados, fica evidente, que a utilização de sistema micro-ondas é de total funcionalidade, rapidez e com resultados eficientes em reações de oxidação química. A eficiência das micro-ondas mostrou uma conversão de glicerol de 60 % em 15 minutos de reação, com potência de 300 W, 60 °C de temperatura, 0,22 g de catalisador utilizando o catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> com teor metálico de 0,5 % Pd. O baixo teor metálico apresentou resultados expressivos quando comparados com resultados da literatura utilizando altos percentuais metálicos.

Os principais produtos formados representam altas concentrações foram o ácido oxálico com máximo de seletividade de 79,8 % e o gliceraldeído com seletividade de 91,4 %. A seletividade para o gliceraldeído mostrou forte dependência em temperaturas mais elevadas. Ao contrario do ácido oxálico que apresentou altos valores de seletividade em temperaturas mais amenas.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar reações de oxidação de glicerol assistidas por micro-ondas na presença de NaOH como base para assim verificar sua influência no processo.
- ✓ Investigar o efeito de diferentes parâmetros de processo na cinética da reação de oxidação de glicerol empregando catalisadores metálicos assistida por micro-ondas;
- ✓ Utilizar catalisadores com diferentes metais na reação de oxidação de glicerol assistida por micro-ondas.
- ✓ Maior carga de metal nas reações.
- ✓ Realizar a síntese de catalisadores metálicos assistidos por micro-ondas,

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. *Relatório do SDI – Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas*. São Paulo, p.36. 2008.

AUTHAYANUN, S.; ARPORNWICHANOP, A.; PAENGJUNTUEK, W.; ASSABUMRUNGRAT, S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *International journal of hydrogen energy* 35, p. 6617- 6623, 2010.

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

BALU, A. M.; HIDALGO, J.M.; CAMPELO, J. M.; LUNA, D.; LUQUE, R.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A. Microwave oxidation of alkenes and alcohols using highly active and stable mesoporous organotitanium silicates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. p. 17–24, 2008.

BANSAL, V. K.; THANKACHAN, P. P.; PRASAD, R. Oxidation of benzyl alcohol and styrene using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by tetraazamacrocyclic complexes of Cu(II) and Ni(II) encapsulated in zeolite-Y. *Applied Catalysis A: General*. p. 8-17, 2010.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 2, p. 306-319, 2011.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*. Vol. 10. p. 1-140, 2008.

BEIER, M. J.; GRUNWALDT, J.; TSIVINTZELIS, T.; GEORGIOS A.; KONTOGEORGIS, M.; BAIKER, A. J. Selective oxidation of benzyl alcohol in dense CO<sub>2</sub>: Insight by phase behavior modeling of Supercritical Fluids 63, p. 199–207, 2012.

BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis Today*, 102–103 p. 03–212, 2005.

BIODIESELBR. Brasil teve 2º maior faturamento com glicerina em novembro. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/brasil-teve-2-maior-faturamento-glicerina-novembro-111213.htm>> Acesso em 11 de março de 2014.

BIODIESELBR. Exportação de glicerina em 2012 superou US\$ 46 mi. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/exportacao-de-glicerina-em-2012-superou-us-46-mi-080113.htm>> Acesso em 10 de março 2014.

BIODIESELBR. Exportações da glicerina abrem o ano em queda. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/exportacoes-glicerina-abrem-ano-queda-110214.htm> Acesso em 11 de março de 14.

BIODIESELBR. Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inundamercado-pais-derruba-precos-02-05-07.htm> >. Acesso em: 15 Março. 2013.

BIODIESELBR. Glicerina, o tamanho do problema – Ano1, nº3 – Fev/Mar – 2008

BOGDAL, D.; LUKASIEWICZ, M.; PIELICHOWSKI, J.; MICIAK, A.; BEDNARZ, SZ. Microwave-assisted oxidation of alcohols using Magtrieve. *Tetrahedron*. p. 649–653, 2003.

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; BANDO, K. K.; FUJITANI, T.; TEDOYAMA, S. Mechanistic study of propane selective oxidation with H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Au/TS-1. *Journal of Catalysis*, p. 32–42, 2008.

BRETT, G. L.; HE, Q.; HAMMOND, C.; MIEDZIAK, P. J.; DIMITRATOS, N.; SANKAR, M.; HERZING, A. A.; CONTE, M.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; KIELY, C. J.; KNIGHT, D. W.; TAYLOR, S. H.; HUTCHINGS, G. J. Selective Oxidation of Glycerol by Highly Active Bimetallic Catalysts at Ambient Temperature under Base-Free Conditions. *Angew. Chem.* p. 10136 –10139, 2011.

CARAVATI, M.; GRUNWALDT, J.; BAIKER, A. Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in “supercritical” carbon dioxide. *Catalysis Today*. p. 1–5, 2004.

CARRETTIN, S.; CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol using supported gold catalysts. *Topics in Catalysis* Vol. 27, p. 131-136. 2004.

CHANG, J.; CHEN, D. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. p. 760–767, 2011.

CHORNAJA, S.; DUBENCOV, K.; KAMPARS, V.; STEPANOVA, O.; ZHIZHKUN, S.; SERGA, V.; KULIKOVA, L. Oxidation of glycerol with oxygen in alkaline aqueous solutions in the presence of supported palladium catalysts prepared by the extractive-pyrolytic method. *Reac Kinet Mech Cat*, 2012.

DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Oxidation of mono- and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts. *Catalysis Today* 122. P.292–300, 2007.

DEMIREL-GULEN, S; LUCAS, M; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. *Catalysis Today*. p. 166–172, 2005.

DÍAZ, G. C.; TAPANES, N. C.; CÂMARA, D. L. T; ARANDA, D. A. G. Glycerol conversion in the experimental study of catalytic hydrolysis of triglycerides for fatty acids production using Ni or Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub>. *Renewable Energy* 64, p-113-122, 2014.

DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; LENNON, D.; PORTA, F.; PRATI, L.; VILLA, A. Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au,Pd)/C on the liquid phase oxidation of glycerol. *Catalysis Letters*. Vol. 108, p. 147-153, 2006.

DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilization method Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol. *Applied Catalysis A: General*. p. 210–214, 2005.

DIMITRATOS, N.; VILLA, A.; WANG, D.; PORTA, F.; SU, D.; PRATI, L. Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols. *Journal of Catalysis* 244. p. 113-121, 2006.

DIMITRATOS, N.; VILLA, A.; PRATI, L. Liquid Phase Oxidation of Glycerol Using a Single Phase (Au–Pd) Alloy Supported on Activated Carbon: Effect of Reaction Conditions. *Catal Lett.* p. 334-340, 2009.

DOMINGUEZ-QUINTERO, O.; MARTINEZ, S.; HENRIQUEZ, Y.; D'ORNELAS, L.; KRENTZIEN, H.; OSUNA, J. Silica-supported palladium nanoparticles show remarkable hydrogenation catalytic activity.. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* p.185–191, 2003.

ETTO, T. L.; MANDELLI, D. **Oxidação catalítica de glicerol com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por Mn-TMTACN: obtenção de produtos para a Indústria petroquímica e de química-fina.** Anais do XIV Encontro de Iniciação Científica da PUC-Campinas. ISSN 1982-0178, 2009.

FORDHAM, P.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Catalytic oxidation with air of tartronic acid to mesoxalic acid on bismuth-promoted platinum. *Catalysis Letters.* p. 195-199, 1997.

FORDHAM, P.; GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Selective catalytic oxidation with air of glycerol and oxygenated derivatives on platinum metals. *Studies in Surface Science and Catalysis.* vol. 101, p. 161-170, 1996.

FRUSTERI, F.; ARENA, F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; DI BLASI, O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General.* V. 367, p. 77-83, 2009.

FUJIMOTO K.I; F.H. RIBEIRO, M. AVALOS-BORJA; E. IGLESIA. Structure and Reactivity of PdOx/ZrO<sub>2</sub>Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures, *Journal of Catalysis*, V.179, p.431, 1998.

GALICA, M.; KASPRZYK, W.; BEDNARZ, S.; BOGDA, D. Microwave-assisted oxidation of alcohols by hydrogen peroxide catalysed by tetrabutylammonium decatungstate. *Chemical Papers* 67 (9), p.1240–1244, 2013.

GANDARIAS, I.; ARIAS, P. L.; FERNANDEZ, S. G.; REQUIES, J.; DOUKKALI, M E.; GUEMEZ, M. B. Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol. *Catalysis Today.* p. 22– 31, 2012.

GAO, J; LIANG, D; CHEN, P; HOU, Z; ZHENG, X. Oxidation of Glycerol with Oxygen in a Base-free Aqueous Solution over Pt/AC and Pt/MWNTs Catalysts. *Catalysts Letter*. V. 130, p. 185-191, 2009.

GARBOWSKY, E; FEUMI-JANTOU, C.; MOUADDIB, N.; PRIMET, M.; Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts: Evidence for reconstruction of particles. *Appl. Catal.,A*. V.109, p. 277, 1994.

GIL, S.; MARCHENA, M.; FERNÁNDEZ, C. M.; SÁNCHEZ-SILVA, L.; ROMERO, A.; VALVERDE, J. L. Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Applied Catalysis A: General* 450 p.189– 203, 2013.

GIL, S.; MARCHENA, M.; SÁNCHEZ-SILVA, L.; ROMERO, A.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, 178. p. 423-435. 2011.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel. **2<sup>nd</sup> International Workshop | Advances in Cleaner Production**. 2009.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. p. 4551–4556, 2012.

GUPTA, V. P. Glycerine ditertiary butyl ether preparation. US Patent 5476971, 1995.

HERMANS, I.; SPIER, E. S.; NEUENSCHWANDER, U.; TURRÀ, N.; BAIKE, A. Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges. *Top Catal*, V. 52, p. 1162–1174 2009.

HIBBITTS D. D.; NEUROCK, M. Influence of oxygen and pH on the selective oxidation of ethanol on Pd catalysts. *Journal of Catalysis* 299. p. 261–271, 2013.

HIRASAWA, S.; WATANABE, H.; KIZUKA, T.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *Journal of Catalysis* 300, p. 205–216, 2013.

HU, W. LOWRY, B.; VARMA, A.; Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 106. p. 123– 132, 2011.

IZQUIERDO, J.F.; MONTIEL, M.; OUTON, I. P. P. R.; GALAN, M.; JUTGLAR, L.; VILLARRUBIA, M.; IZQUIERDO, M.; HERMO, M. P.; ARIZA, X. Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, p.6717–6724, 2012.

JAGADEESWARAIAH, K.; BALARAJU, M.; SAI PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N.; Selective esterification of glycerol to bioadditives over heteropoly tungstate supported on Cs-containing zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*. p. 166–170, 2010.

JENZER, G.; SCHNEIDER, M. S.; WANDELER, R.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Palladium-Catalyzed Oxidation of Octyl Alcohols in “Supercritical” Carbon Dioxide. *Journal of Catalysis*, V. 199. p. 141-148, 2001.

JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. *American Institute of Chemical Engineer*, V. 26: p. 338–348, 2007.

JUNGES, Alexander. **Estudo da Síntese de Nanopartículas Metálicas de Paládio para uso em Catálise Heterogênea**. Tese de Mestrado, UFSM, Santa Maria, RS, Brasil, 2011.

KAMONSUANGKASEM, K.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. Hydrogen Production via Oxidative Steam Reforming of Biodiesel By-products over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. International Conference on Chemistry and Chemical Process, 2011.

KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts. *Journal of Catalysis* 250. p. 264–273, 2007.

KHAYOONA, M. S.; HAMEED, B. H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. *Bioresource Technology* 102, p.9229–9235, 2011.

KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, D.; KASZONYI, A.; BAJUS, M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General*. p. 1–13, 2007.

KUMAR, A. P.; KUMAR, B. P.; KUMAR, A. B. V. K.; HUY, B. T.; LEE, Y. Preparation of palladium nanoparticles on alumina surface by chemical co-precipitation method and catalytic applications. *Applied Surface Science* 265, p.500– 509, 2013.

- KUSTOV, L. M.; SINEV, I. M. Microwave Activation of Catalysts and Catalytic Processes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, Vol. 84, No. 10, pp. 1676–1694.
- LADERO, M.; GRACIA, M.; TAMAYO, J. J.; HUMADA, I. L.; TRUJILLO, F.; GARCIA-OCHOA, F. Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation. *Chemical Engineering Journal*. p. 319–328, 2011.
- LEI, Z.; WANG, R. Oxidation of alcohols using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant catalyzed by AlCl<sub>3</sub>. *Catalysis Communications*. p. 740–742, 2008.
- LEONETI, A. B; LEONETI, V. A.; VALLE, S.; OLIVEIRA, W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, V.45, p. 138-145, 2012.
- LUO M-F.; X-M. ZHENG. Redox behaviour and catalytic properties of Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-supported palladium catalysts *Applied Catalysis. A*, V.189, p.15. 1999.
- LUQUE, R.; BUDARIN, V.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials. *Applied Catalysis B: Environmental*. p. 157–162, 2008.
- MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* . p. 1-15, 1999.
- MALLAT, T.; BODNAR, Z.; HUG, P.; BAIKER, A. Selective oxidation of Cinnamyl Alcohol to Cinnamaldehyde with Air over Bi-Pt/Alumina Catalysts. *Journal of Catalysts*. p. 131-143, 1995.
- MCMORN, P; ROBERTS, G; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts. *Catalysis Letters*. p. 193–197, 1999.
- MDIC - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL E COMERCIO EXTERIOR. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em Janeiro 2013.
- MENGYUAN, Z.; DAN, L.; RENFENG, N.; XIUYANG, L.; PING, C.; ZHAOYIN, H. Oxidation of Biodiesel Glycerol over Pt Supported on Different Sized Carbon Supports in Base-Free Solution. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 33: p.1340–1346, 2012.

- MIRZA-AGHAYAN, M.; BOUKHERROUB, R.; RAHIMIFARD, M. A simple and efficient hydrogenation of benzyl alcohols to methylene compounds using triethylsilane and a palladium catalyst. *Tetrahedron Letters* 50, p. 5930–5932, 2009.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*. Vol. 32, p. 639-648, 2009.
- NAMDEO, A.; MAHAJANI, S. M.; SURESH, A. K. Pd catalyzed oxidation of glycerol: effect of different supports. *Aiche*, 2013.
- NIE R.; LIANG, D.; SHEN, L.; GAO, J.; CHEN, P.; HOU, Z. Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 127, p. 212– 220, 2012.
- NORONHA F.B, F. B.; D. A. G. ARANDA; A.P. ORDINE; M.SCHMAL. *Catalysis Today*, 2000, 57, 275.
- NTHO, T.; ALUHA, J.; GQOGQA, P.; RAPHULU, M.; PATTRICK, G. Au/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for glycerol oxidation: the effect of support acidity and gold particle size. *Reac Kinet Mech Cat*, 109:133–148, 2013. RODRIGUES, E. G.; PEREIRA, M. F. R.; DELGADO, J. J.; CHEN, X.; ÓRFÃO, J. J. M. Enhancement of the selectivity to dihydroxyacetone in glycerol oxidation using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes. *Catalysis Communications* 16, p. 64–69, 2012.
- NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Chemometric approaches on glycerol oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over supported gold nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 370, p.145– 151, 2013.
- OZKAN U.S.; M.W. KUMTHEKAR; G. KARAKAS. Characterization and temperature-programmed studies over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction with methane. *Catalysis Today*. V. 40, p. 3, 1998.
- PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. *Renewable Energy* 51, p.227e233, 2013.
- PILLAI, U. R.; SAHLE-DEMESSIE, E. Oxidation of alcohols over Fe<sup>3+</sup>/montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*. p. 103-109, 2003.

- PINHEIRO, R. S.; CÉSAR, A. S.; BATALHA, M. O. Impactos da produção de glicerina derivada de biodiesel em outros setores: um estudo multi-casos. **XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**. São Carlos-SP , Brasil, 2010.
- PINTO M.F.C.; C.A. PEREZ; F.B. NORONHA; L.E.P. BORGES. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, Bento Gonçalves. RS, Brasil, , vol. 1, p. 210, 2000.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. DE P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *Sociedade Brasileira de Química*. 2005.
- POLLINGTON, S. D.; ENACHE, D. I.; LANDON, P.; MEENAKSHISUNDARAM, S.; DIMITRATOS, N.; WAGLAND, A.; HUTCHINGS, G. J.; STITT, E. H. Enhanced selective glycerol oxidation in multiphase structured reactors. *Catalysis Today* 145. p.169–175, 2009.
- PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. *Journal of Catalysis* 224, p. 397–403, 2004.
- PRATI, L.; PORTA, F. Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts Part 1. Alcohols. *Applied Catalysis A: General*. p. 199–203, 2005.
- PRATI, L.; SPONTONI, P.; GAIASSI, A. From Renewable to Fine Chemicals Through Selective Oxidation: The Case of Glycerol. *Top Catal*. p. 288-296, 2009.
- PRATI, L; VILLA, A; PORTA, F; WANG, D; SU, D. Single-phase gold/palladium catalyst: The nature of synergistic effect. *Catalysis Today*. p. 386–390, 2007.
- PRIETO, J. C. B.; PECHA, J.; KAŠPÁRKOVÁ, V.; KOLOMAZNÍK, K. Determination of glycerol derivatives by High-performance liquid chromatography. *Advances in Environment, Biotechnology and Biomedicine*. 2012.
- RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. p.987–1000, 2010.
- REYES P.. Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, V. 2, p. 44-63, 2001.

- RIVALDI, J. D.; SARROUH, B. F.; BRANCO, R. F.; MANCILHA, I. M.; SILVA, S. S. Biotechnological Utilization of Biodiesel-Derived Glycerol for the Production of Ribonucleotides and Microbial Biomass. *Appl Biochem Biotechnol.* p. 2054–2067, 2012.
- RODRIGUES, E. G.; CARABINEIRO, S. A. C.; CHEN, X.; DELGADO, J. J.; FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M. Selective Oxidation of Glycerol Catalyzed by Rh/Activated Carbon: Importance of Support Surface Chemistry. *Catal Lett.* p. 420-431, 2011.
- RODRIGUES, E. L.; CARABINEIRO, S. A. C.; DELGADO, J. J.; CHEN, X.; PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M. Gold supported on carbon nanotubes for the selective oxidation of glycerol. *Journal of Catalysis* 285, p. 83–91, 2012.
- SÁNCHEZ, J. A.; HERNÁNDEZ, D. L.; MORENO, J. A.; MONDRAGÓN, F. M.; FERNÁNDEZ, J. J. Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylgllycerols. *Applied Catalysis A: General* 405, p.55– 60, 2011.
- SANKAR, M. *et. al.* Oxidation of Glycerol to Glycolate by using Supported Gold and Palladium Nanoparticles. *ChemSusChem.* p. 1-8, 2009.
- SANTACESARIAA, E.; VICENTE, G. M; SERIO, M. D.; TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today.* p. 2– 13, 2012.
- SATO, T.; WATANABE, A.; HIYOSHI, N.; SHIRAIB, M.; ITOH, N. Partial oxidation kinetics of m-hydroxybenzyl alcohol with noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide. *J. of Supercritical Fluids* 43, p. 295–302. 2007.
- SHIGAPOVA, A.N.; HUNTERB, N.R.; GESSER, H.D. The direct oxidation of ethane to alcohols at high pressures. *Catalysis Today.* p. 311-314, 1998.
- SHUL'PIN, G. B.; KOZLOV, Y. N.; SHUL'PINA, L. S.; STRELKOVA, T. V.; MANDELLI, D. Oxidation of Reactive Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Manganese Complexes. *Catal Lett.* p. 193–204, 2010.
- SILVEIRA, R. S. DA.; OLIVEIRA, A. M. DE.; PERGHER, S. B. C.; BAIBICH, I. M. Catalisadores mono e bimetálicos de Pd e Mo suportados em mordenita para Decomposição Catalítica Direta de NO. In: *Anais do Congresso Brasileiro de Catálise.* Porto de galinhas – RE, Set, 2007.

- SIMOES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*. p. 354–362, 2010.
- SLINN, M.; KENDALL, K.; MALLON, C.; ANDREWS, J. Steam reforming of biodiesel byproduct to make renewable hydrogen. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5851–5858, 2008.
- SOBCZAK, I.; JAGODZINSKA, K.; ZIOLEK, M. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts. *Catalysis Today*. p.121–129, 2010.
- SOTENKO, M. V.; REBRO, M.; SANS, V. S.; LOPONOV, K. N.; DAVIDSON, M. G.; STEPHENS, G.; LAPKIN, A. A. Tandem transformation of glycerol to esters. *Journal of Biotechnology* 162, p-390–39, 2012.
- SOUZA, R. O. M. A. de.; MIRANDA, L. S. M. de. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 3, 497-506, 2011.
- SUN, H.; ZHANG, L.-Y.; YAO, X.; WLODARSKI, W. AT-cut quartz resonators for determination of viscoelastic and dielectric properties of water/glycerol. *Sensors and Actuators A*, 43, p. 208-212. 1994.
- SURAMANEE, P.; POOMPRADUB, S.; ROJANATHANES, R.; THAMYONGKIT, P. Effects of Reaction Parameters in Catalysis of Glycerol Oxidation by Citrate-stabilized Gold Nanoparticles. *Catal Lett*. p. 1677–1684, 2011.
- TSIVINTZELIS, I.; BEIER, M. J.; GRUNWALDT, J.; BAIKER, A.; KONTOGEORGIS, J. M. Experimental determination and modeling of the phase behavior for the selective oxidation of benzyl alcohol in supercritical CO<sub>2</sub>. *Fluid Phase Equilibria* 302, p. 83–92, 2011.
- VILLA, A.; CAMPIONE, C.; PRATI, L. Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol. *Catalysis Letters*, Vol. 115, p. 133-136, 2007.
- VISWANADHAM, N.; SAXENA, S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel* 103. p. 980–986, 2013.

- VLYSIDIS, A.; BINNS, M.; WEBB, C.; THEODOROPOULOS, C. Glycerol utilisation for the production of chemicals: Conversion to succinic acid, a combined experimental and computational study. *Biochemical Engineering Journal*. p.1– 11, 2011.
- WANG, J.; YAN, L.; QIAN, G.; LI, S.; YANG, K.; LIU, H.; WANG, X.  $\text{Na}_4\text{H}_3[\text{SiW}_9\text{Al}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ : a new system for selective oxidation of alcohols with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant. *Tetrahedron* . p. 1826–1832, 2007.
- WANG, L.; ZHANG, W.; ZENG, S.; SU, D.; MENG, X.; XIAO, F. Mg-Al Mixed Oxides Supported Bimetallic Au-Pd Nanoparticles with Superior Catalytic Properties in Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol and Glycerol. *Chin. J. Chem.* p. 2189—2197, 2012.
- WANG, X.; KAWANAMI, H.; DAPURKAR, S. E.; VENKATARAMANAN, N. S.; CHATTERJEE, M.; YOKOYAMA, T.; IKUSHIMA, Y. Selective oxidation of alcohols to aldehydes and ketones over  $\text{TiO}_2$ -supported gold nanoparticles in supercritical carbon dioxide with molecular oxygen. *Applied Catalysis A: General* 349, p.86–90, 2008.
- ZHANG, D.; CUI, L.; WEI, L.; ZHANG, S. Preparation of Polymer Microspheres in Supercritical Carbon Dioxide and Their Evaluation as Cold-Flow Improvers in Diesel. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 117, 2749–2753, 2010.
- ZHANG, M.; LIANG, D.; NIE, R.; LU, X.; CHEN, P.; HOU, Z. Oxidation of Biodiesel Glycerol over Pt Supported on Different Sized Carbon Supports in Base-Free Solution. *CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS* Volume 33, Issue 8, 2012.
- ZHOU, C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.; LU, J. Q. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*. p. 527–549, 2008.
- ZOPE, B. N.; DAVIS, S. E.; DAVIS, R. J. Influence of Reaction Conditions on Diacid Formation During Au-Catalyzed Oxidation of Glycerol and Hydroxymethylfurfural. *Top Catal.* p. 24–32, 2012.

# APÊNDICE

Curvas de calibração de alguns compostos obtidas a partir das análises de injeção de padrões no cromatógrafo líquido.

