

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de
ZnO**

TESE DE DOUTORADO

Natanael Augusto Hermes

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em Engenharia
Química.

Doutorando: Natanael Augusto Hermes, M. Sc.

Orientadora: Marla Azário Lansarin, Ph. D.

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Qualificação de Tese de Doutorado *Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO* elaborada por Natanael Augusto Hermes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Profº Dr. Sérgio Luiz Jahn
(Departamento de Eng. Química – UFSM)

Profª Carla Sirtori
(Instituto de Química – UFRGS)

Profº Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
(Departamento de Eng. Química – UFRGS)

*"Dizer que não há verba para acabar com a pobreza é uma falácia.
Gasta-se 1 milhão de dólares por minuto em recursos militares no mundo
e dizem que não temos recursos para acabar com a pobreza.
Sabemos o que fazer, temos a ciência, temos os meios econômicos,
entretanto continuamos olhando para o outro lado."*

José Alberto Mujica Cordano

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a. Marla Azário Lansarin, pela excelente supervisão e pelos ensinamentos, conselhos e apoio ao longo deste trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

À CAPES pelo financiamento das atividades de doutorado sanduíche no exterior, na Universidade de Queensland – Austrália.

Ao Prof. Lianzhou Wang pela oportunidade de realização das atividades de doutorado sanduíche na Universidade de Queensland – Austrália.

Aos colegas de laboratório (LARET), pelo coleguismo e experiências trocadas. E aos bolsistas de IC que estiveram sob minha supervisão ao longo deste trabalho (Amise, André e Natasha), pela confiança e colaboração direta no presente trabalho.

Aos meus pais, Paulo e Salete, e irmãs, Laura e Letícia, pelo apoio e incentivo. À Ana Paula, pelo amor, companhia e apoio incondicionais.

A todos que de alguma forma me auxiliaram nesta caminhada.

Natanael Augusto Hermes

Resumo

A oxidação fotocatalítica do glicerol (OFG) é uma possível alternativa para aproveitamento do excedente de glicerol proveniente do processo de produção do biodiesel, porém são poucos os registros desta reação na literatura. Neste trabalho, primeiramente foram testadas amostras comerciais de ZnO e TiO₂, com o objetivo de identificar e quantificar os principais produtos de oxidação para cada semicondutor. Também foram realizados testes para determinação da influência dos parâmetros reacionais sobre a conversão e seletividade para gliceraldeído (GAD) e dihidroxiacetona (DHA), variando-se as condições experimentais tanto isoladamente quanto simultaneamente, através planejamento de experimentos. Por fim, foram sintetizadas amostras de ZnO visando-se obter uma amostra com melhores resultados em termos de conversão e seletividade para GAD e DHA que a amostra comercial. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em reator batelada (*slurry*) sob radiação ultravioleta, usando soluções aquosas de glicerol. Os produtos de oxidação foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por MEV, área BET, DRX, espalhamento de raios X a baixo ângulo e medidas de Potencial Zeta. Os resultados mostraram que ZnO e TiO₂ diferem significativamente quanto à seletividade. O ZnO apresentou maior seletividade para produtos de maior valor agregado, como o gliceraldeído (GAD) e a dihidroxiacetona (DHA), indicando maior contribuição da fotocatalise indireta. O TiO₂ apresentou seletividade maior para produtos resultantes da quebra da molécula de glicerol, como o formaldeído e o glicolaldeído, o que indica maior contribuição da fotocatalise direta. Nos testes da influência dos parâmetros reacionais para o ZnO, determinou-se que a conversão é afetada principalmente pelo pH inicial e concentração de catalisador e que a seletividade é afetada principalmente pela temperatura de reação e pH inicial. Em relação às amostras de ZnO sintetizadas em laboratório, nenhuma foi mais fotoativa que a amostra comercial, porém a amostra ZnO-B foi a mais fotoativa dentre as sintetizadas e foi mais seletiva ao GAD do que o ZnO comercial. Pôde-se determinar que o potencial zeta foi a característica mais influente na fotoatividade destes catalisadores, sendo que quanto mais positivo este valor, mais fotoativo o catalisador. Finalmente, em relação às amostras de ZnO com diferentes proporções de planos polares, a amostra com baixa proporção foi cerca de 2 vezes mais fotoativa que a amostra com alta proporção destes planos, o que se opõe aos resultados encontrados na literatura sobre fotoatividade relacionada a planos cristalinos.

Palavras chave: glicerol; oxidação fotocatalítica; ZnO; gliceraldeído; dihidroxiacetona

Abstract

The photocatalytic oxidation of glycerol emerges as a potential alternative to contribute to the utilization of glycerol surplus from biodiesel production. However, there are few reports about this reaction in the literature. In this work, as a first approach, commercial samples of ZnO and TiO₂ were tested in order to identify the main products for each semiconductor. Next, the influence of the reaction parameters on the conversion and selectivity to glyceraldehyde (GAD) and dihydroxyacetone (DHA) was studied through a design of experiments, using ZnO as catalyst. Finally, additional ZnO samples were synthesized as an attempt to obtain a catalyst with conversion and/or selectivity higher than the commercial sample. The photocatalytic tests were carried out in a batch reactor (slurry) under ultraviolet radiation, using aqueous solution of glycerol. The oxidation products were analysed by liquid chromatography (HPLC). The synthesized catalysts were characterized by SEM, BET surface area, XRD, SAXS and Zeta Potential measurements. The results showed that ZnO and TiO₂ differ significantly in selectivity. ZnO was more selective to products with higher commercial value (GAD and DHA), indicating greater contribution from indirect photocatalysis. On the other hand, TiO₂ showed higher selectivity to products from the cleavage of the glycerol molecule, such as formaldehyde and glycolaldehyde, which indicates greater contribution from direct photocatalysis. In reference to the tests about the influence of the reaction conditions using ZnO, it was found that conversion was affected mainly by the initial pH and catalyst concentration, whereas selectivity was affected mainly by the temperature and initial pH. Regarding the synthesized ZnO catalysts, none of them reached conversion higher than the commercial sample, yet the sample ZnO-B showed the highest selectivity to GAD, even higher than the commercial sample. It was also determined that the zeta potential was the most influential characteristic on the catalyst activity. Finally, regarding the ZnO catalysts with different proportions of polar planes, the sample with low proportion of polar planes was about 2 times more active than the sample with high proportion of polar planes, which contradicts the records found in the literature about this specific topic.

Keywords: glycerol; photocatalytic oxidation; ZnO; glyceraldehyde; dihydroxyacetone

Sumário

APRESENTAÇÃO	1
LISTA DE FIGURAS	3
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	13
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivos	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Informações básicas sobre o Glicerol	19
2.1.1. Produção de Glicerol.....	21
2.1.2. Alternativas para o aproveitamento do Glicerol	23
2.1.3. Oxidação do glicerol.....	26
2.2. Fotocatálise Heterogênea	31
2.2.1. Catalisadores	33
2.3. Oxidação fotocatalítica do Glicerol	38
2.3.1. Análise e separação dos produtos da reação.....	43
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
3.1. Materiais	45
3.2. Sistema fotocatalítico	46
3.2.1. Realização dos experimentos fotocatalíticos	48
3.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	50
3.3.1. Curvas de calibração.....	51
3.3.2. Limites de detecção e quantificação.....	52

3.3.3. Precisão analítica	52
3.4. Testes fotocatalíticos preliminares	52
3.4.1. Evaporação do solvente (água).....	52
3.4.2. Fotólise	53
3.4.3. Adsorção.....	54
3.5. Testes de comparação entre ZnO e TiO₂.....	54
3.6. Testes com ZnO.....	54
3.6.1. Influência dos parâmetros reacionais variados isoladamente.....	54
3.6.2. Influência dos parâmetros reacionais variados simultaneamente	55
3.6.3. Testes com amostras de ZnO sintetizados.....	56
3.7. Preparação dos catalisadores de ZnO	56
3.7.1. Amostras nanoparticuladas	56
3.7.2. Amostra com baixa proporção de planos polares	58
3.7.3. Amostra com alta proporção de planos polares.....	59
3.8. Caracterização dos catalisadores	60
3.8.1. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)	60
3.8.2. Difração de Raios X (DRX).....	60
3.8.3. Medidas de Área Específica (BET).....	60
3.8.4. Espectroscopia de Espalhamento de raios X em Baixo Ângulo (EXBA)	61
3.8.5. Potencial Zeta	61
3.9. Cálculos e processamento de resultados.....	63
3.9.1. Cálculos cinéticos e estequiométricos	63
3.9.2. Processamento dos cromatogramas	63
3.9.3. Erros Experimentais	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1. Testes analíticos preliminares.....	67
4.1.1. Definição das condições de análise	67
4.1.2. Tempos de retenção	71
4.1.3. Curvas de calibração.....	74
4.1.4. Limites de detecção e quantificação.....	75
4.1.5. Repetibilidade	76
4.2. Testes fotocatalíticos preliminares	78
4.2.1. Evaporação do solvente (água).....	78
4.2.2. Fotólise	79
4.2.3. Adsorção.....	79
4.3. Comparação entre ZnO e TiO₂.....	80
4.4. Determinação das condições ótimas para o ZnO.....	88
4.4.1. Influência dos parâmetros experimentais isolados	89

4.4.2. Influência dos parâmetros experimentais combinados em um planejamento de experimentos	99
4.5. Testes com amostras de ZnO sintetizadas	107
4.5.1. Amostras nanoparticuladas	107
4.5.2. Amostras com controle de faces cristalinos (planos polares)	113
5. CONCLUSÕES	121
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
ANEXOS.....	137
Anexo A1 – Ensaio de comportamento do pH (ZnO)	138
Anexo A2 – Doutorado sanduíche no exterior.....	139
Universidade de Queensland e Centro de Nanomateriais	139
Orientação (Profº Dr. Lianzhou Wang)	140
Amostras sintetizadas	140
Anexo A3 – Artigos originados da tese.....	149

Apresentação

A presente tese de Doutorado foi desenvolvida por Natanael Augusto Hermes, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRGS, sob a orientação da Prof^a Dr^a Marla Azário Lansarin. Esta tese de doutorado foi a primeira a ser desenvolvida no Laboratório de Reatores (LARET) que pertence à linha de pesquisa “Cinética Aplicada, Catálise e Reatores Químicos e Biorreatores” do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA da UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (PPGEQ/UFRGS). Neste laboratório são realizados estudos sobre cinética de reações heterogêneas, em especial, das reações fotocatalíticas. Este grupo de pesquisa possui considerável experiência com processos fotocatalíticos, o qual já realizou estudos sobre degradações fotocatalíticas de corantes têxteis, fenol, estireno, tetraciclina e estatinas, produção fotocatalítica de hidrogênio, além da síntese de diferentes fotocatalisadores, em trabalhos que deram origem a 11 dissertações de mestrado (SOARES, 2005; RODRIGUES, 2007; TAFFAREL, 2007; VARGAS E SILVA, 2007; BUTH, 2009; ESPINDOLA, 2010; BAGNARA, 2011; MACHADO, 2011; SILVA, 2012; FRANCO, 2014; SIEVERS, 2014).

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura molecular do glicerol.	19
Figura 2.2: Utilização de glicerol na indústria (MOTA <i>et al.</i> , 2009).	21
Figura 2.3: Representação de uma molécula de biodiesel.	22
Figura 2.4: Produtos deriváveis da transformação biológica do glicerol (ALMEIDA <i>et al.</i> , 2012).	25
Figura 2.5: Produtos deriváveis da transformação química do glicerol (CORMA <i>et al.</i> , 2007; STELMACHOWSKI, 2011).	26
Figura 2.6: Produtos de oxidação do glicerol (DEMIREL-GÜLEN <i>et al.</i> , 2005; HU <i>et al.</i> , 2010).	27
Figura 2.7: Publicações em revistas científicas envolvendo a oxidação do glicerol. Busca realizada em 02/06/2014, na base <i>Scopus</i> , com os termos: TITLE(glycerol oxidation) AND TITLE-ABS-KEY(catal*).	28
Figura 2.8: Isômeros ópticos do gliceraldeído.	29
Figura 2.9: Representação das bandas eletrônicas nos sólidos (Adaptado de TEIXEIRA e JARDIM (2004)).	32
Figura 2.10: Esquema de um processo fotocatalítico indireto (autoria própria).	33
Figura 2.11: Estrutura cristalina do ZnO na forma wurtzita (COLEMAN e JAGADISH, 2006; WIKIPEDIA, 2014).	35

Figura 2.12: Representação de faces cristalinas do ZnO e microscopia de estrutura com predominância de faces polares (WANG, 2004; WANG <i>et al.</i> , 2011; YANG <i>et al.</i> , 2012)....	37
Figura 2.13: Resultados obtidos por MINERO et al. (2012) em estudos com inibição da fotocatalise direta (figura adaptada).....	40
Figura 2.14: Etapas de separação da DHA reportada por ZHANG <i>et al.</i> (2013). (a) suspensão após a reação; (b) solução após remoção do catalisador por centrifugação; (c) solução remanescente após a evaporação a vácuo a 328 K; (d) solução bifásica obtida após centrifugação, sendo a parte superior constituída de glicerol e água e a inferior, amarelada, de DHA).....	44
Figura 3.1: Esquema da montagem onde foram feitos os testes de oxidação fotocatalítica do glicerol.	47
Figura 3.2: (a) Sistema reacional montado e (b) reator encoberto para período de adsorção.	47
Figura 3.3: Cromatógrafo usado para as análises dos produtos da reação. 1) Bomba; 2) Forno/Coluna; 3) Detector; 4) Interface equipamento-computador; 5) Seringa de injeção; 6) Válvula de injeção; 7) Frasco de armazenamento da fase móvel.....	51
Figura 3.4: Esquemática da correção do efeito da evaporação do solvente (valores hipotéticos).	53
Figura 3.5: Representação simplificada das metodologias de preparação dos catalisadores de ZnO nanoparticulados.....	58
Figura 3.6: Representação simplificada das medições por EXBA.	61
Figura 3.7: Representação esquemática do potencial zeta.	62
Figura 3.8: Representação hipotética de três picos parcialmente sobrepostos e a deconvolução dos mesmos (linhas tracejadas).....	64
Figura 3.9: Interface do software Fityk, utilizado na deconvolução e integração dos picos cromatográficos.	65

- Figura 4.1: Cromatogramas mostrando as separações obtidas com as colunas testadas. (Tcol = 40 °C, vazão = 0,5 mL min⁻¹, detector DIR, fase móvel H₂SO₄ 5 mM para ROA e 87H e água para RHM). 68
- Figura 4.2: Cromatogramas mostrando a separações obtidas para diferentes fases móveis, para uma amostra de reação. 69
- Figura 4.3: Cromatogramas mostrando a separações obtidas para diferentes temperaturas de coluna. 70
- Figura 4.4: Cromatogramas e tempos de retenção de padrões dos principais produtos identificados (concentração de 1 mM para todos). Condições: Coluna RHM, Tcol = 40 °C, vazão = 0,5 mL min⁻¹. 72
- Figura 4.5: Cromatogramas para os ácidos deriváveis da oxidação do glicerol (concentração de 1 mM para todos). Condições: Coluna RHM, Tcol = 40 °C, vazão = 0,5 mL min⁻¹. 73
- Figura 4.6: Cromatogramas para diferentes concentrações de ácido glicólico. Condições: Coluna RHM, Tcol = 40 °C, vazão = 0,5 mL min⁻¹. 74
- Figura 4.7: Curvas de calibração para os principais produtos identificados (os eixos Y estão em unidades de área cromatográfica). 75
- Figura 4.8: Pico de glicolaldeído (0,1 mM), onde é possível visualizar o ruído da linha de base. 76
- Figura 4.9: Cromatogramas sobrepostos de duas injeções consecutivas da mesma amostra (Amostra de 2 h de reação com 1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de ZnO). 77
- Figura 4.10: Testes para determinação do aumento na concentração de glicerol devido à evaporação, para diferentes temperaturas. 78
- Figura 4.11: Influência da fotólise no consumo de glicerol. 79
- Figura 4.12: Dinâmica de adsorção de glicerol a 1 mM sobre ZnO e TiO₂ a 1 g L⁻¹ (T = 30 °C). 80

Figura 4.13: Cromatogramas para reações com ZnO e TiO ₂ (2 h de reação com 1 mM de glicerol e 1 g L ⁻¹ de catalisador).	81
Figura 4.14: Comparação entre ZnO e TiO ₂ em relação aos produtos da OFG quantificados (1 mM de glicerol e 1 g L ⁻¹ de catalisador).....	81
Figura 4.15: Esquema dos mecanismos predominantes para ZnO e TiO ₂ na OFG.....	82
Figura 4.16: Comparação entre ZnO e TiO ₂ em relação à seletividade na OFG (1 mM de glicerol e 1 g L ⁻¹ de catalisador).	83
Figura 4.17: Comparação entre ZnO e TiO ₂ em relação ao rendimento na OFG (1 mM de glicerol e 1 g L ⁻¹ de catalisador).	84
Figura 4.18: Comparação entre ZnO e TiO ₂ em relação à conversão e cinética na OFG (1 mM de glicerol e 1 g L ⁻¹ de catalisador).....	85
Figura 4.19: Esquema das principais reações em paralelo e em série na OFG, usando ZnO.	86
Figura 4.20: Concentração dos produtos ao longo do tempo para reações com ZnO e TiO ₂ (1 mM de glicerol e 1 g L ⁻¹ de catalisador).....	86
Figura 4.21: Resultados dos testes usando ZnO e TiO ₂ misturados (conversão e rendimento após 60 min, 1 mM de glicerol e 1 g L ⁻¹ de catalisador).....	88
Figura 4.22: Influência da concentração inicial de glicerol na conversão total de glicerol, seletividade e rendimento após 60 min (parâmetros fixados: C _{cat} = 1 g L ⁻¹ , pH = 5 (natural) e T = 30 °C).	89
Figura 4.23: Variação na concentração de glicerol e dos principais produtos ao longo da reação, para diferentes concentrações iniciais de glicerol.....	91
Figura 4.24: Influência da concentração de catalisador (C _{cat}) na conversão, seletividade e rendimento após 60 min (parâmetros fixados: C _{gly} = 3 mM, pH = 5 (natural) e T = 30 °C).	92
Figura 4.25: Influência da concentração de catalisador na produção de GAD.	92
Figura 4.26: Influência do pH inicial na conversão, seletividade e rendimento (parâmetros fixados: C _{cat} = 1 g L ⁻¹ , C _{gly} = 3 mM, e T = 30 °C).	94

Figura 4.27: Influência do pH inicial na produção de GAD.	94
Figura 4.28: Influência da temperatura na conversão, seletividade e rendimento após 60 min (parâmetros fixados: $C_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_{gly} = 3 \text{ mM}$, e $\text{pH} = 5$).	95
Figura 4.29: Influência da temperatura na produção de GAD.	96
Figura 4.30: Cinética de pseudo-primeira ordem para reações em diferentes temperaturas.	97
Figura 4.31: Gráfico para determinação dos parâmetros da Equação de Arrhenius linearizada.	97
Figura 4.32: Compilação dos resultados da influência dos parâmetros reacionais na conversão.	98
Figura 4.33: Gráfico dos resultados do planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central.	100
Figura 4.34: Representação cúbica dos resultados do planejamento de experimentos.	100
Figura 4.35: Superfícies de respostas para a conversão.	101
Figura 4.36: Diagrama de Pareto para a significância dos efeitos sobre a conversão.	103
Figura 4.37: Superfícies de respostas para a seletividade para GAD (direita) e DHA (esquerda).	105
Figura 4.38: Diagramas de Pareto para a significância dos efeitos sobre a seletividade para GAD e DHA.	106
Figura 4.39: Difratoograma de raios X das amostras nanoparticuladas.	108
Figura 4.40: Imagens de microscopia eletrônica por varredura (MEV) das amostras nanoparticuladas.	110
Figura 4.41: Desempenho das amostras de ZnO nanoparticuladas na conversão, seletividade e rendimento após 60 min (condições: $C_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_{gly} = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 5$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).	112

Figura 4.42: Relação da fotoatividade (decomposição de acetaldeído) com a área específica de amostras de ZnO, reportado por LI e HANEDA (2003). SP (partículas esféricas), NA (agregado de agulhas), SC (cristal único), EA (agregado de elipsoides), RP (bastões) e IP (partículas irregulares).	112
Figura 4.43: Imagens de microscopia das amostras finais.	114
Figura 4.44: Esquema das estruturas hexagonais de ZnO com baixa e alta proporção de planos polares (bastão e pastilha, respectivamente).	115
Figura 4.45: Difratograma de raios X das amostras com controle de planos polares.	116
Figura 4.46: Desempenho fotocatalítico das amostras com controle de planos cristalinos na conversão de glicerol (condições: $C_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_{gly} = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 5$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).....	117
Figura 4.47: Desempenho das amostras com controle de planos cristalinos em relação à seletividade aos principais produtos de oxidação do glicerol (após 1 h de reação).	118
Figura 4.48: Desempenho das amostras com controle de planos cristalinos na degradação de Rodamina B (o decaimento na absorbância representa a degradação do corante). Condições: 1 g L^{-1} de ZnO, 25 mg L^{-1} de rodamina B, $30 \text{ }^\circ\text{C}$	119

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol.	20
Tabela 2.2: Composição (% _m) de diferentes amostras da fase contendo glicerol, proveniente de produção de biodiesel (HÁJEK e SKOPAL, 2010).....	23
Tabela 2.3: Algumas propriedades físico-químicas do gliceraldeído.	29
Tabela 2.4: Energias de banda proibida de alguns semicondutores importantes (HERNÁNDEZ-ALONSO <i>et al.</i> , 2009).....	34
Tabela 2.5: Trabalhos encontrados na literatura envolvendo oxidação fotocatalítica do glicerol.	39
Tabela 2.6: Configurações experimentais dos trabalhos encontrados na literatura.	41
Tabela 2.7: Trabalhos encontrados na literatura envolvendo oxidação fotocatalítica do glicerol, após o início da presente tese.	42
Tabela 3.1: Lista dos materiais utilizados neste trabalho.	45
Tabela 3.2: Planejamento fatorial 2 ³ com repetição no ponto central.	56
Tabela 3.3: Metodologias para preparação de catalisadores ZnO em laboratório.....	57
Tabela 4.1: Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos principais analitos.	76
Tabela 4.2: Análises para um padrão de glicerol 1 mM para determinação do erro analítico.	77

Tabela 4.3: Fatores de correção para evaporação usados na determinação da concentração de glicerol e produtos de oxidação.....	79
Tabela 4.4: Dados das reações convertidos para uma base de cálculo simplificada.....	90
Tabela 4.5: Glicerol reagido e GAD produzido por massa de catalisador após 60 min.....	93
Tabela 4.6: Dados cinéticos para uso na Equação de Arrhenius.	97
Tabela 4.7: Resultados do planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central (após 60 min.).....	99
Tabela 4.8: Dados de caracterização das amostras de ZnO nanoparticuladas.	111

Lista de Abreviaturas e Siglas

Ads	Adsorvido
aq	Aquoso(a)
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
Cat	Catalisador
Conv.	Conversão
DHA	Dihidroxiacetona
DM	Desvio Médio
DRX	Difração de Raios X
FORM	Formaldeído
FM	Fase Móvel
GAD	Gliceraldeído
GCOL	Glicolaldeído
GLY	Glicerol (<i>glycerol</i>)
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HMT	Hexametenotetramina
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n.d.	não determinado, não descrito

NOX	Número de oxidação
OFG	Oxidação Fotocatalítica do Glicerol
PA	Para Análise
pH	potencial hidrogeniônico
DIR	Detector de Índice de Refração
EXBA	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo
DSS	Dodecil sulfato de sódio
Sol.	Solução
Sel.	Seletividade
u. a.	unidades arbitrárias
UV	Ultra-violeta
% _m	Porcentagem em massa

Lista de Símbolos

A_c	área cromatográfica (u. a.)
C_{cat}	concentração de catalisador ($g L^{-1}$)
C_{gly}	concentração inicial de glicerol (mM)
C_i	concentração do analito i (mM)
D_{DRX}	Diâmetro médio dos domínios cristalinos
D_{MEV}	Diâmetro médio das partículas nas imagens MEV
e^-_{BC}	Elétron promovido para a banda de condução
E_g	Energia da banda proibida (eV)
h^+_{BV}	Vacância eletrônica na banda de valência
k_i	Constante cinética para o composto i
r_A	Taxa de reação para o elemento A ($mol min^{-1}$)
S_i	Seletividade para o produto i (%)
T	temperatura ($^{\circ}C$)
T_{col}	Temperatura da coluna cromatográfica
t	tempo (h, min)
t_R	tempo de retenção (min)
X	Conversão (%)
Y_i	Rendimento para o produto i (%)

1. Introdução

O glicerol é o principal subproduto do processo de produção de biodiesel. Tipicamente, para cada tonelada de biodiesel produzido, obtém-se também 100 kg de glicerol (HABE *et al.*, 2009). Como a importância do biodiesel na matriz energética nacional e internacional tem aumentado constantemente, houve também um aumento significativo na oferta de glicerol, causando uma saturação deste produto no mercado (QUISPE *et al.*, 2013).

Em 2011, a produção de glicerol no Brasil, a partir do biodiesel, foi cerca de 260 mil toneladas, excedendo em mais de seis vezes a demanda que era cerca de 40 mil toneladas (VASCONCELOS, 2012). Portanto, faz-se necessária a busca por novas formas de aproveitamento deste produto, sendo a transformação química do glicerol em compostos orgânicos de maior valor agregado uma alternativa economicamente interessante.

Dentre as vias para a transformação química do glicerol, a oxidação é particularmente atrativa, pois através dela é possível obter uma grande variedade de produtos. Um deles é o gliceraldeído (2,3-dihidroxiopropanal) que apresenta alto valor agregado por possibilitar aplicações principalmente em sínteses químicas, como bloco de construção na síntese de antibióticos e drogas anti-cancerígenas (RICHTER *et al.*, 2010). Seu alto valor comercial também está ligado ao fato de serem escassas as alternativas de produção. Outro produto de grande interesse na oxidação do glicerol é a dihidroxiacetona (1,3-dihidroxi-2-propanona), de grande valor para a indústria de cosméticos, sendo usada como o principal composto ativo em loções autobronzeadoras (BIONDI *et al.*, 2007; ALMEIDA *et al.*, 2012), além de poder ser usada na produção de polímeros biodegradáveis (QUISPE *et al.*, 2013). Estes aspectos tornam bastante interessante o desenvolvimento de

novas técnicas na transformação do glicerol, principalmente frente os novos paradigmas energéticos e ambientais trazidos pelo século XXI.

Nesse contexto, a oxidação do glicerol através de fotocatalise heterogênea mostra-se como uma das alternativas possíveis. Trata-se de um processo avançado de oxidação bastante empregado para degradação de poluentes em efluentes líquidos devido ao seu alto poder oxidativo e, se conduzido adequadamente, permite obtenção de compostos orgânicos por oxidação (MAURINO *et al.*, 2008). Os catalisadores usados em fotocatalise geralmente são semicondutores, sendo mais comumente empregados TiO_2 , ZnO , CdS e WO_3 . A radiação usada deve ter energia suficiente para vencer a energia de banda proibida (*band-gap*) para ativar o catalisador. Os semicondutores com melhores desempenhos listados na literatura são o TiO_2 e o ZnO , os quais necessitam de radiação ultravioleta para serem ativados. (HERRMANN, 1999; GOGATE e PANDIT, 2004).

Na literatura internacional, ainda são escassos trabalhos envolvendo oxidação fotocatalítica do glicerol, por ser um tema bastante recente. Até o início desta tese, haviam sido publicados somente três trabalhos, sendo que dois fizeram uso de dióxido de titânio (MAURINO *et al.*, 2008; AUGUGLIARO *et al.*, 2010) e um de decatungstato de sódio (MOLINARI *et al.*, 2012). Na verdade, há um quarto estudo publicado (MINERO *et al.*, 2012), mas este utiliza o glicerol apenas como uma molécula teste para investigar mecanismos fotocatalíticos. No entanto, nenhum destes trabalhos estudou sistematicamente os fatores básicos que possam afetar esta reação, tais como pH, concentração de catalisador e temperatura. Estas são informações essenciais para o desenvolvimento de uma tecnologia para que possa ser usada em larga escala e necessitam ser determinadas.

Além disso, o controle da seletividade é o fator que representa o maior desafio neste processo, dado o grande número possível de produtos de oxidação. É o principal fator que necessita ser aprimorado para que este processo se torne, definitivamente, uma alternativa viável. Em testes preliminares, verificou-se que o ZnO é significativamente mais seletivo a produtos de maior valor agregado (como o gliceraldeído) que o TiO_2 , fato que motivou este estudo.

Sendo assim, o principal objetivo desta tese de doutorado é estudar a aplicação da fotocatalise como alternativa na transformação do glicerol em produção de produtos de maior valor agregado, podendo contribuir também como mais um processo no aproveitamento do glicerol. Pretende-se fazer uso de ZnO como catalisador, devido sua alta

atividade fotocatalítica, maior seletividade para produtos de oxidação primária e nenhuma referência de seu uso para este tipo de reação na literatura.

1.1. Objetivos

O principal objetivo desta tese de doutorado é estudar a oxidação parcial do glicerol, por fotocatalise sobre catalisadores de ZnO. Especificamente pretende-se:

- a) Comparar o desempenho dos principais fotocatalisadores (ZnO e TiO₂ - amostras comerciais usadas como referência), em relação a seletividade e rendimento para os produtos de maior valor agregado, como o gliceraldeído e a dihidroxiacetona;
- b) determinar as melhores condições reacionais para a oxidação fotocatalítica do glicerol (concentração de catalisador, pH inicial da reação, temperatura, e concentração de reagente), usando-se ZnO comercial;
- c) Preparar amostras de ZnO nanoparticulado em laboratório, através de diferentes métodos descritos na literatura, com objetivo de verificar seus desempenhos na fotoatividade e seletividade, buscando-se obter um catalisador alternativo ao comercial;
- d) desenvolver catalisadores de ZnO usando engenharia de planos cristalinos, visando privilegiar a formação de planos polares, visto que esta é uma potencial maneira para melhorar o desempenho fotocatalítico e verificar a aplicabilidade na oxidação fotocatalítica do glicerol. Esta etapa foi realizada como atividade de doutorado sanduíche no Centro de Nanomateriais da Universidade de Queensland – Austrália, no período de junho a dezembro de 2013.

2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem como objetivo apresentar os conceitos e estudos nos quais que se baseou o presente trabalho. Assim, será apresentada uma revisão que abrange desde os aspectos mais básicos, como fundamentos de fotocatalise e reatores heterogêneos, passando pela contextualização da questão glicerol e seu processamento, até os aspectos mais específicos e recentes que envolvem diretamente a oxidação fotocatalítica do glicerol.

2.1. Informações básicas sobre o Glicerol

O glicerol (propano-1,2,3-triol), também conhecido comercialmente como glicerina (composição maior que 95% de glicerol), é um composto orgânico cuja estrutura pode ser vista na Figura 2.1. Não possui cor ou cheiro, tem sabor adocicado e baixa toxicidade. É um líquido viscoso, completamente solúvel em água e álcool, pouco solúvel em éter e insolúvel em hidrocarbonetos (GUPTA e KUMAR, 2012).

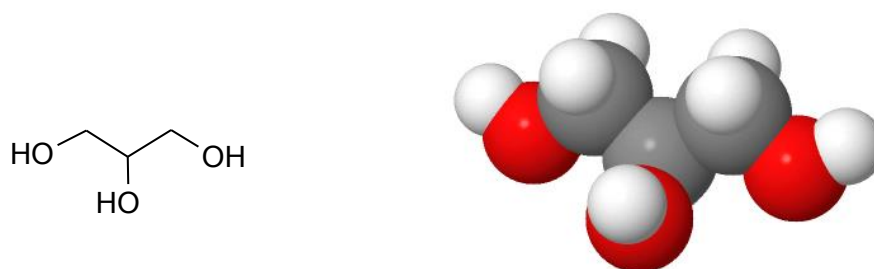


Figura 2.1: Estrutura molecular do glicerol.

Como visto na Figura 2.1, a molécula de glicerol possui três grupos hidroxila, sendo estes responsáveis por sua alta hidrofiliçidade e caráter higroscópico (RAHMAT *et al.*, 2010). A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades físico-químicas importantes do glicerol.

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol.

Massa molar	92,09 g mol ⁻¹
Ponto de fusão (1 atm)	18,17 °C
Ponto de ebulição (1 atm)	290 °C
Massa específica (20 °C)	1,261 g cm ⁻³
Pressão de vapor (50°C)	0,0025 mmHg
(100 °C)	0,195 mmHg
(150 °C)	4,3 mmHg
(200 °C)	46 mmHg
Índice de refração	1,474
Viscosidade (20 °C)	1499 cP
Calor específico (26 °C)	2,42 J g ⁻¹
Calor de formação	667,1 kJ mol ⁻¹
Calor de combustão	1662 kJ mol ⁻¹
Condutividade térmica	0,29 W m ⁻¹ K ⁻¹
Ponto de fulgor	177 °C

O glicerol possui característica umectante, lubrificante, solvente, adoçante e conservante, o que propicia o seu uso em diversos setores produtivos, como apresentados na Figura 2.2. Na indústria farmacêutica e de cosméticos, por exemplo, ele é usado em xaropes, cremes dentais, cremes hidratantes, produtos para cabelos e, principalmente sabões e sabonetes.

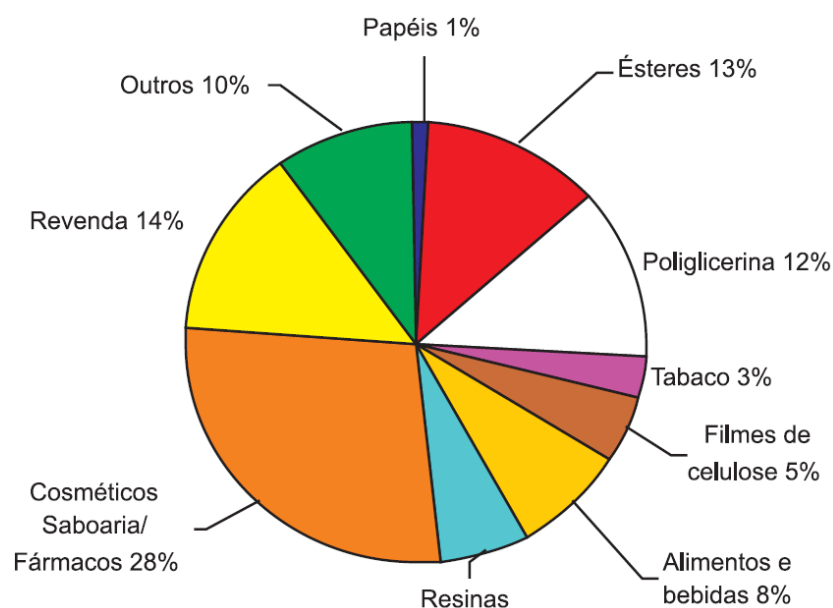


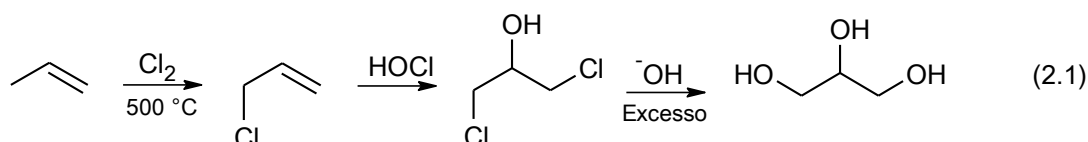
Figura 2.2: Utilização de glicerol na indústria (MOTA *et al.*, 2009).

O valor comercial da glicerina, assim como a maioria dos compostos químicos, varia muito de acordo com seu grau de pureza. Em 2008, a glicerina bruta (20% de impurezas) custava em torno de R\$ 0,10 por kg e a glicerina bidestilada (96%) em torno de R\$ 2,10 por kg (BEATRIZ *et al.*, 2011).

2.1.1. Produção de Glicerol

2.1.1.1. Rotas tradicionais

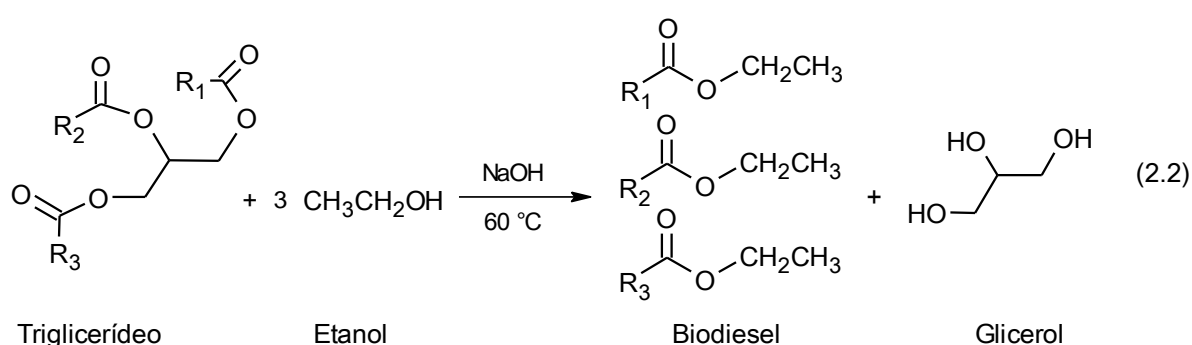
Uma das principais rotas para síntese do glicerol é a partir da oxidação do propeno, simplificada na Equação (2.1). Esta rota é usada comercialmente desde o final da década de 40. Em 2009, ela representava 25% da produção dos EUA e 12,5% da produção mundial de glicerol (MOTA *et al.*, 2009).



Outra rota bastante tradicional para obtenção de glicerol é como subproduto na produção de sabão pela hidrólise alcalina de gorduras. No começo da década de 2000, esta rota era responsável por uma produção anual de 600 000 toneladas, o suficiente para suprir a demanda anual da Europa, EUA e Japão juntos (WANG *et al.*, 2001).

2.1.1.2. Subproduto na produção de biodiesel

O biodiesel é um combustível proveniente de biomassa, potencial substituto do diesel de petróleo. Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), compreende combustíveis formados por monoalquil ésteres obtidos de ácidos graxos de cadeia longa provenientes de óleos vegetais e animais. Este tipo de combustível tem atraído grande atenção devido a sua condição de ser proveniente de fontes renováveis, além de possuir outras vantagens importantes, como a biodegradabilidade, menor emissão de compostos sulfurados e neutralidade quanto à emissão de carbono (YAAKOB *et al.*, 2013). O biodiesel é obtido através de uma reação química chamada transesterificação, apresentada na Equação (2.2).



Na reação da Equação (2.2), foi exemplificado o uso de etanol na transesterificação, porém pode-se fazer uso de outros álcoois como o metanol, que também é bastante empregado. Também é possível usar outros catalisadores alcalinos, como o KOH. Os radicais R presentes nas moléculas de biodiesel possuem tipicamente entre 14 e 22 carbonos (DEMIRBAS, 2009). A Figura 2.3 é a representação de uma molécula de biodiesel com radical de 18 carbonos e proveniente de uma transesterificação com etanol.

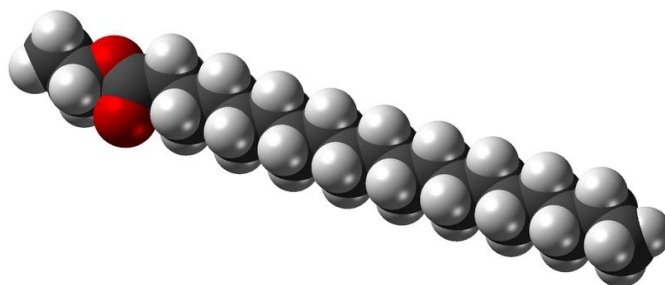


Figura 2.3: Representação de uma molécula de biodiesel.

Como se pode ver na Equação (2.2), é produzido glicerol como subproduto da reação. Tipicamente, para cada tonelada de biodiesel, são também produzidos cerca de

100 kg de glicerol (BOWKER *et al.*, 2009; HABE *et al.*, 2009). Estes produtos formam duas fases distintas, a superior contendo o biodiesel e, a inferior, contendo majoritariamente glicerol, misturado a outras substâncias como água (cerca de 15%), sais inorgânicos, sabões e álcool residual (HÁJEK e SKOPAL, 2010; ALMEIDA *et al.*, 2012). A Tabela 2.2 apresenta a composição de algumas amostras da fase com glicerol.

Tabela 2.2: Composição (%_m) de diferentes amostras da fase contendo glicerol, proveniente de produção de biodiesel (HÁJEK e SKOPAL, 2010).

Amostra	Glicerol	Água	Sabões	KHCO ₃	K ₂ CO ₃	Metanol
I	56,4	14,0	17,1	1,0	0,8	1,9
II	51,3	11,7	21,8	0,5	0,8	4,6
III	58,9	14,1	16,8	0,8	1,0	2,2

Para ser purificado, o glicerol bruto proveniente do biodiesel precisa passar por dois processos de separação. Primeiramente deve ser separado do biodiesel (separação interfase) e, posteriormente, separado de seus contaminantes (separação intrafase). A separação interfase é relativamente simples, pois o fato de biodiesel e glicerol estarem em fases diferentes permite que a separação seja feita por decantação ou centrifugação (GOMES *et al.*, 2010). Já a separação intrafase é mais onerosa, pois, como visto na Tabela 2.2, a fase glicerol contém quantidade considerável de contaminantes. Segundo CARMONA *et al.* (2009), o refino do glicerol inicia com um tratamento ácido (geralmente HCl), para quebra dos sabões em ácidos graxos livres e sais (NaCl ou KCl, caso o catalisador usado no processo de transesterificação tenha sido NaOH ou KOH, respectivamente). Estes ácidos graxos não são solúveis no glicerol e podem ser separados por diferença de densidade. Os álcoois (metanol ou etanol) são removidos por destilação a vácuo. A este ponto, restam basicamente água e sais, tendo o glicerol cerca de 85% de pureza. A água é separada também por destilação a vácuo. Finalmente, os sais são separados do glicerol por troca iônica, adsorção ou separação por membranas, podendo-se obter glicerol com mais de 99% de pureza.

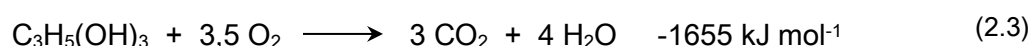
2.1.2. Alternativas para o aproveitamento do Glicerol

A alta na oferta de glicerol, devido ao crescente aumento na produção de biodiesel, tem impactado fortemente no preço deste produto, caindo de cerca de US\$ 1/lb para US\$ 0,34/lb nos últimos 15 anos, para o glicerol purificado (DOBSON *et al.*, 2012). No Brasil, a maior parte do glicerol proveniente do biodiesel é exportada na forma bruta, a baixo valor

comercial, cerca de US\$ 0,30/kg (BIODIESELBR, 2013). Dessa forma, pode-se prever até mesmo um valor negativo para o glicerol bruto, ou seja, as indústrias de biodiesel provavelmente arcarão com custos para que seu glicerol tenha um destino adequado. Nesse contexto, estão aumentando os esforços para desenvolver formas de aproveitamento e processamento do glicerol. Algumas delas serão descritas na sequência.

2.1.2.1. Combustão direta

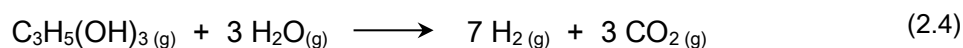
Usar um composto orgânico como combustível geralmente é uma das primeiras alternativas a serem levadas em consideração. A queima do glicerol, Equação (2.3), poderia ser vantajosa pelo fato de não requerer purificação do mesmo. Além disso, o glicerol possui um calor de combustão equivalente ao da maioria dos tipos de biomassa, como madeira, palha, e óleos vegetais (STELMACHOWSKI, 2011).



Entretanto, sua combustão apresenta algumas desvantagens operacionais. Sua alta viscosidade dificulta a alimentação em queimadores. Além disso, a alta temperatura de ignição e alto calor específico dificultam a manutenção da chama, o que resulta em combustão incompleta, levando à formação de acroleína, que é cancerígena (GUPTA e KUMAR, 2012).

2.1.2.2. Produção de hidrogênio

Hidrogênio (H_2) pode ser produzido a partir do glicerol, através de uma reação chamada de reforma a vapor. Esta reação pode ser realizada com diversos hidrocarbonetos (geralmente é feita usando metano), sendo que, usando-se glicerol, fica de acordo com a Equação (2.4).



É uma reação endotérmica (345 kJ kmol^{-1}), conduzida entre $400\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressões entre $15\text{--}50 \text{ bar}$. São usados catalisadores metálicos, como o Ni. Este processo tradicionalmente apresenta alguns aspectos críticos, como o alto consumo de energia e a rápida desativação do catalisador (STELMACHOWSKI, 2011; GUPTA e KUMAR, 2012).

Esta mesma reação também pode ser conduzida em fase líquida, em condições bem mais brandas, através de fotocatalise (BOWKER *et al.*, 2009; DASKALAKI e KONDARIDES, 2009). A chamada reforma fotocatalítica usa semicondutores como o TiO_2 ativados por radiação ultravioleta. Entretanto, esta tecnologia é bastante recente e ainda encontra-se em escala de laboratório, operando com taxas de produção de hidrogênio na ordem de $\mu\text{mol}/\text{min}$.

2.1.2.3. Transformação biológica

A relativa abundância do glicerol na biosfera viabiliza a existência de um grande número de micro-organismos capazes de metabolizar esta substância (POSADA *et al.*, 2011). A transformação biológica possui algumas vantagens interessantes em relação à transformação química, como condições operacionais mais brandas, menor consumo energético e os componentes envolvidos são menos tóxicos e/ou menos agressivos ao meio ambiente (DOBSON *et al.*, 2012). A Figura 2.4 apresenta alguns exemplos de compostos possíveis de se obter através da fermentação do glicerol.

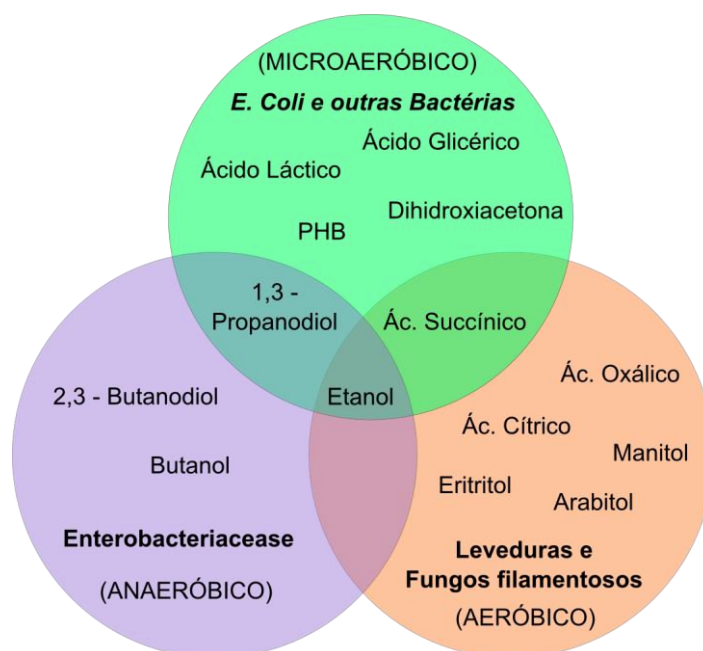


Figura 2.4: Produtos deriváveis da transformação biológica do glicerol (ALMEIDA *et al.*, 2012).

2.1.2.4. Transformação química

O uso de glicerol como matéria prima para produtos de alto valor agregado talvez seja a forma de maior retorno econômico. A transformação química do glicerol pode gerar uma extensa gama de produtos, alguns com alto valor comercial. A Figura 2.5, traz um

esquema geral dos produtos e suas aplicações. O objetivo aqui não é dissecar cada uma das tecnologias para transformação química do glicerol (com exceção da oxidação, no item 2.1.3) e sim apresentar as possibilidades. Para mais detalhes, sugere-se consultar o trabalho de PAGLIARO *et al.* (2007), que contém uma excelente revisão sobre o tema.

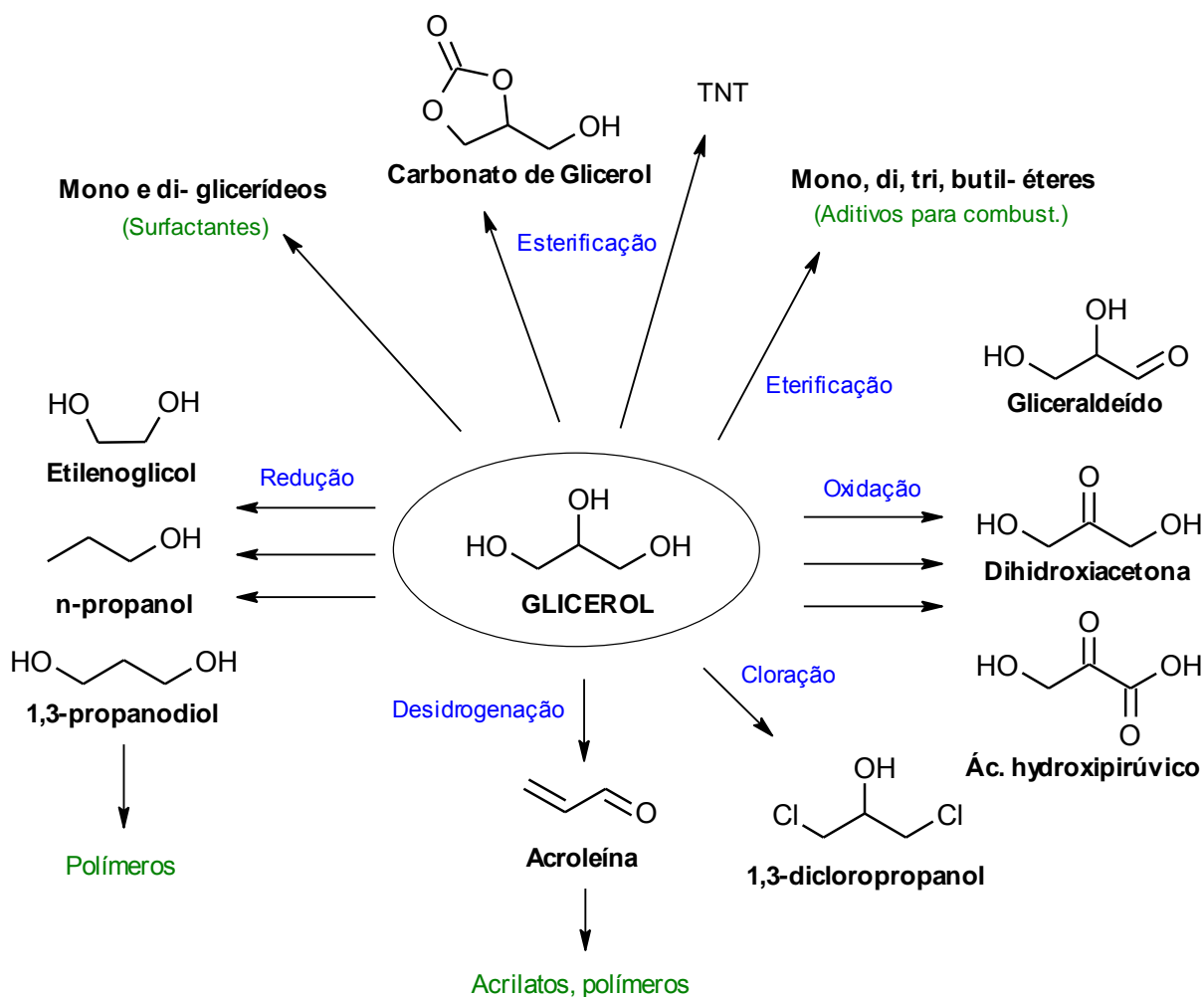


Figura 2.5: Produtos deriváveis da transformação química do glicerol (CORMA *et al.*, 2007; STELMACHOWSKI, 2011).

2.1.3. Oxidação do glicerol

Dentre as vias para a transformação químicas do glicerol, a oxidação é um processo que se destaca, pois gera uma grande variedade de produtos, como pode ser visto na Figura 2.6. É o conjunto dentro do qual se encontra a oxidação fotocatalítica. Por oxidação, entende-se aumento do número de oxidação (NOX) do agente em questão, após determinada reação química.

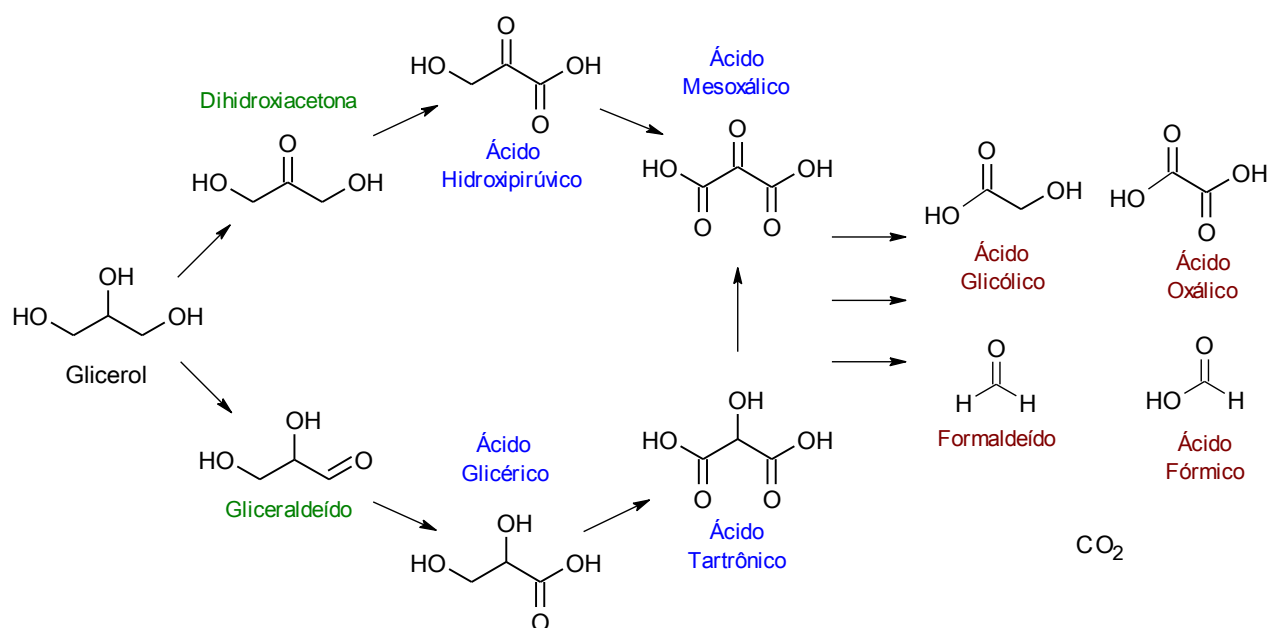
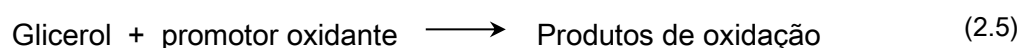


Figura 2.6: Produtos de oxidação do glicerol (DEMIREL-GÜLEN *et al.*, 2005; HU *et al.*, 2010).

Como pode ser visto na Figura 2.6, ao oxidar a molécula de glicerol, é dada origem a aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, quer preservando a cadeia carbônica quer provocando sua quebra, originando produtos com um ou dois carbonos, até finalmente chegar ao grau máximo de oxidação, o gás carbônico. Os principais fatores que influenciarão no grau de oxidação e na variedade de produtos são a força do agente oxidante e sua seletividade.

O esquema da Figura 2.6 pode ser simplificado como na Equação (2.5). O chamado “promotor oxidante” é o responsável por promover a reação de oxidação, podendo ser um catalisador, um microorganismo ou até mesmo um agente oxidante direto, como um ácido forte ou peróxido de hidrogênio, por exemplo.



Na literatura, a tecnologia mais explorada e desenvolvida até o momento acerca deste tema é a oxidação catalítica do glicerol. Este processo começou a ser explorado nos anos 90, porém a maior parte dos trabalhos tem sido publicada bastante recentemente, como pode ser visto na Figura 2.7, sendo que ainda não há aplicação comercial para esta tecnologia (KATRYNIOK *et al.*, 2011). Basicamente, a reação consiste em borbulhar-se uma corrente de oxigênio (ou pressurizar em autoclave) em uma solução aquosa de glicerol contendo catalisadores de metais nobres suportados, como Au, Pt, Pd, em temperaturas

entre 60 e 100 °C (GARCIA *et al.*, 1995; CARRETTIN *et al.*, 2003; DEMIREL-GÜLEN *et al.*, 2005; KETCHIE *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2012). A reação é bastante sensível a mudanças de pH, sendo que geralmente é necessário o uso de controladores durante a reação (CARRETTIN *et al.*, 2003; DEMIREL *et al.*, 2007).

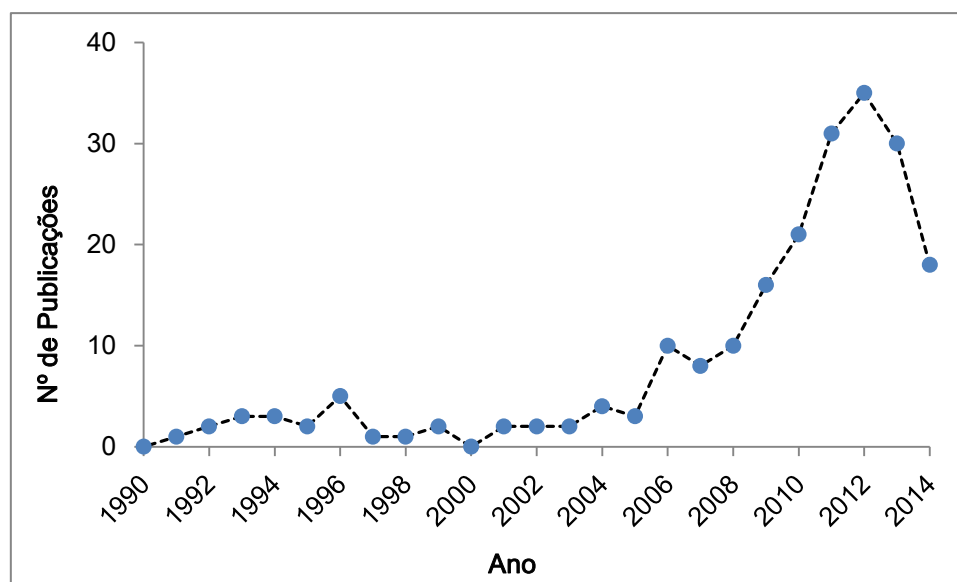


Figura 2.7: Publicações em revistas científicas envolvendo a oxidação do glicerol.

Busca realizada em 02/06/2014, na base *Scopus*, com os termos: TITLE(glycerol oxidation) AND TITLE-ABS-KEY(catal*).

Assim como mostrado na Figura 2.6, este processo também pode dar origem a muitos produtos diferentes. Os produtos mais abordados em estudos sobre oxidação catalítica do glicerol na literatura são a dihidroxiacetona (PAINTER *et al.*, 2010; RODRIGUES, E. G. *et al.*, 2011; HIRASAWA *et al.*, 2012; KWON *et al.*, 2012), o ácido glicérico (CARRETTIN *et al.*, 2002; KETCHIE *et al.*, 2007; BRETT *et al.*, 2011; TONGSAKUL *et al.*, 2012) e ácidos subsequentes, como o hidroxipirúvico, tartrônico e glicólico (FORDHAM *et al.*, 1996; DIMITRATOS *et al.*, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2012). No entanto, praticamente não há estudos envolvendo a produção de gliceraldeído através dessa reação, o que caracteriza uma importante lacuna.

O gliceraldeído (2,3-dihidroxiopropanal) é um monossacarídeo e a mais simples das aldoses. Apresenta-se na forma de sólido cristalino, de cor esbranquiçada e de sabor adocicado. Está naturalmente presente em células animais e vegetais, pois é intermediário no metabolismo de carboidratos. Possui um carbono assimétrico, formando dois isômeros ópticos, apresentados na Figura 2.8.

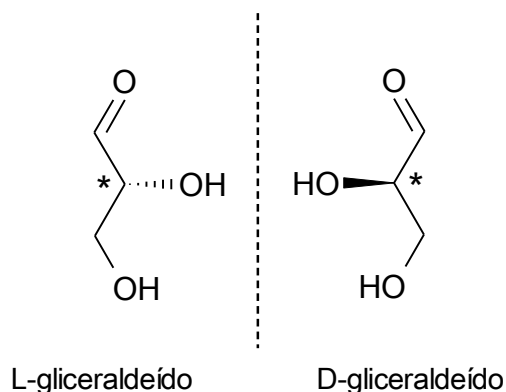


Figura 2.8: Isômeros ópticos do gliceraldeído.

Sua principal aplicação está em sínteses orgânicas, como bloco de construção na síntese de antibióticos e drogas anti-cancerígenas (RICHTER *et al.*, 2010). Também é usado como padrão para comparações de compostos quirais (AUGUGLIARO *et al.*, 2010) e na produção de cosméticos (WOLF, 1982). Na medicina, é usado em tratamentos de correção de córnea, como agente de endurecimento, aplicado topicamente em forma de solução (KARAGEIZIAN *et al.*, 2000). Mais recentemente, vem sendo testado no tratamento de miopia, também atuando no aumento de resistência, neste caso da esclera (WOLLENSAK e SPOERL, 2004; WOLLENSAK, 2011). Algumas propriedades do gliceraldeído constam na Tabela 2.3.

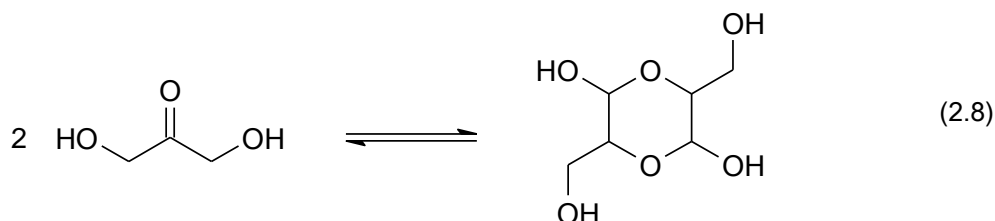
Tabela 2.3: Algumas propriedades físico-químicas do gliceraldeído¹.

Massa molar	90,08 g mol ⁻¹
Ponto de fusão (1 atm)	145 °C
Massa específica	1,45 g cm ⁻³
Solubilidade em água (18 °C)	30 g L ⁻¹

O que chama atenção em relação ao gliceraldeído (GAD) é seu alto valor comercial, sendo que o mesmo foi encontrado a venda ao preço de US\$ 100 a US\$ 200 por grama (Alfa Chemistry e Sigma-Aldrich, respectivamente) Além disso, sua obtenção comercial é pouco difundida e são bastante escassos os artigos científicos que abordam sua síntese. Na verdade, somente foram encontradas referências em patentes (sendo a mais recente de

¹ Drug-future Chemical Data <http://www.drugfuture.com/chemdata/glyceraldehyde.html> acessado em 22/06/2012.

Outro produto de grande interesse na oxidação do glicerol é a dihidroxiacetona (1,3-dihidroxi-2-propanona), que possui grande valor na indústria de cosméticos, sendo usada como o principal composto ativo em loções autobronzeadoras (BIONDI *et al.*, 2007; ALMEIDA *et al.*, 2012). Também pode ser usada como bloco de construção na produção de polímeros degradáveis (QUISPE *et al.*, 2013). A Equação (2.8) apresenta a molécula de dihidroxiacetona em equilíbrio com sua forma dimérica.



Atualmente, a dihidroxiacetona (DHA) é comercialmente obtida principalmente através de processos bioquímicos, tais como a fermentação, geralmente usando glicerol. Embora estes processos possam fornecer elevada seletividade para a dihidroxiacetona, eles apresentam alguns inconvenientes notáveis, tais como elevado custo de produção (MAURINO *et al.*, 2008). Além disso, a dihidroxiacetona produzida nestes processos causa inibição do crescimento dos microrganismos, o que prejudica o processo em si (GÄTGENS *et al.*, 2007). O uso de concentrações de glicerol mais elevadas também tende a inibir a atividade microbiana (ALMEIDA *et al.*, 2012).

2.2. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea é um processo avançado de oxidação (oxidação através de radical $\cdot\text{OH}$ gerado *in situ*) em que um fotocatalisador é excitado por energia luminosa (fótons) catalisando reações de formação de radical $\cdot\text{OH}$, que por sua vez oxidarão um dado composto alvo. É uma tecnologia empregada principalmente para oxidação e degradação de contaminantes em tratamentos de água, geralmente para contaminantes resistentes ao tratamento secundário de efluentes, como corantes, fármacos e pesticidas (DEVIPRIYA e YESODHARAN, 2005; DALRYMPLE *et al.*, 2007; HAN, F. *et al.*, 2009).

A fotocatálise baseia-se na de separação de cargas elétricas em sólidos específicos, chamados semicondutores, a partir da excitação luminosa, o que possibilita reações químicas de oxidação e redução. O fenômeno da excitação eletrônica é possível em semicondutores porque estes materiais possuem uma energia intermediária separando

suas bandas eletrônicas (banda de valência – BV e banda de condução – BC), como pode ser visto na Figura 2.9. Esta propriedade permite que elétrons sejam promovidos a níveis de energia superiores quando o material é submetido a alguma fonte energética suficiente para tal. Já em materiais condutores, os elétrons podem se movimentar livremente entre BV e BC e em isolantes o acesso de elétrons a BC é bastante restrito.

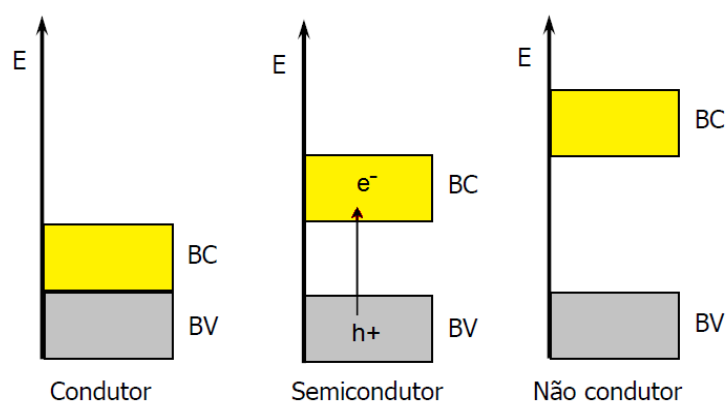


Figura 2.9: Representação das bandas eletrônicas nos sólidos
(Adaptado de TEIXEIRA e JARDIM (2004)).

O processo fotocatalítico acontece da seguinte forma: a energia luminosa (fóton) incide sobre um semicondutor; se esta energia for igual ou maior que a energia da banda proibida (*band-gap*) do semicondutor, elétrons são excitados da banda de valência para banda de condução (e^-_{BC}), formando vacâncias (h^+_{BV}) na banda de valência. Estes pares elétron-vacância, desde que não se recombinem, podem participar de subseqüentes reações de oxidação e redução com espécies que se encontrem adsorvidas na superfície do semicondutor, causando a degradação (quebra/oxidação) dos compostos orgânicos presentes do meio reacional (HERRMANN, 1999; CHATTERJEE e DASGUPTA, 2005).

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron-vacância, o qual resulta na liberação de calor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A Figura 2.10 apresenta um esquema dos processos que envolvem uma reação fotocatalítica. Primeiramente, a absorção de fótons promove a geração do par elétron-vacância. Imediatamente, os elétrons fotoexcitados são capturados por um aceptor eletrofilico, que pode ser oxigênio adicionado ao meio aquoso, ao passo que a água adsorvida reage com a vacância de carga positiva, gerando os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), principal agente responsável pela oxidação em processos oxidativos avançados. A oxidação através desses radicais é chamada de *fotocatálise indireta*. Acontece também, que o composto reagente

pode ser oxidado diretamente na vacância positiva, processo este chamado de *fotocatálise direta*.

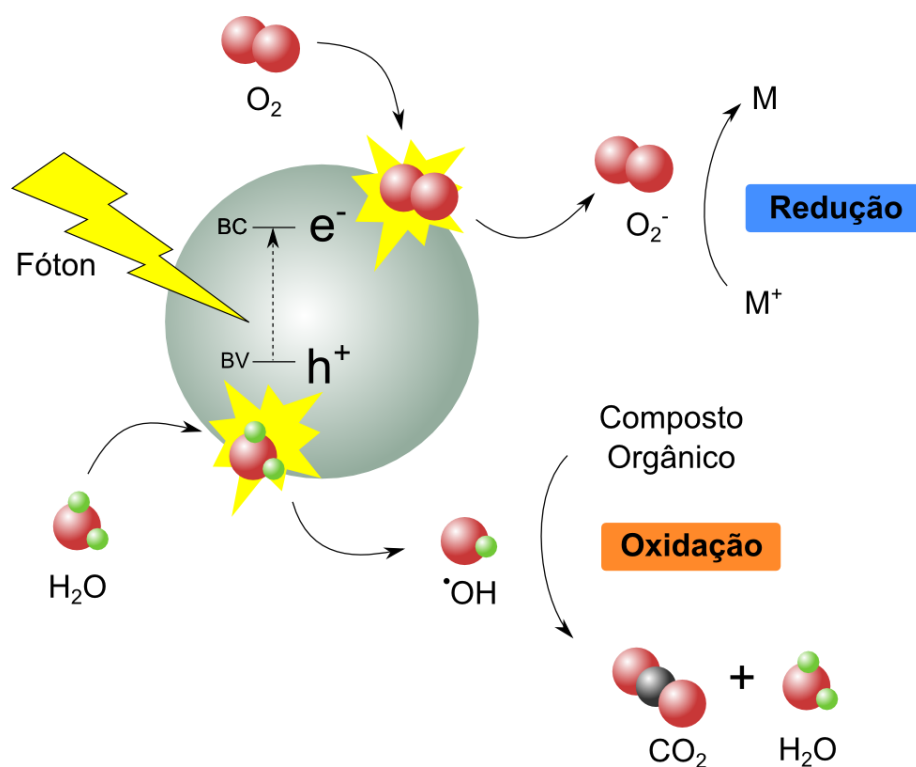


Figura 2.10: Esquema de um processo fotocatalítico indireto (autoria própria).

Os fundamentos da fotocatalise (reações envolvidas, variáveis influentes e aparatos utilizados) vêm sendo recorrentemente discutidos em teses e dissertações (SOARES, 2005; TAFFAREL, 2007; ESPINDOLA, 2010), livros (*Photocatalysis Science and Technology* (KANEKO e OKURA, 2002); *Photocatalytic Reaction Engineering* (LASA *et al.*, 2005)) e artigos dedicados à revisão bibliográfica (FOX e DULAY, 1993; MILLS e HUNTE, 1997; HERRMANN, 1999; SERPONE e EMELINE, 2002; GOGATE e PANDIT, 2004; HERRMANN, 2005) e, por esta razão, optou-se por não incluí-los no texto da presente tese.

2.2.1. Catalisadores

Os catalisadores empregados em fotocatalise, em sua maioria, são semicondutores como o TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SnO_2 , GaP , Fe_2O_3 , entre outros (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; GOGATE e PANDIT, 2004). A Tabela 2.4 apresenta a energia de banda proibida (E_g) dos semicondutores mais importantes. Dentre estes, o dióxido de titânio (TiO_2) apresenta, segundo a literatura, um maior aproveitamento quântico, que é uma razão entre

a quantidade de reagente consumido e a quantidade de radiação fornecida. É de longe o semicondutor mais usado em estudos fotocatalíticos.

Tabela 2.4: Energias de banda proibida de alguns semicondutores importantes (HERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*, 2009).

Semicondutor	E_g (eV)	Comprimento de onda para excitação (nm)
TiO ₂	3,2	388 (UV)
ZnO	3,2	388 (UV)
ZnS	3,6	344 (UV)
CdS	2,4	517 (Vis.)
WO ₃	2,7	459 (Vis.)
Fe ₂ O ₃	2,3	539 (Vis.)

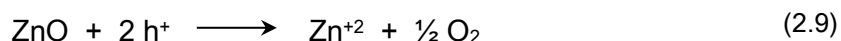
As propriedades mais importantes de um fotocatalisador são suas propriedades eletrônicas (energia de banda proibida, eficiência de separação de cargas) e físicas (área específica, volume de poros, morfologia, cristalinidade). A maioria dos processos fotocatalíticos é conduzida em meio líquido com partículas em suspensão, sendo desejáveis partículas de menor tamanho possível, pois isto aumenta a área específica disponível tanto para acesso à radiação quanto para adsorção dos compostos envolvidos. Ainda, é desejável que o semicondutor seja formado por estruturas nanométricas, pois tal propriedade também contribui para maiores áreas específicas (MOURÃO *et al.*, 2009).

A atividade de um fotocatalisador depende intrinsecamente das estruturas atômicas na superfície do sólido, uma vez que este arranjo determina a adsorção dos reagentes, além da transferência dos elétrons fotoexcitados para as moléculas adsorvidas (LIU *et al.*, 2011).

2.2.1.1. Fotocatalisadores de ZnO

O óxido de zinco é um semicondutor que vem sendo bastante estudado como alternativa ao TiO₂, pois além de ter energia de banda proibida equivalente (3,2 eV), apresenta baixo custo e facilidade de síntese. Na literatura, pode-se encontrar diversos trabalhos que relatam desempenho superior do ZnO em relação ao TiO₂ em alguns casos específicos (KHODJA *et al.*, 2001; DANESHVAR *et al.*, 2004; SHUKLA *et al.*, 2010; HAN *et al.*, 2012). Adicionalmente, este material apresenta baixa toxicidade, alta estabilidade

mecânica, além de razoável absorção de radiação visível (DI PAOLA *et al.*, 2012; REZAPOUR e TALEBIAN, 2012). No entanto, o ZnO possui uma desvantagem importante em relação ao TiO₂, que é a fotocorrosão, ou seja a perda mássica de ZnO pela liberação de íons Zn⁺² na solução aquosa, como na Equação (2.9). Felizmente, já existem trabalhos na literatura onde foi conseguido produzir amostras de ZnO protegidas deste fenômeno (VU *et al.*, 2013; HAN *et al.*, 2014).



O ZnO apresenta-se em duas formas cristalinas, a wurtzita (hexagonal) e a zinblende (cúbica). A estrutura cristalina mais comum é a wurtzita (Figura 2.11), mais estável em temperaturas e pressões ambientes (COLEMAN e JAGADISH, 2006). Como se pode ver na Figura 2.11, cada átomo de Zn é cercado por 4 átomos de oxigênio e vice-versa, na forma de um tetraedro. A célula unitária está destacada pela linha contínua.

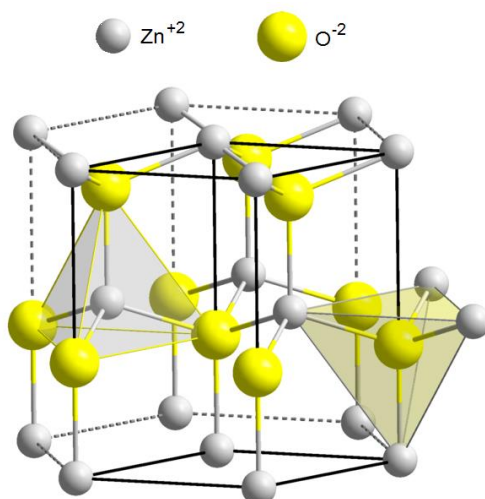


Figura 2.11: Estrutura cristalina do ZnO na forma wurtzita (COLEMAN e JAGADISH, 2006; WIKIPEDIA, 2014).

Dentre as propriedades físicas do ZnO, a morfologia (forma das micro e nanoestruturas) é uma característica importante para fotocatálise, pois afeta propriedades relevantes, como a área específica (MOHAJERANI *et al.*, 2009) e a exposição de planos (HAN, X. G. *et al.*, 2009). O ZnO pode ser sintetizado em uma grande variedade de morfologias, como esferas, bastões, pastilhas, flores, agulhas, flocos, tubos, anéis, pirâmides, entre outros (LI e HANEDA, 2003; HAN, X. G. *et al.*, 2009; ANAS *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011; XIE *et al.*, 2011). Em estudos envolvendo fotocatálise, geralmente o ZnO é empregado na forma nanoparticulada (nanoesferas), o que proporciona maior área

específica, importante na fotocatalise direta. A forma de nanopartículas também favorece outras propriedades, como a quantidade de defeitos na superfície (HARIHARAN, 2006). Estruturas como bastões, agulhas, discos, flocos, pirâmides, flores e estrelas geralmente têm tamanho na ordem de micrometros, como se pode observar em diversas sínteses descritas na literatura (LI e HANEDA, 2003; HAN, X. G. *et al.*, 2009; DUAN *et al.*, 2011). Observa-se em muitos trabalhos que, em geral, estruturas micrométricas como bastões, estrelas e discos não dispõem de mais de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto nanoesferas chegam a proporcionar áreas específicas maiores que $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Todavia, o efeito direto da morfologia do ZnO em sua fotoatividade ainda não está bem elucidado, como evidenciado no trabalho de LI e HANEDA (2003), em que não se obteve uma relação direta entre morfologia e desempenho fotocatalítico.

Nos últimos anos, têm-se dado crescente atenção ao estudo com planos cristalinos de semicondutores. A chamada engenharia de faces cristalinas (*crystal facet engineering*) visa manipular a formação e exposição dos planos cristalinos e, com isso, alterar a atividade e seletividade do fotocatalisador (LIU *et al.*, 2011). O primeiro trabalho relevante no assunto é de YANG *et al.* (2008), que reportaram resultados sobre TiO_2 na forma anatase com planos (001) altamente energéticos. No caso do ZnO, em estudos fotocatalíticos, tem-se dado maior atenção ao estudo com os planos polares, que são os planos contendo somente Zn^{+2} [0001] ou O^{-2} [000 $\bar{1}$], fato que causa um desequilíbrio eletrostático localizado nestas faces (WÖLL, 2007) e um momento dipolar (BARUAH e JOYDEEP, 2009). Os demais planos contêm os dois elementos, sendo menos energéticos que os planos polares (BARUAH e JOYDEEP, 2009). Na Figura 2.12 foram compilados esquemas e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para ilustrar a disposição de faces do ZnO na forma wurtzita. Quando as faces polares são dominantes, as nanopartículas geralmente assumem formas achatadas, como discos. Por outro lado, quando os planos polares não são privilegiados, as estruturas obtidas tendem a ser na forma bastões.

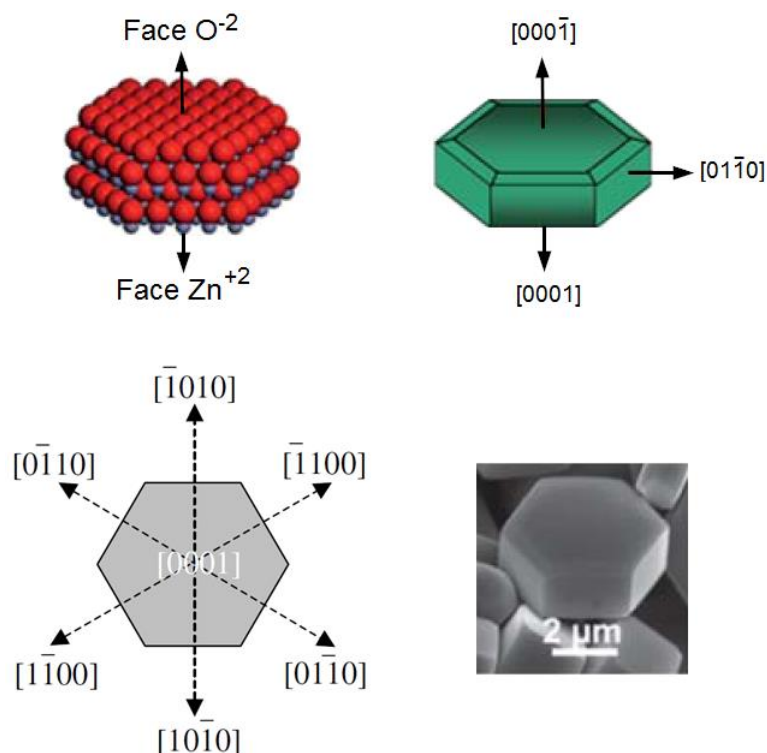


Figura 2.12: Representação de faces cristalinas do ZnO e microscopia de estrutura com predominância de faces polares (WANG, 2004; WANG *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2012).

Alguns trabalhos relatam maior atividade fotocatalítica para amostras com maior quantidade de planos polares (MCLAREN *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2009; ZENG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2012; BOPPELLA *et al.*, 2013). Dentre as possíveis explicações para estes resultados, está o fato de que esses planos proporcionam uma melhor separação das cargas foto geradas (WANG *et al.*, 2011). Também se aponta a relação da maior atividade com a menor estabilidade termodinâmica destas faces em relação às faces não-polares (BOPPELLA *et al.*, 2013). Além disso, a maior fotoatividade destes planos também pode ser atribuída ao maior poder de adsorção química devido ao desequilíbrio de cargas pela maior presença de Zn^{+2} na face $[0001]$ e de O^{-2} na face $[000\bar{1}]$. Isto proporcionaria um aumento na adsorção de ^-OH e O_2 , conseqüentemente aumentando a formação dos agentes *OH e O_2^- . (MCLAREN *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2012).

Na literatura, o método mais empregado para obtenção destas estruturas de ZnO é via tratamento hidrotérmico, onde o material precursor proveniente de uma precipitação é tratado termicamente em autoclave. O tratamento hidrotérmico é o que promove o crescimento do cristal de ZnO a partir do material precursor (WANG *et al.*, 2011; CHOI *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2012). Como a energia envolvida na formação de cada face irá determinar seu tamanho, menores energias implicam em maiores áreas de face e vice-

versa (WANG, 2004). Geralmente, na literatura, este controle da formação dos planos tem sido feito através da variação dos sais precursores utilizados (acetato, nitrato, sulfato e cloreto de zinco), dos agentes de precipitação (NaOH, hexametilenotetramina) bem como na variação da proporção destes reagentes (WANG *et al.*, 2011; BOPPELLA *et al.*, 2013). Outra estratégia recorrente é a utilização de agentes para controle de crescimento como polivinilpirrolidona (HE *et al.*, 2013), íons metálicos (JOO *et al.*, 2011), álcoois (LIU *et al.*, 2009) e tensoativos como o dodecil sulfato de sódio (CHOI *et al.*, 2012) e citrato de sódio (DAS *et al.*, 2013).

2.3. Oxidação fotocatalítica do Glicerol

A reação de oxidação fotocatalítica do glicerol (OFG), basicamente, segue os mesmos processos clássicos de oxidação fotocatalítica direta e indireta, incluindo até mesmo comportamento de pseudo-primeira ordem para o consumo de glicerol, como reportado no trabalho de MAURINO *et al.* (2008). O diferencial é que as condições precisam ser mais brandas e controladas, pois neste caso não se deseja oxidar totalmente a molécula de glicerol e, principalmente, oxidar o produto de interesse.

Há um considerável histórico na literatura de trabalhos envolvendo oxidação fotocatalítica de álcoois, como metanol (ISMAIL *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2014), etanol (MURCIA *et al.*, 2013; SANNINO *et al.*, 2013), propanol (IYER *et al.*, 2010), dióis (ABDELWAHAB *et al.*, 2012), álcoois alílicos e alifáticos (MOLINARI *et al.*, 2009; MOLINARI *et al.*, 2010), e álcoois aromáticos (TANAKA *et al.*, 2011; YURDAKAL e AUGUGLIARO, 2012; DAI *et al.*, 2014), o que revela um latente interesse na aplicabilidade da fotocatalise não somente na degradação de contaminantes, mas também na síntese de compostos. Adicionalmente, uma considerável fração destes trabalhos reporta resultados promissores em termos de seletividade, o que é um dos pontos chave deste tipo de reação. A grande maioria dos trabalhos encontrados fez uso, obviamente, de TiO₂ como catalisador, sendo que alguns indicam estreita relação da seletividade com as propriedades superficiais deste semicondutor, sugerindo que esta variável possa ser manipulada através da presença de aditivos ao catalisador, como metais nobres, não-metais e até mesmo outros semicondutores (MOLINARI *et al.*, 2013).

No caso específico da oxidação fotocatalítica do glicerol, como já relatado, são escassos na literatura trabalhos envolvendo este tema, sendo que quando se deu início a esta tese, só haviam sido publicados 4 trabalhos. Na sequência, foram compiladas as

informações mais importantes desses trabalhos encontrados na literatura até o início deste estudo, os quais estão listados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Trabalhos encontrados na literatura envolvendo oxidação fotocatalítica do glicerol.

Título (traduzido)	Autores
Transformação do glicerol através de fotocatalise: uma possível rota para obtenção de compostos de valor agregado.	MAURINO <i>et al.</i> (2008)
Oxidação fotocatalítica de glicerol em suspensões aquosas de TiO ₂ .	AUGUGLIARO <i>et al.</i> (2010)
Propriedades fotocatalíticas de decatungstato de sódio suportado em sílica sol-gel na oxidação do glicerol.	MOLINARI <i>et al.</i> (2012)
Glicerol como molécula teste para desvendar mecanismos de oxidação fotocatalítica	MINERO <i>et al.</i> (2012)

O título pouco específico do trabalho de MAURINO *et al.* (2008) é um indício de este ter sido o trabalho pioneiro no assunto. O trabalho compara dois catalisadores comerciais de TiO₂ na reação de oxidação fotocatalítica do glicerol e avalia os produtos de transformação gerados. Também estuda o efeito da concentração inicial de glicerol (0,02 – 109 mM) na taxa de reação e seletividade. Os principais resultados foram que, nas condições estudadas, a seletividade foi maior para produtos de oxidação primária, principalmente dihidroxiacetona (DHA) e gliceraldeído (GAD). A seletividade para estes compostos aumenta quanto maior for a quantidade de glicerol no meio, devido à competição por espécies ou sítios oxidativos entre estes compostos. A conversão de glicerol aumenta com a diminuição na concentração inicial desta espécie química. O maior rendimento para DHA+GAD foi obtido com o catalisador P25 da Degussa e pH 7.

AUGUGLIARO *et al.*, (2010) foi o segundo artigo publicado sobre a oxidação fotocatalítica do glicerol (os autores chegam a destacar o fato de haver registro de somente um trabalho sobre o assunto até então, fazendo referência a MAURINO *et al.*, (2008)). Neste estudo, foi avaliado o desempenho de catalisadores de TiO₂ preparados em laboratório em comparação com duas amostras comerciais. Longos tempos de reação foram necessários para atingir 35% de conversão do glicerol, sendo que o catalisador comercial da Sigma-Aldrich foi o que atingiu essa conversão mais rapidamente (≈ 7 h). Os produtos detectados foram DHA, GAD e ácido fórmico. As seletividades variaram significativamente, tendo ocorrido considerável produção de CO₂, o que indica oxidação completa do glicerol. Curiosamente, o catalisador TiO₂ preparado contendo somente a fase rutilo (conhecida por apresentar baixa ou nula atividade fotocatalítica) mostrou atividade

superior à amostra contendo somente a fase anatase. Por outro lado, a fase anatase apresentou maior seletividade aos produtos de interesse.

MOLINARI *et al.*, (2012) utilizaram um catalisador de $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ suportado em SiO_2 e também não suportado. Após 120 minutos, foi obtida uma conversão de 63% usando-se catalisador não-suportado e de 31% para o suportado. No entanto, o catalisador suportado apresentou seletividade consideravelmente maior para o GAD, cerca de 60%. Os autores atribuem este aumento na seletividade à sílica, que favorece a adsorção do glicerol. Destaca-se também a pouca quantidade de CO_2 medida, menor que 3%.

MINERO *et al.* (2012), do mesmo grupo do primeiro trabalho aqui referenciado sobre OFG (MAURINO *et al.*, 2008), usaram o glicerol como molécula teste para estudar os mecanismos fotocatalíticos do TiO_2 . O objetivo neste trabalho foi avaliar o comportamento da reação quando a fotocatalise direta é inibida. Para fazer esta inibição, foi adicionado flúor ao meio, pois este adsorve preferencialmente ao catalisador, inibindo a adsorção do glicerol. Para tanto, os autores usaram NaF, mas não deram detalhes de como isso foi feito. Os resultados obtidos para os dois casos foram drasticamente diferentes, como pode ser visto na Figura 2.13. Sem a inibição da fotocatalise direta (reação normal) os principais produtos foram formaldeído e glicolaldeído, o que indica que, quando em contato com o catalisador (h^+_{BV}), a molécula do glicerol é quebrada. Por outro lado, quando a fotocatalise direta é inibida, os principais produtos foram o GAD e DHA, indicando que o glicerol é oxidado majoritariamente pelos radicais $\cdot\text{OH}$, sem quebrar a cadeia.

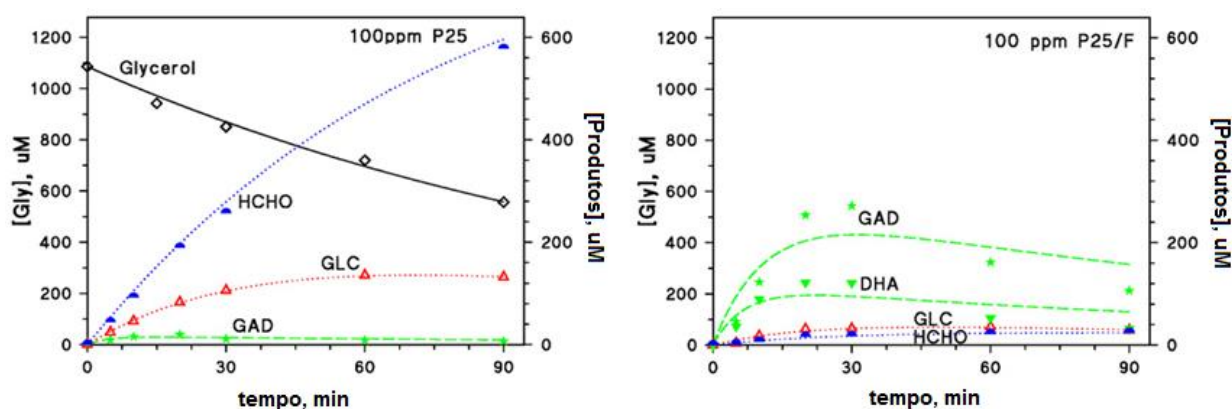


Figura 2.13: Resultados obtidos por MINERO et al. (2012) em estudos com inibição da fotocatalise direta (figura adaptada).

A Tabela 2.6 apresenta um resumo das principais condições experimentais usadas nos três trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 2.6: Configurações experimentais dos trabalhos encontrados na literatura.

	MAURINO <i>et al.</i> (2008)	AUGUGLIARO <i>et al.</i> (2010)	MOLINARI <i>et al.</i> (2012)
Catalisador	TiO ₂	TiO ₂	Na ₄ W ₁₀ O ₃₂
Conc. Glicerol (mM)	0,02 – 109	10 – 100	10
Radiação / Potência	UV 360 nm / n.d.	UV 360 nm / 1,2 mW cm ⁻²	UV > 290 nm / 15 mW cm ⁻²
Volume (mL)	5	220	15
Temperatura (°C)	30	45	25
Tempo de escuro (min)	60	30	-

Pôde-se observar nestes trabalhos que alguns deles exploraram aspectos avançados deste processo, como teste de diferentes reatores (AUGUGLIARO *et al.*, 2010) e uso de catalisadores pouco convencionais (MOLINARI *et al.*, 2012), sem antes terem sido estudadas questões mais fundamentais desta reação, como a influência dos parâmetros reacionais básicos, ou uso de outros catalisadores comumente empregados, como ZnO, CdS ou WO₃. A oxidação fotocatalítica do glicerol é um processo ainda no seu princípio, havendo um considerável espaço para pesquisa e desenvolvimento, principalmente no que tange melhoria de seletividade e estudos em escalas maiores.

No decorrer do desenvolvimento da presente tese, foram encontrados publicados na literatura somente mais 3 artigos relativos a este tema, que estão listados na Tabela 2.7.

O trabalho de PANAGIOTOPOULOU *et al.* (2013) foi focado no estudo dos caminhos de reação usando um catalisador de Pt/TiO₂. Para tanto, foram identificados os produtos tanto da reação de oxidação, quanto de fotorreforma do glicerol. Quando o glicerol é fotorreformado (na ausência de O₂), além de CO₂, também é produzido H₂. Em ambos os casos, (oxidação e reforma fotocatalíticas), os produtos identificados foram basicamente os mesmos (gliceraldeído, hidroxiacetona, acetona, acetaldeído, etanol e metanol), o que levou a conclusão de que os caminhos de reação são os mesmos para ambos os casos, sendo que o elétron fotogerado reduz o O₂, no caso da oxidação, e reduz a água para H₂, no caso da fotorredução. Determinou-se também que a conversão do glicerol é maior para o caso da oxidação. Também foi confirmado o que vem se observando repetidamente na literatura,

que é o considerável aumento na fotoatividade usando-se Pt como capturador de elétrons fotogerados.

Tabela 2.7: Trabalhos encontrados na literatura envolvendo oxidação fotocatalítica do glicerol, após o início da presente tese.

Título (traduzido)	Autores
Cinética e mecanismos das reações de foto-oxidação e foto-reforma do glicerol em água sobre TiO ₂ e Pt/TiO ₂	PANAGIOTOPOULOU <i>et al.</i> (2013)
Bi ₂ WO ₆ como fotocatalisador altamente seletivo na oxidação do glicerol a dihidroxiacetona sob luz visível	ZHANG <i>et al.</i> (2013)
Conversão fotocatalítica do glicerol seletiva a glicolaldeído em solução aquosa usando TiO ₂ com planos cristalinos ajustados	CHONG <i>et al.</i> (2014)

ZHANG *et al.* (2013) publicaram um estudo que até o momento foi o mais expressivo em termos de seletividade. Foi desenvolvido um catalisador de Bi₂WO₆ que proporcionou mais de 90% de seletividade para DHA, para 96% de conversão de glicerol, o que indica que o produto praticamente não sofreu oxidação, gerando um rendimento até então altíssimo, de 87%. Os autores atribuem a alta seletividade ao fato de este catalisador não operar por fotocatalise indireta, evitando a formação de radicais [•]OH, que são agentes oxidantes pouco seletivos. A baixa oxidação de DHA foi atribuída ao fato de esta molécula não se adsorver tão facilmente à superfície do Bi₂WO₆, comparada à molécula de glicerol. Inclusive foi realizado o mesmo teste de oxidação fotocatalítica somente com DHA e a conversão foi de somente 7% após 5 h (a conversão de glicerol havia sido de 96% para este mesmo tempo). Outro aspecto importantíssimo é que as reações foram conduzidas sob radiação visível, graças à baixa energia de banda proibida deste semiconductor, que foi medida como sendo em torno de 2,8 eV. Os autores ainda apresentaram uma metodologia para separação da DHA após a reação, que será abordada no próximo subitem (2.3.1).

A publicação mais recente encontrada até o momento (CHONG *et al.*, 2014) apresentou um estudo sobre a influência das faces cristalinas do TiO₂ na seletividade para glicolaldeído (também chamado de hidroxiacetaldeído). Como resultados, a amostra rutilo com alta percentagem de planos (110) foi a mais seletiva a este produto, enquanto as amostras compostas por anatase, com maioria de planos (101) ou (001), proporcionaram seletividade de 49% e 16%, respectivamente. A conversão não foi superior a 20% após 2h, para todas as amostras.

2.3.1. Análise e separação dos produtos da reação

No que se refere à análise dos produtos, na maioria dos trabalhos foi feito uso de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O tipo de coluna geralmente empregada para separação dos produtos de oxidação do glicerol são as de troca iônica (*ion exchange column*), cuja fase estacionária consiste em partículas de poliestireno divinilbenzeno sulfonado com contra-íons que podem ser H⁺, Ca⁺⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺ ou Pb⁺⁺. Nos trabalhos envolvendo análise de produtos de oxidação do glicerol, colunas com contra-íon H⁺ são majoritariamente usadas (DEMIREL-GÜLEN *et al.*, 2005; GIL *et al.*, 2011; RODRIGUES, ELODIE G. *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012). As colunas com íons metálicos são mais empregadas para análise de oligossacarídeos e açúcares como glicose e xilose². Colunas desse tipo geralmente estão disponíveis nas dimensões 300 mm × 7,8 mm.

A fase móvel utilizada nos trabalhos recém citados geralmente era uma solução levemente ácida de H₂SO₄ (1 - 5 mM). O sistema de detecção, na maioria dos casos, era o índice de refração.

A separação dos produtos de oxidação do glicerol, visando aplicação comercial, é um ponto bastante crítico neste processo, por dois motivos principais: (i) as moléculas são muito semelhantes entre si, principalmente no caso do gliceraldeído, dihidroxiacetona e do próprio glicerol; (ii) a grande variedade de produtos que podem vir a ser produzidos.

A quase inexistente literatura sobre produção de gliceraldeído a partir de glicerol implica também na escassez de informações sobre sua separação. Trata-se de uma questão que precisa ser explorada e resolvida tanto quanto a produção de gliceraldeído em si. Para a dihidroxiacetona, no entanto, já existem alguns trabalhos reportando a sua separação do meio reacional de oxidação do glicerol. Por exemplo, PAINTER *et al.* (2010), em estudo sobre produção de DHA por oxidação catalítica de glicerol, utilizou a seguinte metodologia para separação e purificação do produto: após a remoção do catalisador por precipitação, o conteúdo reacional foi filtrado usando éter etílico como eluente. Em seguida a DHA foi purificada por cromatografia, usando uma coluna de sílica gel e acetona, conseguindo-se recuperar 92% da DHA produzida. Já ZHANG *et al.* (2013), pelo fato de terem obtido mais de 90% de seletividade para DHA na oxidação fotocatalítica do glicerol, separaram este produto, juntamente com o glicerol, através de evaporação. Posteriormente,

² Catálogo comercial Phenomenex REZEX HPLC Columns, 2005.

a DHA foi separada do glicerol remanescente por centrifugação. A Figura 2.14 apresenta os resultados obtidos após as etapas de separação.

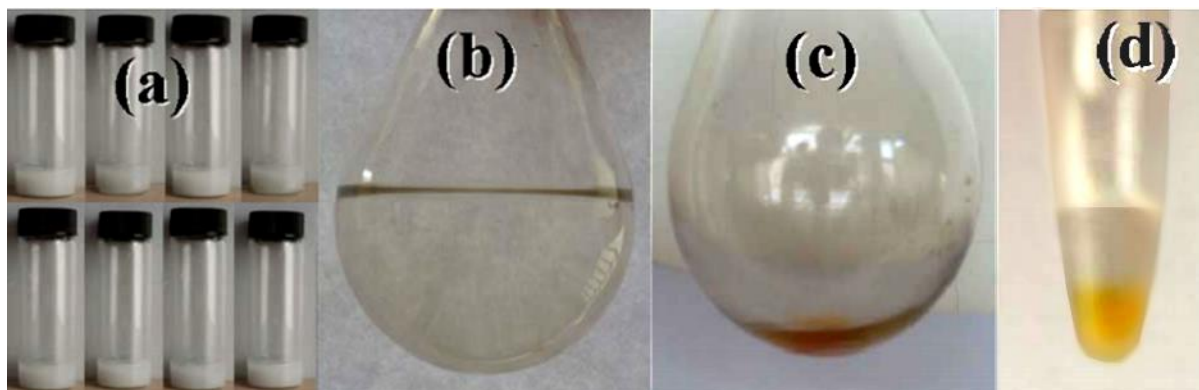


Figura 2.14: Etapas de separação da DHA reportada por ZHANG *et al.* (2013). (a) suspensão após a reação; (b) solução após remoção do catalisador por centrifugação; (c) solução remanescente após a evaporação a vácuo a 328 K; (d) solução bifásica obtida após centrifugação, sendo a parte superior constituída de glicerol e água e a inferior, amarelada, de DHA).

3. Metodologia Experimental

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e descritas as metodologias usados no presente estudo.

3.1. Materiais

Os materiais foram utilizados da forma que foram recebidos, sem processamento adicional. A Tabela 3.1 apresenta a relação de todos os insumos utilizados nos testes, bem como a finalidade de cada um.

Tabela 3.1: Lista dos materiais utilizados neste trabalho.

Material	Pureza	Estado Físico	Marca	Utilização
ZnO	> 99%	Sólido, pó	Merck	Catalisador
TiO ₂	-	Sólido, pó	Degussa (P25)	Catalisador
Glicerol	> 99,5%	Líquido	Nuclear	Reações, referência analítica
Dihidroxiacetona	99,7%	Sólido	Alpha Química	Padrão analítico
Gliceraldeído	> 90%	Sólido	Sigma-Aldrich	Padrão analítico
Glicolaldeído	-	Sólido	Sigma-Aldrich	Padrão analítico
Formaldeído	37%	Líquido	Dinâmica	Padrão analítico
Ácido Fórmico	85%	Líquido	Synth	Padrão analítico
Ácido Glicólico	> 99%	Sólido	Sigma-Aldrich	Padrão analítico
Ácido Glicérico	-	Sol. aq. 2 M	TCI	Padrão analítico
Ácido Hidroxipirúvico	> 95%	Sólido	Sigma-Aldrich	Padrão analítico
Ácido Tartrônico	> 97%	Sólido	Sigma-Aldrich	Padrão analítico

Ácido Oxálico	> 99,5%	Sólido hidratado	Vetec	Padrão analítico, preparação de catalisadores
Etanol	> 99,5%	Líquido	Nuclear	preparação de catalisadores
Acetato de Zinco	> 98%	Sólido hidratado	Vetec	preparação de catalisadores
Nitrato de Zinco	> 98%	Sólido hidratado	Vetec	preparação de catalisadores
Carbonato de Amônio	P. A.	Sólido	Vetec	preparação de catalisadores
Cloreto de Zinco	> 98%	Sólido hidratado	Chem-Supply	preparação de catalisadores
Dodecil Sulfato de Sódio	> 99%	Sólido	Sigma-Aldrich	preparação de catalisadores
Isobutanol	> 99%	Líquido	Sigma-Aldrich	preparação de catalisadores
Hidróxido de Sódio	> 97%	Sólido	Ajax Finechem	preparação de catalisadores
Hidróxido de Sódio	> 95%	Sólido	Nuclear	solução para ajuste de pH
Ácido Sulfúrico	95-98%	Líquido	Dinâmica	solução para ajuste de pH, acidificação fase móvel CLAE
Ácido Fosfórico	85%	Líquido	F. MAIA	acidificação fase móvel CLAE

3.2. Sistema fotocatalítico

O aparato experimental usado nos ensaios de oxidação fotocatalítica de glicerol consiste basicamente em um reator batelada (recipiente de vidro em borossilicato aberto contendo a solução com o reagente e catalisador) sobre o qual é colocada uma lâmpada emissora de radiação UV. Também é necessário uso de agitação magnética e borbulhador de ar, para fornecer oxigênio ao meio. Antes de iniciar a reação propriamente dita, o meio reacional é mantido protegido de radiação por 30 min, para atingir o equilíbrio de adsorção-desorção entre reagente e catalisador.

O sistema fotocatalítico usado neste trabalho (Figura 3.1) era constituído de um copo béquer de 100 mL, colocado no interior de um recipiente de vidro encamisado para aquecimento/resfriamento. A irradiação era feita por uma lâmpada de vapor de mercúrio (*Philips, 125 W*), com emissão em torno de 365 nm, da qual foi retirado o composto esbranquiçado que bloqueia os raios UV. A aeração era feita por um compressor de 15 W e a agitação do meio reacional por um agitador magnético. A temperatura do meio reacional era monitorada por um termopar do tipo K e mantida constante através de um banho termostático externo que alimentava o encamisamento do reator. Para a coleta de

amostras, foi utilizado um sistema seringa-catéter. O volume reacional utilizado foi de 30 mL. Após montado, o sistema ficava protegido da luz durante 30 minutos, para o período de adsorção e estabilização da lâmpada (Figura 3.2). Após este período, o reator era exposto à radiação e eram feitas coletas de 1 mL a cada 30 min ou 1 h.

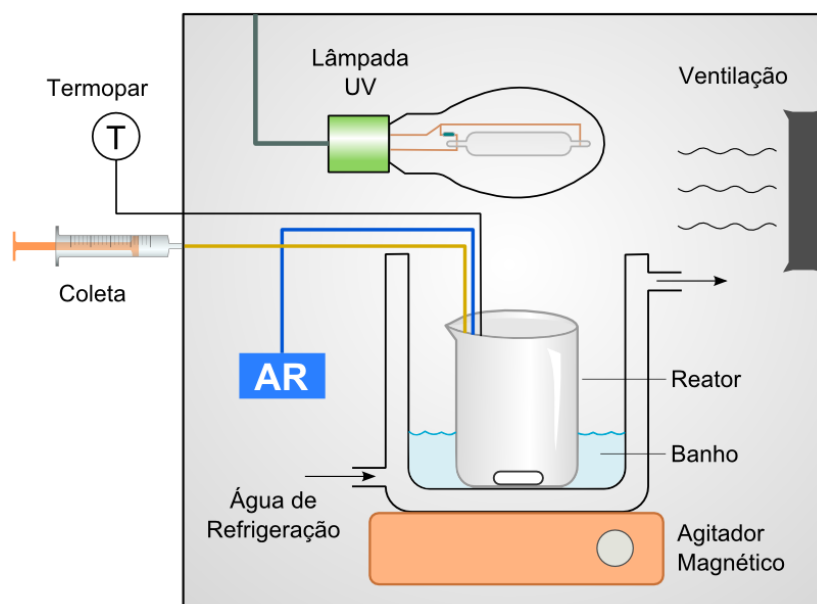


Figura 3.1: Esquema da montagem onde foram feitos os testes de oxidação fotocatalítica do glicerol.

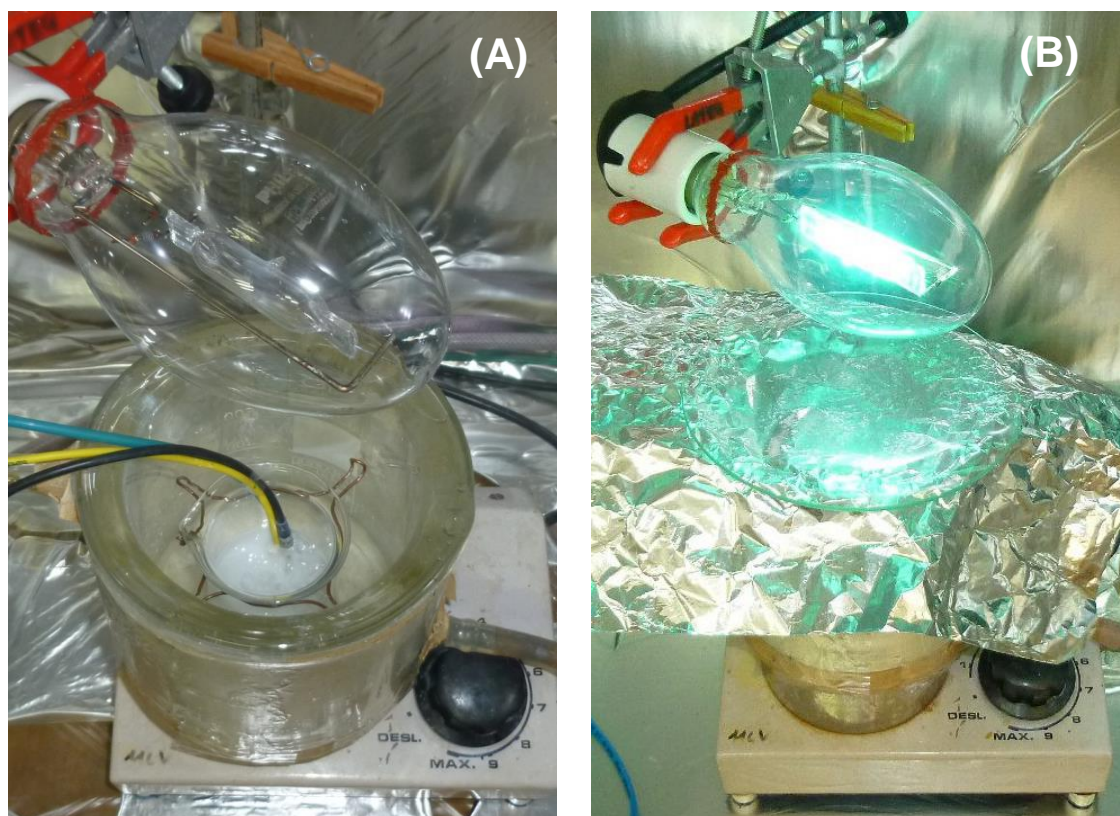


Figura 3.2: (a) Sistema reacional montado e (b) reator encoberto para período de adsorção.

3.2.1. Realização dos experimentos fotocatalíticos

A realização dos testes fotocatalíticos seguia a rotina descrita a seguir. As principais etapas serão detalhadas na sequência.

Preparação

1. Medição e ajuste da radiação UV.
2. Preparação da solução de glicerol.
3. Ajuste do pH (quando necessário).
4. Coleta da alíquota pré-adsorção ($t = -30$ min.)
5. Pesagem de catalisador.
6. Adição da solução e do catalisador no reator.
7. Colocação do termopar, sonda de coleta, tubo de aeração e barra de agitação magnética.
8. Cobertura do reator para o período de adsorção.
9. Acionamento do banho térmico e ventilação.
10. Acendimento da lâmpada e acionamento do cronômetro.

Reação

11. Após 30 minutos de escuro, é coletada a alíquota $t = 0$ min.
12. Retirada da cobertura do reator e início da contagem do tempo de reação.
13. Coletas em tempos pré-determinados.

Preparação das amostras para análise

14. Centrifugação.
15. Filtração.

Detalhamento das etapas:

Medição e ajuste da radiação UV

Todos os testes fotocatalíticos foram conduzidos sob radiação de 3 mW cm^{-2} , medida em torno de 365 nm, usando-se um radiômetro *Cole-Parmer - Radiometer Series 9811*, sempre antes de cada reação. O sensor do radiômetro era colocado em um béquer próprio para este fim, semelhante ao usado nas reações. Observava-se um tempo de 10 minutos após o acendimento da lâmpada para estabilização da mesma, para então fazer a

medição e o ajuste da radiação através da modificação na posição da lâmpada. Após o ajuste, a lâmpada não era mais tocada para evitar seu deslocamento e garantir que o ajuste se mantivesse para a reação.

Preparação da solução de glicerol

A solução de glicerol usada nas reações era preparada no momento da reação, a partir de uma solução estoque com concentração de 100 mM, preparada com glicerol detalhado na Tabela 3.1. A solução estoque era mantida sob refrigeração. A solução usada na reação era preparada em um balão volumétrico de 50 mL (sempre o mesmo), usando-se água deionizada. O volume de solução usado em cada reação (30 mL) era medido em uma proveta exclusiva para esta finalidade.

Ajuste do pH

Quando necessário, o pH da solução de glicerol era ajustado usando-se soluções de H_2SO_4 para ajuste ácido e de NaOH para ajuste alcalino. O ajuste era monitorado com um pHmetro *Marte MB-10*, devidamente calibrado antes de cada uso.

Coleta das amostras

As coletas durante a reação eram realizadas usando-se um sistema seringa-catéter. O volume em cada coleta era de 1 mL, que era imediatamente transferido para um *Eppendorf* de armazenamento. Instantes antes de cada coleta, era realizada uma ambientação do sistema coletor, através de admissão e devolução ao reator de certo volume de solução.

A nomenclatura das alíquotas foi feita de acordo com o tempo em que eram coletadas, sendo “-30 min” para a alíquota coletada antes de adicionar o catalisador; “0 min” para a alíquota coletada ao término do período de escuro; “30 min” a alíquota coletada aos 30 minutos de reação e assim sucessivamente.

Preparação das amostras para análise

A preparação das amostras para análise foi feita por centrifugação a 4000 rpm, para separação do catalisador e filtração através de membrana com porosidade de 0,2 μm , para

remoção de micropartículas que eventualmente não decantaram no processo de centrifugação. As amostras eram analisadas no mesmo dia da reação.

3.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As análises (identificação e quantificação) dos produtos da oxidação fotocatalítica do glicerol foram realizadas mediante técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) usando-se um cromatógrafo *Perkin-Elmer Series 200* (Figura 3.3). A coluna utilizada foi uma *Phenomenex Rezex RHM* (300 x 7,8 mm), específica para monossacarídeos. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C. A fase móvel utilizada foi água ultra purificada (milliQ, 18,2 M Ω ·cm), obtida através de equipamento próprio (*Millipore Direct-Q UV*). A vazão usada foi de 0,5 mL min⁻¹. O volume de amostra injetado era de 20 μ L, volume este que não era afetado pelo operador, pois era restrito ao tamanho do loop do injetor. A detecção era feita através de detector de índice de refração. As condições empregadas nas análises (coluna, fase móvel, vazão e temperatura) foram determinadas em testes preliminares.

Para as injeções, foi utilizada uma seringa para CLAE da marca *Hamilton*, de 50 μ L. Cada amostra era carregada 3 vezes no *loop* do injetor, para garantir total ambientação do mesmo. Como não se dispunha de tempo suficiente para analisar todas as amostras em duplicata, a maioria delas foi analisada uma única vez. Entretanto, a reprodutibilidade das análises era verificada periodicamente com injeções em duplicata de algumas amostras.

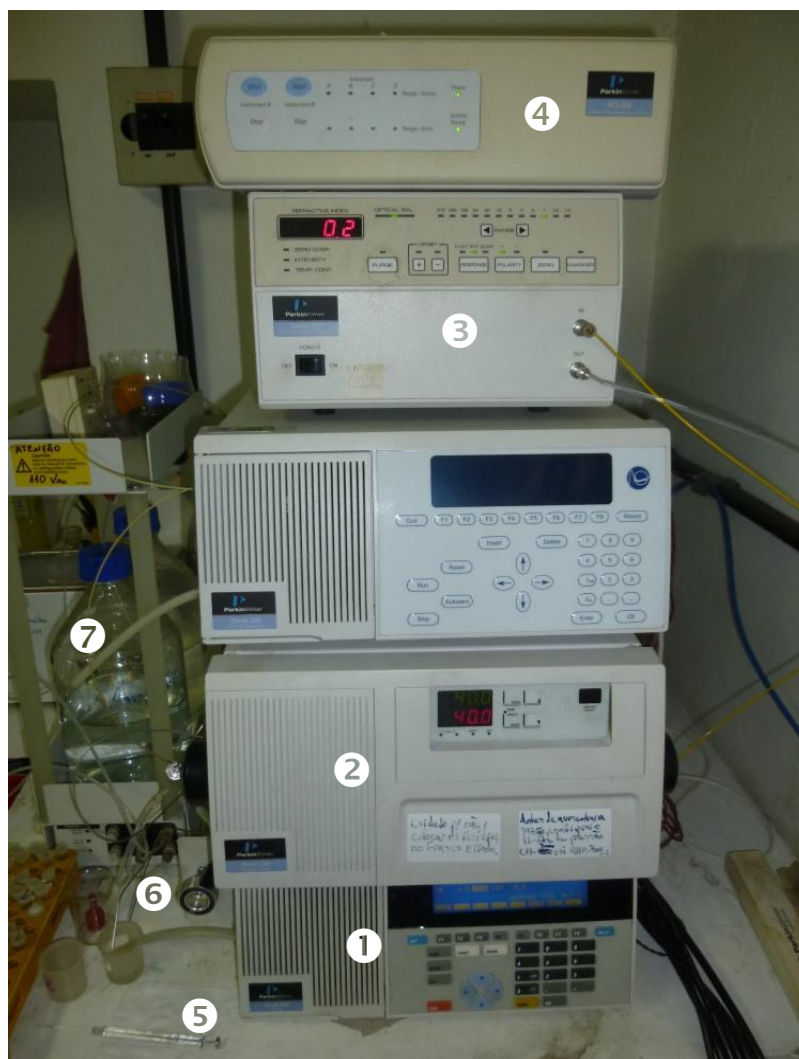


Figura 3.3: Cromatógrafo usado para as análises dos produtos da reação.

- 1) Bomba; 2) Forno/Coluna; 3) Detector; 4) Interface equipamento-computador; 5) Seringa de injeção; 6) Válvula de injeção; 7) Frasco de armazenamento da fase móvel.

3.3.1. Curvas de calibração

Para quantificação dos produtos, os resultados dos cromatogramas foram comparados com curvas de calibração obtidas com padrões adquiridos comercialmente (Tabela 3.1). Uma curva de calibração de um determinado analito é a relação entre concentrações conhecidas de soluções padrão e as respectivas áreas cromatográficas medidas. Daí determina-se uma constante de proporcionalidade k_i (Equação (3.1)), obtida através de regressão linear por mínimos quadrados, como descrito por SKOOG *et al.* (2005), capítulo 8. Esta constante também é chamada de fator de resposta.

$$C_i = k_i \cdot A_c \quad (3.1)$$

onde A_c é a área cromatográfica referente à concentração C do analito i .

A validade das curvas de calibração foi verificada através da determinação do coeficiente de correlação (R^2). Segundo a Resolução nº 899 da ANVISA (2003), para curvas de calibração de equipamentos analíticos, o valor de R^2 deve ser maior que 0,99 para que a curva seja aceitável.

3.3.2. Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a concentração de analito que produz um sinal de no mínimo três vezes o ruído da linha de base. Já o limite de quantificação (LQ), que é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão, foi determinado como sendo a concentração de analito que produz um sinal de dez vezes o ruído da linha de base (ANVISA, 2003).

3.3.3. Precisão analítica

De acordo com SKOOG *et al.* (2005), a precisão de um método analítico é a medida de sua repetibilidade, ou seja, a proximidade entre os resultados que foram obtidos exatamente da mesma forma. Para as análises em CLAE, a precisão analítica foi determinada através da variabilidade de uma série de injeções de um mesmo padrão. Para tal, usou-se uma solução de glicerol de concentração 1 mM. Também foram feitas injeções em dias diferentes ao longo de 3 meses, para verificar a estabilidade do sistema analítico com o tempo. A solução de glicerol para esta finalidade foi sempre a mesma, mantida sob refrigeração.

3.4. Testes fotocatalíticos preliminares

São testes necessários para determinar fatores básicos associados a esse tipo de reação (fotólise, adsorção) ou para determinação de fatores que eventualmente devem ser levados em consideração nos testes fotocatalíticos, como a evaporação de solvente.

3.4.1. Evaporação do solvente (água)

Nos primeiros testes, percebeu-se que a concentração no meio reacional aumentava com o tempo devido à evaporação de água, fazendo-se necessário determinar um fator de correção associado a esse efeito. A Figura 3.4 esquematiza o uso desse fator de correção.

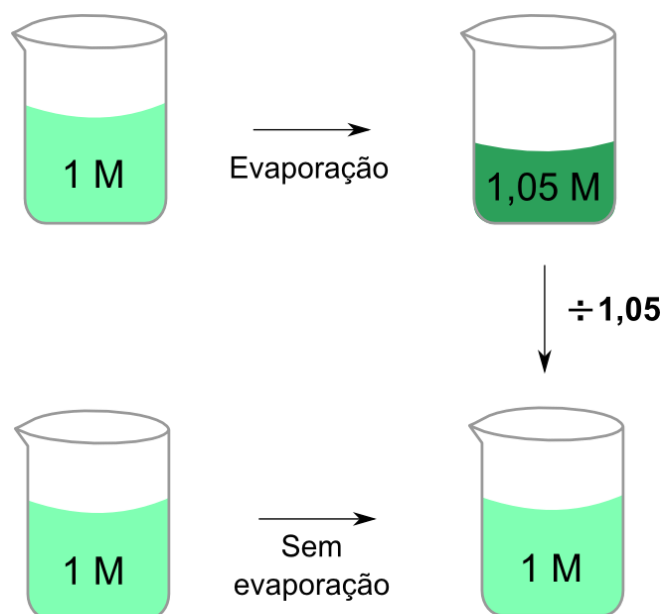


Figura 3.4: Esquematização da correção do efeito da evaporação do solvente (valores hipotéticos).

Assim, foi necessário determinar este fator de correção para os tempos de reação desejados. Para isso, foi realizado um teste de evaporação, o mais semelhante possível aos testes de oxidação fotocatalítica usados neste trabalho, em que uma solução de 30 mL com 1 mM de glicerol foi colocada sob agitação, controle de temperatura, borbulhamento e ventilação, porém sem catalisador e sem radiação para evitar qualquer consumo de glicerol por reação fotocatalítica. A concentração de glicerol foi então medida após 30, 60, e 120 minutos. Foi então determinada uma curva de evaporação, que permitiu calcular fatores para tempos intermediários, quando necessário. Foram feitas curvas de evaporação diferentes para as diferentes temperaturas usadas nos testes (30, 40 e 50 °C).

3.4.2. Fotólise

O teste de fotólise é necessário para se determinar a parcela de contribuição da radiação, isoladamente, no consumo do reagente. Para tal, foi realizado um teste em condições semelhantes a uma reação, porém sem a adição de catalisador. Neste teste, um volume de 30 mL de uma solução de glicerol 1 mM foi mantido sob radiação UV durante 2 horas (sob agitação, borbulhamento e temperatura de 30 °C). O período de 30 min de escuro também foi observado, mas neste caso somente para estabilização da lâmpada.

3.4.3. Adsorção

Testes de adsorção foram realizados com o intuito de determinar o tempo de escuro a ser observado para se atingir o equilíbrio de adsorção glicerol-catalisador. Este teste foi realizado também em condições semelhantes a uma reação, porém sem o uso de radiação. O reator foi carregado com 30 mL de solução de glicerol 1 mM e 1 g L⁻¹ de catalisador (ZnO Merck), permanecendo sob agitação, borbulhamento e temperatura de 30 °C. Coletas foram realizadas nos tempos 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos.

3.5. Testes de comparação entre ZnO e TiO₂

Os testes de comparação entre amostras comerciais de ZnO (Merck) e TiO₂ (Degussa P25) foram realizados nas seguintes condições:

- concentração inicial de glicerol (Cgly): 1 mM;
- concentração de catalisador (Ccat): 1 g L⁻¹;
- pH inicial: natural (\approx 5);
- temperatura: 30 °C;
- amostragens: t = -30, 0, 30, 60, 120 e 180 min.

3.6. Testes com ZnO

Aqui serão apresentadas as condições usadas nos testes realizados para determinar a influência dos parâmetros reacionais. Quando não for expresso, significa que o teste foi conduzido a 30 °C e pH natural (sem ajuste).

3.6.1. *Influência dos parâmetros reacionais variados isoladamente*

Testes da influência de Cgly:

- concentração inicial de glicerol (Cgly): **1, 3 e 5 mM**;
- concentração de catalisador (Ccat): 1 g L⁻¹;
- pH inicial: natural (\approx 5);
- temperatura: 30 °C;
- amostragens: t = -30, 0, 30, 60 e 120 min.

Testes da influência de Ccat:

- concentração inicial de glicerol (Cgly): 3 mM;
- concentração de catalisador (Ccat): **0,5, 1, 2, 3 e 4 g L⁻¹**;
- pH inicial: natural (≈ 5);
- temperatura: 30 °C;
- amostragens: t = -30, 0, 30 e 60 min.

Testes da influência do pH inicial:

- concentração inicial de glicerol (Cgly): 3 mM;
- concentração de catalisador (Ccat): 1 g L⁻¹;
- pH inicial: **3, 5, 7, 9, 10 e 11**;
- temperatura: 30 °C;
- amostragens: t = -30, 0, 30 e 60 min.

Testes da influência da temperatura:

- concentração inicial de glicerol (Cgly): 3 mM;
- concentração de catalisador (Ccat): 1 g L⁻¹;
- pH inicial: natural (≈ 5);
- temperatura: **30, 40 e 50 °C**;
- amostragens: t = -30, 0, 30 e 60 min.

3.6.2. Influência dos parâmetros reacionais variados simultaneamente

Para testar a influência combinada das variáveis, usou-se um planejamento fatorial 2^3 (3 fatores variados em 2 níveis) com repetição no ponto central. A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros variados e os valores dos níveis. Para análise dos resultados e obtenção das superfícies de resposta, foi utilizado o software *Statistica* versão 8.

Tabela 3.2: Planejamento fatorial 2³ com repetição no ponto central.

Reação #	Variáveis			Níveis			Cgly mM	Relação g _{Gly} /g _{Cat}
	Ccat g L ⁻¹	pH -	T °C	Ccat -	pH -	T -		
P1	1	3	30	-1	-1	-1	3	0,276
P2	4	3	30	1	-1	-1	3	0,069
P3	1	11	30	-1	1	-1	3	0,276
P4	4	11	30	1	1	-1	3	0,069
P5	1	3	50	-1	-1	1	3	0,276
P6	4	3	50	1	-1	1	3	0,069
P7	1	11	50	-1	1	1	3	0,276
P8	4	11	50	1	1	1	3	0,069
PC1	2,5	7	40	0	0	0	3	0,110
PC2	2,5	7	40	0	0	0	3	0,110
PC3	2,5	7	40	0	0	0	3	0,110

3.6.3. Testes com amostras de ZnO sintetizados

Estes testes foram realizados nas mesmas condições dos testes de comparação entre ZnO e TiO₂.

3.7. Preparação dos catalisadores de ZnO

Foram preparados dois conjuntos de amostras, o primeiro constituído de amostras de ZnO nanoparticulado e o segundo constituído de amostras com controle de planos cristalinos. A preparação das amostras do segundo grupo foi realizada como atividade de doutorado sanduíche no Centro de Nanomateriais da Universidade de Queensland – Austrália. Após testar diferentes metodologias do próprio laboratório, bem como as principais descritas na literatura, desenvolveu-se uma metodologia adaptada do trabalho de CHOI *et al.* (2012).

3.7.1. Amostras nanoparticuladas

Os catalisadores de ZnO nanoparticulados selecionados para preparação em laboratório são apresentados na Tabela 3.3. A seleção foi baseada na capacidade do método produzir partículas nanométricas e também na possibilidade e viabilidade de execução com a estrutura laboratorial disponível no PPGEQ. Não foram padronizadas as

temperaturas de calcinação, pois as referências as indicavam como sendo os valores ideais para cada método.

Tabela 3.3: Metodologias para preparação de catalisadores ZnO em laboratório.

Catalisador	Método	Referência
A	Precipitação ácida	HARIHARAN (2006)
B	Reação em estado sólido	PATIL <i>et al.</i> (2010)
C	Precipitação alcalina	CHEN <i>et al.</i> (2008)

O catalisador A foi obtido através da precipitação ácida entre acetato de zinco e o ácido oxálico. Na preparação, 200 mL de uma solução de 63 g L⁻¹ de ácido oxálico em etanol, a 50 °C, foi lentamente adicionada a 300 mL de uma solução também alcoólica de acetato de zinco (36,6 g L⁻¹; 60 °C). A adição foi feita sob agitação magnética, obtendo-se um precipitado denso. Este foi então seco a 80 °C, por 24 horas, sendo após macerado ($d_p < 0,177$ mm) e calcinado a 500 °C por 2 horas (HARIHARAN, 2006).

O catalisador B foi preparado a partir de reação em estado sólido entre acetato de zinco e ácido oxálico. Na síntese, 2,195 g de acetato de zinco, juntamente com 1,512 g de ácido oxálico, foram misturados em um graal e macerados manualmente com um pistilo, até formação de uma pasta, que continuou a ser misturada até formação de um pó seco. O material foi peneirado ($d_p < 0,177$ mm) e calcinado a 600 °C por 2 horas (PATIL *et al.*, 2010).

O catalisador C foi obtido através de precipitação alcalina entre nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂) e carbonato de amônio ((NH₄)₂CO₃). Uma solução 1,5 M de nitrato de zinco foi lentamente adicionada a uma solução 2,25 M de carbonato de amônio, sob agitação vigorosa, a 25 °C. Após a formação de um precipitado, este foi lavado com água e etanol, de forma intercalada, por três vezes, sob filtração a vácuo. O material foi seco em estufa a 80 °C, por 24 horas e então macerado ($d_p < 0,177$ mm) e calcinado a 550 °C por 2 horas (CHEN *et al.*, 2008).

Uma esquematização dos métodos de preparação dos três catalisadores é apresentada na Figura 3.5.

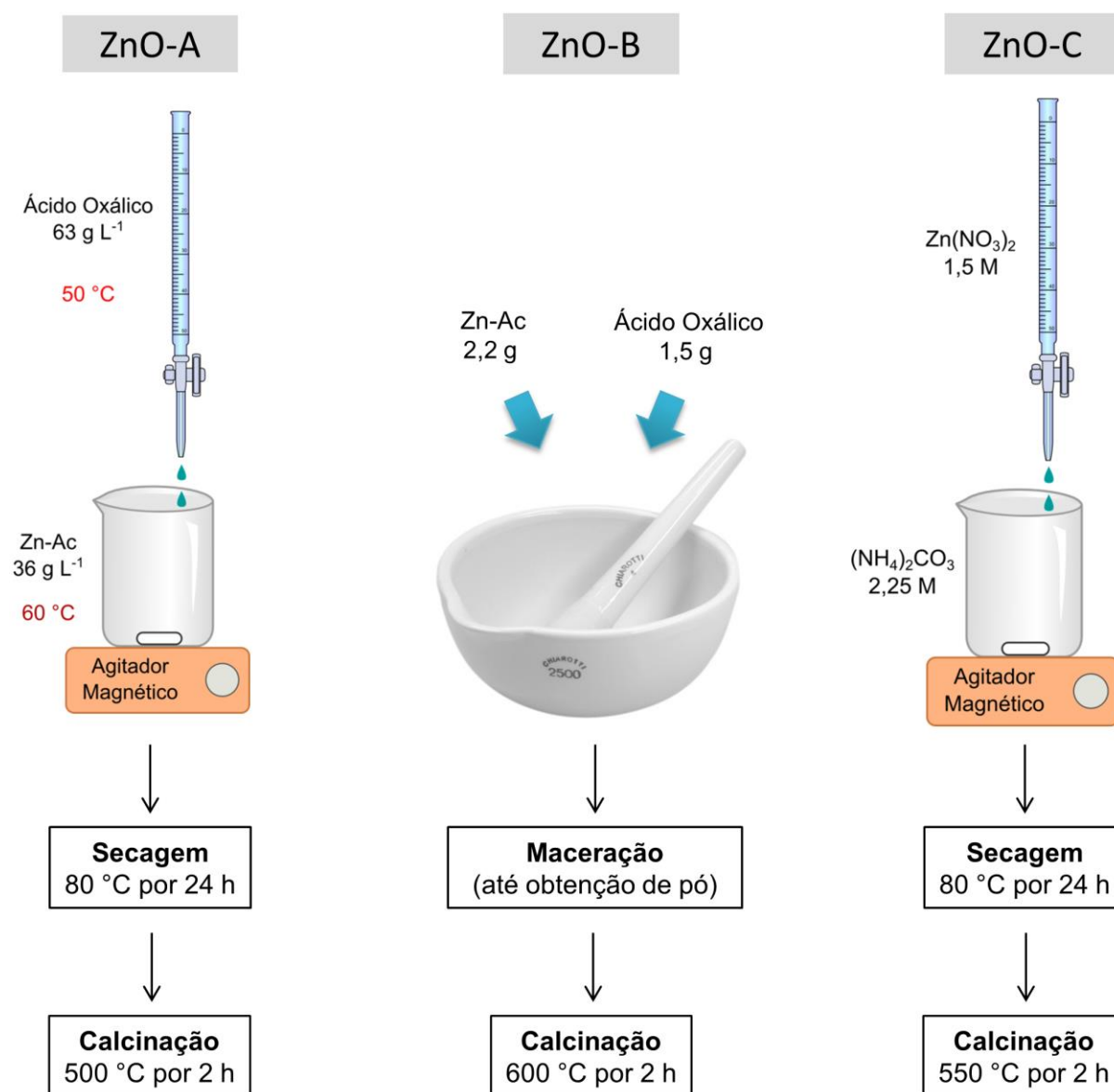


Figura 3.5: Representação simplificada das metodologias de preparação dos catalisadores de ZnO nanoparticulados.

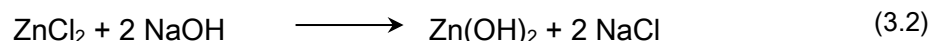
3.7.2. Amostra com baixa proporção de planos polares

A amostra em questão foi preparada através de precipitação alcalina seguida de tratamento hidrotérmico.

Precipitação

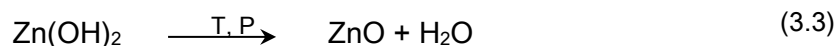
Em um béquer, foram pesados $1,64 \text{ g}$ de ZnCl_2 e $0,48 \text{ g}$ de NaOH . A estes reagentes foram então adicionados 120 mL água deionizada, de uma só vez. A solução foi

então mantida sob agitação magnética por 30 minutos, tornando-se perceptivelmente mais densa após este período. A reação que ocorre nesta etapa de precipitação é:



Tratamento Hidrotérmico

A mistura foi então transferida para um recipiente de Teflon® de 200 mL, acoplado dentro de uma autoclave de aço-inox, que por sua vez foi levada a um forno, onde foi mantida a uma temperatura de 120 °C durante 12 horas. A reação que ocorre nesta etapa de tratamento hidrotérmico é:



Após este período, a autoclave foi retirada do forno e resfriada em temperatura ambiente até estar em condições de ser aberta. Foram obtidos sólidos brancos decantados e a solução aquosa tornou-se límpida. A fase líquida foi removida usando-se uma seringa e a fase sólida foi coletada para lavagem. A lavagem foi executada com água destilada (2x), etanol (1x) e água destilada novamente, em um tubo falcon de 50 mL, que era centrifugado após cada lavagem para separação e remoção da fase líquida. Os sólidos obtidos foram finalmente secados em estufa a 90 °C por 24 h.

3.7.3. Amostra com alta proporção de planos polares

A amostra em questão foi preparada a partir de uma alteração da metodologia da amostra anterior, em que foram adicionados dois agentes para controle de crescimento de cristal: dodecil sulfato de sódio (3 g) e isobutanol (2 mL). O primeiro foi adicionado (pesado) juntamente com o ZnCl₂ e NaOH e o segundo foi adicionado imediatamente após a adição da água deionizada. As demais condições tanto de precipitação quanto de tratamento hidrotérmicas, lavagem e secagem foram idênticas às da amostra anterior.

3.8. Caracterização dos catalisadores

3.8.1. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica permitem visualizar as micro e/ou nanopartículas que constituem o catalisador. As imagens dos catalisadores nanoparticulados foram feitas em um microscópio *JEOL* modelo *JSM 6060*, usando voltagem de aceleração de 20 kV. Já as imagens dos catalisadores com controle de planos cristalinos foram tomadas em outro equipamento, também da marca *JEOL*, mas do modelo *JSM-7001F*, usando voltagem de aceleração de 15 kV.

3.8.2. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro *Bruker* modelo *D2 Phaser*, para o caso das amostras nanoparticuladas. Já para as amostras com controle de planos cristalinos, foi utilizado um difratômetro *Bruker* modelo *D8 Advance*. Para ambos os casos foi utilizada radiação $K\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 0,154$ nm).

O tamanho médio dos domínios cristalinos ou “cristalitos” (D_{DRX}) foi determinado através da equação de Debye-Sherrer (Eq. (3.4)) (CHEN *et al.*, 2008), utilizando a largura à meia altura do pico 101 ($2\theta = 36,3^\circ$).

$$D_{DRX} = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

onde D_{DRX} é dado em nm, λ é o comprimento de onda utilizado (em nm), β é a largura à meia altura do pico e θ o ângulo de incidência do pico.

3.8.3. Medidas de Área Específica (BET)

Fornece a área específica do catalisador ($m^2 g^{-1}$) e foi feita pelo método dinâmico de fisissorção de nitrogênio a -196 °C. As medidas foram realizadas em um equipamento específico da marca *Micromeritics* modelo *TriStar II Series*. As medidas de área específica foram então determinadas a partir dos dados de fisissorção pelo método BET (BRUNAUER *et al.*, 1938).

3.8.4. Espectroscopia de Espalhamento de raios X em Baixo Ângulo (EXBA)

A espectroscopia EXBA (também conhecida por SAXS - *Small Angle X-ray Scattering*) permite determinar o tamanho das partículas primárias de um sólido, ou seja, sua menor formação particular.

As análises de EXBA foram realizadas na linha D11A do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), usando um comprimento de onda $\lambda = 1,488$ nm. O feixe de raios X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas. Amostras secas foram carregadas no porta-amostras de aço inoxidável, ficando dispostas entre duas fitas *Kaptor*[®]. O feixe de raios X colimado e monocromado foi então passado através de uma câmara contendo o porta-amostras. Todas as medidas foram executadas a temperatura ambiente. Behenato de prata foi utilizado como padrão de calibração para a distância detector-amostra, a posição e a inclinação do feixe direto. Um esquema simplificado da análise EXBA é mostrado na Figura 3.6. Basicamente, o feixe de raios X atravessa a amostra e uma pequena fração deste é espalhado. Após passar por uma câmara de vácuo para ampliar o espalhamento, os raios atingem um detector plano, formando uma imagem 2D, onde diferentes cores indicam diferentes intensidades da onda. Esta imagem é então processada e convertida em um sinal de intensidade.

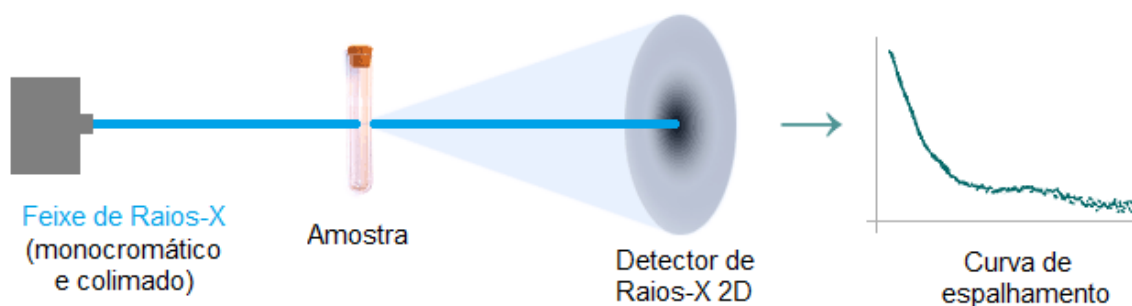


Figura 3.6: Representação simplificada das medições por EXBA.

A análise dos dados de EXBA foi efetuada utilizando a rotina de avaliação *Irena* (ILAVSKY e JEMIAN, 2009) implementada no software *Igor Pro* (*WaveMetrics*, Portland, USA).

3.8.5. Potencial Zeta

Quando um sólido está em solução aquosa (ou em outro solvente polar), este pode tornar-se carregado eletricamente em sua superfície devido ao fato de que alguns de seus

íons podem migrar para a solução. É possível medir essas cargas na superfície através de análises de potencial zeta. Na Figura 3.7 é apresentado um esquema ilustrando os princípios da medição do potencial zeta em uma partícula hipotética. Uma vez que esta partícula torna-se carregada, surge em torno dela uma dupla camada elétrica formada majoritariamente por cargas opostas à da superfície da partícula em questão. A primeira camada (mais interna), chamada *Stern*, é constituída de íons fortemente ligados à superfície. Já a camada de cisalhamento, mais externa, contém íons fracamente ligados, mas suficientemente atraídos para não serem arrastados para o seio do fluido. É na fronteira desta camada com o seio do fluido que o potencial zeta é medido (SALOPEK *et al.*, 1992). Dessa forma, se, por exemplo, o valor do potencial zeta (geralmente em mV) for negativo, significa que a partícula está negativamente carregada, o que afetará os íons positivos da solução.

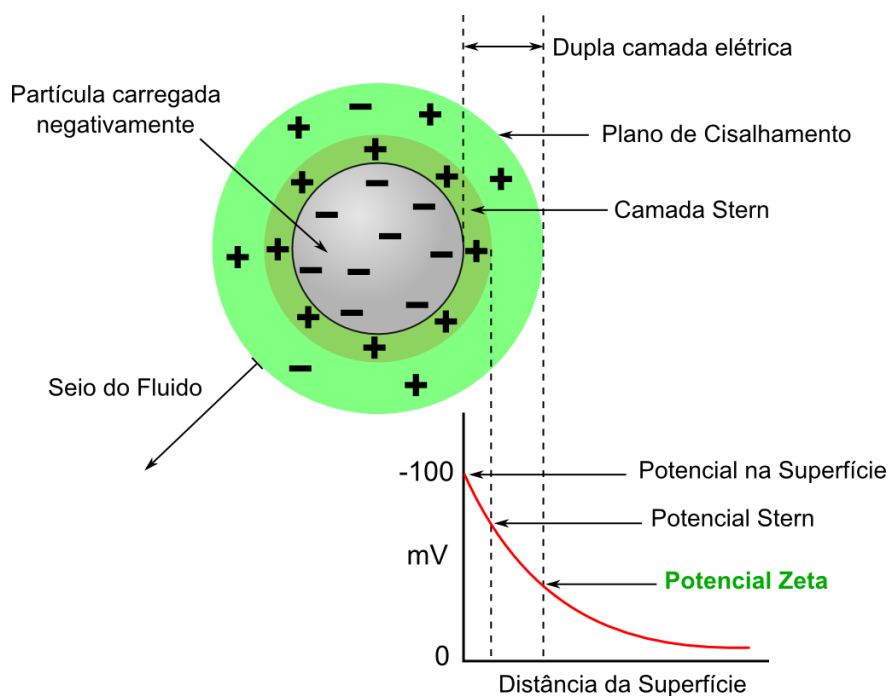


Figura 3.7: Representação esquemática do potencial zeta.

As medidas de potencial zeta foram realizadas em um equipamento da marca *Malvern-Zetasizer* modelo *nanoZS* com células capilares fechadas (DTS 1060). Para as análises, procedeu-se do seguinte modo: (i) cerca de 250 mg da amostra foi dispersa em 1,5 mL de água deionizada dentro de um frasco *Eppendorf*, (ii) retirou-se uma alíquota do material não decantado; (iii) adicionou-se a alíquota na célula de leitura do equipamento; (iv) início das medidas e coleta dos valores do potencial zeta, expressos em milivolts (mV).

3.9. Cálculos e processamento de resultados

3.9.1. Cálculos cinéticos e estequiométricos

Os cálculos para determinação de conversão, seletividade e rendimento foram realizados baseados nas definições usadas no livro *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, de MISSEN *et al.* (1998). Para um determinado tempo de reação, a *conversão* indica a percentagem de glicerol que reagiu; a *seletividade* indica o quanto um dos produtos foi selecionado na reação frente aos demais; e o *rendimento* indica o percentual de glicerol convertido em determinado produto.

Conversão (X):

$$X = \frac{\text{moles de Glicerol reagidos}}{\text{moles de Glicerol iniciais}} = \frac{C_{gly0} - C_{gly}}{C_{gly0}} \quad (3.5)$$

Seletividade (S):

$$S_i = \frac{\text{moles gerados do produto } i}{\text{moles de Glicerol reagidos}} = \frac{C_i}{C_{gly0} - C_{gly}} \quad (3.6)$$

Rendimento (Y):

$$Y_i = \frac{\text{moles gerados do produto } i}{\text{moles de Glicerol iniciais}} = \frac{C_i}{C_{gly0}} = X \cdot S_i \quad (3.7)$$

onde C é a concentração (mM), o índice i indica um produto qualquer e o índice 0 (zero) significa inicial.

3.9.2. Processamento dos cromatogramas

Mesmo tendo sido testadas várias colunas e condições de análise, não se conseguiu resolução satisfatória para todos os picos, de forma que alguns ficavam parcialmente sobrepostos. Sendo assim, foi necessária a utilização de um processo de deconvolução dos mesmos, como esquematizado hipoteticamente na Figura 3.8.

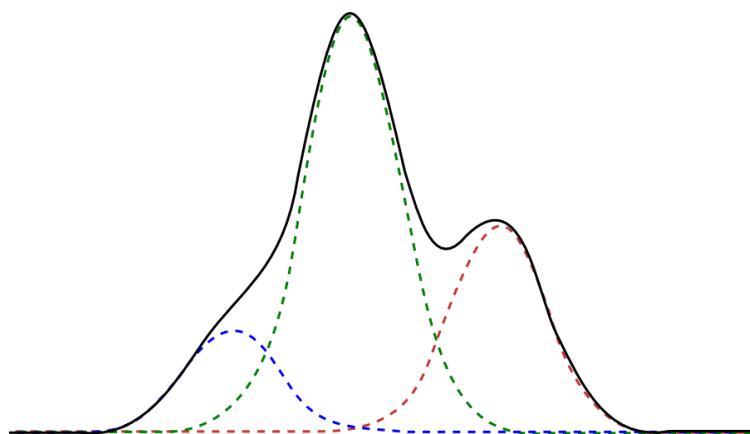


Figura 3.8: Representação hipotética de três picos parcialmente sobrepostos e a deconvolução dos mesmos (linhas tracejadas).

Para o processamento dos cromatogramas (deconvolução e determinação das áreas dos picos), foi utilizado o software *Fityk* (WOJDYR, 2010). Trata-se um software *open source* específico para análise de picos através de ajuste não linear. A interface do programa pode ser vista na Figura 3.9. Neste trabalho foi usada a versão 0.9.8. Em cada cromatograma, cada pico era modelado através de uma função de ajuste, a qual era integrada numericamente, resultando na área do pico. Este recurso foi usado em todos os cromatogramas, inclusive na obtenção das curvas de calibração.

Descrição da interface do software *Fityk*:

- 1) *Display* principal: cromatograma e funções ajuste.
- 2) Diferença entre dados reais e ajuste (ponto em verde menos ponto em azul, para cada tempo);
- 3) Histórico de comandos;
- 4) Lista das funções utilizadas;
- 5) Parâmetros das funções de ajuste (determinados automaticamente).

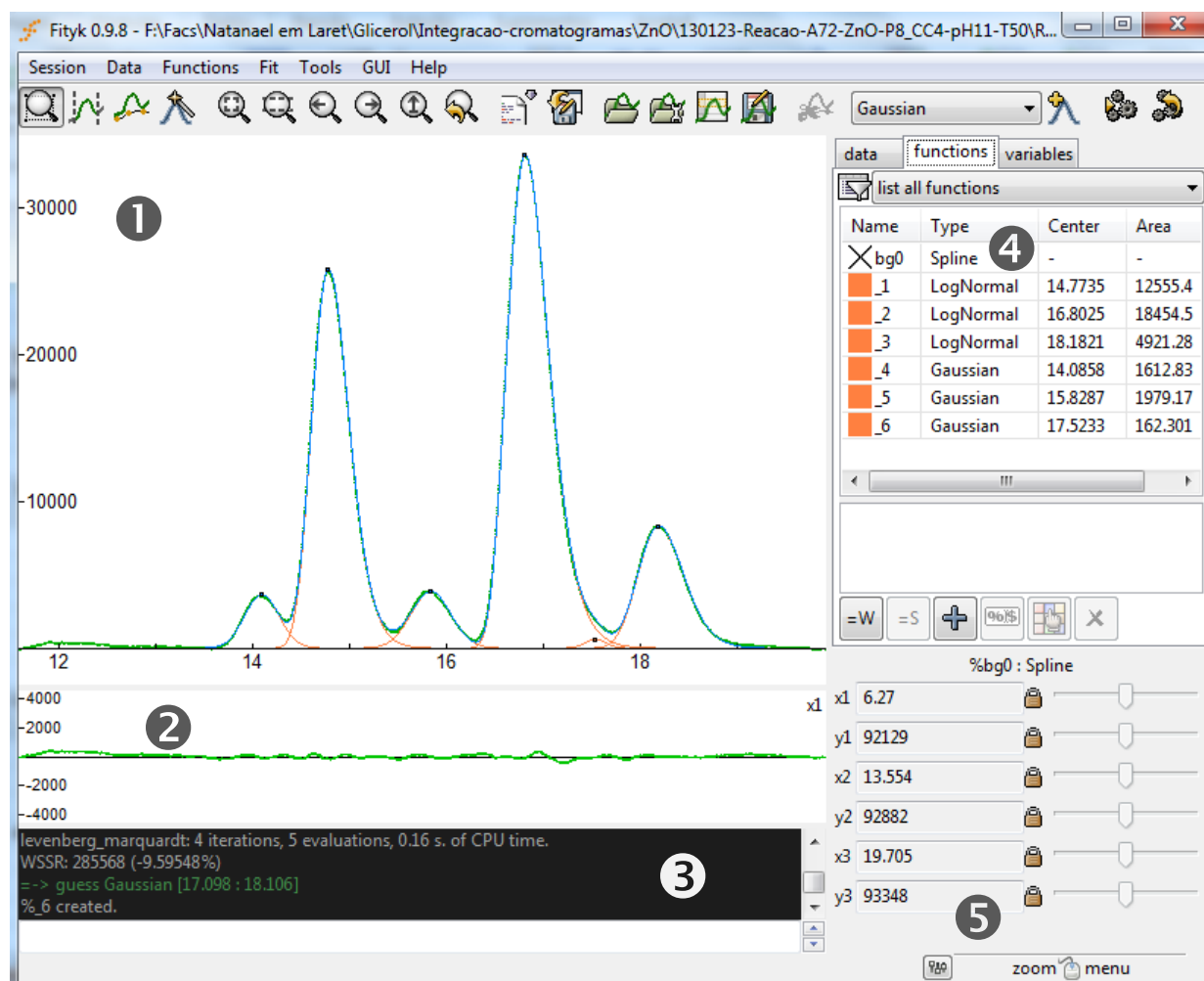


Figura 3.9: Interface do software Fityk, utilizado na deconvolução e integração dos picos cromatográficos.

As funções de ajuste usadas para delimitar os picos foram a Gaussiana (para picos simétricos) e a LogNormal (para picos assimétricos).

Função Gaussiana

$$y = h \exp \left[-\frac{(x - c)^2}{2w^2} \right] \quad (3.8)$$

Função LogNormal

$$y = h \exp \left\{ -\ln(2) \left[\frac{\ln \left(1 + 2b \frac{x-c}{w} \right)}{b} \right]^2 \right\} \quad (3.9)$$

Onde:

h: altura do pico

b: assimetria do pico

c: centro (valor de x em que ocorre o máximo do pico)

w: largura do pico à meia altura

3.9.3. Erros Experimentais

O erro experimental total, para experimentos com repetição, foi determinado pelo cálculo do desvio médio (DM) entre as medidas, Equação (3.10), que é a média aritmética dos desvios absolutos (WEISSTEIN, 2012). É o valor utilizado nas barras de erro nos gráficos, para mais e para menos.

$$DM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (3.10)$$

Desvio médio relativo (percentual)

É a relativização do DM para a média, Equação (3.11). É o valor designado no texto para o erro médio de um ponto experimental com repetições.

$$DM_{\%} = \frac{DM}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3.11)$$

4. Resultados e discussão

4.1. Testes analíticos preliminares

Alguns testes preliminares foram necessários para estabelecer as condições básicas para o desenvolvimento da metodologia de análise dos analitos de interesse. Primeiramente, foi necessário determinar as condições de análise e, feito isso, partiu-se para a construção das curvas de calibração, o que permitiu a identificação dos produtos através de padrões de amostras comerciais.

4.1.1. Definição das condições de análise

A definição das condições de análise em CLAE iniciou pela determinação da coluna cromatográfica para separação dos produtos. Na sequência, foram realizados testes para determinação da fase móvel mais adequada. Quase que paralelamente às etapas anteriores, foram determinadas as condições de vazão e temperatura do forno. No fim, adotaram-se as melhores condições tecnicamente disponíveis no laboratório.

4.1.1.1. Colunas

Como citado na revisão bibliográfica, no Capítulo 2, os trabalhos envolvendo análise de produtos de oxidação do glicerol geralmente usam colunas de troca iônica (*ion exchange column*), cuja fase estacionária consiste de em partículas de poliestireno divinilbenzeno sulfonado com contra-íons, geralmente H⁺. No laboratório, havia disponíveis duas colunas desse tipo, ambas da marca *Phenomenex*, da série REZEX, sendo uma própria para análises de monossacarídeos (RHM) e outra para ácidos orgânicos (ROA). Também se teve acesso, em outro laboratório (Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos - UFRGS), a uma coluna da marca *Bio-Rad*, modelo Aminex-87H. Para estas três colunas, testou-se a

separação de uma mistura 1:1:1 de gliceraldeído, glicerol e dihidroxiacetona. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.1.

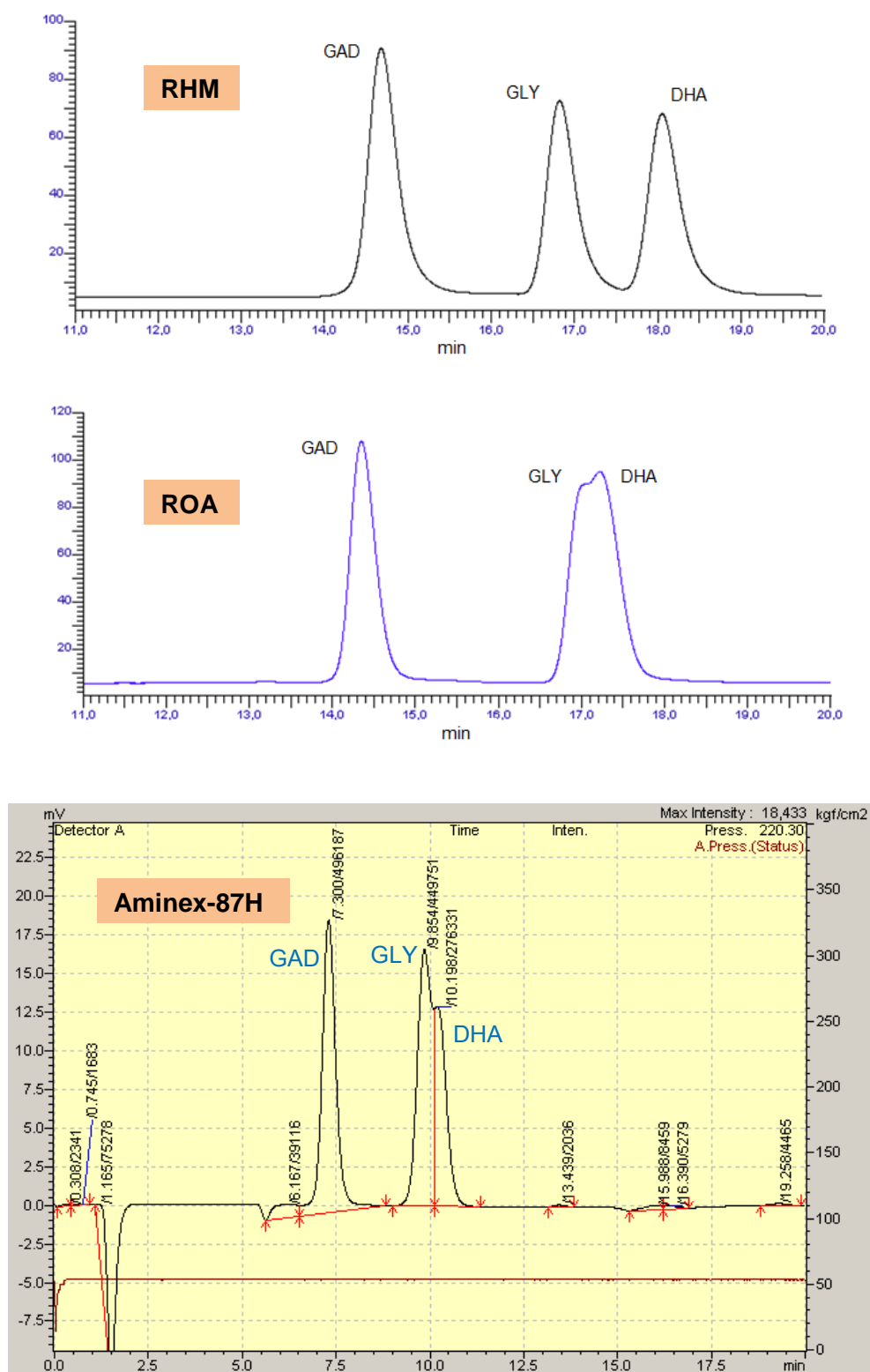


Figura 4.1: Cromatogramas mostrando as separações obtidas com as colunas testadas. (Tcol = 40 °C, vazão = 0,5 mL min⁻¹, detector DIR, fase móvel H₂SO₄ 5 mM para ROA e 87H e água para RHM).

Como pode ser visto na Figura 4.1, claramente a coluna RHM apresentou melhor separação dos analitos analisados, com resolução entre os picos de GLY e DHA de 1,6, valor que indica uma separação satisfatória (HARRIS, 2007). Entretanto, como se viria a saber, outros produtos da oxidação do glicerol, como o glicolaldeído (GCOL) e principalmente o formaldeído (FORM), teriam seus picos parcialmente coeluídos com o dos produtos já testados, o que tornou necessária também a avaliação de diferentes fases móveis.

4.1.1.2. Fases móveis

Para os testes das fases móveis, usou-se somente a melhor coluna do teste anterior (RHM). Dessa vez, utilizou-se uma amostra de reação, garantindo que o maior número possível de produtos estivessem presentes, para uma verificação mais representativa da separação. O fabricante desta coluna indica a utilização de água ultrapurificada como fase móvel, porém é possível também usá-la com soluções ácidas, que no caso deste tipo de reação é a fase móvel mais empregada. A Figura 4.2 apresenta os cromatogramas obtidos neste teste.

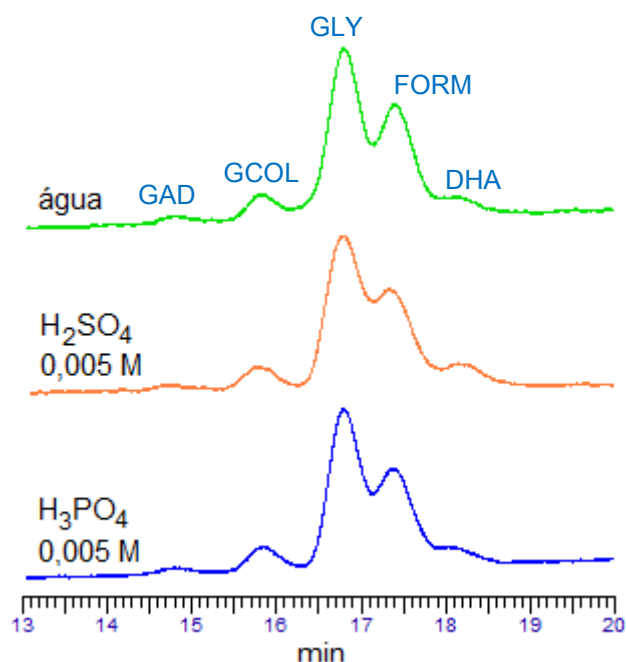


Figura 4.2: Cromatogramas mostrando a separações obtidas para diferentes fases móveis, para uma amostra de reação.

Como pode ser observado nos cromatogramas da Figura 4.2, praticamente não houve influência da fase móvel na separação. A fase móvel acidificada com H₂SO₄ proporcionou separação levemente melhor que as demais. Entretanto, optou-se por

continuar usando somente água como fase móvel, pois a leve melhora da adição de H_2SO_4 não compensa as possíveis variações que a preparação desta solução pode trazer.

4.1.1.3. Vazão e temperatura

A vazão de operação foi determinada principalmente em função da pressão máxima de operação da coluna que é de 700 psi (≈ 47 atm). Usou-se a maior vazão que resultasse uma pressão abaixo deste valor, com alguma margem para eventuais elevações de pressão que pudessem surgir devido a alguma restrição no fluxo no interior do percurso da fase móvel. Assim, o valor determinado para a vazão foi de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.

A temperatura da coluna influencia diretamente na pressão resultante, de modo que quanto maior a temperatura, menor a pressão no interior da coluna pela diminuição da viscosidade do líquido. Dessa forma, procura-se operar com temperaturas mais altas, pois pode-se usar vazões maiores e com isso, os tempos de análise tornam-se menores. Entretanto, deve-se assegurar que altas temperaturas não causem degradação de algum analito ou prejudiquem a separação. A Figura 4.3 mostra os resultados para injeções a 40 e 80 °C.

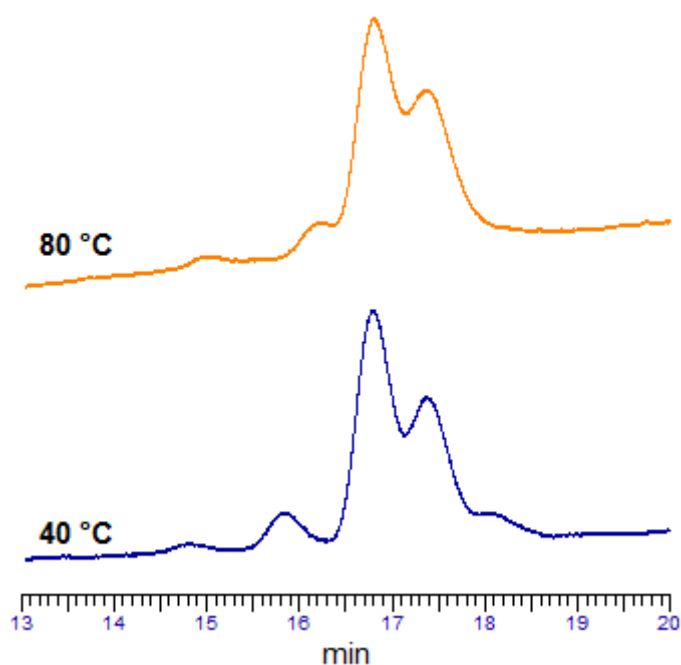


Figura 4.3: Cromatogramas mostrando a separações obtidas para diferentes temperaturas de coluna.

Como visto na Figura 4.3, a elevação da temperatura da coluna para 80 °C nitidamente piorou a separação. Assim, adotou-se a temperatura de 40 °C para todas as análises.

4.1.1.4. Configuração analítica definitiva

Após os testes analíticos preliminares, definiram-se as condições como sendo:

- Coluna: Phenomenex Rezex RHM – Monosaccharides
- Fase móvel: água
- Vazão: 0,5 mL min⁻¹
- Temperatura: 40 °C

4.1.2. Tempos de retenção

Cada analito, desde que separado satisfatoriamente dos demais presentes na amostra, possui um tempo próprio de retenção na coluna. O tempo de retenção (t_R) é o tempo percorrido desde o momento da injeção até o momento em que o analito passa pelo detector. Este tempo é determinado através da injeção de um padrão isolado e usado posteriormente para identificar o pico correspondente na amostra.

Neste estudo, nem todos os produtos puderam ser separados satisfatoriamente. Dessa forma, dividiram-se os resultados de determinação dos tempos de retenção em dois grupos. No primeiro grupo, estão os produtos cuja separação foi satisfatória e puderam-se determinar os tempos de retenção, cujos cromatogramas constam na Figura 4.4. No segundo grupo, estão os possíveis produtos da oxidação do glicerol, para os quais não se pôde determinar um tempo de retenção (Figura 4.5).

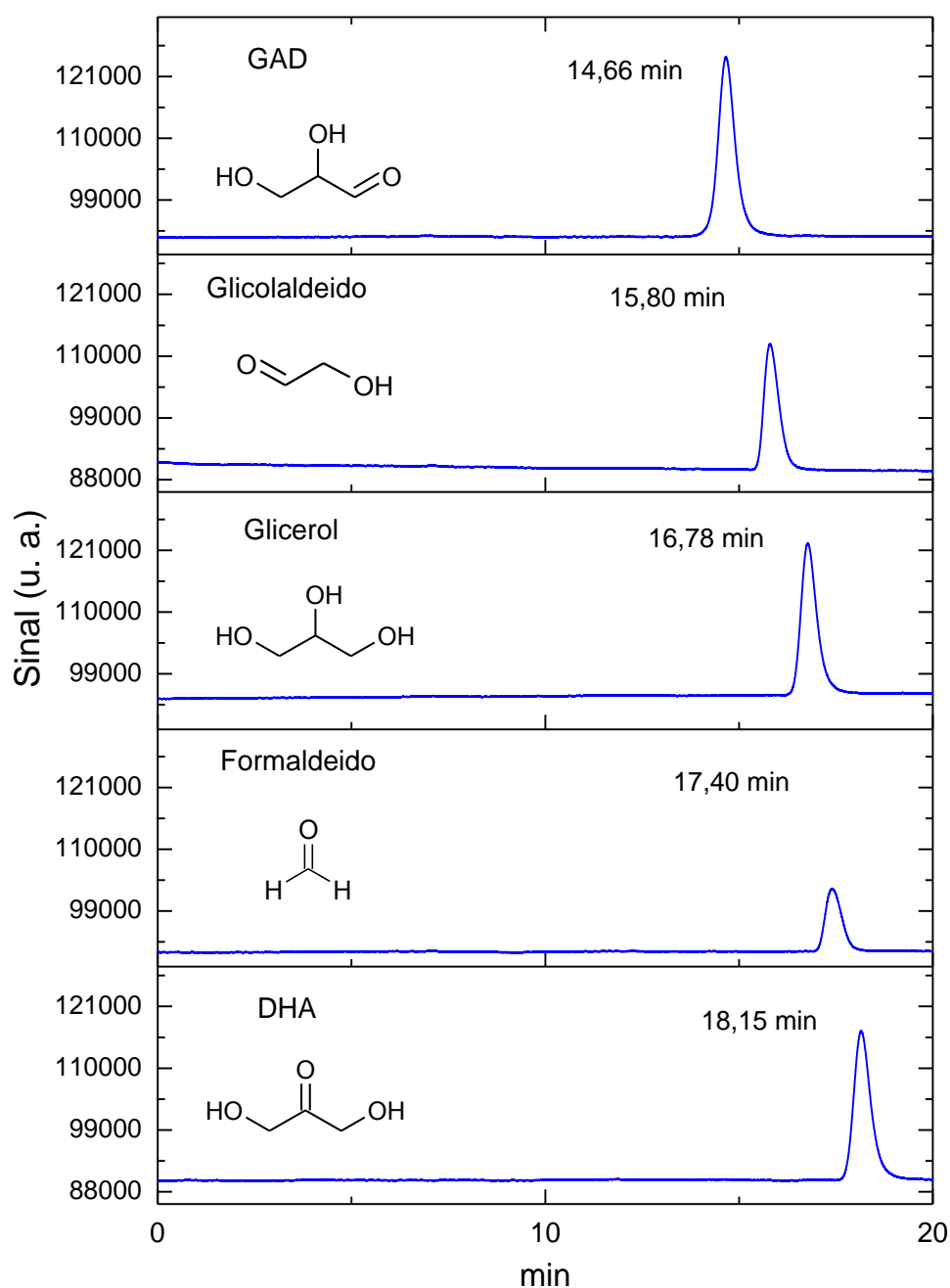


Figura 4.4: Cromatogramas e tempos de retenção de padrões dos principais produtos identificados (concentração de 1 mM para todos). Condições: Coluna RHM, Tcol = 40 °C, vazão = 0,5 mL min⁻¹.

Observa-se, através dos cromatogramas na Figura 4.4, que os produtos com separação satisfatória apresentaram picos de forma gaussiana, compreendendo produtos com grupos funcionais álcool, cetona e aldeído. Felizmente, os analitos mais importantes para o trabalho (glicerol, GAD e DHA) estão neste grupo. É possível observar também, como os analitos produzem picos de diferentes tamanhos, o que é reflexo dos seus fatores de resposta, que serão determinados mais adiante, nas curvas de calibração.

Por outro lado, os cromatogramas da Figura 4.5 mostram picos assimétricos e de cauda alongada. Coincidentemente, todos esses analitos do segundo grupo são ácidos carboxílicos, e mostraram ter o mesmo tipo de interação com a coluna, inclusive tendo tempos de retenção parecidos. Entretanto, o principal fato que impede a determinação de um t_R para estes analitos é a cauda ter assimetria para o lado esquerdo (alargamento frontal), o que faz com que o ponto máximo do pico (usado na leitura do t_R) se desloque para direita com o aumento da concentração do analito, como pode ser visto na Figura 4.6.

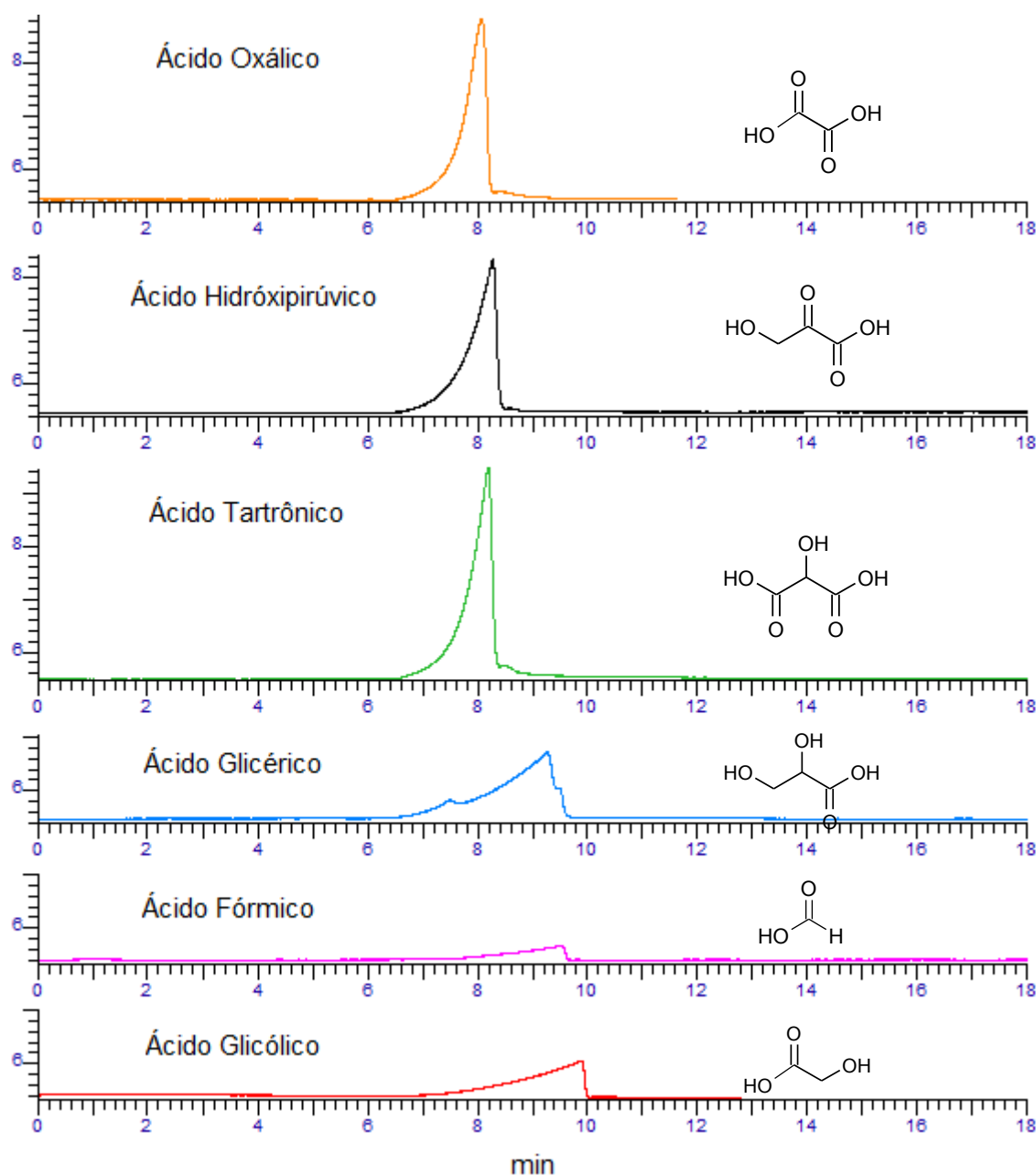


Figura 4.5: Cromatogramas para os ácidos deriváveis da oxidação do glicerol (concentração de 1 mM para todos). Condições: Coluna RHM, $T_{col} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, vazão = $0,5\text{ mL min}^{-1}$.

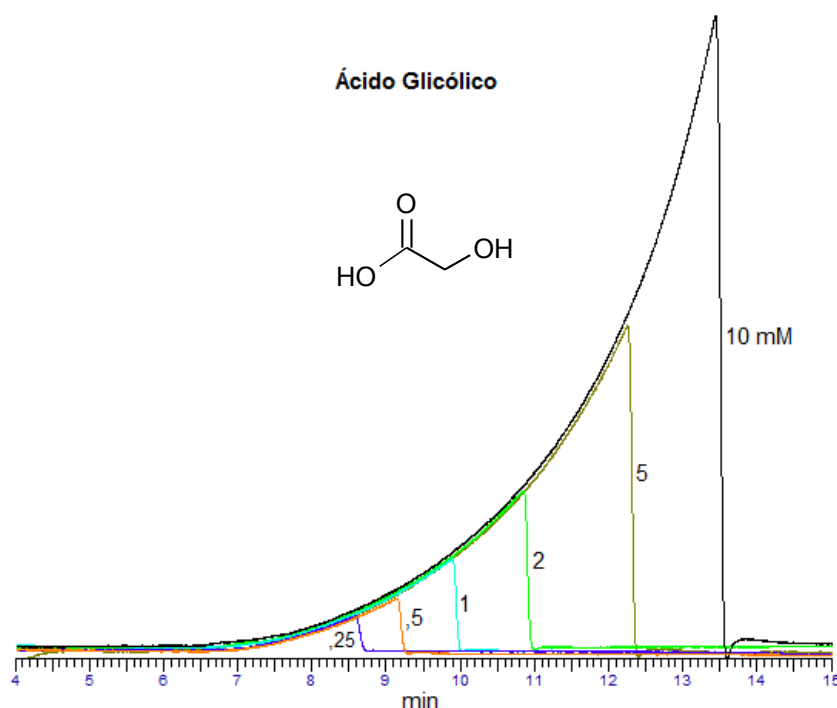


Figura 4.6: Cromatogramas para diferentes concentrações de ácido glicólico. Condições: Coluna RHM, Tcol = 40 °C, vazão = 0,5 mL min⁻¹.

Como se pode observar na Figura 4.6, além de o tempo de retenção ser variável com a concentração, seria impraticável analisar amostras com concentrações maiores que 10 mM, nestas condições, pois os picos de ácidos começariam a encobrir os picos do primeiro grupo.

4.1.3. Curvas de calibração

A partir das curvas de calibração é possível determinar o fator de resposta para cada analito, que é um fator de proporcionalidade entre concentração e área cromatográfica. Foram construídas curvas de calibração somente para os produtos do primeiro grupo, os quais possuem tempo de retenção constante. As curvas de calibração são exibidas na Figura 4.7. Como recomendado na Resolução nº 899 da ANVISA (2003), todas as curvas de calibração obtidas são aceitáveis, pois possuem R^2 maior que 0,99. Os fatores de resposta (k_i) tomados para cada analito foram os coeficientes angulares das retas (por exemplo, $k_{GLY} = 13506$ u.a./mM para o caso do glicerol). O coeficiente linear foi desprezado, uma vez que é insignificante frente à magnitude do coeficiente angular.

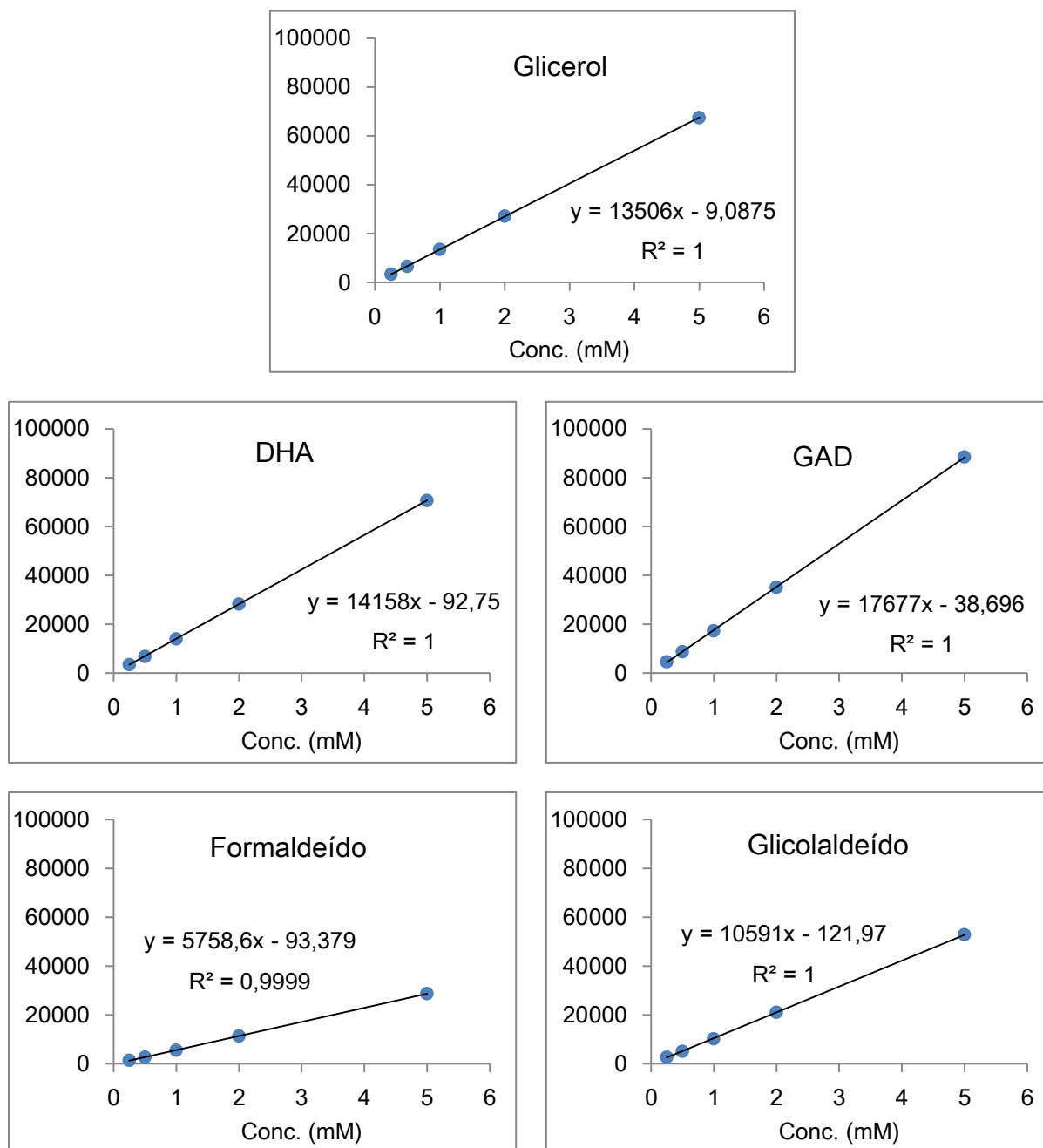


Figura 4.7: Curvas de calibração para os principais produtos identificados (os eixos Y estão em unidades de área cromatográfica).

4.1.4. Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a concentração de analito que produz um sinal de três vezes o ruído da linha de base e o limite de quantificação (LQ) como sendo a concentração do analito que produz um sinal de dez vezes o ruído da linha de base (ANVISA, 2003). Em todos os casos, o ruído da linha de base foi em torno de 110 u. a., como pode ser visto na Figura 4.8, em que é também apresentado um pico de

glicolaldeído de 0,1 mM, para comparação de sua altura com o ruído. A partir deste valor de ruído, determinou-se a concentração do analito equivalente a 3x o ruído (330 u. a.) para o LD e a 10x (1100 u. a.) para o LQ, a partir da altura de um pico de 0,25 mM de cada analito. Os resultados constam na Tabela 4.1.

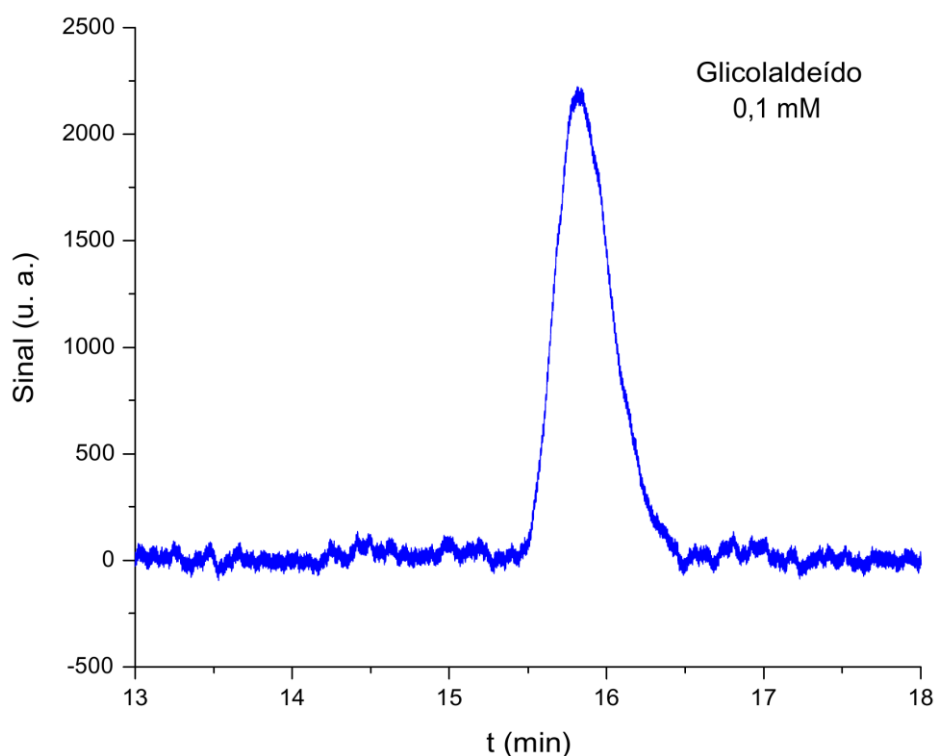


Figura 4.8: Pico de glicolaldeído (0,1 mM), onde é possível visualizar o ruído da linha de base.

Tabela 4.1: Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos principais analitos.

Analito	Altura do pico para 0,25 mM	LD (3x ruído = 330 u. a.)	LQ (10x ruído = 1100 u. a.)
Glicerol	6654 u. a.	0,012 mM	0,041 mM
Gliceraldeído	8540 u. a.	0,009 mM	0,032 mM
Dihidroxiacetona	6900 u. a.	0,012 mM	0,041 mM
Glicolaldeído	5771 u. a.	0,014 mM	0,048 mM
Formaldeído	2904 u. a.	0,028 mM	0,095 mM

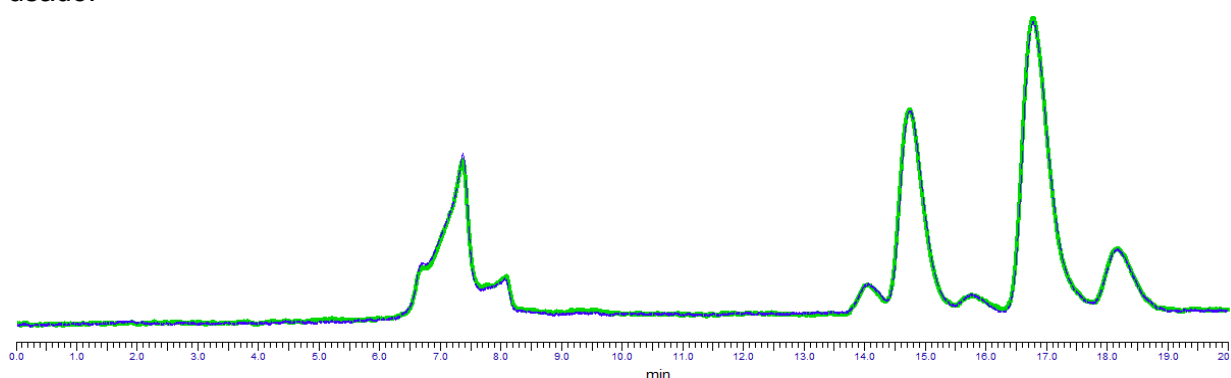
4.1.5. Repetibilidade

Fez-se a determinação da repetibilidade do método analítico através do monitoramento da resposta para um padrão ao longo de certo período. Os valores constam na Tabela 4.2. Através destes valores, pode-se considerar que o desvio médio para este sistema é menor que 1%, valor usualmente aceito para análises em CLAE.

Tabela 4.2: Análises para um padrão de glicerol 1 mM para determinação do erro analítico.

Data	Área (u. a.)	Conc.(mM)	Desvio Médio (%)
09/11/2012	14696	1,088	-0,43
13/11/2012	14826	1,098	0,45
05/12/2012	14692	1,088	-0,46
18/12/2012	14754	1,092	-0,04
19/12/2012	14798	1,096	0,26
20/12/2012	14673	1,086	-0,58
11/01/2013	14788	1,095	0,20
14/01/2013	14787	1,095	0,19
18/01/2013	14799	1,096	0,27
05/02/2013	14779	1,094	0,13

Dado o longo tempo de cada análise, considerou-se inviável realizar os testes analíticos em duplicata. No entanto, foi feita uma avaliação qualitativa da repetibilidade das análises de amostras de testes fotocatalíticos, através de duas injeções consecutivas da mesma amostra de uma reação. O resultado, na Figura 4.9, mostra a quase completa coincidência dos cromatogramas, comprovando a boa repetibilidade do sistema analítico usado.

**Figura 4.9:** Cromatogramas sobrepostos de duas injeções consecutivas da mesma amostra (Amostra de 2 h de reação com 1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de ZnO).

Na sequência, serão apresentados os resultados envolvendo a oxidação fotocatalítica do glicerol (OFG).

4.2. Testes fotocatalíticos preliminares

4.2.1. Evaporação do solvente (água)

Como já citado no Capítulo 3, observou-se que a evaporação de água da solução reacional causava uma variação não desprezível na concentração do meio. Para se determinar o quanto a evaporação influenciava na concentração do meio, realizaram-se testes específicos para este fim, a 30, 40 e 50 °C. Os resultados são apresentados na Figura 4.10.

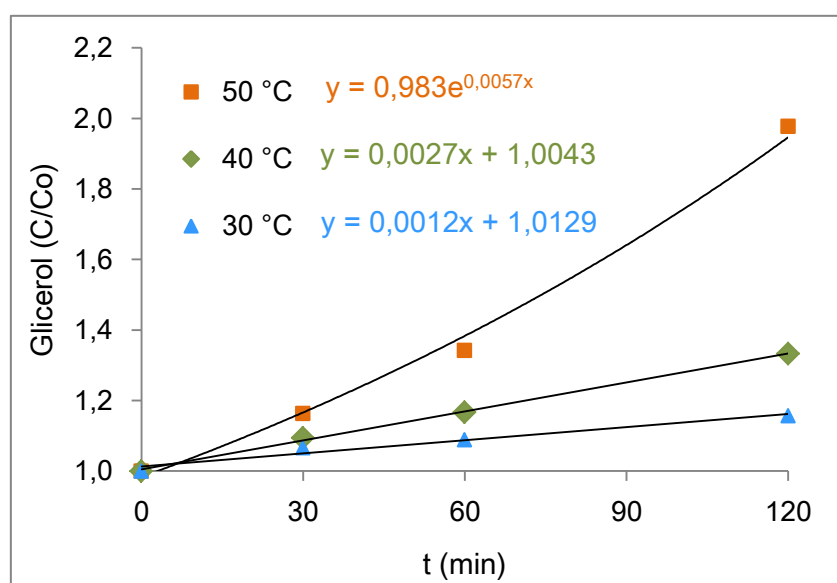


Figura 4.10: Testes para determinação do aumento na concentração de glicerol devido à evaporação, para diferentes temperaturas.

No gráfico da Figura 4.10, os pontos representam as concentrações de glicerol medidas ao longo do teste em relação à concentração de partida. Para os pontos em que não foi medido o valor de evaporação, fez-se a determinação do fator de correção através de uma curva de ajuste para cada temperatura, sendo uma função de primeiro grau para os testes a 30 e 40 °C e uma função exponencial para 50 °C. Os valores de todos os pontos eventualmente usados nos testes fotocatalíticos constam na Tabela 4.3. A maneira como estes fatores foram empregados foi apresentada no item 3.4.1. Outra possível alternativa para lidar com o problema da evaporação seria isolar o reator com filme plástico transparente. Todavia, isso inviabilizaria o borbulhamento de ar.

Tabela 4.3: Fatores de correção para evaporação usados na determinação da concentração de glicerol e produtos de oxidação.

t (min) / T	0	30	60	90	120	180
30 °C	1	1,049	1,085	1,121	1,157	1,229
40 °C	1	1,085	1,166	1,247	1,328	1,490
50 °C	1	1,166	1,384	1,642	1,948	2,742

4.2.2. Fotólise

O resultado do teste sobre a influência da fotólise é apresentado na Figura 4.11, sendo que os valores do gráfico já estão corrigidos pelos fatores de evaporação a 30 °C. Percebe-se que a parcela da fotólise na conversão de glicerol é considerável (cerca de 20% em duas horas), porém não foram encontrados valores para comparação na literatura referente a esta reação.

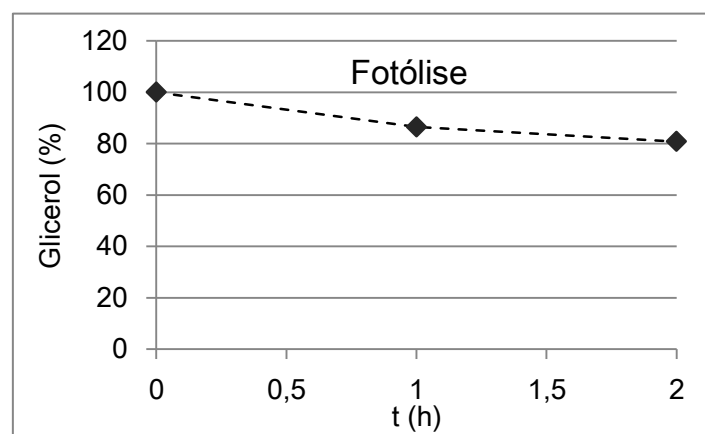


Figura 4.11: Influência da fotólise no consumo de glicerol.

4.2.3. Adsorção

A Figura 4.12 apresenta o resultado para o teste de adsorção, representado pela diminuição na concentração do glicerol devido a sua adsorção no catalisador. Os valores do gráfico também estão corrigidos pelos fatores de evaporação a 30 °C. O valor indicado em -5 min (valor nominal) representa a concentração da solução antes de entrar em contato com o catalisador. O valor em 0 min é referente à primeira coleta após o catalisador ser adicionado à solução. Para o ZnO, entre 30 e 45 minutos a concentração de glicerol praticamente não variou, tendo sido então adotado o tempo de 30 min para o período de

escuro nos testes futuros, o que representa uma adsorção de aproximadamente 4%. Já para o TiO_2 , o tempo de adsorção determinado e usado nos testes foi de 60 min, correspondendo a uma adsorção de 6,4%.

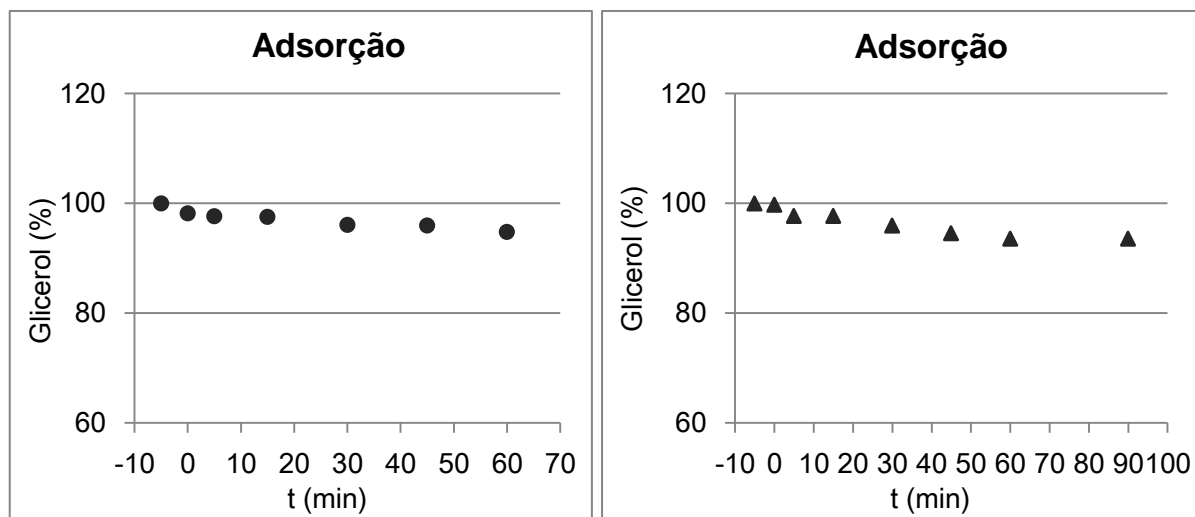


Figura 4.12: Dinâmica de adsorção de glicerol a 1 mM sobre ZnO e TiO_2 a 1 g L^{-1} ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.3. Comparação entre ZnO e TiO_2

Na literatura, praticamente só existem referências de uso de TiO_2 na OFG (MAURINO *et al.*, 2008; AUGUGLIARO *et al.*, 2010; MINERO *et al.*, 2012) e nenhuma referência sobre ZnO. Por isso, inicialmente, decidiu-se comparar o desempenho do ZnO com o do TiO_2 nessa reação, o que permitiu escolher o catalisador mais adequado para dar continuidade ao estudo. Como primeiro resultado, são apresentados na Figura 4.13 os cromatogramas obtidos em reações com cada um dos semicondutores. Prontamente, pode ser visto nos cromatogramas que há uma significativa diferença entre os produtos obtidos usando ZnO e usando TiO_2 . Os cromatogramas são apenas para demonstração qualitativa e verificação do aspecto analítico deste estudo. Assim, a diferença entre ZnO e TiO_2 é melhor representada através da Figura 4.14, que apresenta a concentração ao longo do tempo dos produtos identificados.

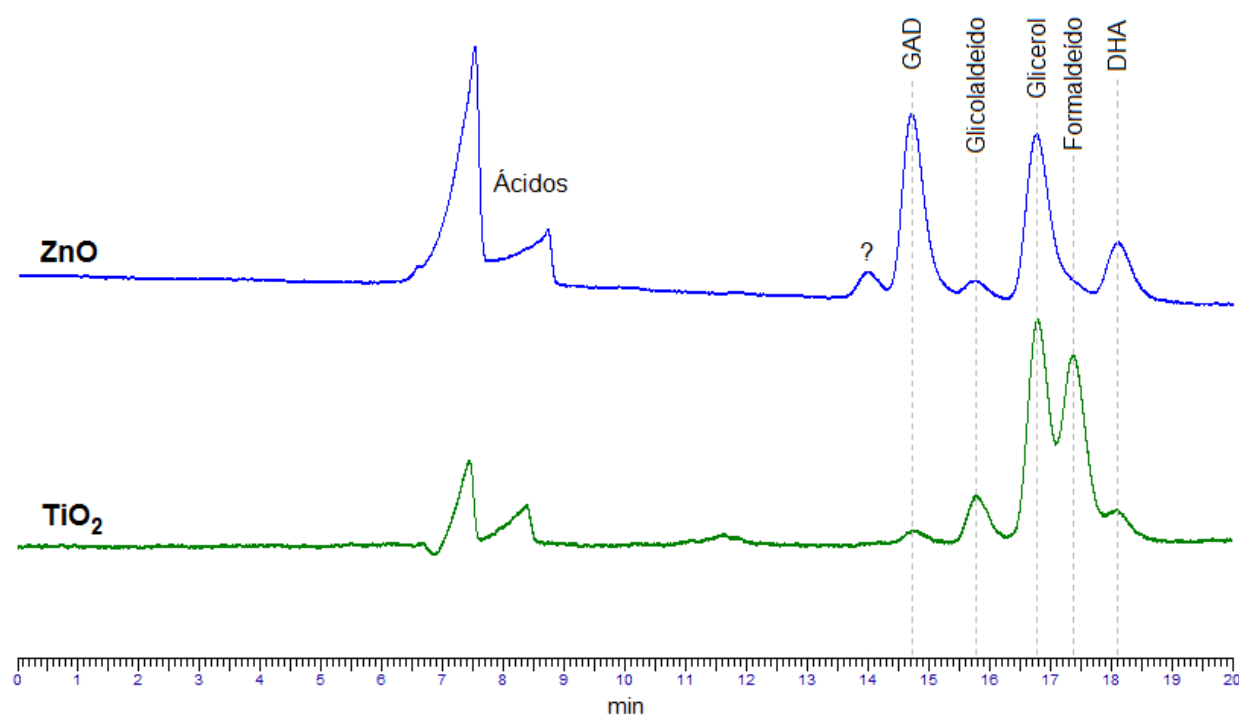


Figura 4.13: Cromatogramas para reações com ZnO e TiO₂ (2 h de reação com 1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de catalisador).

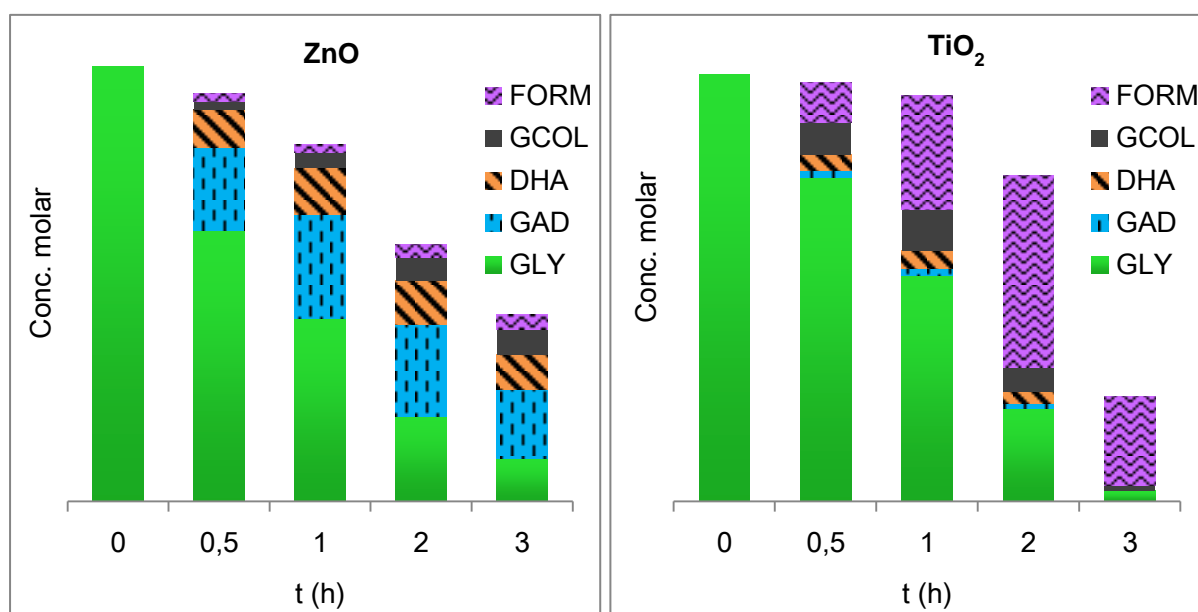


Figura 4.14: Comparação entre ZnO e TiO₂ em relação aos produtos da OFG quantificados (1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de catalisador).

Observando-se a Figura 4.14, pode-se verificar que o ZnO foi mais seletivo aos produtos de oxidação primários, como GAD e DHA, em que a cadeia carbônica é preservada. Por outro lado, o TiO₂ foi mais seletivo a produtos derivados da quebra da cadeia, como o glicolaldeído (GCOL) e, principalmente, o formaldeído (FORM). O resultado

para o TiO_2 foi bastante semelhante ao encontrado por MINERO *et al.* (2012), que obtiveram os mesmos produtos deste trabalho (GAD, DHA, GCOL e FORM), rever Figura 2.13. Os autores fizeram testes adicionais, nos quais foi causada a inibição da adsorção do glicerol sobre o catalisador, através da adição de NaF, o que resultou em maior produção de GAD e DHA e menor de glicolaldeído e formaldeído. A partir dessas evidências, os autores concluíram que os produtos em que a cadeia foi preservada estão associados à oxidação pelos radicais $\cdot\text{OH}$ (fotocatálise indireta), devido ao impedimento da adsorção do glicerol no catalisador, e que os produtos resultantes da quebra da cadeia estão associados à reação com as vacâncias na superfície (fotocatálise direta), devido à maior possibilidade de adsorção. Dessa forma, como os resultados obtidos aqui para o ZnO são semelhantes aos obtidos nos testes com inibição da adsorção no TiO_2 em MINERO *et al.* (2012), pode-se também concluir que o ZnO opere majoritariamente fotocátálise indireta (para este caso). Para ilustrar esta diferença de mecanismos, um esquema é apresentado na Figura 4.15.

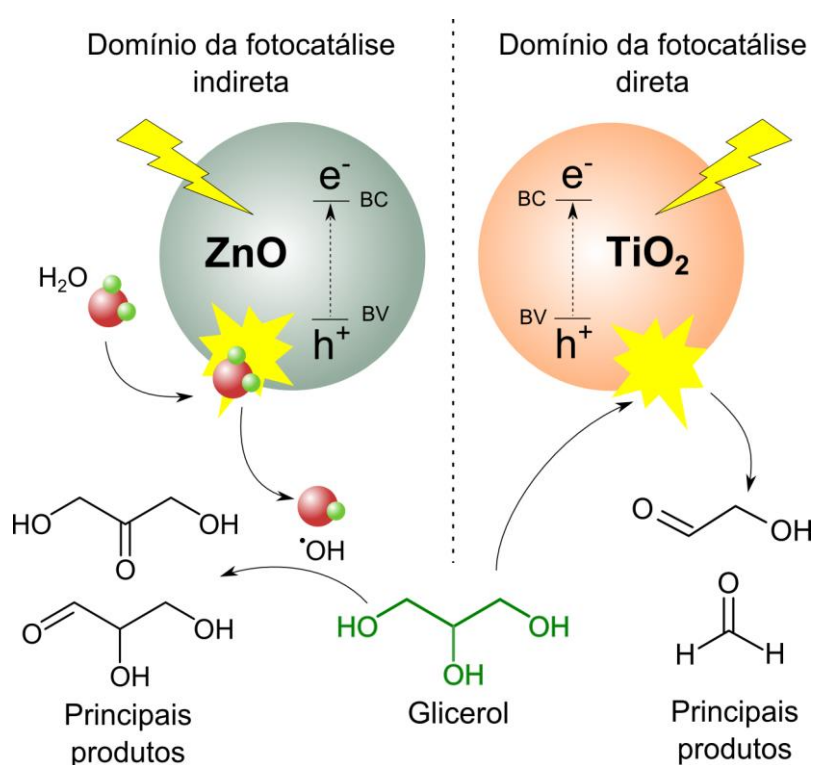


Figura 4.15: Esquema dos mecanismos predominantes para ZnO e TiO_2 na OFG.

Esta diferença no comportamento destes semicondutores pode estar em parte associada às áreas específicas destas amostras comerciais ($5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o ZnO e $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o TiO_2). A maior área específica do TiO_2 certamente contribuiu para um maior acesso do glicerol à sua superfície, ficando este mais suscetível à fotocátálise direta. Já para o ZnO, sua área consideravelmente menor faz com que este fenômeno seja bastante minimizado.

Outro aspecto a ser destacado na Figura 4.14 é que a sobreposição das barras relativas aos produtos não equivale à altura da barra do glicerol, o que representaria uma equivalência molar entre reagente e produtos. Além do fato de no gráfico não constarem outros produtos que não puderam ser identificados, isso ocorre porque, em última instância, os produtos são oxidados a CO_2 , que por sua vez transfere-se para a fase gasosa, correspondendo a uma fração perdida de produtos. Este é talvez o aspecto mais negativo desta reação, precisando ainda ser contornado para viabilizar uma futura aplicação em grande escala.

A Figura 4.16 apresenta o comportamento da seletividade ao longo do tempo, para os dois semicondutores. Percebe-se claramente a maior seletividade do ZnO para o GAD, o que indica que este semicondutor é mais promissor para aplicações com OFG que visam a obtenção de gliceraldeído e, até mesmo, dihidroxiacetona.

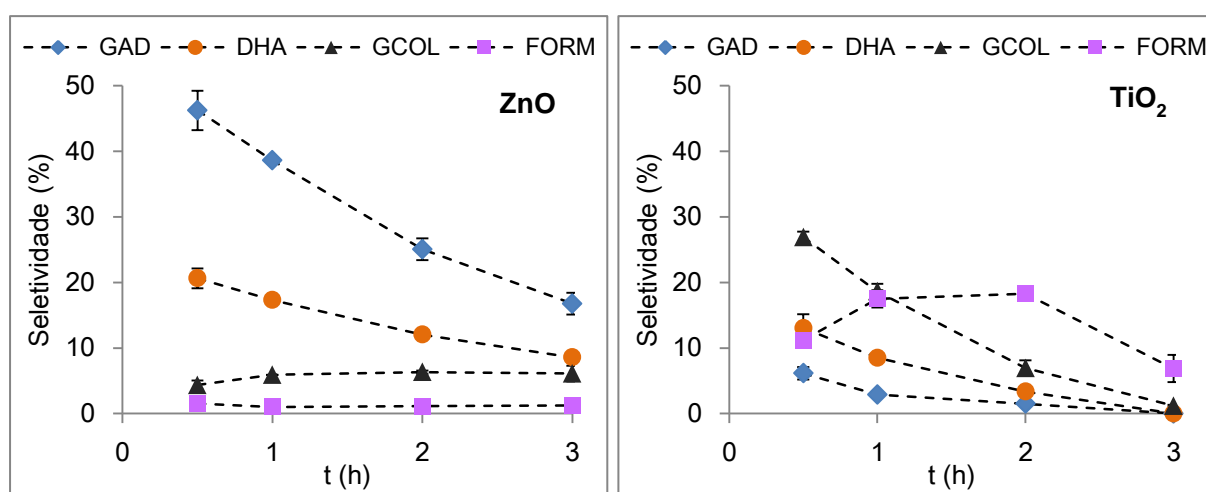


Figura 4.16: Comparação entre ZnO e TiO₂ em relação à seletividade na OFG (1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de catalisador).

Entretanto, também se pode perceber que a seletividade decai mais significativamente ao longo do tempo para o caso do TiO₂. Acontece que, com a menor presença de glicerol, os produtos passam a ser mais consumidos, pois também estão suscetíveis à oxidação fotocatalítica, sendo cada vez mais atacados conforme diminui a quantidade de moléculas de glicerol, que antes eram os alvos de oxidação. Esta reação é obviamente indesejada, o que faria necessária uma interrupção do processo (no caso de uma aplicação futura) no tempo em que se atingisse a concentração máxima de algum dos produtos de interesse. Este tempo pode ser estimado através do acompanhamento do rendimento, apresentado na Figura 4.17.

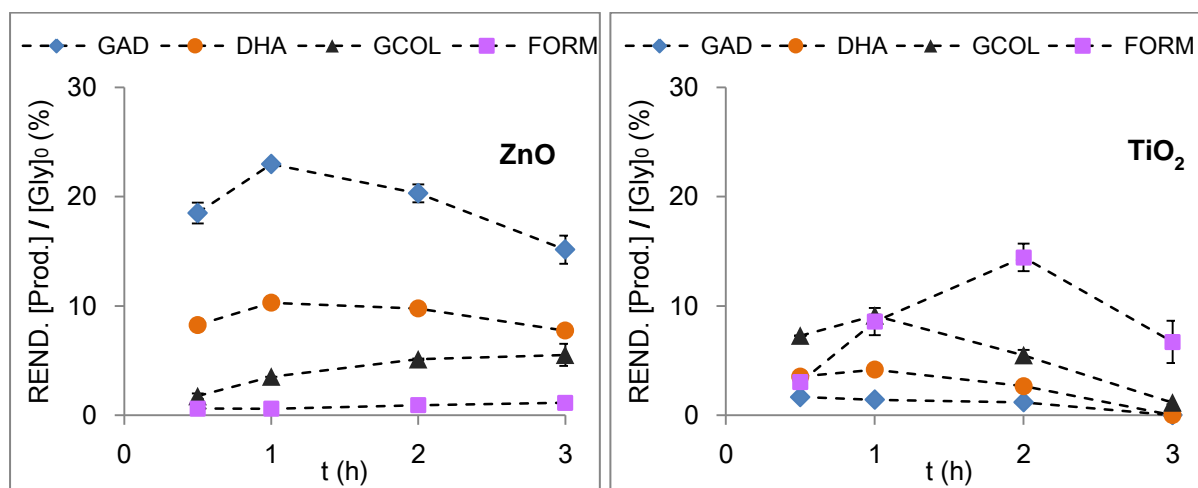


Figura 4.17: Comparação entre ZnO e TiO₂ em relação ao rendimento na OFG (1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de catalisador).

Como pode ser observado na Figura 4.17, o rendimento máximo para o GAD (e conseqüentemente concentração máxima deste produto dentro do reator) é atingido após 1 h de reação, no caso do ZnO. Após este período, este produto é mais consumido do que produzido. Pode-se perceber também, que o GCOL demora mais tempo para atingir seu máximo, indicando ser derivado indireto, surgindo a partir de reações subsequentes. No caso do TiO₂, o rendimento máximo para seu principal produto (FORM) é atingido após 2 h de reação. Comparando-se os rendimentos obtidos com os dois catalisadores, observa-se que o ZnO proporcionou rendimento 16 vezes maior para o GAD e 2,5 vezes maior para a DHA.

A Figura 4.18 apresenta o comportamento em relação à conversão e cinética para as amostras testadas. Com o ZnO obteve-se conversão levemente superior à obtida com o TiO₂ na maior parte do tempo, comportamento este que também já foi relatado em outros trabalhos na literatura para sistemas específicos (KHODJA *et al.*, 2001; DANESHVAR *et al.*, 2004; HAN *et al.*, 2012). Ainda na mesma Figura, o tratamento cinético de pseudo-primeira ordem, mostrou que a reação com ZnO seguiu este comportamento ($R^2 > 0,99$), sendo que tal comportamento não foi observado com o TiO₂ ($R^2 = 0,90$).

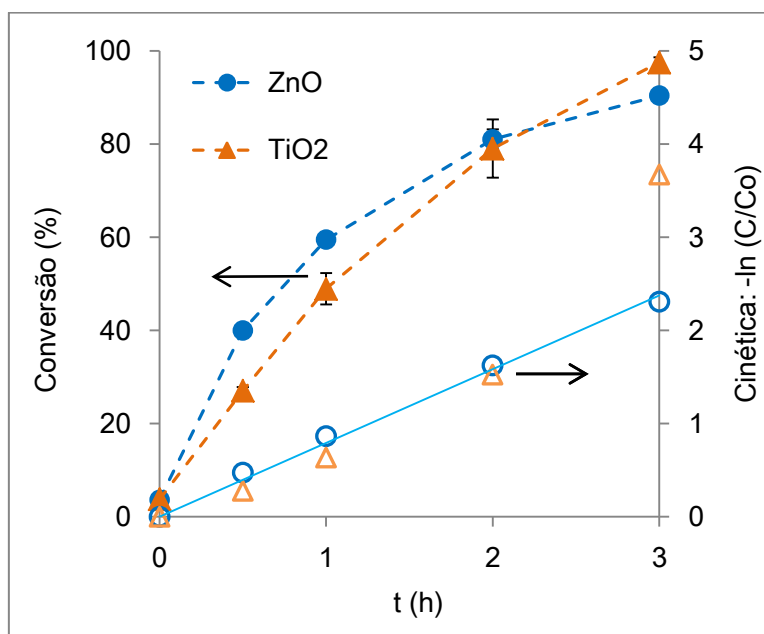


Figura 4.18: Comparação entre ZnO e TiO₂ em relação à conversão e cinética na OFG (1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de catalisador).

A respeito da cinética da oxidação fotocatalítica do glicerol, usando-se um tratamento cinético empírico do tipo $(-r_{GLY}) = k C_{GLY}^n$, confirmou-se o comportamento de primeira ordem ($n = 1,039$) para o ZnO. Já para o TiO₂, a ordem de reação foi de 0,41. A constante cinética observada (k_{obs}) foi determinada como sendo 1,81 min⁻¹ para o ZnO e 0,468 mol^{0,59} L^{-0,59} min⁻¹ para o TiO₂.

Logo, para o ZnO,

$$(-r_{GLY}) = k_{obs} C_{GLY} \quad (4.1)$$

e com base na Figura 4.19, chega-se que a constante de oxidação do glicerol observada k_{obs} corresponde à soma das constantes de formação dos produtos diretos.

$$(-r_{GLY}) = (k_{GAD} + k_{DHA} + k_{GCOL} + k_{FORM} + k_{outros}) C_{GLY} \quad (4.2)$$

Para qualquer produto de oxidação direta, sua taxa de reação é dada pela diferença entre sua taxa de formação e sua taxa de consumo, como numa reação em série clássica. No caso do GAD,

$$(r_{GAD}) = k_{GAD} C_{GLY} - k_{GAD2} C_{GAD} \quad (4.3)$$

e o mesmo ocorre analogamente para DHA, GCOL e FORM.

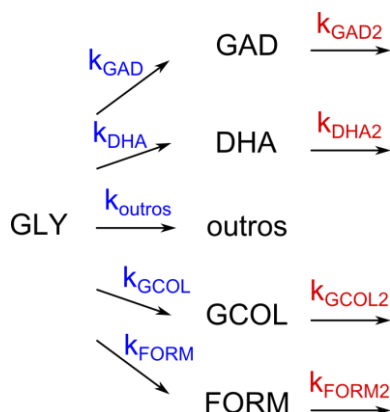


Figura 4.19: Esquema das principais reações em paralelo e em série na OFG, usando ZnO.

Na Figura 4.20, pode-se verificar o comportamento da concentração dos produtos ao longo do tempo. Tanto para o ZnO quanto para o TiO₂, é bastante nítido o comportamento de reação em série, havendo uma primeira parte ascendente, onde a reação de formação prevalece e uma segunda parte descendente, onde a reação de consumo prevalece, sendo que no ponto de máximo, onde $dC/dt = 0$, as duas velocidades são iguais. Este ponto também coincide com o ponto de rendimento máximo, para qualquer um dos produtos.

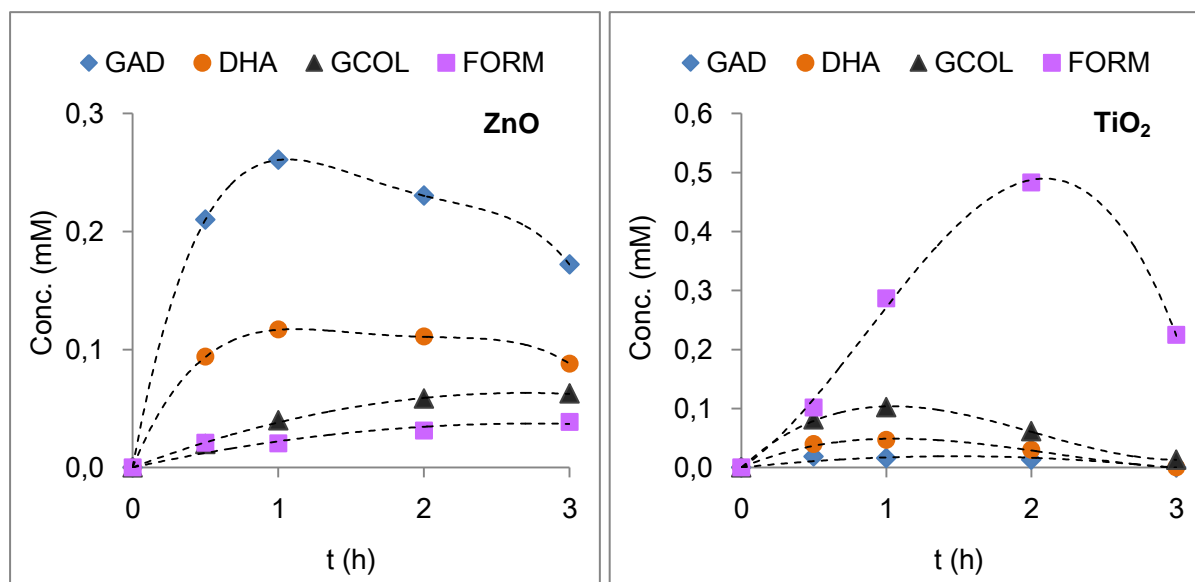


Figura 4.20: Concentração dos produtos ao longo do tempo para reações com ZnO e TiO₂ (1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de catalisador).

Para o ZnO, usando-se os valores das taxas iniciais, determinadas através de equações polinomiais de ajuste dos pontos da Figura 4.20, determinou-se uma relação entre as velocidades de formação entre produtos originados através do mesmo mecanismo.

Assim, para os produtos formados através da oxidação por radical $\cdot\text{OH}$, obteve-se $r_{\text{GAD}}/r_{\text{DHA}} = 2,2$ e para os produtos formados por oxidação na vacância, obteve-se $r_{\text{GCOL}}/r_{\text{FORM}} = 1,7$. Para $r_{\text{GAD}}/r_{\text{DHA}}$, o valor encontrado é plausível, pois, estatisticamente, para formação do gliceraldeído, há 2 carbonos no glicerol possíveis de serem oxidados, enquanto que para a dihidroxiacetona há somente 1. Além disso, o fato de os carbonos oxidáveis a aldeído estarem nas extremidades da molécula de glicerol, ficando assim mais favoráveis estericamente, pode justificar o fato de $r_{\text{GAD}}/r_{\text{DHA}}$ ter sido maior do que 2 (se não for o caso de erro experimental).

Testes com ZnO e TiO₂ combinados

Testou-se também a hipótese da união dos dois semicondutores (ZnO e TiO₂) trazer algum efeito combinado ou sinérgico. Para isso, conduziram-se testes com ZnO e TiO₂ misturados no mesmo meio reacional. No entanto, também foi levado em consideração que a área específica do ZnO usado é 10 vezes menor que a do TiO₂ (5 e 50 m² g⁻¹, respectivamente). Com isso, foram realizados dois testes que contemplassem essa diferença. Em um dos testes usou-se equivalência em massa, ou seja, 0,5 g L⁻¹ de cada semicondutor, o que implica em disparidade de área específica ($A_{\text{ZnO}}:A_{\text{TiO}_2} = 1:10$). E no outro teste, fez-se o contrário, usou-se equivalência de área específica, o que implicou em diferentes massas ($m_{\text{ZnO}}:m_{\text{TiO}_2} = 10:1$). Os resultados desses testes são apresentados na Figura 4.21. A hipótese de um possível efeito sinérgico não foi confirmada, uma vez que em ambos os testes não se observou um aumento significativo na conversão, seletividade ou rendimento. Entretanto, pôde-se concluir que a área específica não é o fator mais preponderante na conversão e rendimento, mas sim, algum fator ligado ao semicondutor em si, pois a massa mostrou maior influência, uma vez que a conversão foi praticamente igual para casos de áreas específicas tão diferentes (9,5 e 45 m² g⁻¹), tendo sido até mesmo maior no caso de menor área específica.

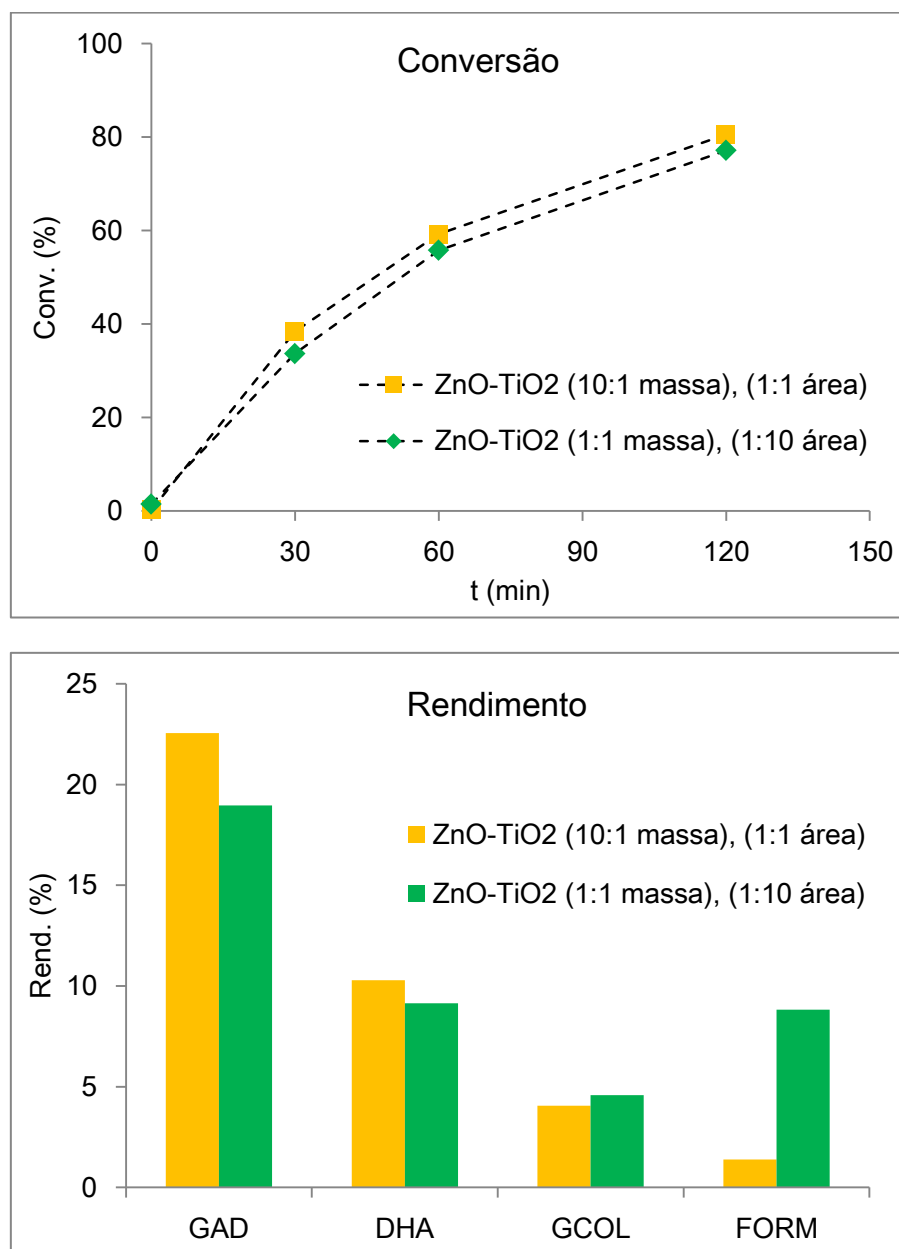


Figura 4.21: Resultados dos testes usando ZnO e TiO₂ misturados (conversão e rendimento após 60 min, 1 mM de glicerol e 1 g L⁻¹ de catalisador).

4.4. Determinação das condições ótimas para o ZnO

A fim de se verificar a influência dos principais parâmetros reacionais relacionados ao uso do ZnO na OFG, realizaram-se duas séries de testes. Primeiramente, fez-se um estudo das variáveis isoladamente, para se determinar uma faixa adequada, e então, a partir desta faixa, foram definidos os patamares que seriam usados nos testes da influência

da combinação destas variáveis, na forma de um planejamento de experimentos. Para estes testes foi usado ZnO comercial (Merck).

4.4.1. Influência dos parâmetros experimentais isolados

Os parâmetros testados foram a concentração inicial de glicerol (Cgly), concentração de catalisador (Ccat), pH inicial e temperatura (T). Estudou-se a influência desses parâmetros na conversão de glicerol, seletividade e rendimento para GAD e DHA, que sempre foram os produtos mais obtidos em todos os testes.

Concentração inicial de glicerol (Cgly)

A Figura 4.22 apresenta a influência da concentração inicial de glicerol na OFG.

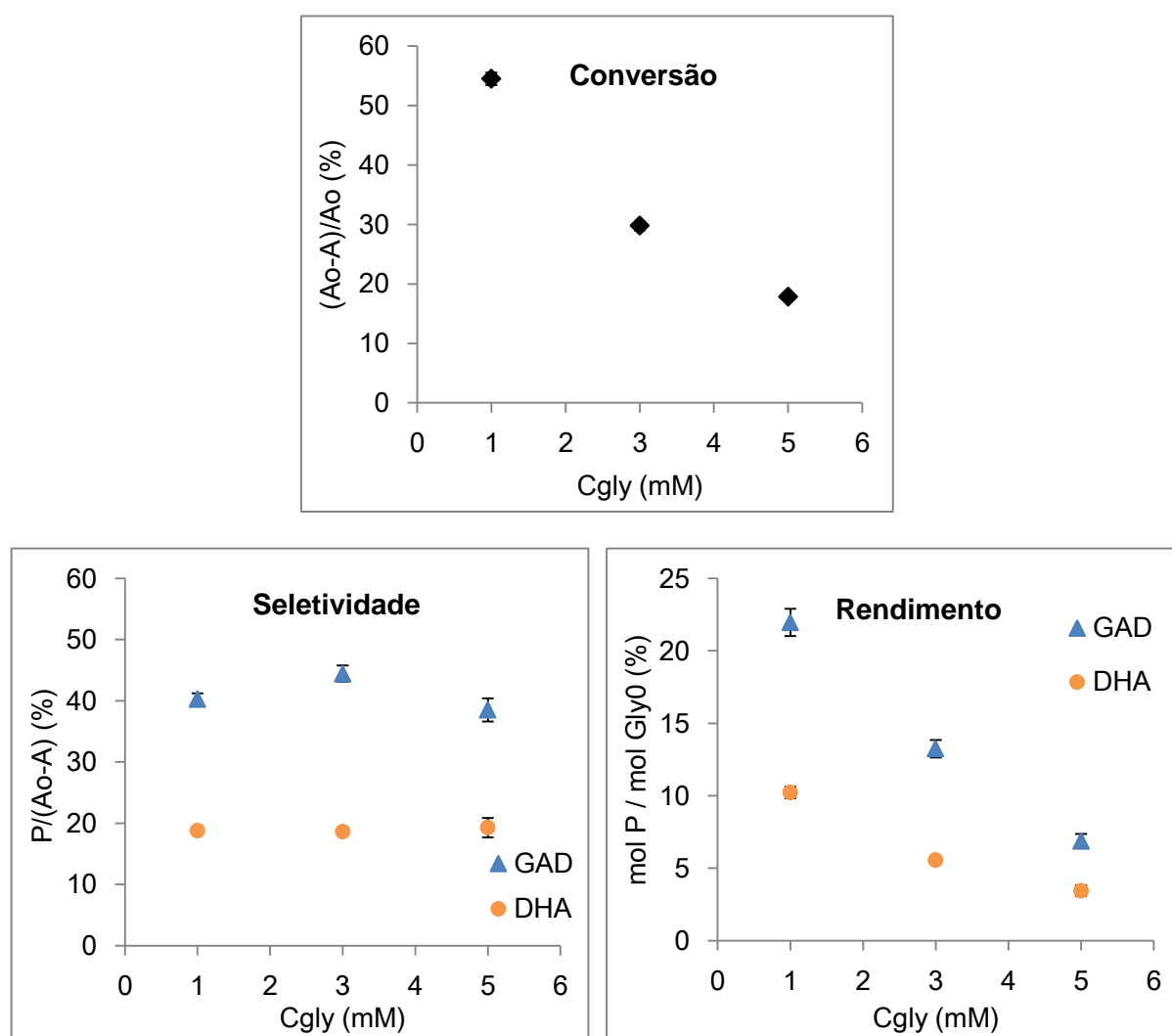


Figura 4.22: Influência da concentração inicial de glicerol na conversão total de glicerol, seletividade e rendimento após 60 min (parâmetros fixados: Ccat = 1 g L⁻¹, pH = 5 (natural) e T = 30 °C).

Em relação à conversão, percebe-se que esta diminui significativamente conforme se aumenta a concentração inicial de glicerol, o que poderia ser esperado, uma vez que existem mais moléculas de reagente competindo por uma mesma quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ (limitada à quantidade de catalisador e radiação). E é justamente essa quantidade fixa de radicais $\cdot\text{OH}$ (determinada pela quantidade também fixa de catalisador) que parece ser o fator limitante nesta reação, nestas condições, como se pode verificar através das células destacadas na

Tabela 4.4, onde a quantidade absoluta de glicerol reagido parece ter atingido um limite, que é de 90 moléculas na base de cálculo adotada.

Tabela 4.4: Dados das reações convertidos para uma base de cálculo simplificada.

Cgly (mM)	1	3	5
Base de cálculo (moléculas)	100	300	500
Moléculas de GLY consumidas	54	90	90
Moléculas de GAD produzidas	21	39	35
Moléculas de DHA produzidas	10	17	17

Quanto à seletividade para GAD, houve maior seletividade para a concentração inicial de 3 mM e uma queda não esperada em 5 mM. Este comportamento pode estar ligado à complexidade do sistema de reações em série e em paralelo que ocorrem simultaneamente. O rendimento indica o percentual de moléculas de glicerol alimentadas que efetivamente foram oxidadas a um determinado produto. Como se trata de uma grandeza diretamente proporcional à conversão, o rendimento apresentou o mesmo comportamento que ela.

Por fim, a Figura 4.23 mostra o comportamento da concentração de glicerol e dos principais produtos ao longo da reação, para cada valor de Cgly testado. Esses gráficos apenas têm por objetivo dar uma noção da diferença de concentrações entre glicerol e produtos que ocorre em cada um dos casos.

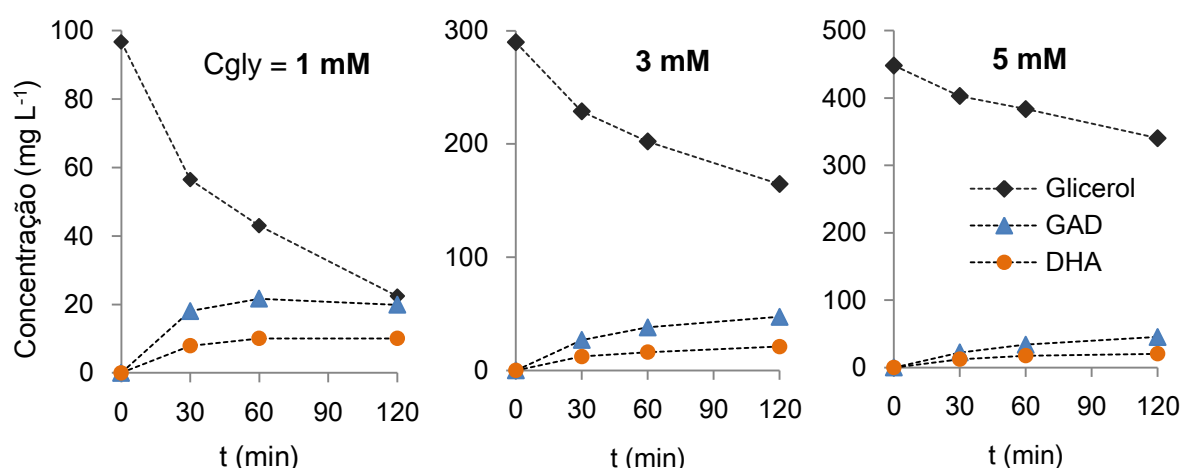


Figura 4.23: Variação na concentração de glicerol e dos principais produtos ao longo da reação, para diferentes concentrações iniciais de glicerol.

A partir destes resultados, selecionou-se a concentração de 3 mM para realização dos testes seguintes, uma vez que foi o valor que proporcionou maior seletividade ao gliceraldeído, para este catalisador.

Concentração de catalisador (Ccat)

A Figura 4.24 apresenta a influência da concentração de catalisador na OFG. Em relação à conversão, a influência de Ccat apresentou dois comportamentos já esperados, sendo eles, (i) o aumento da conversão com o aumento da quantidade de catalisador e (ii) a tendência para um patamar máximo, o qual já se sabe ser devido à restrição da penetração de radiação no meio reacional (HERRMANN, 2005).

A seletividade mostrou não ser afetada pela variação de Ccat, nesta faixa de concentrações de catalisador, como poderia ser esperado, pois todas as taxas de formação dos produtos devem ter aumentado em igual proporção com o aumento na quantidade de catalisador, uma vez que proporção entre GAD e DHA na mistura reacional permaneceu praticamente fixa, em torno de 2. Então, procurou-se analisar o comportamento da quantidade absoluta de GAD (Figura 4.25). Observou-se que a concentração de GAD praticamente dobra quando a Ccat passa de 0,5 para 4 g L⁻¹, o que é relativamente pouco para um aumento de 8 vezes na massa de catalisador.

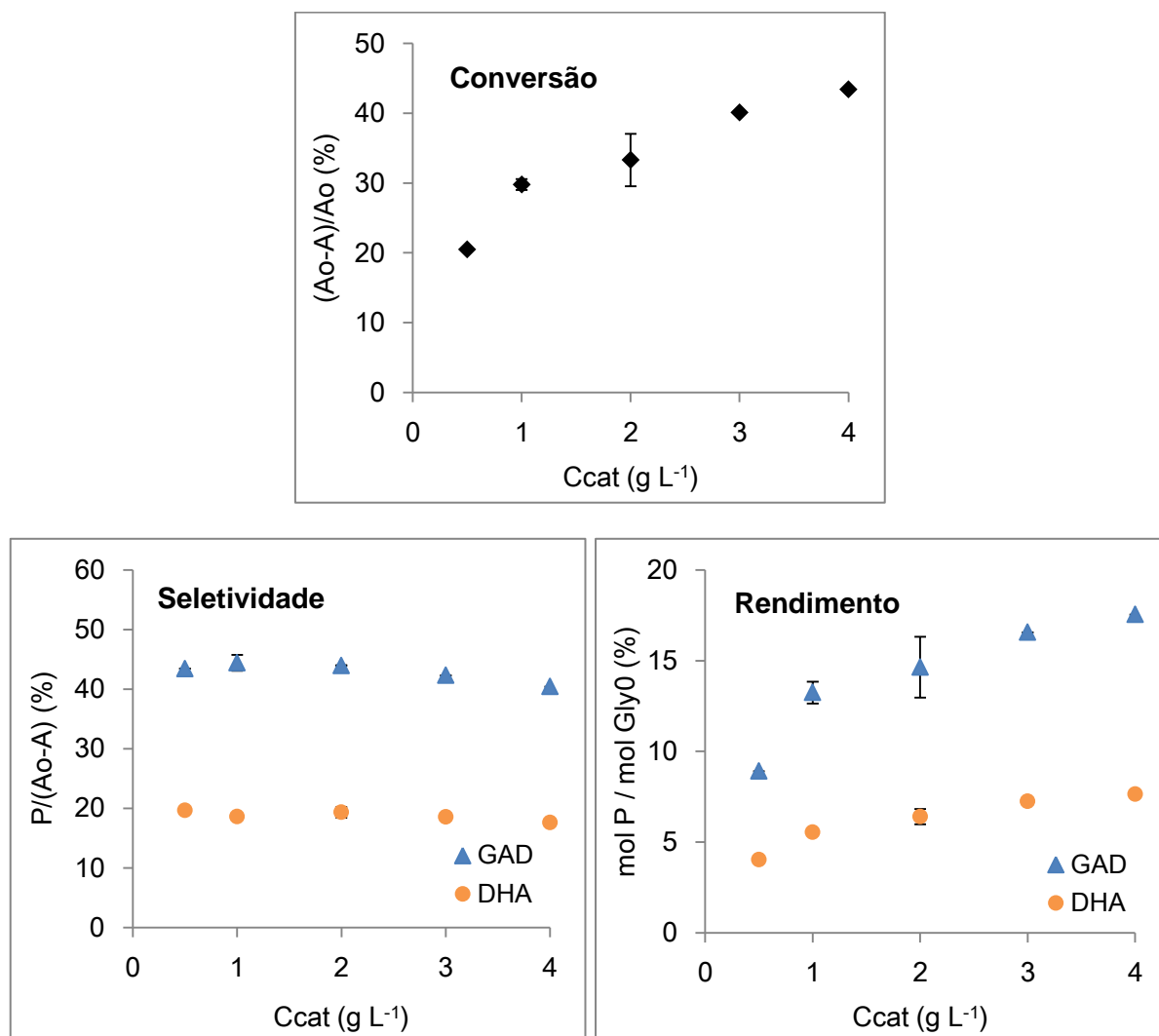


Figura 4.24: Influência da concentração de catalisador (Ccat) na conversão, seletividade e rendimento após 60 min (parâmetros fixados: Cgly = 3 mM, pH = 5 (natural) e T = 30 °C).

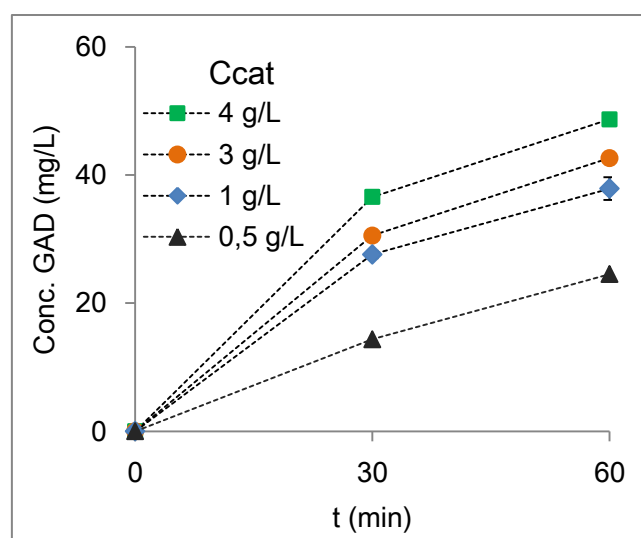


Figura 4.25: Influência da concentração de catalisador na produção de GAD.

Uma avaliação mais precisa pode ser feita ao se determinar a quantidade de glicerol convertida por massa de catalisador. Estes valores constam na Tabela 4.5. Percebe-se que neste caso, menores concentrações de catalisadores proporcionam maiores valores de conversão por massa de catalisador, o que também ocorre em se tratando da produção de gliceraldeído.

Tabela 4.5: Glicerol reagido e GAD produzido por massa de catalisador após 60 min.

C _{cat} (g L ⁻¹)	Glicerol reagido (mM)	Glicerol reagido por massa de catalisador (% g _{cat} ⁻¹)	GAD produzido (mM)	GAD produzido por massa de catalisador (mM g _{cat} ⁻¹)
0,5	0,56	1,12	0,27	0,54
1	0,97	0,97	0,45	0,45
3	1,05	0,35	0,48	0,16
4	1,33	0,33	0,54	0,13

Dessa forma, o melhor valor para C_{cat} seria 0,5 g L⁻¹, pois este proporcionou a maior produção de gliceraldeído por massa de catalisador dentre os valores testados.

pH inicial

A Figura 4.26 apresenta a influência do pH inicial na OFG usando ZnO. Em relação à conversão, percebe-se um comportamento ascendente com o aumento do pH, bastante acentuado acima de pH 9. Segundo HARIHARAN (2006), maiores concentrações de íons ⁻OH aumentam a captura de vacâncias (h⁺), aumentando a geração de radicais [•]OH e, conseqüentemente aumentando a oxidação fotocatalítica no caso do ZnO.

Quanto à seletividade para GAD e DHA, esta não sofreu influência significativa do pH, exceto para o pH 11 em que, paralelamente a um aumento significativo na conversão, houve uma forte queda na seletividade. Isto se deve também pela maior presença de íons ⁻OH que aumentam a geração de radicais [•]OH, que por sua vez promovem uma maior oxidação também dos produtos. Entretanto, se avaliada a quantidade absoluta de GAD no reator (Figura 4.27), percebe-se que a maior concentração é atingida com o pH mais elevado (pH 11), pois embora a seletividade tenha sido mais baixa, o resultado final foi compensado pela maior conversão.

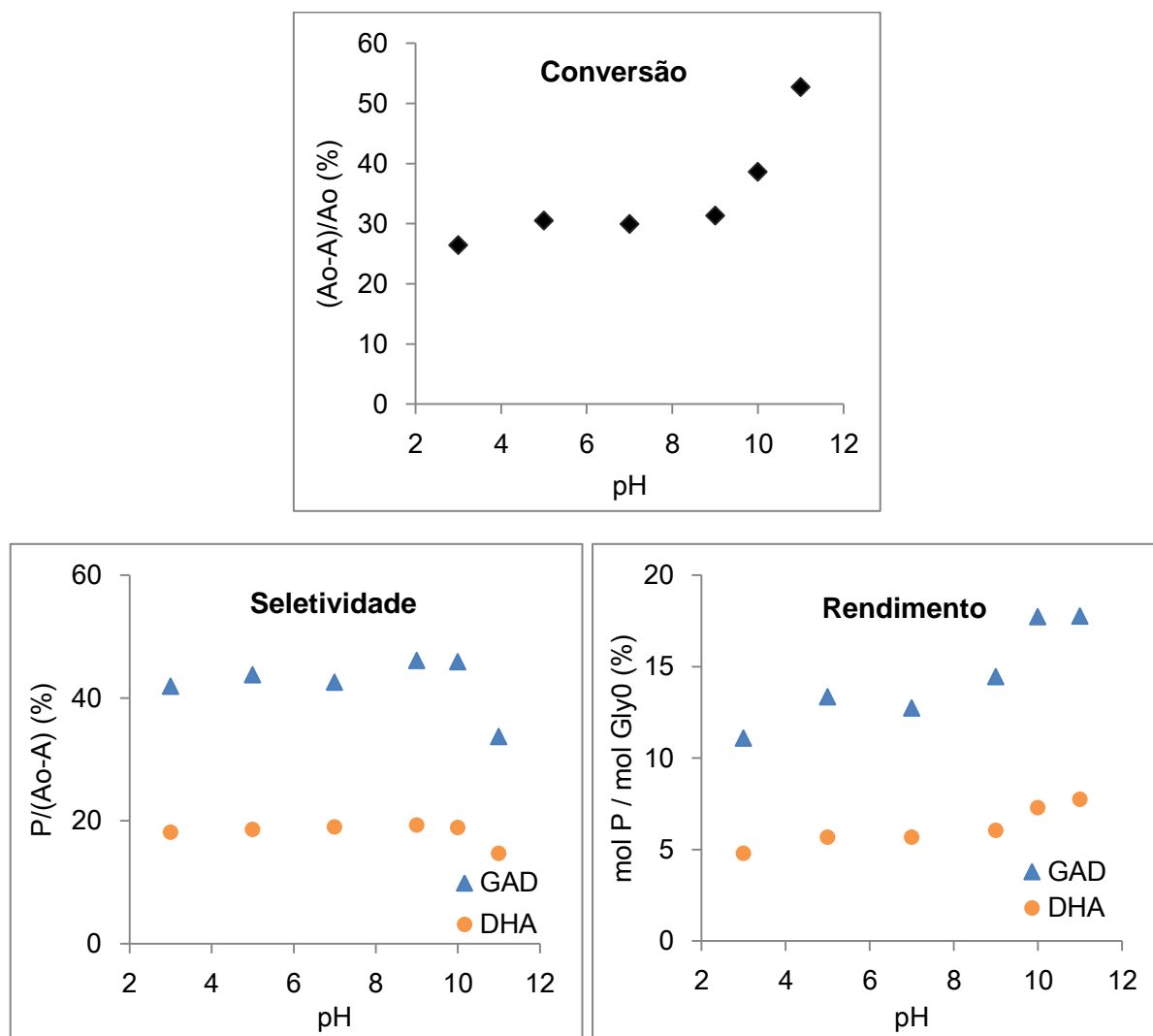


Figura 4.26: Influência do pH inicial na conversão, seletividade e rendimento (parâmetros fixados: $C_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_{gly} = 3 \text{ mM}$, e $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

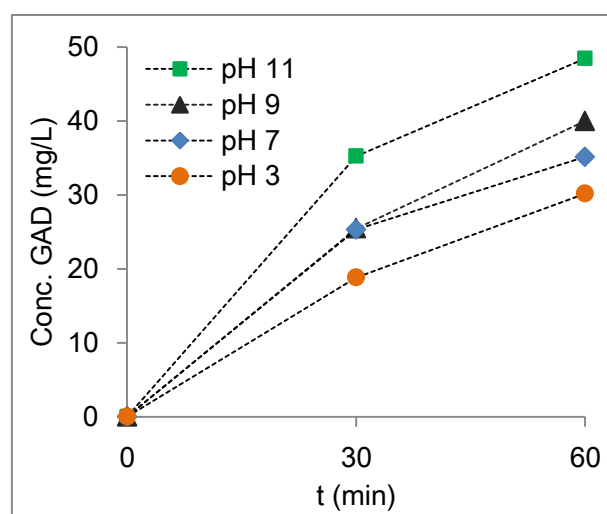


Figura 4.27: Influência do pH inicial na produção de GAD.

Temperatura (T)

Mesmo sabendo de antemão que a temperatura não exerce grande influência em reações fotocatalíticas (MILLS e HUNTE, 1997), resolveu-se testar este parâmetro, principalmente porque não se conhece a sua influência sobre a seletividade. Os resultados destes testes são mostrados na Figura 4.28.

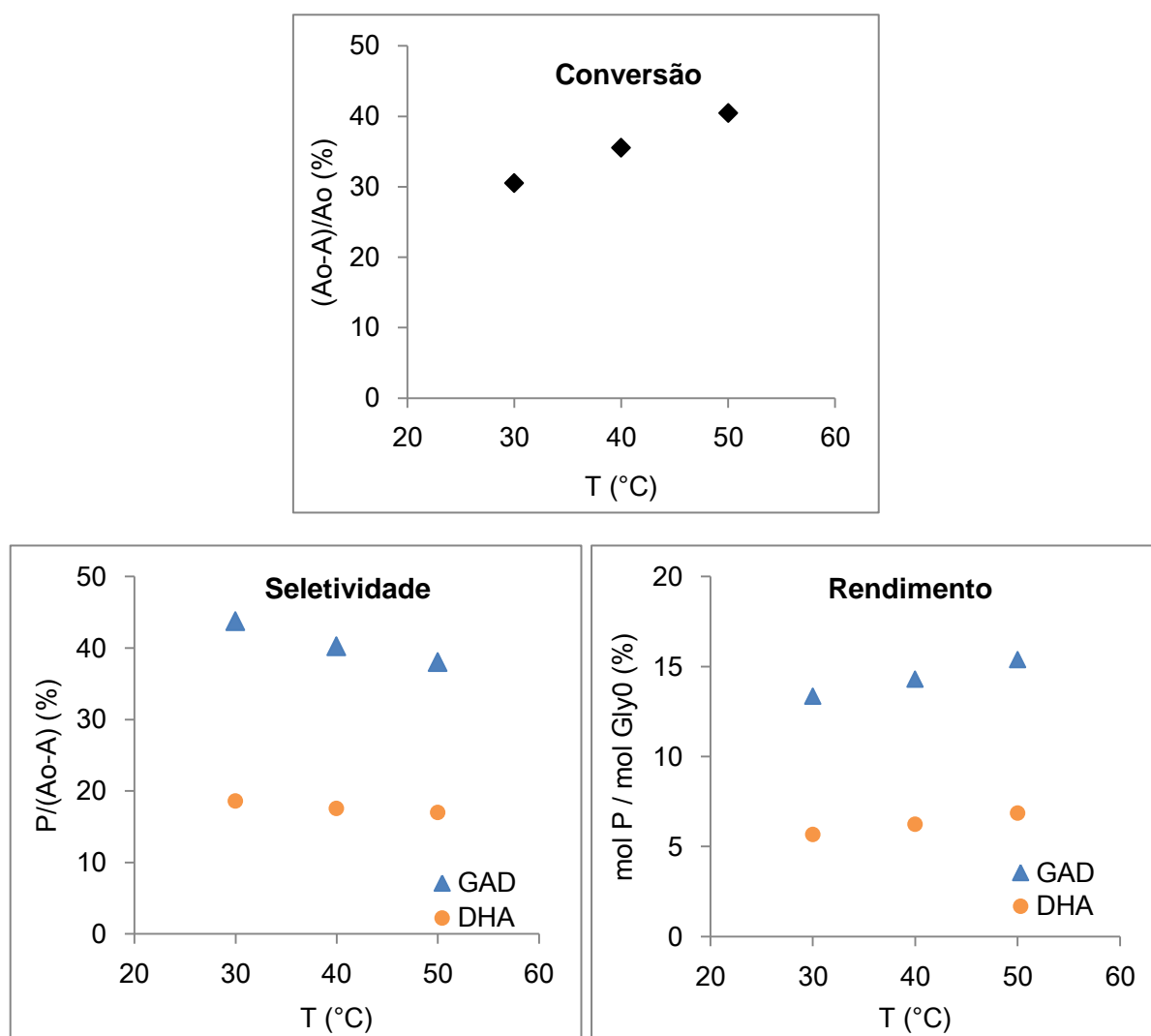


Figura 4.28: Influência da temperatura na conversão, seletividade e rendimento após 60 min (parâmetros fixados: $C_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_{gly} = 3 \text{ mM}$, e $\text{pH} = 5$).

Como esperado, observou-se aumento da conversão total de glicerol com o aumento da temperatura de reação. Entretanto, ocorreu o efeito contrário na seletividade, o que provavelmente está relacionado ao maior consumo dos produtos em temperaturas maiores. Na Figura 4.29, é apresentada a influência da temperatura na quantidade absoluta de GAD que, após 60 minutos, também não é significativa. Dessa forma, para realização dos testes

fotocatalíticos subsequentes, adotou-se a temperatura de 30 °C, pois proporciona testes mais práticos, além de ter proporcionado maior seletividade para o gliceraldeído.

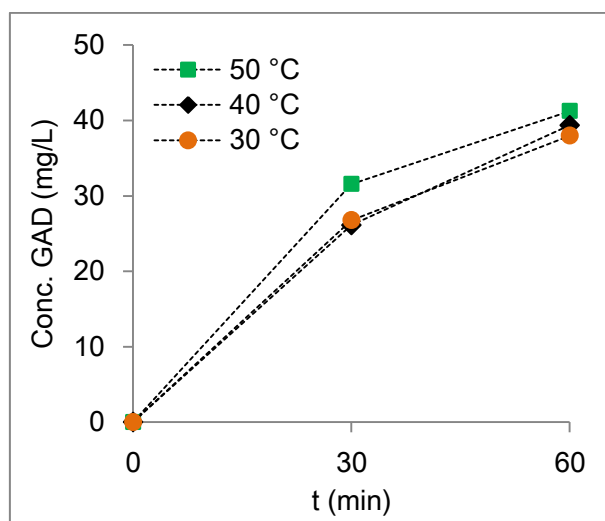


Figura 4.29: Influência da temperatura na produção de GAD.

Com estes resultados obtidos em diferentes temperaturas, também é possível determinar a energia de ativação desta reação, através da Equação de Arrhenius (4.4).

$$k = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (4.4)$$

Onde,

k = constante de velocidade (min^{-1} , no caso de reação de primeira ordem)

k_0 = constante pré-exponencial ou fator de frequência

E_a = Energia de ativação (J mol^{-1})

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = Temperatura absoluta (K)

Os valores de k para cada temperatura foram determinados a partir do tratamento cinético de pseudo-primeira ordem, mostrado na Figura 4.30.

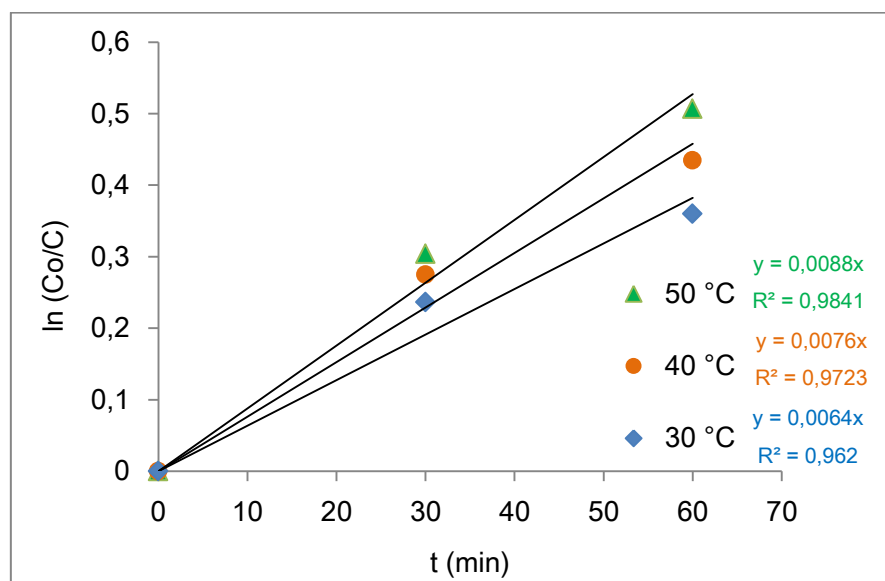


Figura 4.30: Cinética de pseudo-primeira ordem para reações em diferentes temperaturas.

Na Tabela 4.6, constam os valores usados para construir o gráfico da Figura 4.31

Tabela 4.6: Dados cinéticos para uso na Equação de Arrhenius.

T (°C)	T (K)	1/T	k (min ⁻¹)	ln k
30	303	0,003300	0,0064	-5,051
40	313	0,003195	0,0076	-4,879
50	323	0,003096	0,0088	-4,733

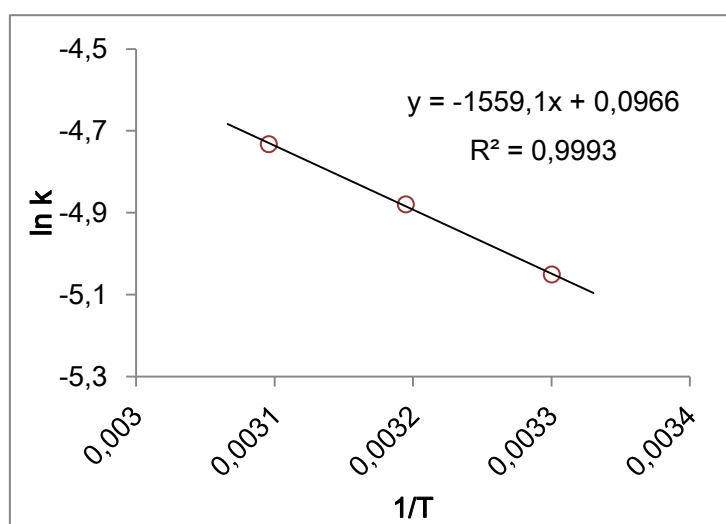


Figura 4.31: Gráfico para determinação dos parâmetros da Equação de Arrhenius linearizada.

Tomando o coeficiente angular, determina-se a energia de ativação:

$$-\frac{E_a}{R} = -1559,1 \quad (4.5)$$

Assim, a energia de ativação para a oxidação fotocatalítica do glicerol com ZnO (comercial) determinada neste estudo foi de 12,96 kJ mol⁻¹. Este valor está de acordo com o usualmente encontrado na literatura, que encontra-se na faixa de 5-16 kJ mol⁻¹ (MILLS e HUNTE, 1997).

A fim de resumir os resultados sobre a influência das condições operacionais sobre a oxidação fotocatalítica do glicerol, reuniu-se, na Figura 4.32, os gráficos referentes ao comportamento da conversão total do glicerol, a qual mostrou ser a variável mais sensível.

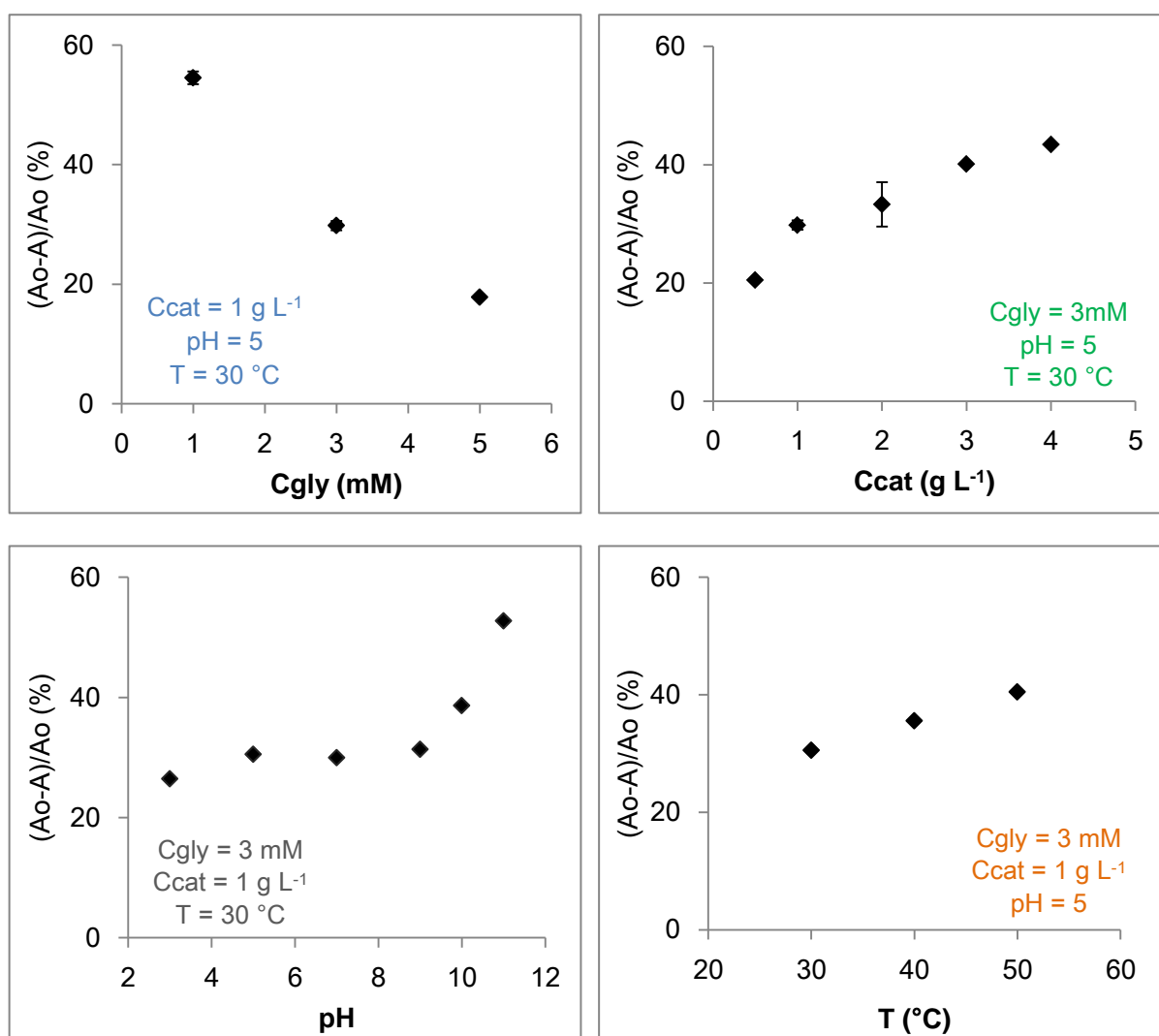


Figura 4.32: Compilação dos resultados da influência dos parâmetros reacionais na conversão.

4.4.2. Influência dos parâmetros experimentais combinados em um planejamento de experimentos

Conduzir uma série de experimentos como no item anterior (4.4.1), em que se varia um parâmetro de cada vez, mantendo-se fixo os demais é útil para entender o comportamento isolado da variável, porém não permite verificar o efeito de uma variável sobre a outra. Isso pode ser conseguido através de um planejamento de experimentos (*design of experiments*), em que os parâmetros reacionais são variados simultaneamente. Neste estudo, optou-se por um planejamento fatorial 2^3 (3 fatores variados em 2 níveis) com repetição no ponto central. O ponto central (PC) é composto dos valores médios dos níveis das três variáveis. O uso de repetições no ponto central permite determinar um erro (grau de incerteza) geral, que é assumido para todos os pontos, e suprime a necessidade de repetição em todos os pontos do planejamento. Neste planejamento, foram realizadas 3 repetições no ponto central (PC1, PC2 e PC3), cujo desvio médio foi de 2,3%.

A Tabela 4.7 apresenta os dados do planejamento de experimentos realizado, contendo os parâmetros estudados e os resultados para 60 minutos de reação. Os dados desta Tabela serão analisados na forma de superfícies de resposta. As respostas usadas foram a conversão e a seletividades para GAD e DHA. Definindo-se os termos, quando o aumento de uma variável causou um aumento na resposta, dir-se-á que o efeito dessa variável foi positivo; e, do contrário, quando o aumento de uma variável causou uma diminuição na resposta, dir-se-á que o efeito dessa variável foi negativo.

Tabela 4.7: Resultados do planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central (após 60 min.).

Reação #	Ccat g L ⁻¹	pH	T °C	Cgly mM	pH _i	pH _r	Conversão	Seletividade		Rendimento		S _{GAD} /S _{DHA}
							(%)	GAD (%)	DHA (%)	GAD (%)	DHA (%)	
P1	1	3	30	3	3,2	6,2	26,4	41,9	18,1	11,1	4,8	2,3
P2	4	3	30	3	3,0	6,4	38,8	42,7	18,7	16,6	7,3	2,3
P3	1	11	30	3	11,0	8,2	52,7	33,7	14,7	17,8	7,7	2,3
P4	4	11	30	3	11,1	8,0	46,3	38,4	16,9	17,8	7,8	2,3
P5	1	3	50	3	3,1	6,5	33,7	34,9	16,0	11,8	5,4	2,2
P6	4	3	50	3	2,9	6,5	54,7	31,9	14,9	17,4	8,1	2,1
P7	1	11	50	3	11,0	8,7	55,6	26,8	14,9	14,9	8,3	1,8
P8	4	11	50	3	11	8,6	64,6	35,3	14,0	22,8	9,0	2,5
PC1	2,5	7	40	3	7,1	6,7	36,2	39,3	17,7	14,3	6,4	2,2
PC2	2,5	7	40	3	7,0	6,8	35,8	39,2	17,5	14,0	6,3	2,2
PC3	2,5	7	40	3	7,0	6,3	37,9	36,8	16,8	14,0	6,4	2,2

A Figura 4.33 e a Figura 4.34 apresentam representações gráficas da Tabela 4.7, para melhor visualização.

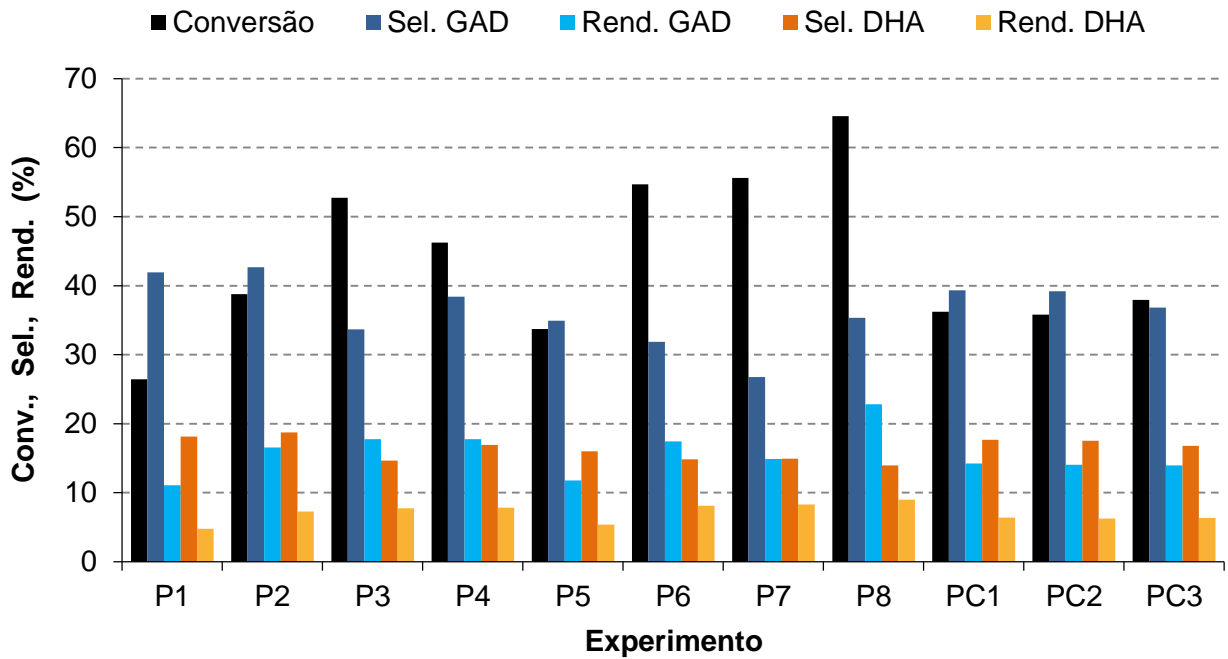


Figura 4.33: Gráfico dos resultados do planejamento fatorial 2³ com repetição no ponto central.

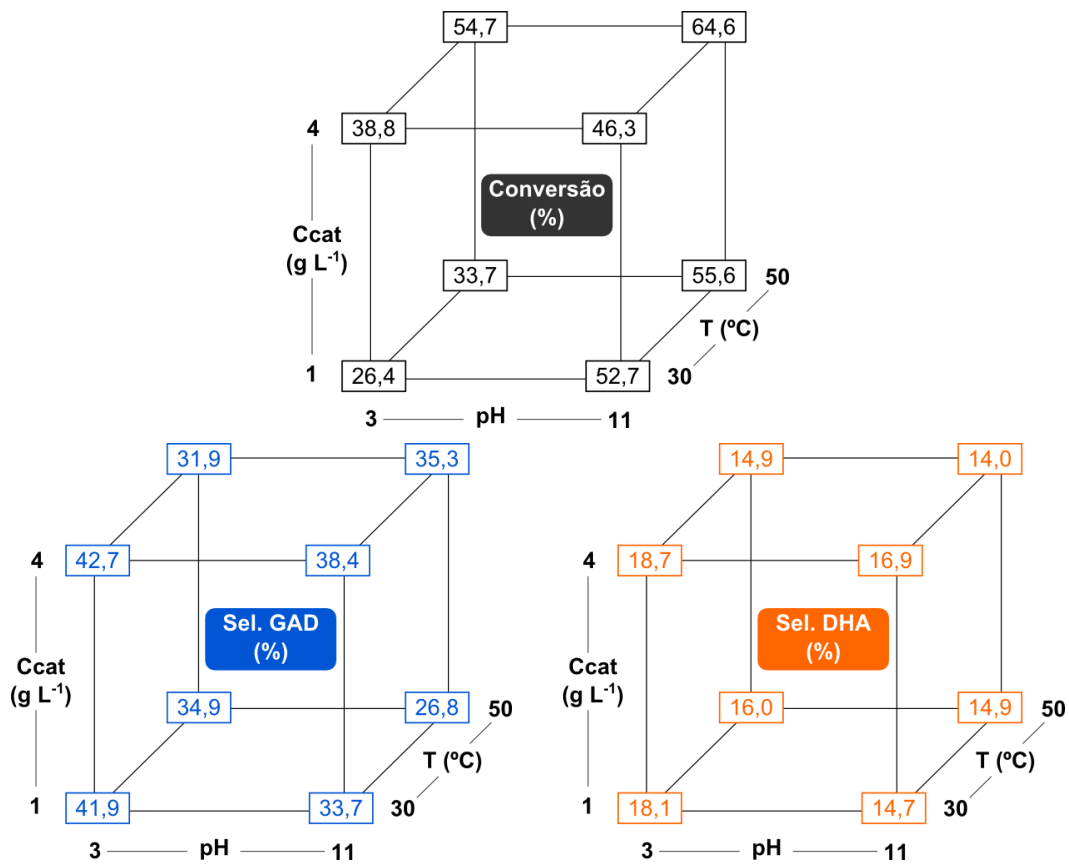


Figura 4.34: Representação cúbica dos resultados do planejamento de experimentos.

Conversão

O modelo obtido para ajuste dos dados experimentais foi o seguinte:

$$\begin{aligned} \text{Conversão (\%)} = & 6,96 - 0,52 C_{\text{cat}} + 3,89 \text{ pH} + 0,09 T \\ & - 0,64 C_{\text{cat}} \cdot \text{pH} + 0,2 C_{\text{cat}} \cdot T - 0,01 \text{ pH} \cdot T \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde o coeficiente de regressão para este modelo (R^2) foi de 0,84.

A Figura 4.35 apresenta as superfícies de resposta para a conversão, obtidas a partir do modelo acima, mostrando seu comportamento em relação às variáveis combinadas duas a duas.

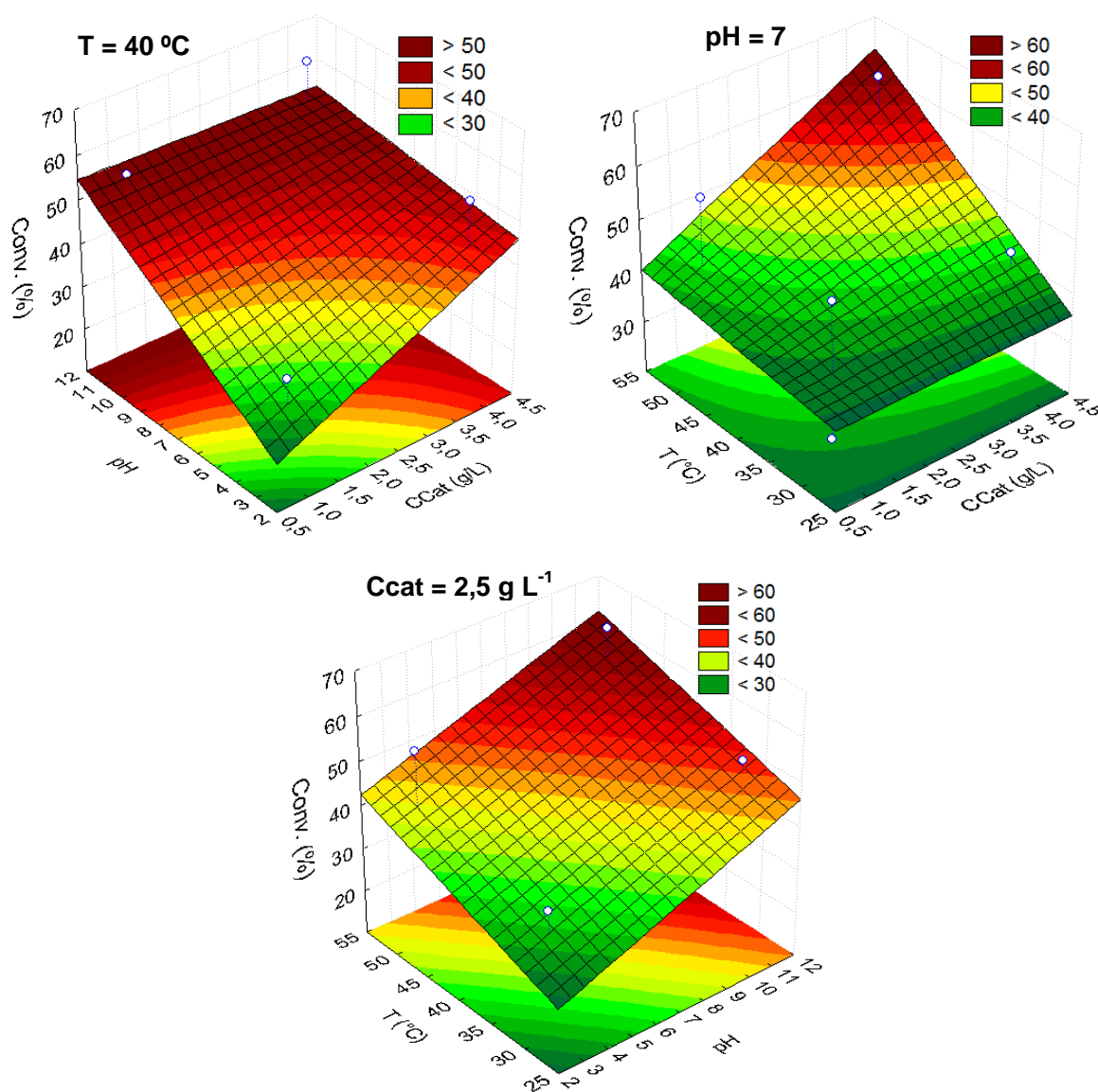


Figura 4.35: Superfícies de respostas para a conversão.

Na primeira superfície de resposta (pH x Ccat) percebe-se grande influência do pH somente quando a concentração de catalisador é baixa. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de o ZnO ter a tendência de “tamponar” o pH de uma solução para valores em torno de 7,5, efeito este observado em testes realizados paralelamente e exclusivamente para este fim (ver Anexo A1.1). Assim, quanto maior a concentração de ZnO, maior será este efeito e menor uma possível influência do pH na reação.

Na segunda superfície de resposta (T x Ccat), percebe-se que o efeito da temperatura é pronunciado para concentrações mais elevadas de catalisador, que por sua vez também apresenta efeito mais significativo para temperaturas mais elevadas. Aqui, já se pode perceber alguma diferença em relação aos testes em que os parâmetros foram variados isoladamente, o que indica a presença de efeito combinado dessas variáveis.

Na terceira superfície de resposta (T x pH), percebe-se que ambas as variáveis seguem o mesmo comportamento que tinham nos testes em que foram variadas isoladamente (ver Figura 4.32), ou seja, apresentam efeitos positivos. E este fato de ambas seguirem o mesmo comportamento de quando separadas, significa que a influência de uma na outra é baixa, o que também é representado pelo pequeno valor do coeficiente da interação destas duas variáveis no polinômio do modelo.

A Figura 4.36, apresenta o diagrama de Pareto para os efeitos. Observa-se que são 5 os efeitos significativos na conversão, sendo que o mais importante é o pH, sendo mais importante até que a quantidade de catalisador. Este resultado é reflexo do que já fora observado anteriormente nos testes com as variáveis isoladas, em que a conversão teve um aumento substancial entre pH 9 e 11. Também se destaca o efeito combinado ser relativamente alto para pH e Ccat e baixo para T e pH, exatamente como observado nas superfícies de resposta e discutido nos parágrafos anteriores.

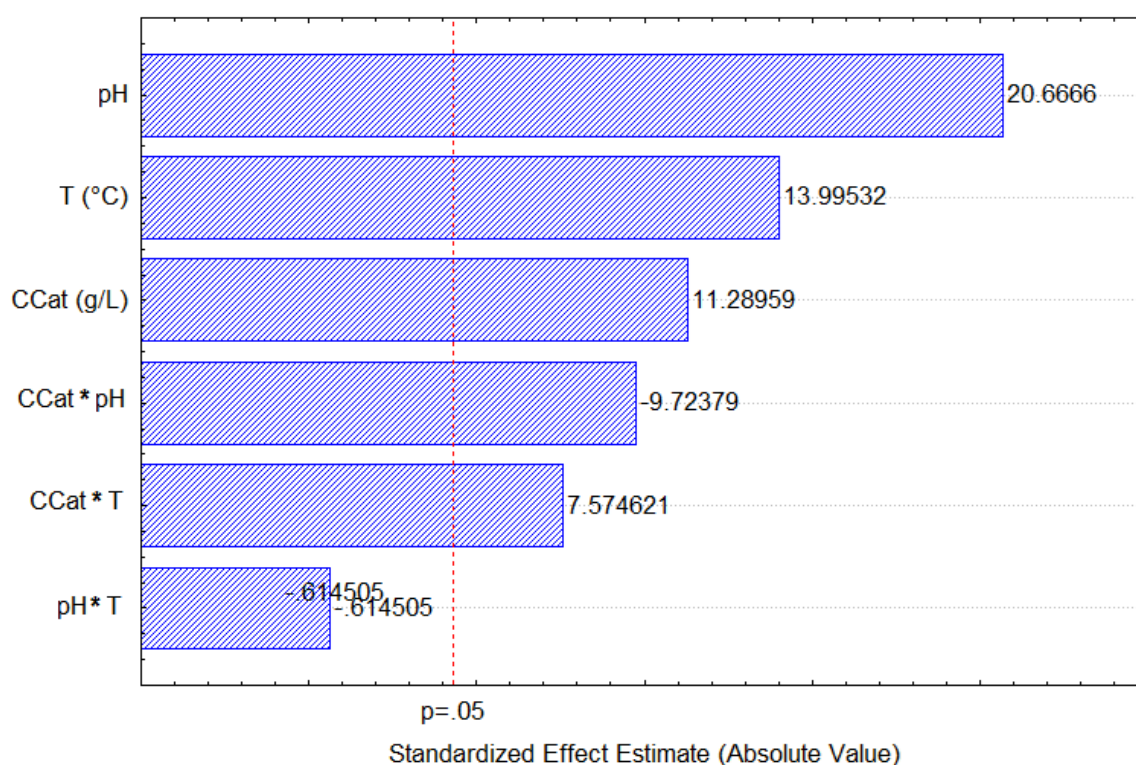


Figura 4.36: Diagrama de Pareto para a significância dos efeitos sobre a conversão.

Seletividade para GAD:

O modelo obtido através do planejamento, com $R^2 = 0,87$, foi:

$$\begin{aligned} \text{Seletividade GAD (\%)} = & 64,3 - 1,36 \text{ Ccat} - 2,32 \text{ pH} - 0,52 \text{ T} \\ & + 0,33 \text{ Ccat} \cdot \text{pH} - 0,00 \text{ Ccat} \cdot \text{T} + 0,02 \text{ pH} \cdot \text{T} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Seletividade para DHA:

O modelo obtido através do planejamento, com $R^2 = 0,82$, foi:

$$\begin{aligned} \text{Seletividade DHA (\%)} = & 16,38 + 0,21 \text{ Ccat} - 1,80 \text{ pH} - 2,19 \text{ T} \\ & + 0,45 \text{ Ccat} \cdot \text{pH} - 1,25 \text{ Ccat} \cdot \text{T} + 0,82 \text{ pH} \cdot \text{T} \end{aligned} \quad (4.8)$$

A Figura 4.37 apresenta as superfícies de resposta das seletividades para GAD e para DHA. Ressalta-se, primeiramente, que S_{GAD} é em quase todos os casos o dobro de

S_{DHA} e, portanto, o que se analisará será o comportamento em si da resposta em relação às variáveis e de uma possível diferença no comportamento entre S_{GAD} e S_{DHA} .

A primeira superfície (T x pH) mostra comportamentos semelhantes entre S_{GAD} e S_{DHA} , bem como, semelhantes aos resultados dos testes com parâmetros isolados, como o efeito negativo da temperatura, para todos os valores de pH, que por sua vez, apresentou efeito negativo, mais pronunciado em temperaturas mais baixas.

Na segunda superfície de resposta (T x Ccat), já ocorre uma diferença entre S_{GAD} e S_{DHA} , em que se percebem efeitos opostos de Ccat em altas temperaturas (positivo em S_{GAD} e negativo em S_{DHA}). Esta queda na seletividade para DHA está ligada ao fato de esta molécula ser instável termicamente, tendendo a decompor-se com o aumento da temperatura. Ou seja, se numa possível aplicação, o produto alvo fosse a DHA, seria preferível operar nas temperaturas mais próximas dos 30 °C.

Na terceira superfície de resposta (pH x Ccat), observa-se novamente o efeito do pH sendo mais pronunciado em concentrações menores de catalisador, além da queda na seletividade em direção a valores elevados do pH.

No diagrama de Pareto para os efeitos, na Figura 4.38, tem-se que os efeitos significativos na seletividade, tanto para GAD, quanto para DHA, são a temperatura e o pH. Também se ressalta que nenhum efeito foi significativo para a seletividade.

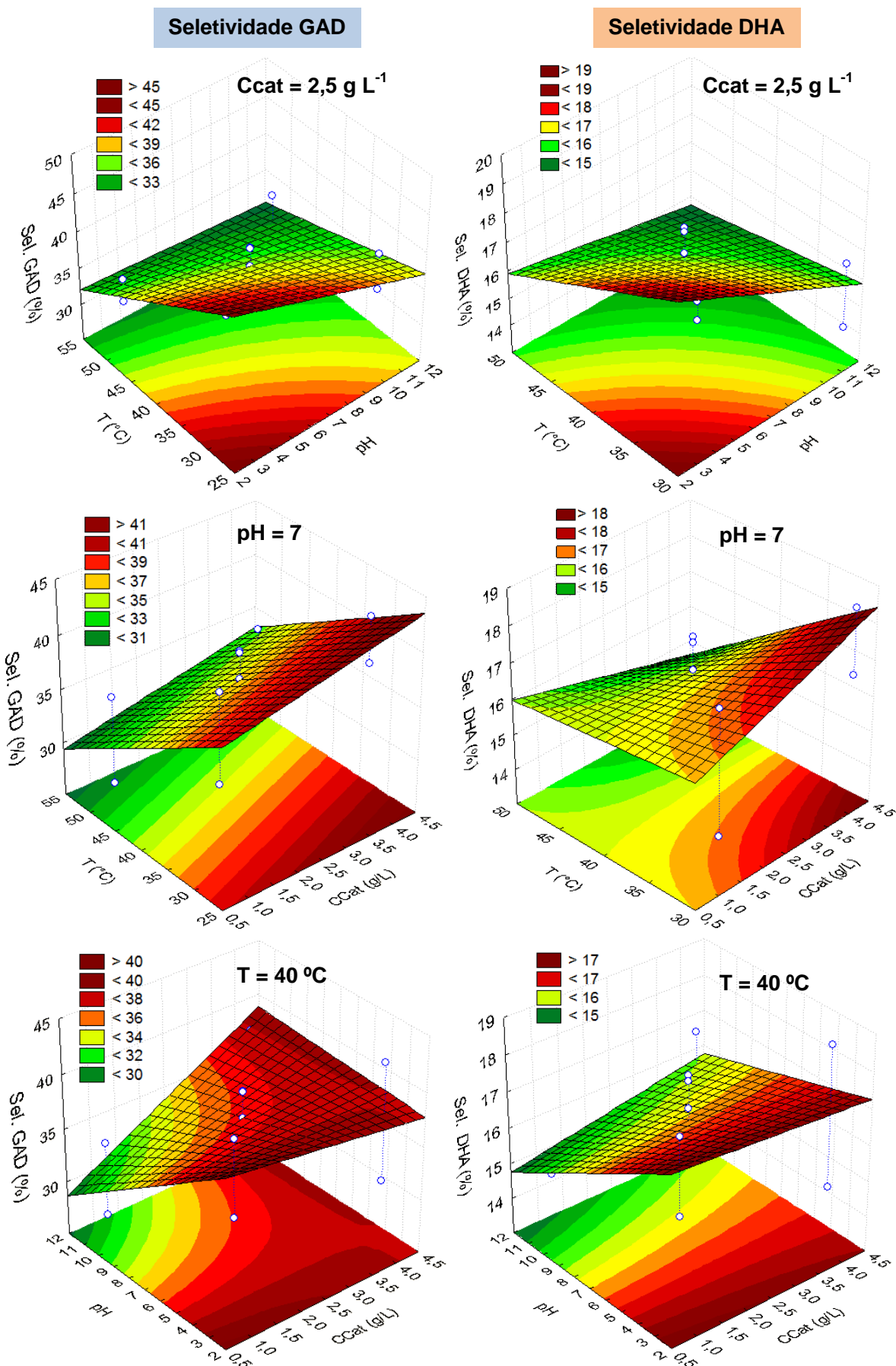


Figura 4.37: Superfícies de respostas para a seletividade para GAD (direita) e DHA (esquerda).

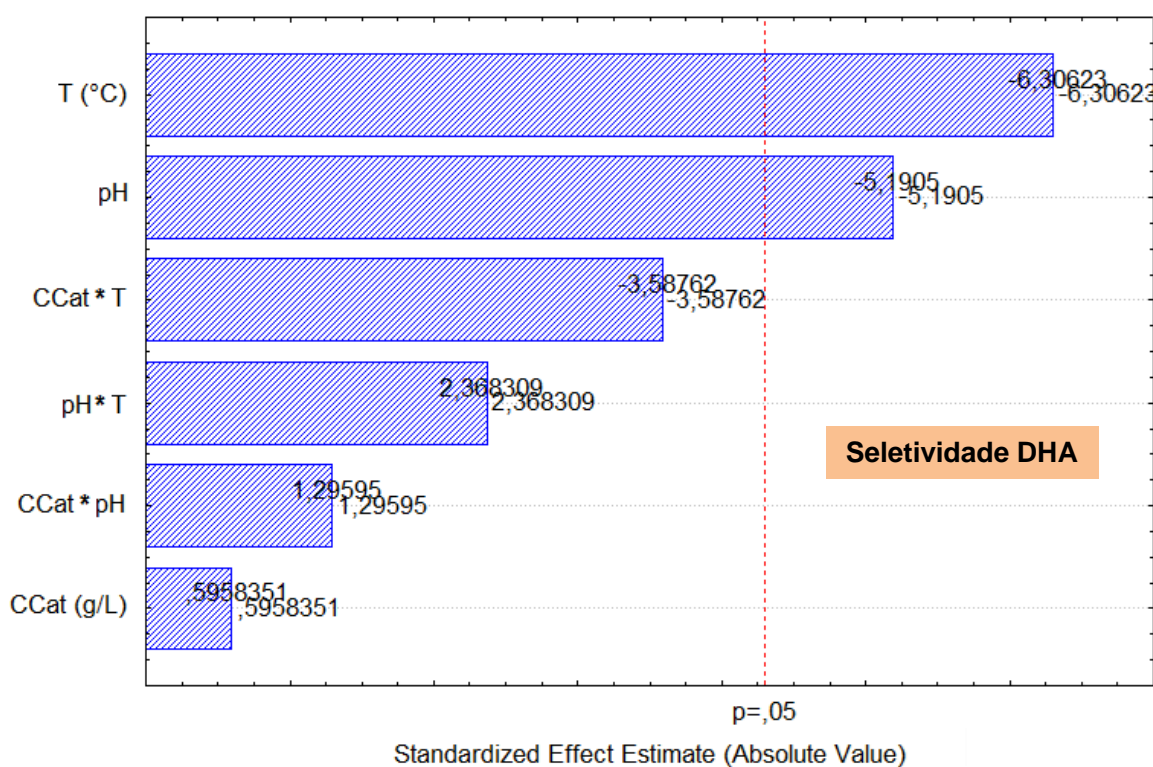
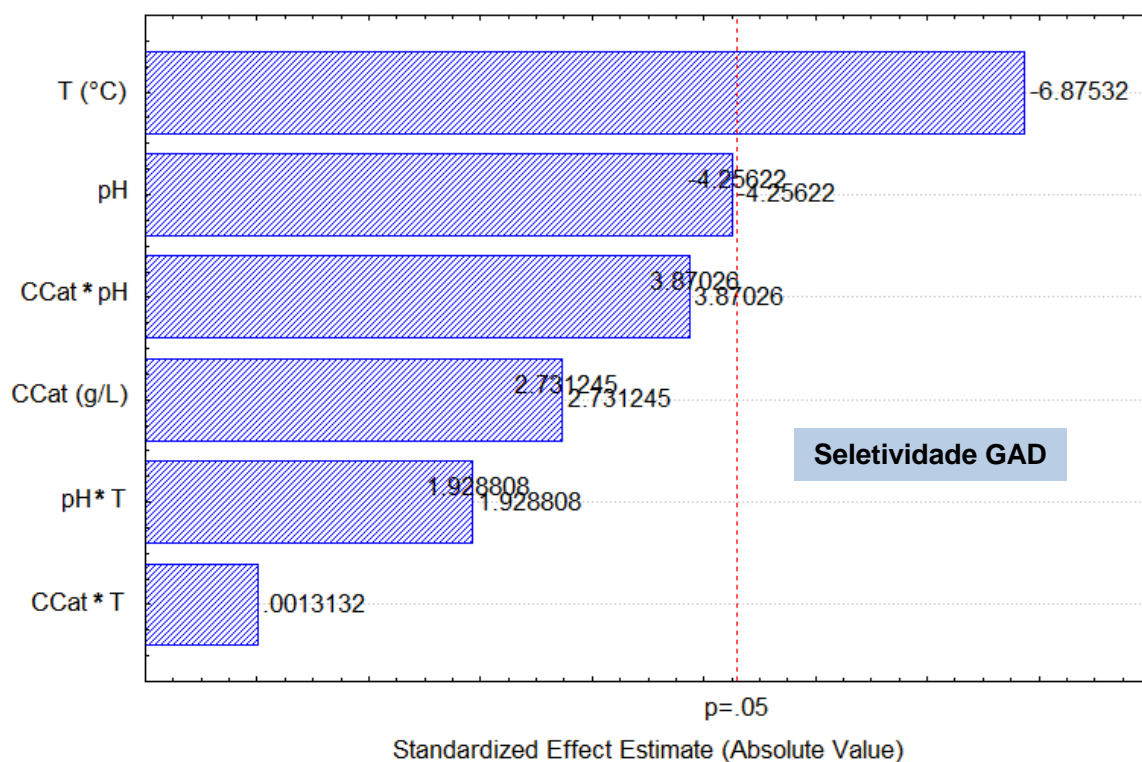


Figura 4.38: Diagramas de Pareto para a significância dos efeitos sobre a seletividade para GAD e DHA.

Em suma, as melhores condições encontradas através deste planejamento de experimentos foram:

- conversão: $C_{cat} = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$ e $T = 50 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 64,6\%$;
- seletividade GAD: $C_{cat} = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$ e $T = 30 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 42,7\%$;
- rendimento GAD: $C_{cat} = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$ e $T = 50 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 22,8\%$.

4.5. Testes com amostras de ZnO sintetizadas

Como o ZnO apresentou maior seletividade para produtos de maior valor agregado, como o gliceraldeído e a dihidroxiacetona, decidiu-se sintetizar outras amostras deste semicondutor, visando obter um catalisador de ZnO alternativos ao comercial (Merck), buscando possíveis melhorias na seletividade e rendimento para os produtos de interesse.

4.5.1. Amostras nanoparticuladas

Foram sintetizadas três amostras de ZnO nanoparticulado, preparadas em laboratório, seguindo as metodologias descritas por HARIHARAN (2006) nomeada como ZnO-A, por PATIL *et al.* (2010) nomeada como ZnO-B, e por CHEN *et al.* (2008) nomeada como ZnO-C. Estas metodologias foram selecionadas tendo como principal critério a capacidade do método de produzir partículas nanométricas e também na viabilidade de execução com a estrutura laboratorial disponível no PPGEQ.

Primeiramente, serão apresentados os resultados de caracterização das amostras e, na sequência, os resultados fotocatalíticos. Na Figura 4.39, são apresentados os difratogramas de raios X, tanto das amostras sintetizadas, como da amostra comercial (ZnO-Com), agora tida como referência. Pode-se observar que as três amostras preparadas, assim como a comercial, apresentam todos os planos característicos do difratograma padrão da *zincita* (cód. 5203, AMCSD³), indicando que as amostras são formadas por cristais de ZnO com configuração hexagonal (*wurtzita*). Adicionalmente, a ausência de outros picos indica a alta pureza de ZnO dos sólidos obtidos.

³ American Mineralogist Crystal Structure Database
(www.rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php)

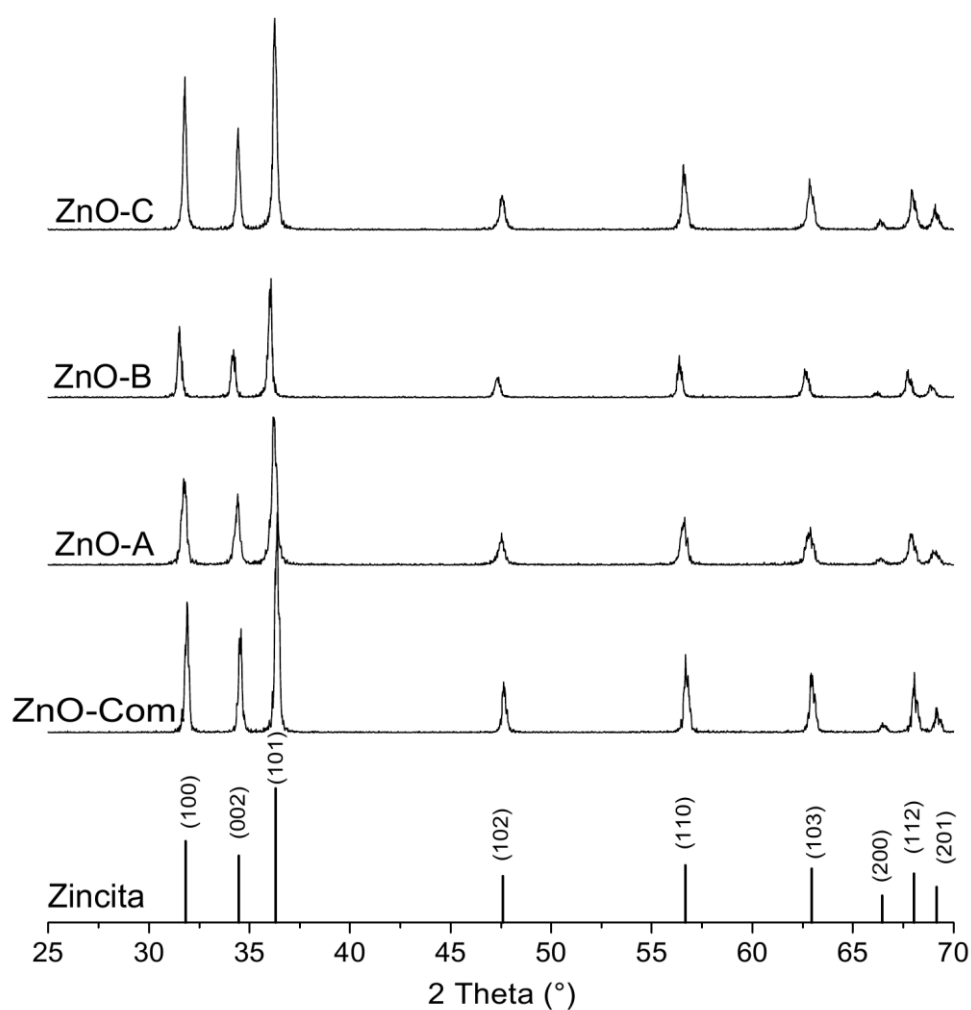
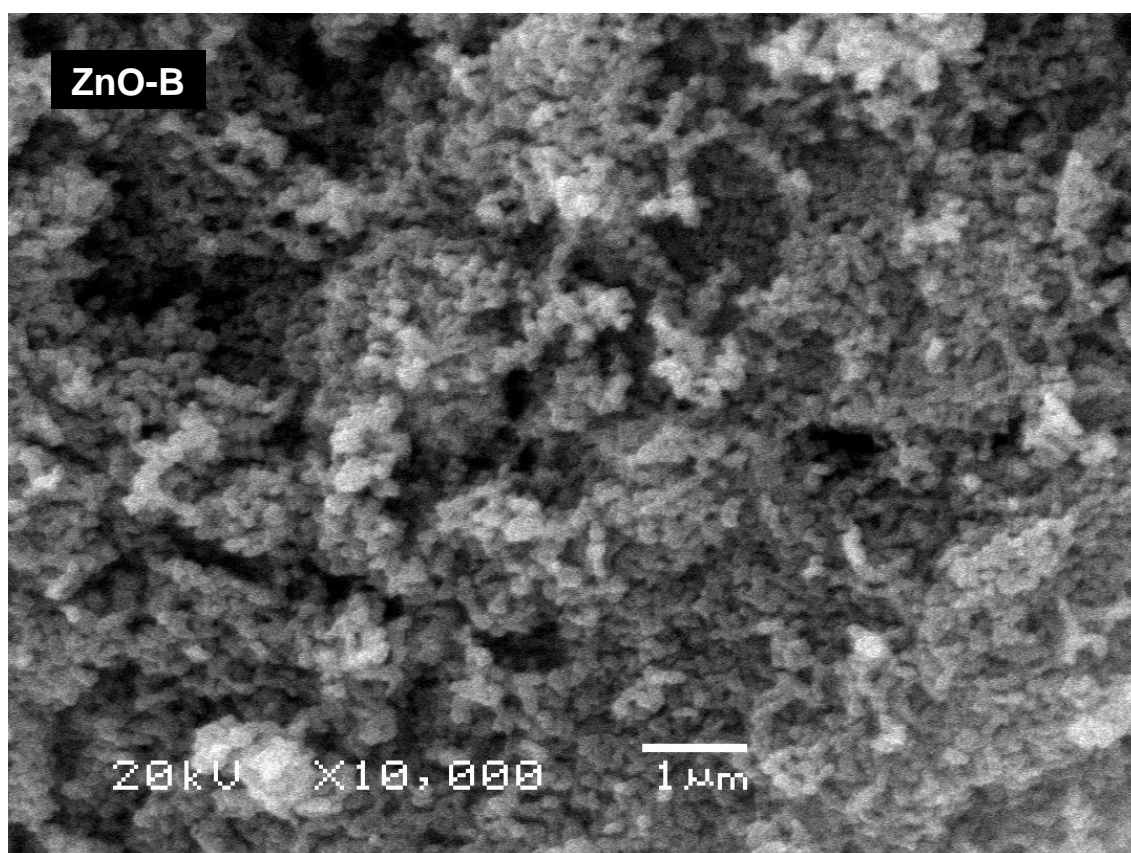
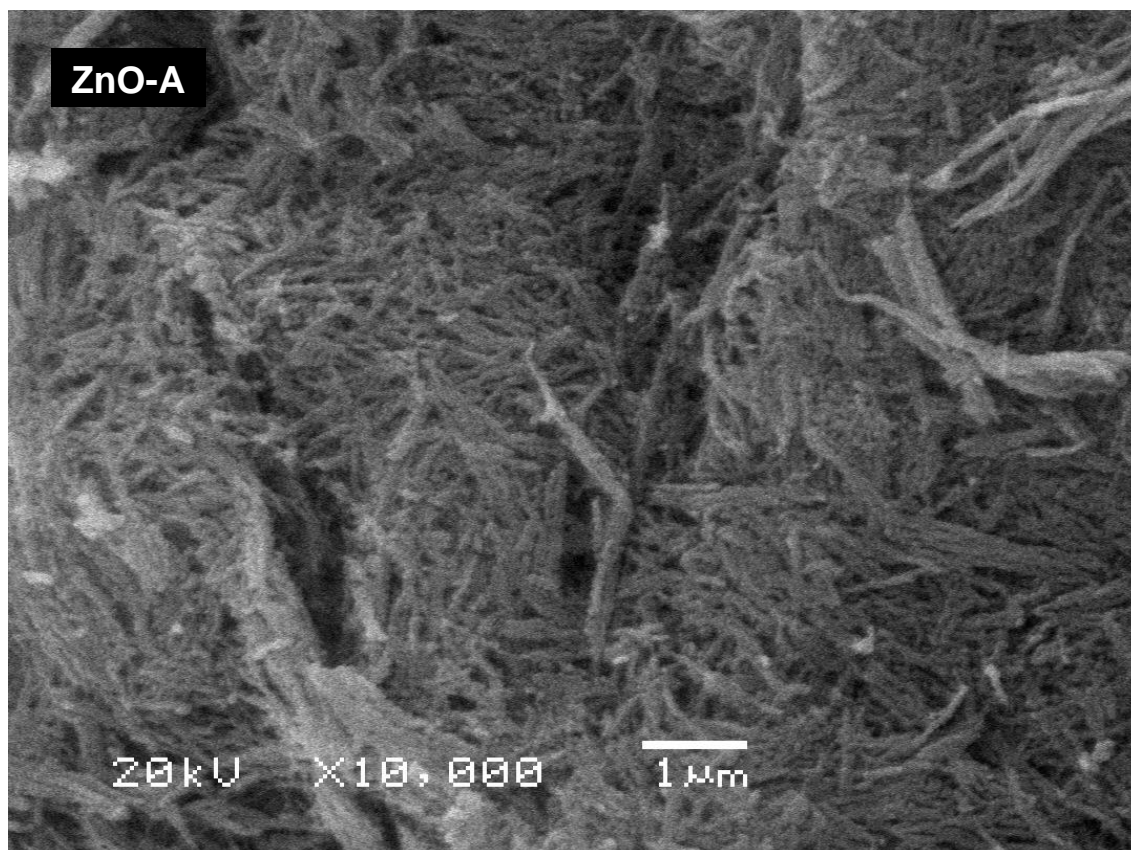


Figura 4.39: Difratograma de raios X das amostras nanoparticuladas.

A Figura 4.40 apresenta as imagens de microscopia eletrônica por varredura (MEV) das amostras nanoparticuladas. Percebe-se que foram obtidas partículas nanométricas para as três amostras. A amostra ZnO-A mostrou ser formada pelas menores partículas (cerca de 100 nm), porém dispostas de forma mais compactadas que as demais. As amostras ZnO-B e ZnO-C possuem tamanho médio de partícula semelhante (cerca de 200 nm). Já a amostra comercial (ZnO-Com) é constituída por partículas de tamanhos bastante variados, entre 200-500 nm em média. Apesar de as imagens representarem um ponto específico de cada amostra, tomou-se o cuidado de se observar outros pontos nas amostras, em que confirmou-se que estas estruturas se repetem.



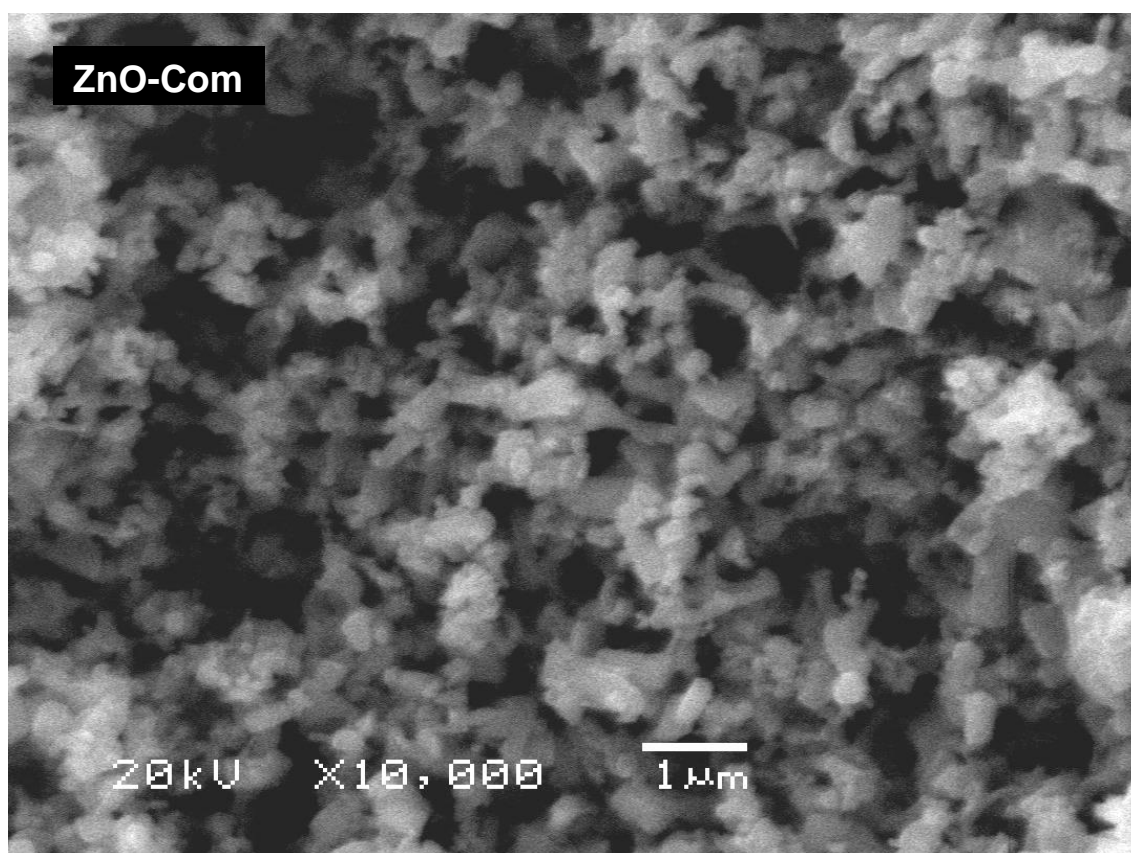
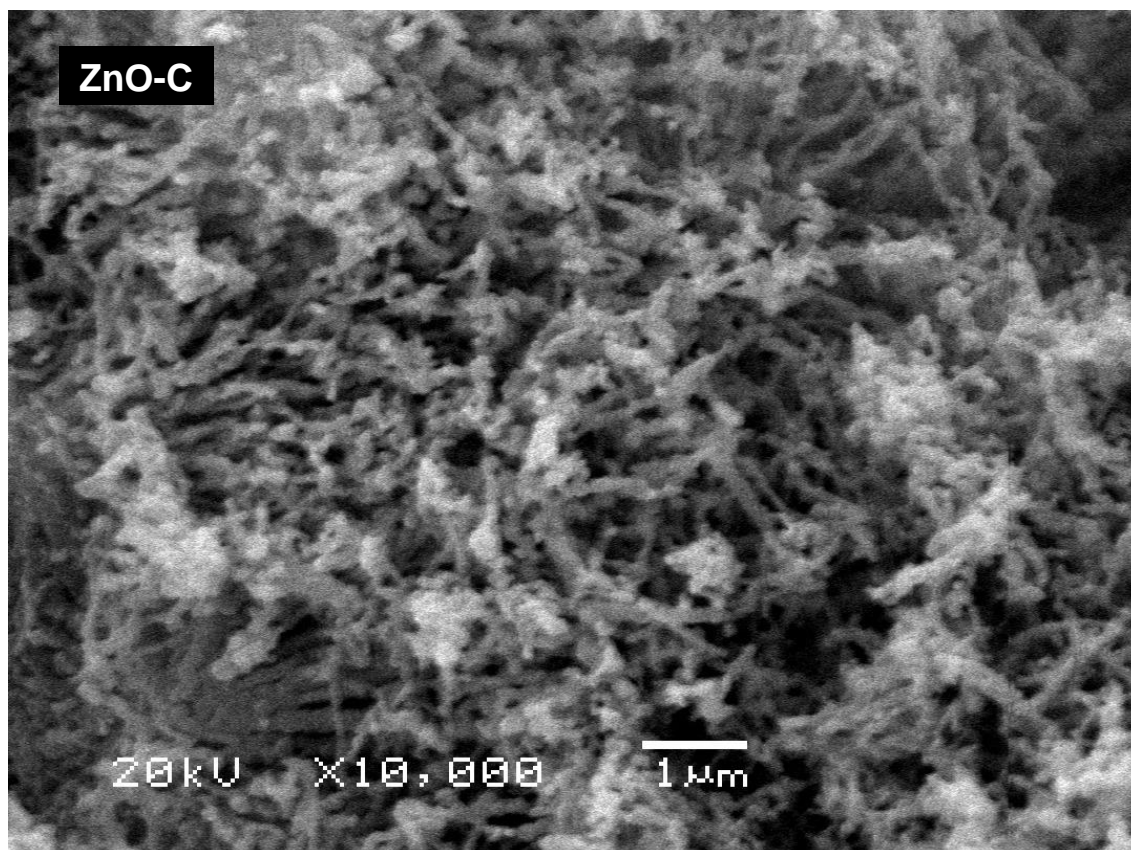


Figura 4.40: Imagens de microscopia eletrônica por varredura (MEV) das amostras nanoparticuladas.

Outros resultados de caracterização são apresentados na Tabela 4.8, os quais serão discutidos juntamente com os resultados de desempenho fotocatalítico.

Tabela 4.8: Dados de caracterização das amostras de ZnO nanoparticuladas.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	D _{MEV} ^a (nm)	D _{DRX} ^b (nm)	D _{EXBA} ^c (nm)	Potencial Zeta (mV)
ZnO					
Comercial	5,0	300	33	0,72	17,2
A	27,4	100	28	0,63	-14,0
B	36,4	200	43	0,79	9,03
C	9,4	150	39	0,73	1,47

^a Diâmetro estimado das partículas observadas nas imagens de MEV.

^b Diâmetro médio dos cristalitos calculado através da equação de Debye-Scherrer e dos dados de DRX.

^c Diâmetro médio das partículas primárias calculado a partir do raio de giro obtido nas análises de EXBA.

Desempenho fotocatalítico

A Figura 4.41 apresenta os resultados dos testes de oxidação fotocatalítica do glicerol com as amostras de ZnO nanoparticuladas. Nenhuma das amostras sintetizadas proporcionou conversão maior que a amostra comercial, mas o catalisador ZnO-B mostrou-se mais seletivo para GAD.

Quando se procura associar resultados e dados de caracterização, não se percebe relação entre a área específica e as variáveis de resposta (conversão, seletividade e rendimento), como geralmente é observado em reações catalíticas. Outros autores também chegaram a conclusões semelhantes, como é o caso de LI e HANEDA (2003), cujos resultados são apresentados na Figura 4.42, em que a amostra mais fotoativa possui a segunda mais baixa área BET. Isso indica que a área específica não é o principal aspecto que afeta a atividade fotocatalítica, mas provavelmente outro aspecto associado à configuração eletrônica, defeitos na superfície ou lacunas atômicas do sólido.

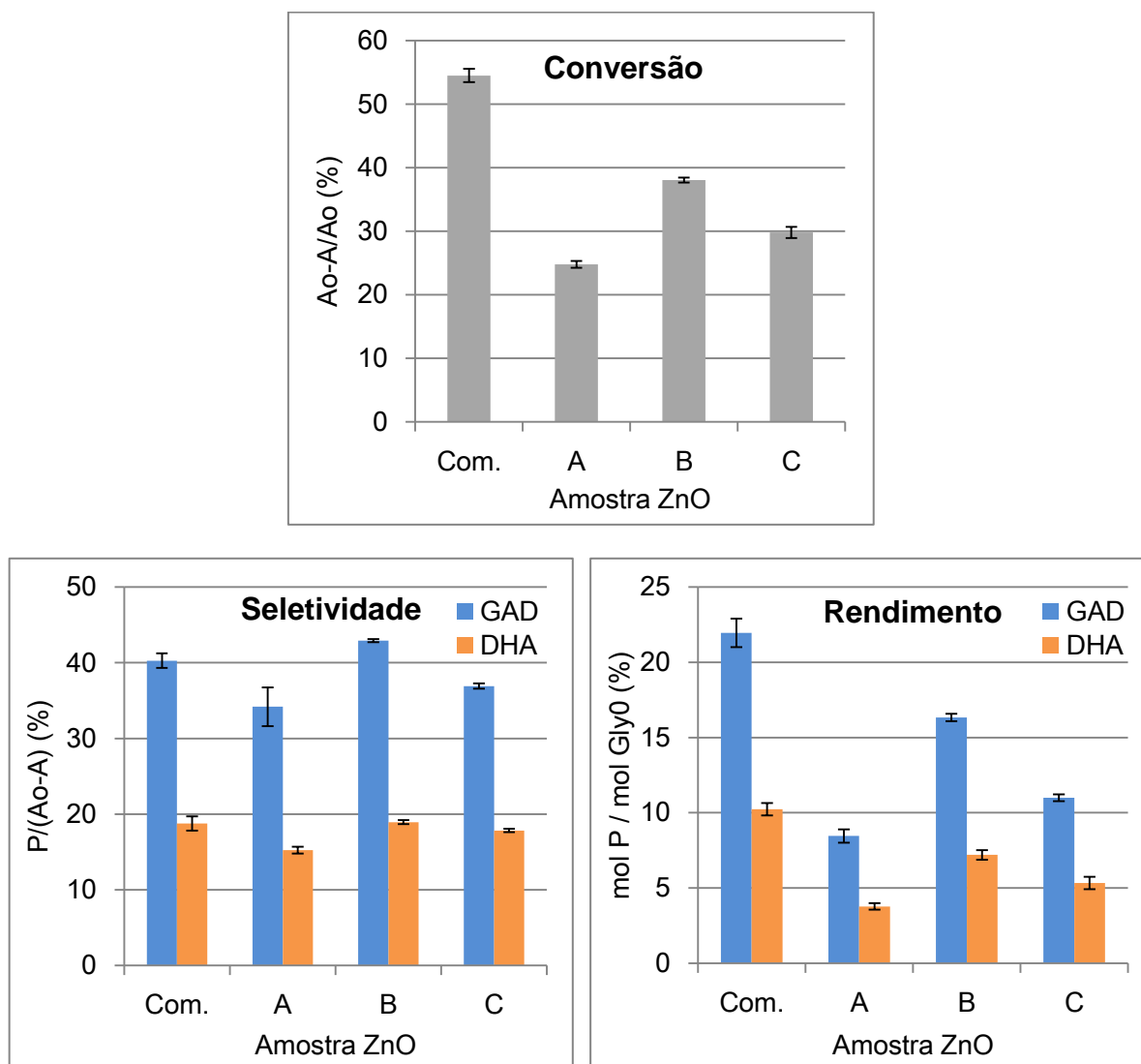


Figura 4.41: Desempenho das amostras de ZnO nanoparticuladas na conversão, seletividade e rendimento após 60 min (condições: Ccat = 1 g L⁻¹, Cgly = 1 mM, pH = 5, T = 30 °C).

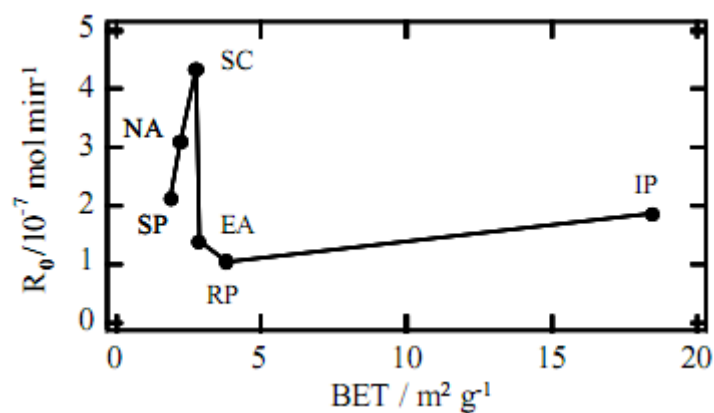


Figura 4.42: Relação da fotoatividade (decomposição de acetaldeído) com a área específica de amostras de ZnO, reportado por LI e HANEDA (2003). SP (partículas esféricas), NA (agregado de agulhas), SC (cristal único), EA (agregado de elipsoides), RP (bastões) e IP (partículas irregulares).

O potencial zeta, que dá informações sobre as cargas elétricas na superfície do sólido, foi a característica que demonstrou ter a maior relação com a fotoatividade. Observou-se que, quanto mais positivo o valor do potencial zeta, maior foi a fotoatividade, sistematicamente. Há trabalhos na literatura que apontam este mesmo comportamento, como em PATIL *et al.* (2014). Valores mais positivos de potencial zeta indicam a maior presença de cargas positivas na superfície do sólido, o que atrai contra-íons negativos, dentre eles o ^-OH , que pode assim capturar a vacância foto gerada, levando à formação de radicais *OH , responsáveis pela fotocatalise indireta. Sendo assim, o potencial zeta talvez seja o diferencial mais efetivo da amostra comercial em relação às demais.

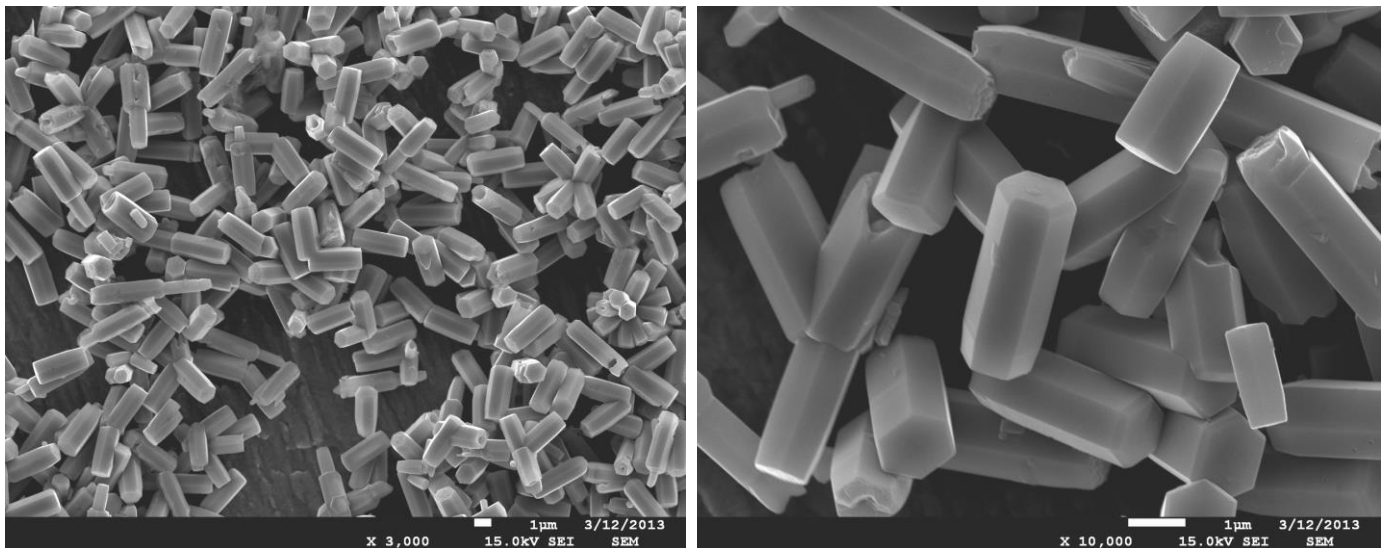
Os resultados de tamanhos de cristalito (D_{DRX}) e de tamanho de partícula primária (D_{EXBA}) não variaram muito entre as amostras, indicando que estas características não possuem grande influência na fotoatividade.

4.5.2. Amostras com controle de faces cristalinos (planos polares)

A síntese e caracterização das amostras com diferentes proporções de planos polares foram desenvolvidas durante estágio na Universidade de Queensland – Austrália. Até chegar nas amostras finais, foram necessárias várias tentativas baseadas em metodologias próprias do laboratório (*Nanomaterials Centre*) e em metodologias descritas na literatura. Por questões de organização, essas amostras não serão apresentadas aqui, estando essas informações disponíveis no Anexo A2.

A Figura 4.43 mostra as microscopias das amostras finais que foram selecionadas para uso nos testes fotocatalíticos. Percebe-se, através das imagens de microscopia, que foram obtidos dois tipos de amostras com as características inicialmente estipuladas, uma com baixa proporção de planos polares (na forma de bastões) e outra com alta proporção de planos polares (na forma de pastilhas). Nestas amostras também foi verificada a presença dessas estruturas em outros pontos além dos apresentados nas imagens.

Amostra BP (bastões)



Amostra AP (pastilhas)

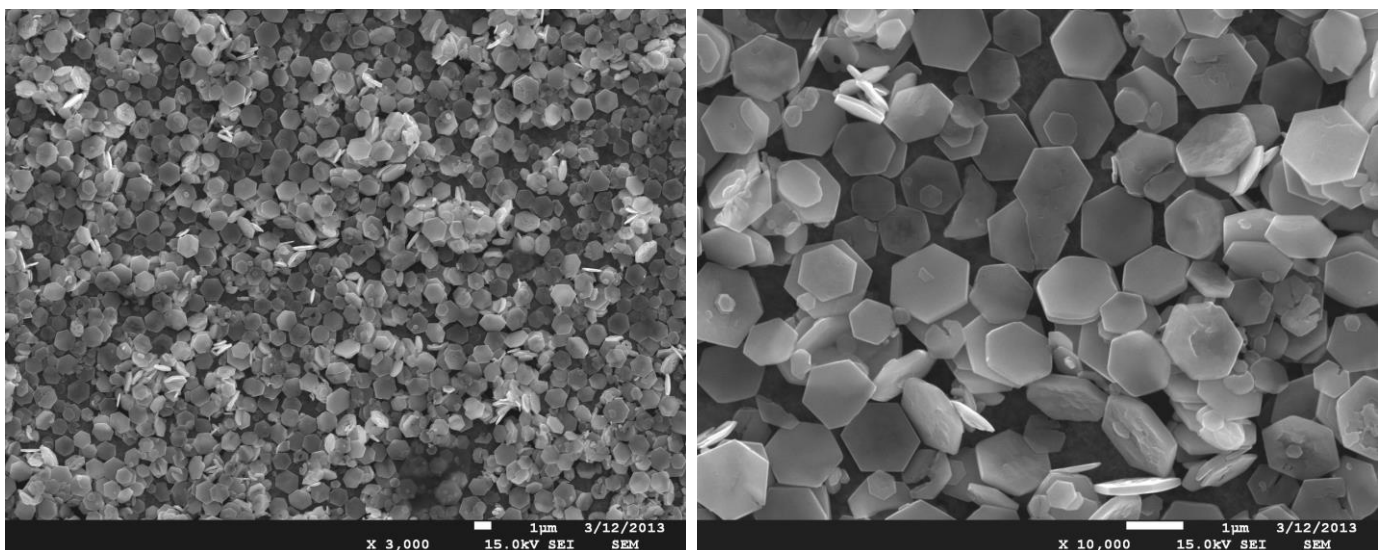


Figura 4.43: Imagens de microscopia das amostras finais.

A determinação da proporção de planos polares de cada estrutura baseou-se nos esquemas da Figura 4.44, que representam as estruturas mais comumente observadas nos casos de baixa proporção (bastões) e alta proporção (pastilhas) de planos polares. A proporção de planos polares (PPP) para cada estrutura foi determinada pela seguinte relação:

$$PPP = \frac{\text{Área das faces polares}}{\text{Área total das faces}} \quad (4.9)$$

Desta forma, usando as medidas apresentadas na Figura 4.44, onde a representa a medida da aresta do hexágono,

$$PPP_{bastões} = \frac{(2) \cdot (2,6)a^2}{(2) \cdot (2,6)a^2 + (6) \cdot (4a)(a)} = 0,178 \approx 18\% \quad (4.10)$$

e

$$PPP_{pastilhas} = \frac{(2) \cdot (2,6)a^2}{(2) \cdot (2,6)a^2 + (6) \cdot (0,1a)(a)} = 0,897 \approx 90\% \quad (4.11)$$

onde 2,6 é o termo $(3\sqrt{3})/2$ da fórmula da área do hexágono.

Assim, a amostra com 18% de planos polares (bastões) foi nomeada como BP (baixa proporção) e a amostra com 90% de planos polares (pastilhas) foi nomeada como AP (alta proporção).

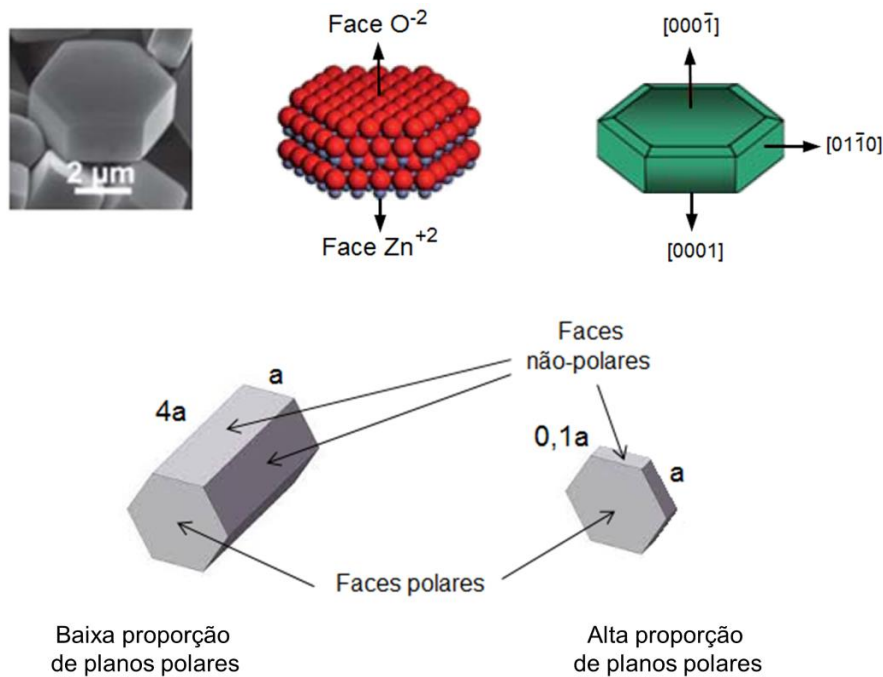


Figura 4.44: Esquema das estruturas hexagonais de ZnO com baixa e alta proporção de planos polares (bastão e pastilha, respectivamente).

A área específica das amostras determinadas pelo método BET foi de $0,47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra com BAIXA proporção de planos polares (BP, bastões) e de $3,67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra com ALTA proporção de planos polares (AP, pastilhas). Estes baixos valores (menores que o das amostras nanoparticuladas) estão coerentes, devido ao maior tamanho

destas partículas, que são na ordem do micrometro. Também era esperado que a amostra composta de pastilhas apresentasse maior área específica que a composta por bastões, uma vez que as pastilhas podem ser entendidas (esquemáticamente) como um bastão “fatiado”, o que se traduz em um aumento da área específica.

Os dados de difração de raios X são apresentados na Figura 4.45. Considerando-se os três principais ângulos de difração (entre 30 e 40°), percebe-se que a razão entre os picos (002) e (101) é maior para o caso da amostra AP. De fato, Este plano (002) é apontado na literatura como sendo o plano relacionado às superfícies polares (LI *et al.*, 2008; MCLAREN *et al.*, 2009), lembrando que as designações com 3 dígitos, como (100), (112), (002) referem-se aos planos cristalinos relacionados à difração de raios X e as com 4 dígitos, como [0001], [0110], referem-se às faces da partícula na notação de Miller-Bravais.

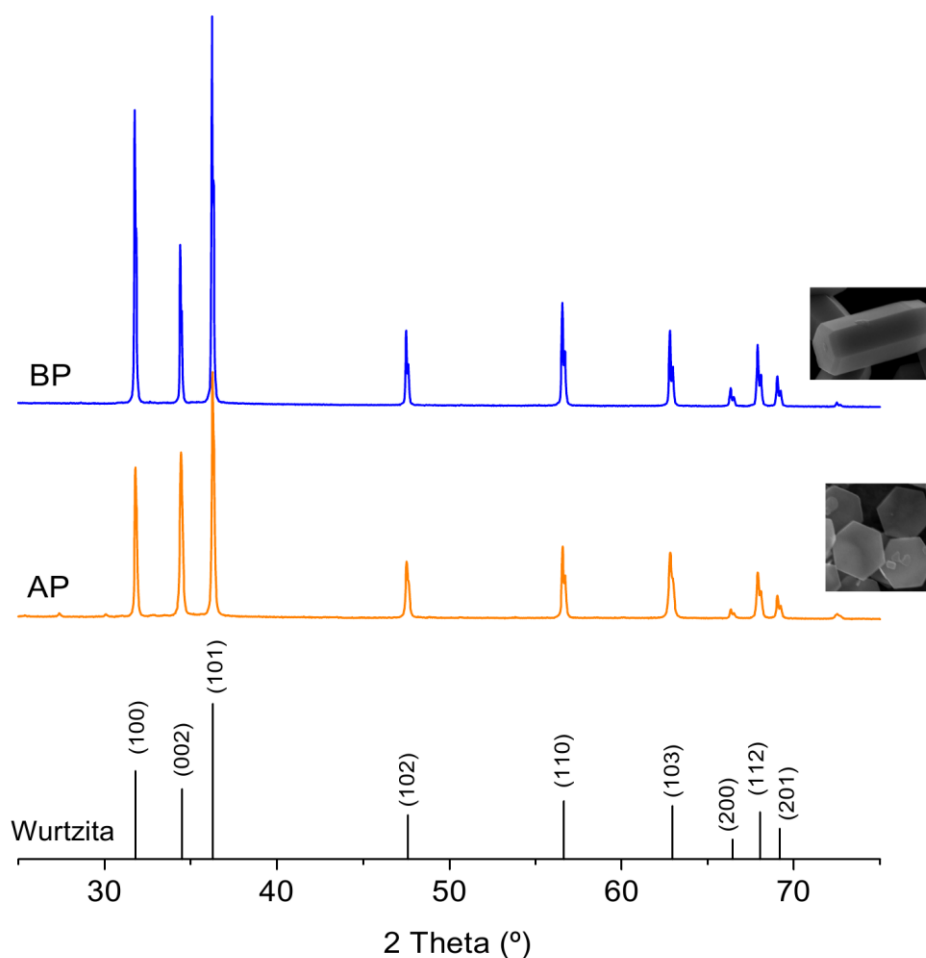


Figura 4.45: Difratoograma de raios X das amostras com controle de planos polares.

Desempenho fotocatalítico

O desempenho das amostras com diferentes proporção de planos polares na oxidação fotocatalítica do glicerol é mostrado na Figura 4.46. Percebe-se que a amostra com baixa proporção de planos polares foi mais fotoativa e que a amostra com alta proporção teve um desempenho muito ruim. Este resultado foi o contrário do reportado em trabalhos encontrados na literatura que relacionaram planos polares do ZnO com fotoatividade (MCLAREN *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2009; ZENG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2012; BOPPELLA *et al.*, 2013). No entanto, os testes fotocatalíticos foram repetidos e estes resultados foram confirmados.

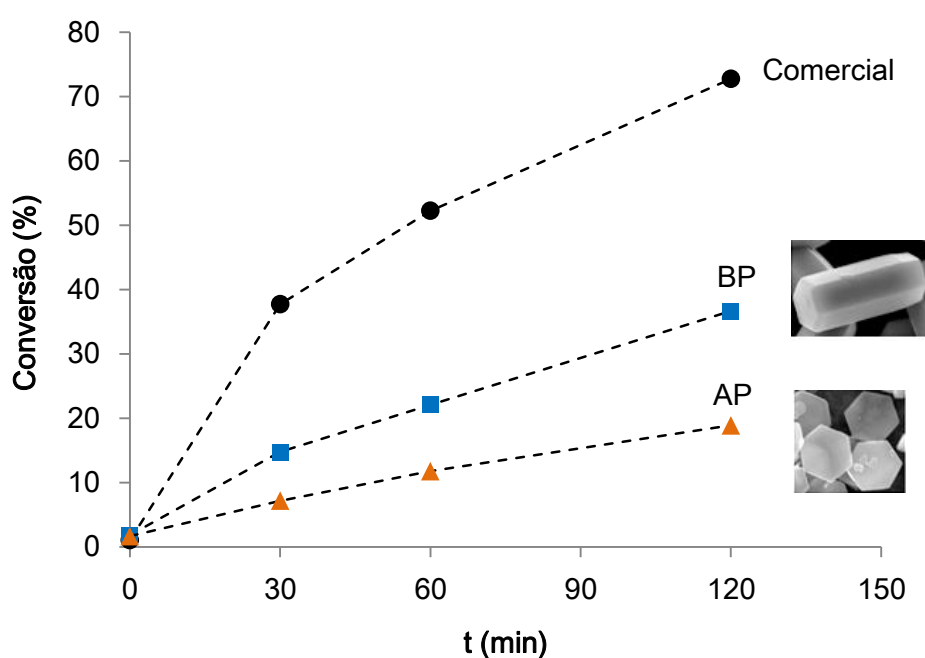


Figura 4.46: Desempenho fotocatalítico das amostras com controle de planos cristalinos na conversão de glicerol (condições: $C_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_{gly} = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 5$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

A Figura 4.47 apresenta o efeito da quantidade de planos polares na seletividade, onde se percebe que o efeito não foi considerável.

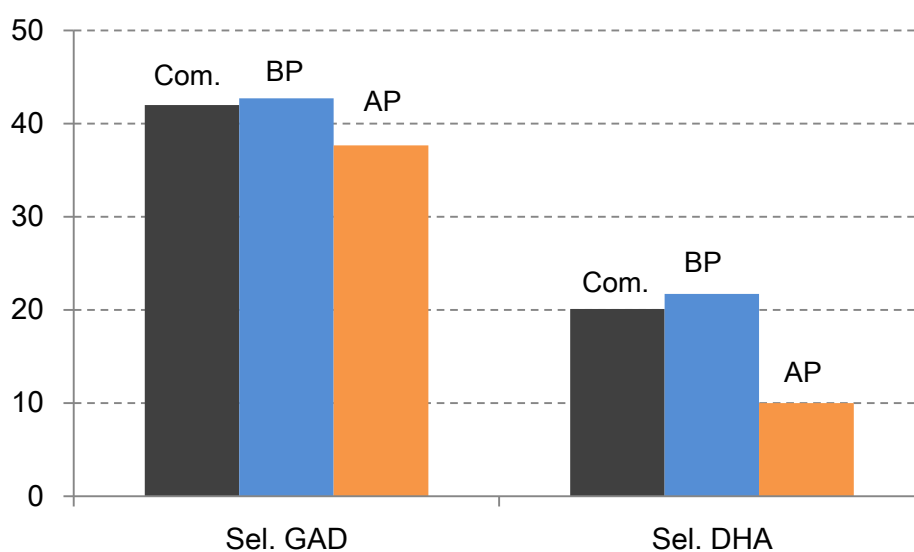


Figura 4.47: Desempenho das amostras com controle de planos cristalinos em relação à seletividade aos principais produtos de oxidação do glicerol (após 1 h de reação).

Levantou-se a hipótese de que este resultado controverso pudesse ser uma particularidade do glicerol em si, já que os estudos semelhantes avaliando a fotoatividade de planos polares do ZnO fizeram uso de corantes como rodamina B (ZENG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2012) e azul de metileno (MCLAREN *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2009; BOPPELLA *et al.*, 2013). Foram então realizados testes com degradação de Rodamina B (Figura 4.48). Entretanto, confirmou-se o comportamento obtido com o glicerol.

Como já mencionado, muitos autores procuram relacionar proporção de planos polares com atividade fotocatalítica. No entanto, como comprovado aqui, com resultados opostos a muitos até então reportados, conclui-se que esta é uma relação que não pode ser feita de maneira generalizada.

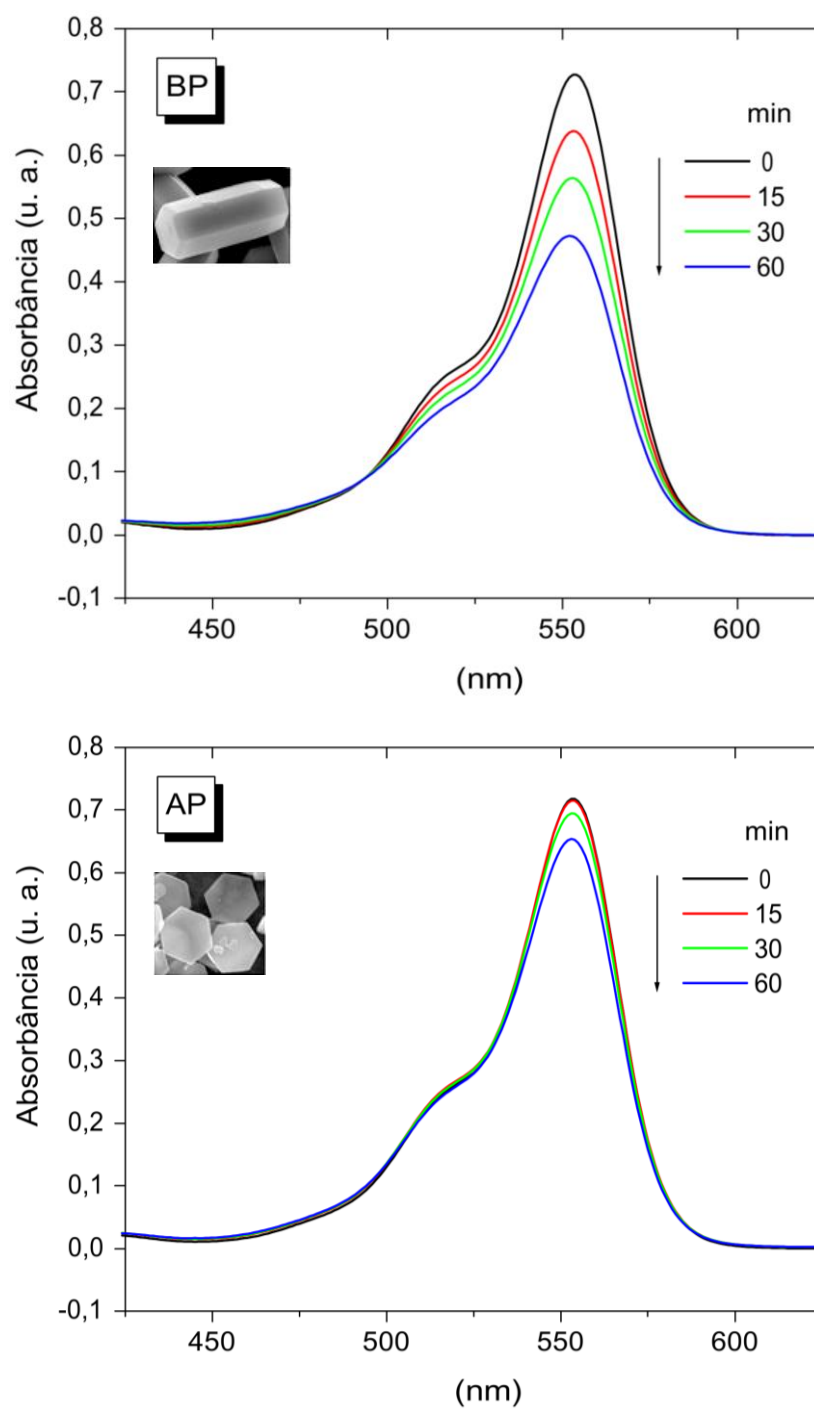


Figura 4.48: Desempenho das amostras com controle de planos cristalinos na degradação de Rodamina B (o decaimento na absorbância representa a degradação do corante). Condições: 1 g L⁻¹ de ZnO, 25 mg L⁻¹ de rodamina B, 30 °C.

5. Conclusões

ZnO e TiO₂ diferem significativamente quanto à seletividade na oxidação fotocatalítica do glicerol. O ZnO apresentou maior seletividade para produtos em que a cadeia carbônica é preservada, como o gliceraldeído e a dihidroxiacetona, indicando operar principalmente por fotocatalise indireta. O TiO₂ apresentou seletividade maior para produtos resultantes da quebra da molécula de glicerol, como o formaldeído e o glicolaldeído, o que indica que este catalisador opera majoritariamente por fotocatalise direta. O ZnO proporcionou rendimento 16 vezes maior para o GAD e 2,5 vezes maior para a DHA, em relação ao TiO₂. Em termos de fotoatividade, o ZnO promoveu maior conversão de glicerol na maior parte do tempo, além de que os produtos sofreram menor degradação do que quando usado TiO₂ que, por sua vez, levou a uma maior oxidação dos produtos.

Em suma, o ZnO mostrou-se mais promissor que o TiO₂ para uso na oxidação fotocatalítica do glicerol, principalmente se o objetivo for a obtenção de produtos de alto valor agregado.

Nos testes da influência dos parâmetros reacionais, quando se usa ZnO, verificou-se que a conversão é afetada principalmente pelo pH inicial e pela concentração de catalisador e que a seletividade é afetada principalmente pela temperatura de reação e pH inicial.

Através de um planejamento de experimentos, determinou-se que as melhores condições para a reação em estudo, usando ZnO, dentro da faixa estudada são:

- Conversão: C_{cat} = 4 g L⁻¹, pH = 11 e T = 50 °C → 64,6%;
- Seletividade GAD: C_{cat} = 4 g L⁻¹, pH = 4 e T = 30 °C → 42,7%;
- Rendimento GAD: C_{cat} = 4 g L⁻¹, pH = 11 e T = 50 °C → 22,8%.

Não se conseguiu determinar para o ZnO uma condição que alterasse a relação entre a seletividade para GAD e seletividade para DHA. Esta relação manteve-se sempre em torno de 2:1.

Em relação às amostras de ZnO sintetizadas em laboratório, nenhuma superou a comercial na conversão, porém a amostra ZnO-B foi a mais fotoativa dentre as sintetizadas e obteve seletividade ao GAD maior que o ZnO comercial. Observou-se que a característica mais influente nessas amostras foi o potencial zeta, sendo que quanto mais positivo foi este valor maior foi a conversão, sistematicamente. Ainda, observou-se que quando uma amostra apresenta uma maior variação no tamanho e forma das partículas nanométricas, isso se refletiu em maior fotoatividade, situação mais aparente na amostra comercial.

Em relação ao efeito da proporção dos planos polares do ZnO na OFG, a amostra com baixa proporção de planos polares teve desempenho superior à amostra com alta proporção desses planos, fato que contraria o histórico na literatura, que até então possui resultados para outros compostos orgânicos que não o glicerol. Não foi observada influência significativa dos planos cristalinos na seletividade.

Em suma, conclui-se que é possível realizar a oxidação do glicerol através de fotocatalise usando-se ZnO, na qual é possível obter principalmente produtos com três carbonos, como o gliceraldeído e a dihidroxiacetona. No entanto, ainda há certos aspectos chave a serem melhorados para que esta rota torne-se mais competitiva, como a baixa concentração de glicerol, a oxidação dos produtos e a separação dos produtos de interesse.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se para futuros trabalhos que darão continuidade a este estudo:

- Verificar a fotocorrosão do ZnO e o quanto isto afeta o desempenho e a reutilização do catalisador;

- Identificar os demais produtos da reação usando-se espectroscopia de massas ou RMN (ressonância magnética nuclear) como apresentado por ZHANG *et al.* (2013);

- Testar o uso de metais (Ni, Ag, Pt) e não-metais (N, S, F) na dopagem do ZnO a fim de verificar melhorias na seletividade e rendimento da reação de OFG;

- Estudar formas de melhorar a seletividade através da remoção contínua do produto de interesse usando um solvente imiscível na fase aquosa. O produto de interesse obviamente necessita ser mais solúvel no solvente em questão do que na água;

- Realizar um estudo envolvendo a separação dos produtos ou do produto de interesse.

Referências Bibliográficas

ABDEL-WAHAB, A. M. A., MOHAMED, O. S., AHMED, S. A., MOSTAFA, M. F. **Ag-doped TiO₂ enhanced photocatalytic oxidation of 1,2-cyclohexanediol.** *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 25, n. 12, p. 1418-1421, 2012.

ALMEIDA, J. R. M., FÁVARO, L. C. L., QUIRINO, B. F. **Biodiesel biorefinery: Opportunities and challenges for microbial production of fuels and chemicals from glycerol waste.** *Biotechnology for Biofuels*, v. 5, 2012.

ANAS, S., MANGALARAJA, R. V., ANANTHAKUMAR, S. **Studies on the evolution of ZnO morphologies in a thermohydrolysis technique and evaluation of their functional properties.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 889-895, 2010.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução N° 899. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos.** 2003.

AUGUGLIARO, V., EL NAZER, H. A. H., LODDO, V., MELE, A., PALMISANO, G., PALMISANO, L., YURDAKAL, S. **Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions.** *Catalysis Today*, v. 151, n. 1-2, p. 21-28, 2010.

BAGNARA, M. **Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BARUAH, S., JOYDEEP, D. **Hydrothermal growth of ZnO nanostructures.** *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 10, n. 1, p. 013001, 2009.

BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., LIMA, D. P. D. **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas.** *Química Nova*, v. 34, p. 306-319, 2011.

BIODIESELBR. **Embrapa Agroenergia estuda transformação de glicerina em químicos.** 2013. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/embrapa-agroenergia-transformacao-glicerina-quimicos-200513.htm> >. Acesso em 12/04/2014.

BIONDI, P. A., PASSERO, E., SONCIN, S., BERNARDI, C., CHIESA, L. M. **Selective determination of dihydroxyacetone in self-tanning creams by HPLC as pentafluorobenzoyloxime derivative.** *Chromatographia*, v. 65, n. 1-2, p. 65-68, 2007.

BOPPELLA, R., ANJANEYULU, K., BASAK, P., MANORAMA, S. V. **Facile Synthesis of Face Oriented ZnO Crystals: Tunable Polar Facets and Shape Induced Enhanced Photocatalytic Performance.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 9, p. 4597-4605, 2013.

BOWKER, M., DAVIES, P., AL-MAZROAI, L. **Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source.** *Catalysis Letters*, v. 128, n. 3-4, p. 253-255, 2009.

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.** *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 50, n. 43, p. 10136-10139, 2011.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CARMONA, M., VALVERDE, J. L., PÉREZ, A., WARCHOL, J., RODRIGUEZ, J. F. **Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal Part I.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 84, n. 5, p. 738-744, 2009.

CARRETTIN, S., MCMORN, P., JOHNSTON, P., GRIFFIN, K., HUTCHINGS, G. J. **Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide.** *Chemical Communications*, n. 7, p. 696-697, 2002.

CARRETTIN, S., MCMORN, P., JOHNSTON, P., GRIFFIN, K., KIELY, C. J., HUTCHINGS, G. J. **Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 6, p. 1329-1336, 2003.

CHATTERJEE, D., DASGUPTA, S. **Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, n. 2-3, p. 186-205, 2005.

CHEN, C., LIU, P., LU, C. **Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method.** *Chemical Engineering Journal*, v. 144, n. 3, p. 509-513, 2008.

CHOI, K., KANG, T., OH, S.-G. **Preparation of disk shaped ZnO particles using surfactant and their PL properties.** *Materials Letters*, v. 75, n. 0, p. 240-243, 2012.

CHONG, R., LI, J., ZHOU, X., MA, Y., YANG, J., HUANG, L., HAN, H., ZHANG, F., LI, C. **Selective photocatalytic conversion of glycerol to hydroxyacetaldehyde in aqueous solution on facet tuned TiO₂-based catalysts.** *Chemical Communications*, v. 50, n. 2, p. 165-167, 2014.

COLEMAN, V. A., JAGADISH, C. Basic Properties and Applications of ZnO. In: JAGADISH, C. e PEARTON, S. (Ed.). **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures.** Cap. 1: Elsevier, 2006.

CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A. **Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals**. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.

DAI, X., XIE, M., MENG, S., FU, X., CHEN, S. **Coupled systems for selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes and reduction of nitrobenzene into aniline using CdS/g-C₃N₄ photocatalyst under visible light irradiation**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 158-159, p. 382-390, 2014.

DALRYMPLE, O. K., YEH, D. H., TROTZ, M. A. **Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 82, n. 2, p. 121-134, 2007.

DANESHVAR, N., SALARI, D., KHATAEE, A. R. **Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, n. 2-3, p. 317-322, 2004.

DAS, S., DUTTA, K., PRAMANIK, A. **Morphology control of ZnO with citrate: a time and concentration dependent mechanistic insight**. *CrystEngComm*, v. 15, n. 32, p. 6349-6358, 2013.

DASKALAKI, V. M., KONDAKIDES, D. I. **Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions**. *Catalysis Today*, v. 144, n. 1-2, p. 75-80, 2009.

DEMIRBAS, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels**. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009.

DEMIREL-GÜLEN, S., LUCAS, M., CLAUS, P. **Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts**. *Catalysis Today*, v. 102-103, p. 166-172, 2005.

DEMIREL, S., LEHNERT, K., LUCAS, M., CLAUS, P. **Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, n. 1-4, p. 637-643, 2007.

DEVIPRIYA, S., YESODHARAN, S. **Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 86, n. 3, p. 309-348, 2005.

DI PAOLA, A., GARCÍA-LÓPEZ, E., MARCÌ, G., PALMISANO, L. **A survey of photocatalytic materials for environmental remediation**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 211-212, p. 3-29, 2012.

DIMITRATOS, N., LOPEZ-SANCHEZ, J., 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*, v. 108, n. 3-4, p. 147-153, 2006.

DOBSON, R., GRAY, V., RUMBOLD, K. **Microbial utilization of crude glycerol for the production of value-added products**. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 39, n. 2, p. 217-226, 2012.

DUAN, J., LIU, X., HAN, Q., WANG, X. **Controlled morphologies and optical properties of ZnO films and their photocatalytic activities**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 37, p. 9255-9263, 2011.

ESPINDOLA, J. S. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

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*, v. 101 A, p. 161-170, 1996.

FOX, M. A., DULAY, M. T. **Heterogeneous photocatalysis**. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

FRANCO, M. A. E. **Degradação fotocatalítica de nicotina em solução aquosa empregando ZnO, TiO₂ e catalisadores não convencionais em suspensão**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

GARCIA, R., BESSON, M., GALLEZOT, P. **Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals**. *Applied Catalysis A, General*, v. 127, n. 1-2, p. 165-176, 1995.

GÄTGENS, C., DEGNER, U., BRINGER-MEYER, S., HERRMANN, U. **Biotransformation of glycerol to dihydroxyacetone by recombinant *Gluconobacter oxydans* DSM 2343**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 76, n. 3, p. 553-559, 2007.

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*, v. 178, p. 423-435, 2011.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions**. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

GOMES, M. C. S., PEREIRA, N. C., BARROS, S. T. D. D. **Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes**. *Journal of Membrane Science*, v. 352, n. 1-2, p. 271-276, 2010.

GUPTA, M., KUMAR, N. **Scope and opportunities of using glycerol as an energy source**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 7, p. 4551-4556, 2012.

HABE, H., SHIMADA, Y., YAKUSHI, T., HATTORI, H., ANO, Y., FUKUOKA, T., KITAMOTO, D., ITAGAKI, M., WATANABE, K., YANAGISHITA, H., MATSUSHITA, K., SAKAKI, K. **Microbial production of glyceric acid, an organic acid that can be mass produced from glycerol**. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 75, n. 24, p. 7760-7766, 2009.

HÁJEK, M., SKOPAL, F. **Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production**. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 9, p. 3242-3245, 2010.

HAN, C., YANG, M.-Q., WENG, B., XU, Y.-J. **Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 32, p. 16891-16903, 2014.

HAN, F., KAMBALA, V. S. R., SRINIVASAN, M., RAJARATHNAM, D., NAIDU, R. **Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review**. *Applied Catalysis A: General*, v. 359, n. 1-2, p. 25-40, 2009.

HAN, J., LIU, Y., SINGHAL, N., WANG, L., GAO, W. **Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation.** *Chemical Engineering Journal*, v. 213, n. 0, p. 150-162, 2012.

HAN, X. G., HE, H. Z., KUANG, Q., ZHOU, X., ZHANG, X. H., XU, T., XIE, Z. X., ZHENG, L. S. **Controlling morphologies and tuning the related properties of nano/microstructured ZnO crystallites.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 2, p. 584-589, 2009.

HARIHARAN, C. **Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited.** *Applied Catalysis A: General*, v. 304, p. 55-61, 2006.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis.** 7th. W. H. Freeman and Company. 2007.

HE, M., JIU, H., LIU, Y., TIAN, Y., LI, D., SUN, Y., ZHAO, G. **Controllable synthesis of ZnO microstructures with morphologies from rods to disks.** *Materials Letters*, v. 92, n. 0, p. 154-156, 2013.

HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D., FRESNO, F., SUÁREZ, S., CORONADO, J. M. **Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities.** *Energy and Environmental Science*, v. 2, n. 12, p. 1231-1257, 2009.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications.** *Topics in Catalysis*, v. 34, n. 1-4, p. 49-65, 2005.

HIRASAWA, S., NAKAGAWA, Y., TOMISHIGE, K. **Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over a Pd-Ag catalyst.** *Catalysis Science and Technology*, v. 2, n. 6, p. 1150-1152, 2012.

HU, W., KNIGHT, D., LOWRY, B., VARMA, A. **Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 21, p. 10876-10882, 2010.

ILAVSKY, J., JEMIAN, P. R. **Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering.** *Journal of Applied Crystallography*, v. 42, n. 2, p. 347-353, 2009.

ISMAIL, A. A., AL-SAYARI, S. A., BAHNEMANN, D. W. **Photodeposition of precious metals onto mesoporous TiO₂ nanocrystals with enhanced their photocatalytic activity for methanol oxidation.** *Catalysis Today*, v. 209, p. 2-7, 2013.

IYER, A., GALINDO, H., SITHAMBARAM, S., KING'ONDU, C., CHEN, C.-H., SUIB, S. L. **Nanoscale manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2-propanol oxidation.** *Applied Catalysis A: General*, v. 375, n. 2, p. 295-302, 2010.

JOO, J., CHOW, B. Y., PRAKASH, M., BOYDEN, E. S., JACOBSON, J. M. **Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis.** *Nature Materials*, v. 10, n. 8, p. 596-601, 2011.

- KANEKO, M., OKURA, I. **Photocatalysis Science and Technology**. 1st Ed. Springer. 2002.
- KARAGEIZIAN, H., PARK, J. Y., KARAGEIZIAN, V., BAKER, P., NESBURN, A. **Use of glycerinaldehyde as corneal hardening agents**. Patent EP1061873. United States, 2000.
- KATRYNIOK, B., KIMURA, H., SKRZYŃSKA, E., GIRARDON, J. S., FONGARLAND, P., CAPRON, M., DUCOULOMBIER, R., MIMURA, N., PAUL, S., DUMEIGNIL, F. **Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals**. *Green Chemistry*, v. 13, n. 8, p. 1960-1979, 2011.
- KETCHIE, W. C., MURAYAMA, M., DAVIS, R. J. **Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 250, n. 2, p. 264-273, 2007.
- KHODJA, A. A., SEHILI, T., PILICHOWSKI, J. F., BOULE, P. **Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 141, n. 2-3, p. 231-239, 2001.
- KWON, Y., BIRDJA, Y., SPANOS, I., RODRIGUEZ, P., KOPER, M. T. M. **Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth**. *ACS Catalysis*, v. 2, n. 5, p. 759-764, 2012.
- LASA, H. D., SERRANO, B., SALAICES, M. **Photocatalytic Reaction Engineering**. 1st Ed. Springer. 2005.
- LI, D., HANEDA, H. **Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis**. *Chemosphere*, v. 51, n. 2, p. 129-137, 2003.
- LI, G. R., HU, T., PAN, G. L., YAN, T. Y., GAO, X. P., ZHU, H. Y. **Morphology-Function Relationship of ZnO: Polar Planes, Oxygen Vacancies, and Activity**. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 31, p. 11859-11864, 2008.
- LIU, G., YU, J. C., LU, G. Q., CHENG, H.-M. **Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties**. *Chemical Communications*, v. 47, n. 24, p. 6763-6783, 2011.
- LIU, L., GE, M., LIU, H., GUO, C., WANG, Y., ZHOU, Z. **Controlled synthesis of ZnO with adjustable morphologies from nanosheets to microspheres**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 348, n. 1-3, p. 124-129, 2009.
- MACHADO, T. C. **Degradação fotocatalítica de rosuvastatina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão: cinética, subprodutos e toxicidade**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- MAURINO, V., BEDINI, A., MINELLA, M., RUBERTELLI, F., PELIZZETTI, E., MINERO, C. **Glycerol transformation through photocatalysis: A possible route to value added chemicals**. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 11, n. 2, p. 184-192, 2008.
- MCLAREN, A., VALDES-SOLIS, T., LI, G., SHIK, C. T. **Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 35, p. 12540-12541, 2009.
- MILLS, A., HUNTE, S. L. **An overview of semiconductor photocatalysis**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, v. 108, n. 1, p. 1-35, 1997.

- MINERO, C., BEDINI, A., MAURINO, V. **Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 128, p. 135-143, 2012.
- MISSEN, R. W., MIMS, C. A., SAVILLE, B. A. **Introduction to chemical reaction engineering and kinetics.** 1st Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1998.
- MOHAJERANI, M. S., LAK, A., SIMCHI, A. **Effect of morphology on the solar photocatalytic behavior of ZnO nanostructures.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 485, n. 1-2, p. 616-620, 2009.
- MOLINARI, A., BRATOVCIC, A., MAGNACCA, G., MALDOTTI, A. **Matrix effects on the photocatalytic oxidation of alcohols by [nBu₄N]₄W₁₀O₃₂ incorporated into sol-gel silica.** *Dalton Transactions*, v. 39, n. 33, p. 7826-7833, 2010.
- MOLINARI, A., MALDOTTI, A., AMADELLI, R. **Heterogeneous photocatalytic systems for partial and selective oxidation of alcohols and polyols.** *Current Organic Chemistry*, v. 17, n. 21, p. 2382-2405, 2013.
- MOLINARI, A., MALDOTTI, A., BRATOVCIC, A., MAGNACCA, G. **Photocatalytic properties of sodium decatungstate supported on sol-gel silica in the oxidation of glycerol.** *Catalysis Today*, v. xxx, n. xxx, p. xxx, 2012.
- MOLINARI, A., MONTONCELLO, M., REZALA, H., MALDOTTI, A. **Partial oxidation of allylic and primary alcohols with O₂ by photoexcited TiO₂.** *Photochemical and Photobiological Sciences*, v. 8, n. 5, p. 613-619, 2009.
- MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A. D., GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** *Química Nova*, v. 32, p. 639-648, 2009.
- MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R. D., MALAGUTTI, A. R., RIBEIRO, C. **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica.** *Química Nova*, v. 32, p. 2181-2190, 2009.
- MURCIA, J. J., HIDALGO, M. C., NAVÍO, J. A., ARAÑA, J., DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M. **In situ FT-IR study of the adsorption and photocatalytic oxidation of ethanol over sulfated and metallized TiO₂.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142-143, p. 205-213, 2013.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.
- PAGLIARO, M., CIRIMINNA, R., KIMURA, H., ROSSI, M., DELLA PINA, C. **From Glycerol to Value-Added Products.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 24, p. 4434-4440, 2007.
- PAINTER, R. M., PEARSON, D. M., WAYMOUTH, R. M. **Selective Catalytic Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, n. 49, p. 9456-9459, 2010.
- PANAGIOTOPOULOU, P., KARAMEROU, E. E., KONARIDES, D. I. **Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions.** *Catalysis Today*, v. 209, p. 91-98, 2013.

PATIL, A. B., PATIL, K. R., PARDESHI, S. K. **Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 183, n. 1-3, p. 315-323, 2010.

PATIL, R. S., KOKATE, M. R., SHINDE, D. V., KOLEKAR, S. S., HAN, S. H. **Synthesis and enhancement of photocatalytic activities of ZnO by silver nanoparticles.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 122, n. 0, p. 113-117, 2014.

PAYNE, G. B. **Epoxidation of aldehydes.** Patent CA615851. 2,947,761, United States, 1960.

POSADA, J. A., HIGUITA, J. C., CARDONA, C. A. **Optimization on the use of crude glycerol from the biodiesel production to obtain poly-3-hydroxybutyrate.** World Renewable Energy Congress, Linköping, Sweden. Linköping University Electronic Press, Linköpings universitet, 2011.

QUISPE, C. A. G., CORONADO, C. J. R., CARVALHO JR, J. A. **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, n. 0, p. 475-493, 2013.

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*, v. 14, n. 3, p. 987-1000, 2010.

REZAPOUR, M., TALEBIAN, N. **Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 129, n. 1-2, p. 249-255, 2012.

RICHTER, N., NEUMANN, M., LIESE, A., WOHLGEMUTH, R., WECKBECKER, A., EGGERT, T., HUMMEL, W. **Characterization of a whole-cell catalyst co-expressing glycerol dehydrogenase and glucose dehydrogenase and its application in the synthesis of L-glyceraldehyde.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 106, n. 4, p. 541-552, 2010.

RODRIGUES, E. G., CARABINEIRO, S. A. C., CHEN, X., DELGADO, J. J., FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M. **Selective Oxidation of Glycerol Catalyzed by Rh/Activated Carbon: Importance of Support Surface Chemistry.** *Catalysis Letters*, v. 141, n. 3, p. 420-431, 2011.

RODRIGUES, E. G., DELGADO, J. J., CHEN, X., PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M. **Selective Oxidation of Glycerol Catalyzed by Gold Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes with Different Surface Chemistries.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 49, p. 15884-15894, 2012.

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*, v. 16, n. 1, p. 64-69, 2011.

RODRIGUES, M. M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SALOPEK, B., KRASIC, D., FILIPOVIC, S. **Measurement and application of zeta-potential.** *Rudarsko-geolosko-naftni Zbornic*, v. 4, p. 147-151, 1992.

SANNINO, D., VAIANO, V., CIAMBELLI, P. **Photocatalytic synthesis of acetaldehyde by selective oxidation of ethanol on RuO_x-VO_x/TiO₂.** *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 625-630, 2013.

SERPONE, N., EMELINE, A. V. **Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis.** *International Journal of Photoenergy*, v. 4, n. 3, p. 91-131, 2002.

SHUKLA, P., FATIMAH, I., WANG, S., ANG, H. M., TADÉ, M. O. **Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater.** *Catalysis Today*, v. 157, n. 1-4, p. 410-414, 2010.

SIEVERS, N. V. **Síntese e caracterização de filmes fotocatalíticos de TiO₂ e Ag/TiO₂ suportados em vidro.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SILVA, W. L. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** 8ª Edição. Editora Thomson. 2005.

SOARES, E. T. **Degradação fotocatalítica de corantes têxteis.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

STELMACHOWSKI, M. **Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review.** *Ecological Chemistry and Engineering S*, v. 18, n. 1, 2011.

SVETLANA, C., ELINA, S., KONSTANTINS, D., LIDIJA, K., VERA, S., VALDIS, K., ANTONS, C. **Selective method for production of glyceraldehyde from glycerol and catalysts for realisation thereof.** LV14740, Letônia, 2014.

TAFFAREL, S. R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TANAKA, A., HASHIMOTO, K., KOMINAMI, H. **Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in an aqueous suspension of gold nanoparticles supported on cerium(IV) oxide under irradiation of green light.** *Chemical Communications*, v. 47, n. 37, p. 10446-10448, 2011.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B., JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados - Conceitos teóricos.** *Caderno Temático*. v.3. Campinas, 2004.

TONGSAKUL, D., NISHIMURA, S., THAMMACHAROEN, C., EKGASIT, S., EBITANI, K. **Hydrothermalite-supported platinum nanoparticles prepared by a green synthesis method for selective oxidation of glycerol in water using molecular oxygen.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 50, p. 16182-16187, 2012.

VARGAS E SILVA, F. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

VASCONCELOS, Y. **Glicerina - Resíduos bem-vindos**. *Revista Pesquisa FAPESP*, v. 196, p. 58-63, 2012.

VU, T. T., DEL RÍO, L., VALDÉS-SOLÍS, T., MARBÁN, G. **Fabrication of wire mesh-supported ZnO photocatalysts protected against photocorrosion**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 140–141, n. 0, p. 189-198, 2013.

WANG, X., YIN, L., LIU, G., WANG, L., SAITO, R., LU, G. Q., CHENG, H. M. **Polar interface-induced improvement in high photocatalytic hydrogen evolution over ZnO-CdS heterostructures**. *Energy and Environmental Science*, v. 4, n. 10, p. 3976-3979, 2011.

WANG, Z., ZHUGE, J., FANG, H., PRIOR, B. A. **Glycerol production by microbial fermentation: A review**. *Biotechnology Advances*, v. 19, n. 3, p. 201-223, 2001.

WANG, Z. L. **Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications**. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 16, n. 25, p. R829-R858, 2004.

WEISSTEIN, E. W. **MathWorld - A Wolfram Web Resource**. 2012. Disponível em: < <http://mathworld.wolfram.com/MeanDeviation.html> >. Acesso em 11/11/2012.

WIKIPEDIA. **Zinc Oxide**. 2014. Disponível em: < http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide >. Acesso em 16/10/2014.

WITZEMANN, E. J., EVANS W. L., HASS, H., SCHROEDER, E. F. **DL-Glyceraldehyde**. *Organic Syntheses*, v. 11, p. 50, 1931.

WOJDYR, M. **Fityk: A general-purpose peak fitting program**. *Journal of Applied Crystallography*, v. 43, n. 5 PART 1, p. 1126-1128, 2010.

WOLF, H. J. **Process for preparing glyceraldehyde from glycerol with methanol dehydrogenase**. Patent US 4353987. 4353987, United States, 1982.

WÖLL, C. **The chemistry and physics of zinc oxide surfaces**. *Progress in Surface Science*, v. 82, n. 2–3, p. 55-120, 2007.

WOLLENSAK, G. **Thermomechanical stability of sclera after glyceraldehyde crosslinking**. *Graefe's Archive for Clinical and Experimental Ophthalmology*, v. 249, n. 3, p. 399-406, 2011.

WOLLENSAK, G., SPOERL, E. **Collagen crosslinking of human and porcine sclera**. *Journal of Cataract & Refractive Surgery*, v. 30, n. 3, p. 689-695, 2004.

WU, J., ZHANG, M., XU, X., LIU, M., FANG, B. **Crystal planes of ZnO crystallite and its photocatalytic property**. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ Journal of the Chinese Ceramic Society*, v. 37, n. 6, p. 1038-1043, 2009.

XIE, J., LI, Y., ZHAO, W., BIAN, L., WEI, Y. **Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies**. *Powder Technology*, v. 207, n. 1–3, p. 140-144, 2011.

YAAKOB, Z., MOHAMMAD, M., ALHERBAWI, M., ALAM, Z., SOPIAN, K. **Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, n. 0, p. 184-193, 2013.

YANG, H. G., SUN, C. H., QIAO, S. Z., ZOU, J., LIU, G., SMITH, S. C., CHENG, H. M., LU, G. Q. **Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets.** *Nature*, v. 453, n. 7195, p. 638-641, 2008.

YANG, J., WANG, J., LI, X., LANG, J., LIU, F., YANG, L., ZHAI, H., GAO, M., ZHAO, X. **Effect of polar and non-polar surfaces of ZnO nanostructures on photocatalytic properties.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 528, n. 0, p. 28-33, 2012.

YANG, X., ZHANG, A., GAO, G., HAN, D., HAN, C., WANG, J., LU, H., LIU, J., TONG, M. **Photocatalytic oxidation of methanol to methyl formate in liquid phase over supported silver catalysts.** *Catalysis Communications*, v. 43, p. 192-196, 2014.

YURDAKAL, S., AUGUGLIARO, V. **Partial oxidation of aromatic alcohols via TiO₂ photocatalysis: The influence of substituent groups on the activity and selectivity.** *RSC Advances*, v. 2, n. 22, p. 8375-8380, 2012.

ZENG, J. H., JIN, B. B., WANG, Y. F. **Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks.** *Chemical Physics Letters*, v. 472, n. 1-3, p. 90-95, 2009.

ZHANG, Y., ZHANG, N., TANG, Z. R., XU, Y. J. **Identification of Bi₂WO₆ as a highly selective visible-light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water.** *Chemical Science*, v. 4, n. 4, p. 1820-1824, 2013.

ZHANG, Z., XIN, L., LI, W. **Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 119-120, p. 40-48, 2012.

Anexos

Anexo A1 – Ensaio de comportamento do pH (ZnO)

Estes testes foram realizados com o intuito de se verificar a estabilidade do pH da solução de glicerol quando adicionado ZnO. Foram testados os valores de pH 6, 8 e 10.

A metodologia usada foi a seguinte:

- Ajuste do pH de uma solução de glicerol 1 mM (30 mL);
- Sob agitação e monitoramento constante do pH, foi adicionado 1 g L^{-1} de ZnO Merck e registrado o valor do pH ao longo do tempo.

Os resultados das medidas são apresentados na Figura A1.1.

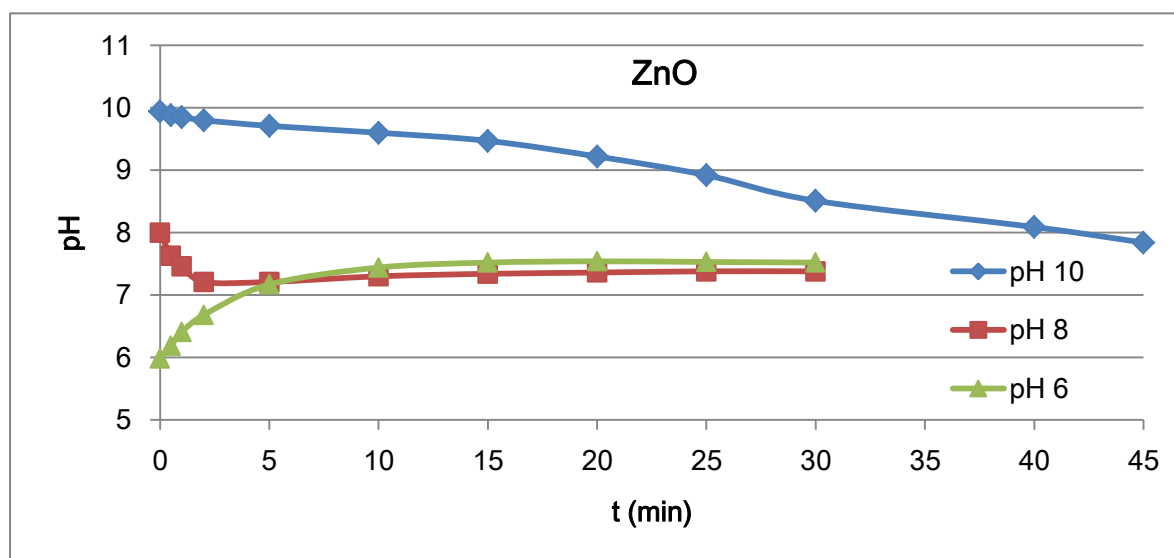


Figura A1.1: Ensaio de estabilidade do pH com ZnO.

Como pode ser visto, para os três valores de partida para o pH, houve a tendência de estabilização para pH em torno de 7,5, mostrando um efeito tampão causado pelo ZnO.

Anexo A2 – Doutorado sanduíche no exterior

Realizou-se parte do curso de doutorado fora do país, em uma universidade de renome internacional, com o intuito de enriquecer a experiência acadêmica e linguística do doutorando, criar um vínculo entre as instituições e buscar conhecimento em tecnologias que enriqueçam a tese e a linha de pesquisa.

A universidade de destino, em que foi realizado o doutorado sanduíche, é a Universidade de Queensland (Austrália), junto ao Centro de Nanomateriais, que possui reconhecimento internacional em estudos fotocatalíticos e produção de fotocatalisadores.

A principal atividade executada no período fora do país foi desenvolver e aprimorar tecnologias de preparação de fotocatalisadores de ZnO para uso na reação de oxidação fotocatalítica do glicerol. Especificamente pretende-se:

- Desenvolver catalisadores de ZnO com diferentes proporções de planos polares para serem testados na reação de oxidação fotocatalítica do glicerol;
- Desenvolver catalisadores de ZnO baseados em tecnologias do Centro de Nanotecnologia da Universidade de Queensland;
- Caracterização das amostras.

Universidade de Queensland e Centro de Nanomateriais

A Universidade de Queensland (*University of Queensland*) está localizada na cidade de Brisbane, extremo leste da Austrália. É integrante do chamado “Grupo das Oito” (grupo das universidades líderes em pesquisa na Austrália). Possui cerca de 40.700 estudantes, incluindo mais de 8.700 estudantes internacionais de cerca de 110 países (dados de 2012).

O Centro de Nanomateriais (*Nanomaterials Centre, Nanomac*) da Universidade de Queensland foi criado em 2003 pelo Prof^o Max Lu, como um grupo dentro do departamento de Engenharia Química, para se concentrar na área, então nova, de pesquisa de nanomateriais. Desde então, o centro evoluiu para um grande grupo multidisciplinar e já publicou mais de 300 trabalhos. Atualmente, o centro de pesquisa concentra-se na síntese e caracterização de nanomateriais em três principais áreas: energia, meio ambiente e saúde. O pessoal envolvido compreende 25 estudantes de pós-graduação, 23 membros sênior de pesquisa e pós-doutorado e 16 alunos visitantes.

Com relação à área de interesse deste projeto de doutorado sanduíche, o Nanomac já realizou estudos com muitos dos mais importantes tipos de fotocatalisadores, como TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , ZnS , e também com fotocatalisadores mais específicos, como o ZnAl_2O_4 e CsTaWO_6 . O Nanomac também conduz estudos envolvendo modificações estruturais de fotocatalisadores, como dopagem, sensibilização, combinação de semicondutores, planos cristalográficos, e modificação de morfologia. As publicações referentes a esses estudos encontram-se listadas na página Centro de Nanomateriais na internet⁴. Indubitavelmente, este centro de pesquisa tem contribuído com grande parte das tecnologias que estão na fronteira do conhecimento em fotocatalise.

Orientação (Prof° Dr. Lianzhou Wang)

O Prof° Dr. Lianzhou Wang foi o orientador dos estudos referentes ao doutorado sanduíche. Ele é professor na Escola de Engenharia Química da Universidade de Queensland e diretor do ARC Centro de Excelência para Nanomateriais Funcionais (ARCCFN), laboratório integrante do Centro de Nanomateriais. Prof° Lianzhou Wang recebeu seu doutorado no Instituto de Cerâmica de Xangai, da Academia Chinesa de Ciências, em 1999. Antes de ingressar na UQ em 2004, ele trabalhou em duas das principais instituições de pesquisa nacionais do Japão (NIMS e AIST) como pesquisador por cinco anos. Desde que ingressou na UQ, foi pesquisador Sênior (2007), Professor Associado (2010), e Professor (2012) na Escola de Engenharia Química.

A pesquisa do professor L. Wang concentra-se na síntese, caracterização e aplicação de nanomateriais funcionais para uso em conversão de energia mais limpas e eficientes, incluindo fotocatalise / sistemas de armazenamento, baterias recarregáveis de lítio, e membranas de tratamento de água. Prof° L. Wang já contribuiu com mais de 100 publicações em revistas de alto impacto como, além de 11 patentes.

Amostras sintetizadas

Nesta seção, serão apresentados alguns dos resultados das amostras que foram sintetizadas no caminho até se chegar às amostras finais, com as características de planos cristalinos desejadas, e que foram apresentados no ítem 4.5.2. Como já citado, foi tomado

⁴ Disponível em <<http://www.nanomac.uq.edu.au/publications>>, acessado em 10 de setembro de 2012.

como ponto de partida metodologias do Laboratório de Nanomateriais e de metodologias descritas na literatura (LIU *et al.*, 2009; JOO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011; CHOI *et al.*, 2012; BOPPELLA *et al.*, 2013; DAS *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2013). Foi feita uma compilação das condições mais comumente utilizadas para obtenção das estruturas de ZnO com baixa e alta proporção de planos polares e planejou-se uma série de testes iniciais. As condições que foram exploradas são apresentadas na Tabela A2.1.

Tabela A2.1: Condições levadas em consideração no planejamento das sínteses dos primeiros catalisadores visando obtenção de amostras de ZnO com diferentes proporções de planos polares.

Fonte de Zinco	Base	Conc. Zn ²⁺ (mol L ⁻¹)	Proporção Zn:base (Molar)	Temperatura tempo e de tratamento	Agentes de direcionamento
ZnAc ₂	NaOH	0,1 - 0,6	2:1	90 - 180 °C	Isobutanol
ZnCl ₂	Hexametilenotetramina		até 1:6	6 - 24 h	Polivinilpirrolidona Dodecil sulfato de sódio (DSS)
Zn(NO ₃) ₂					
ZnSO ₄					Citrato de sódio

Foi preparada uma série de amostras baseadas nessas condições (cerca de 10 amostras), porém sem o uso de agentes de direcionamento, visando a obtenção de estruturas hexagonais, mais propícias para o controle dos planos cristalinos. A Figura A2.1 apresenta as amostras nas quais obteve-se este tipo de estrutura com algum sucesso, juntamente com as condições de síntese empregadas.

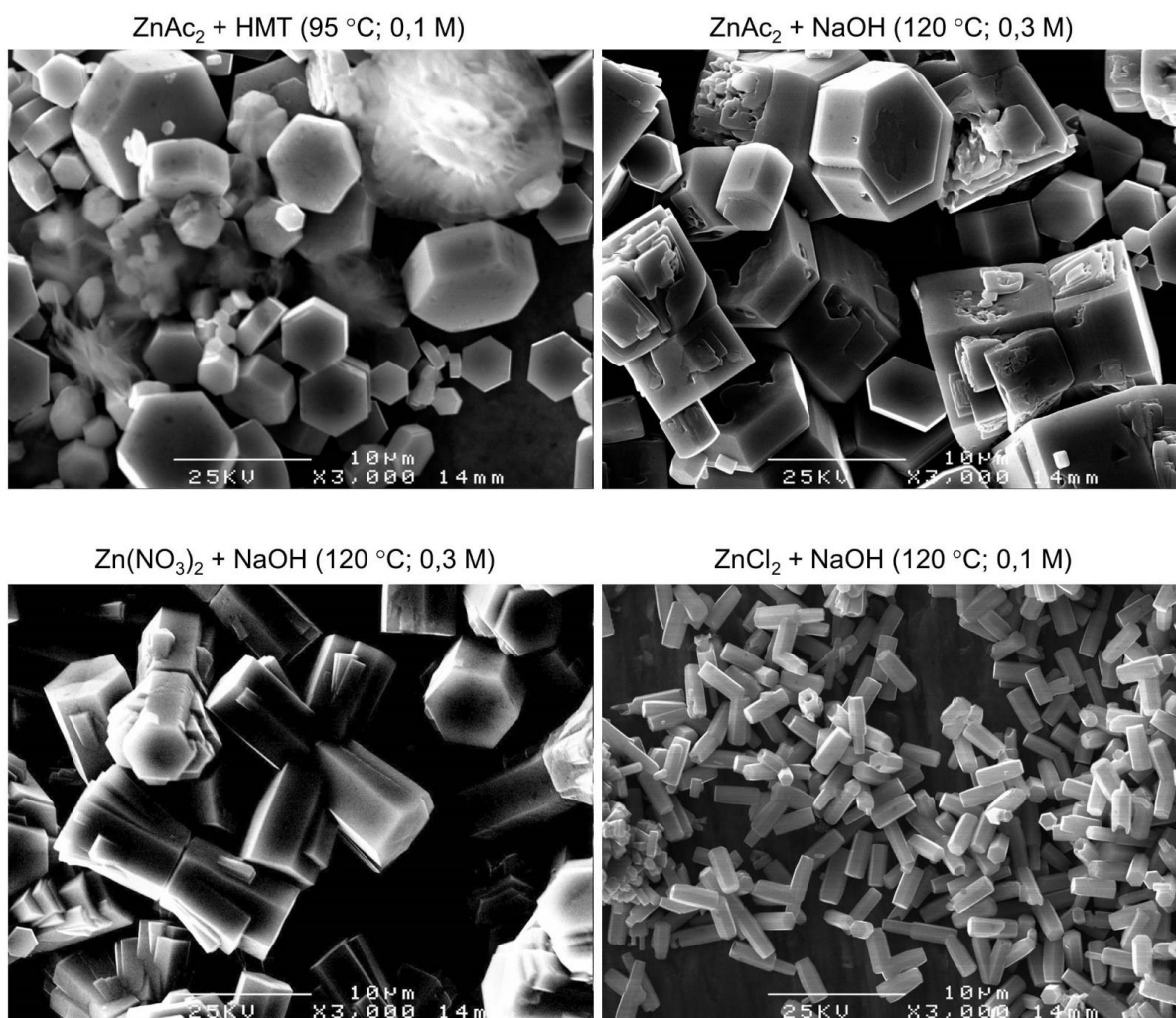


Figura A2.1: Amostras nas quais obteve-se a formação de estruturas hexagonais.

Na sequência, foi testado o uso de agentes de direcionamento nas sínteses. Em geral, esses aditivos inibem o crescimento das estruturas de ZnO na direção [0001], fazendo que a estrutura final seja achatada, no formato de disco ou pastilha (CHOI *et al.*, 2012). Na Figura A2.2 são apresentadas as amostras em que este efeito foi mais pronunciado.

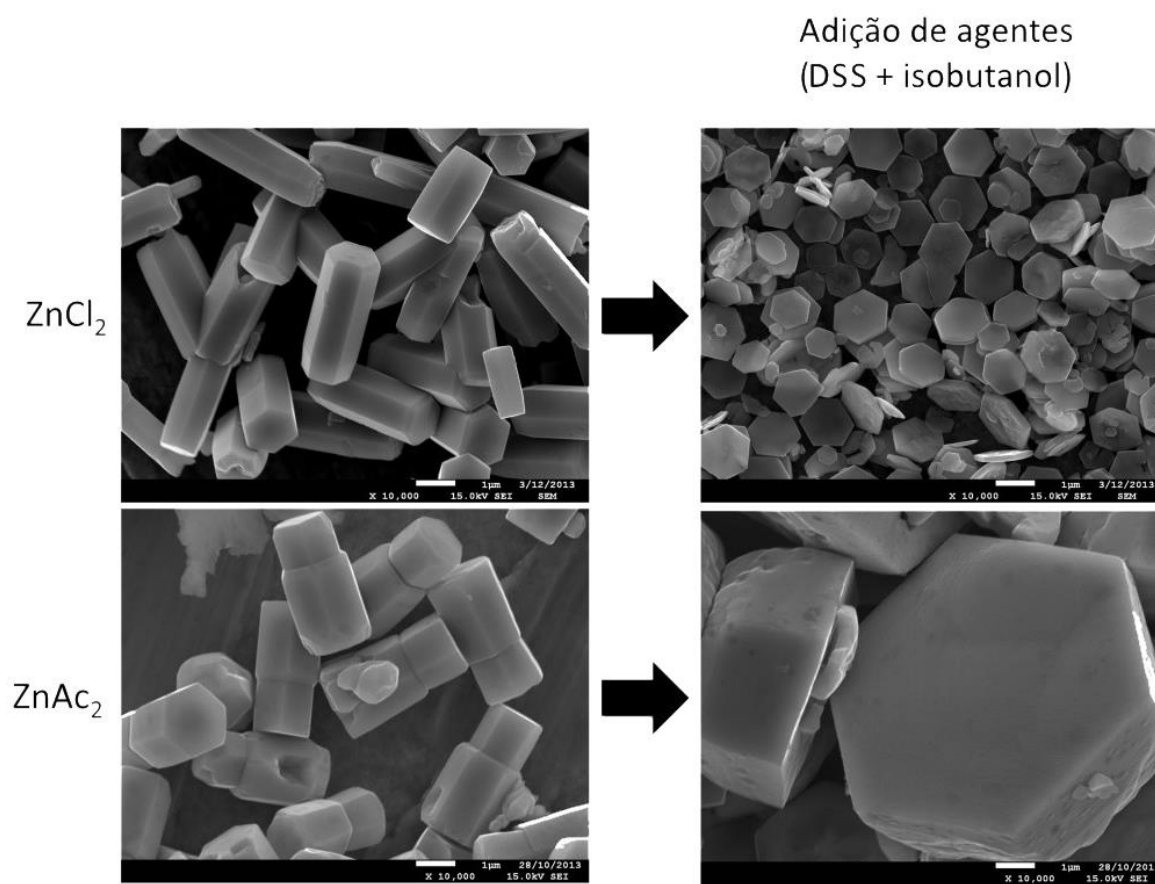


Figura A2.2: Amostras preparadas com (D) e sem (E) agentes de controle de crescimento.

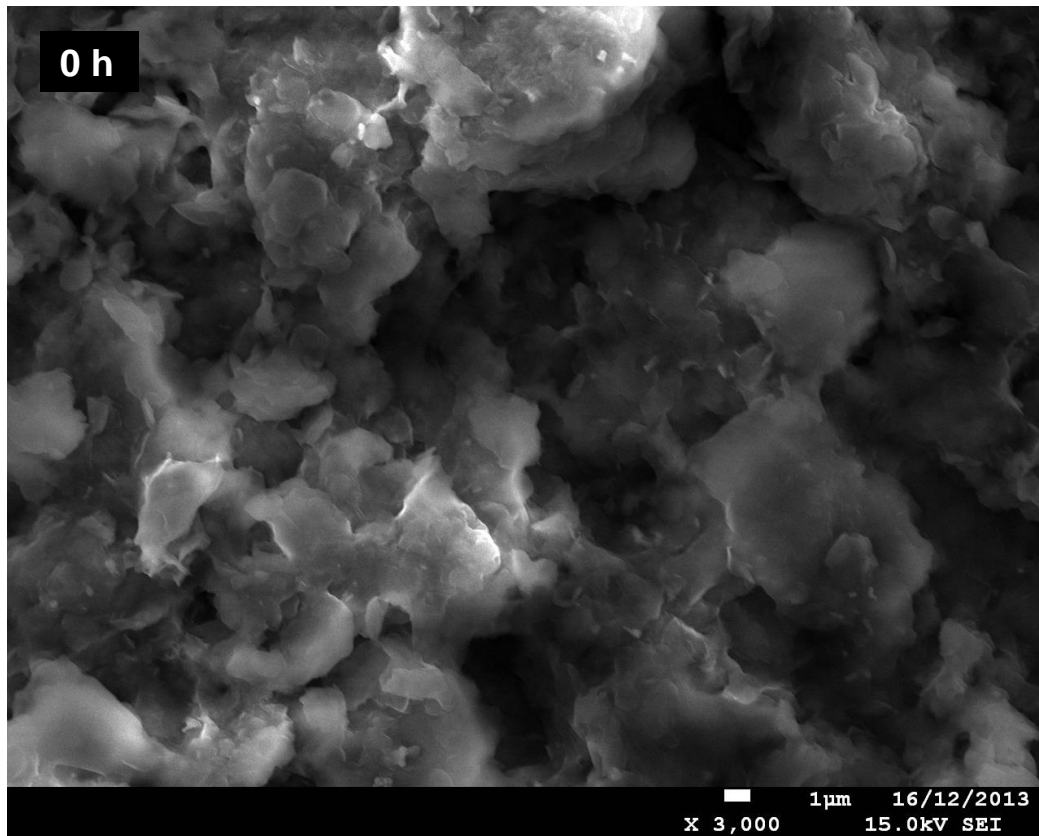
Processo geral: Fonte de Zn + NaOH com tratamento hidrotérmico a 120 °C, 12h.

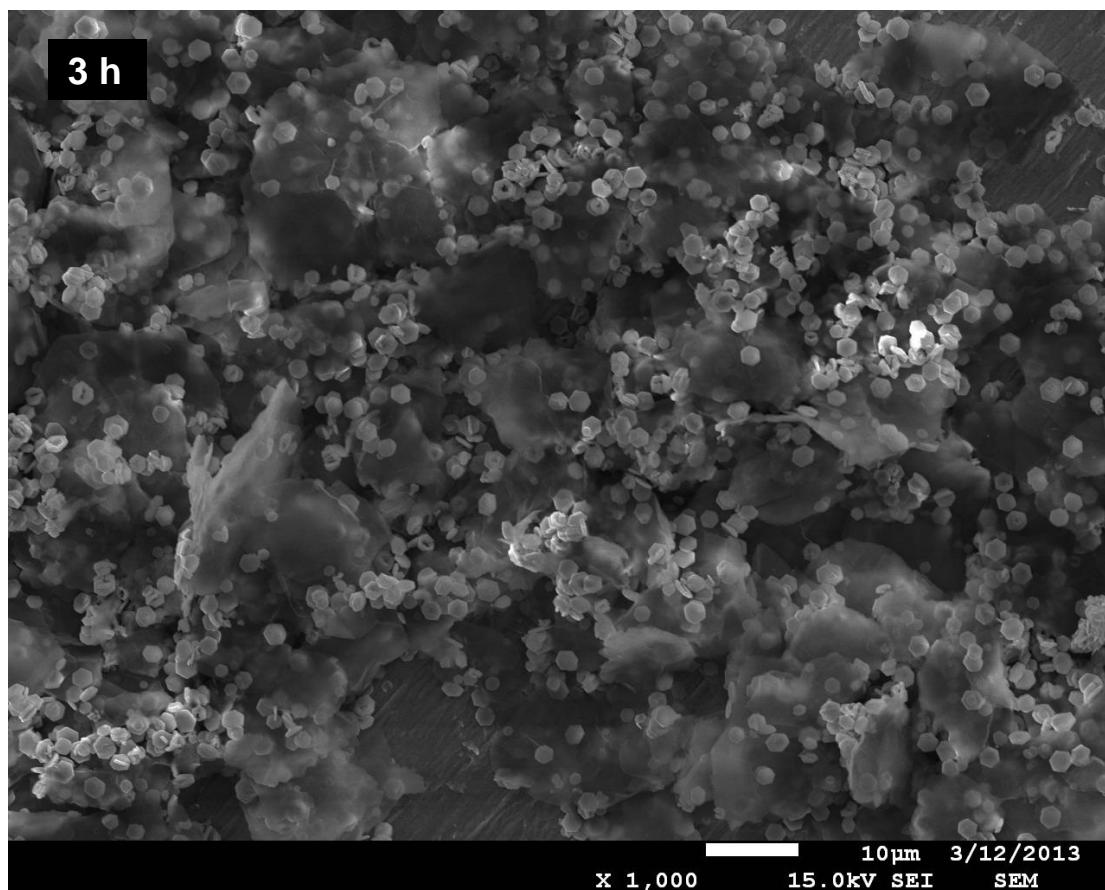
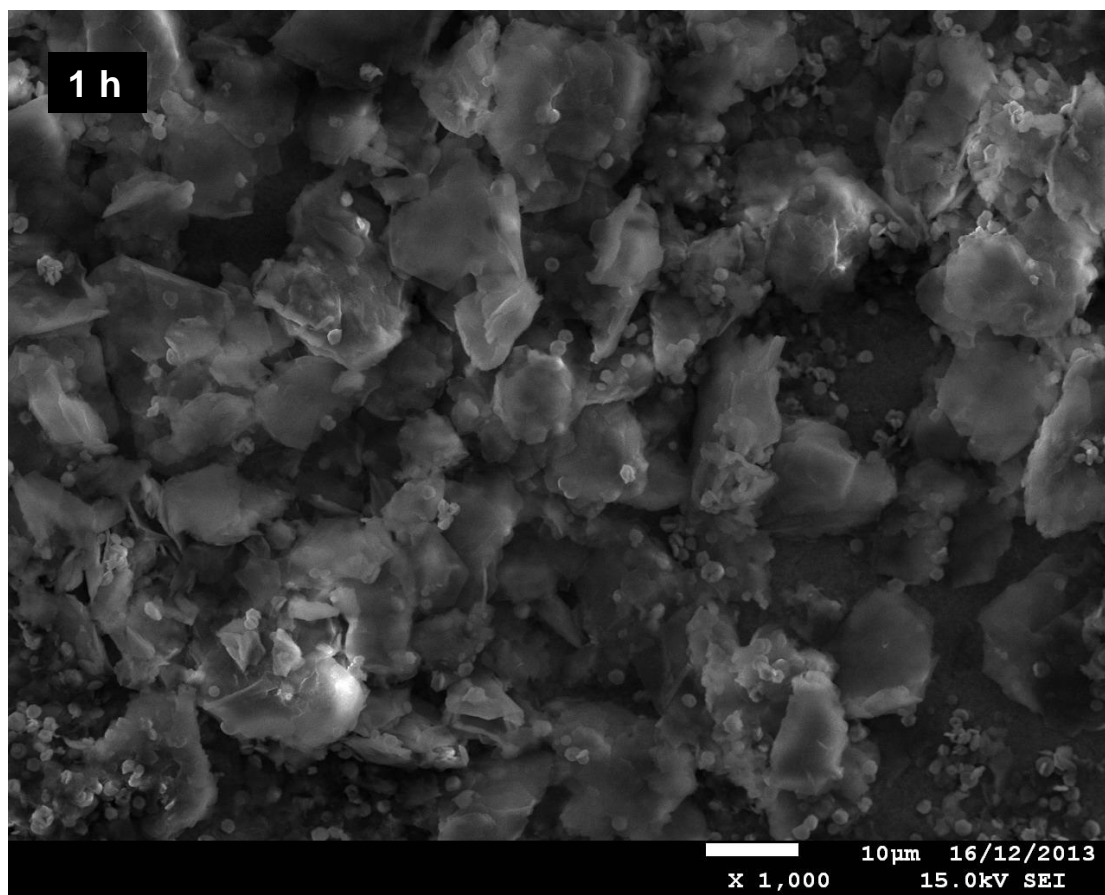
Dentre todas as amostras sintetizadas, as que apresentaram as melhores características em termos morfológicos foram as apresentadas na Figura A2.2 (parte superior) obtidas usando ZnCl₂ como fonte de zinco, NaOH e, como agentes de crescimento, isobutanol e dodecil sulfato de sódio (DSS). A partir daí, resolveu-se investigar o modo de crescimento destas estruturas, variando-se o tempo do tratamento hidrotérmico. Foram preparadas amostras com 0, 1, 3, 6, 12, 14 e 18 horas de tratamento hidrotérmico, cujas imagens de microscopia são apresentadas na Figura A2.3. Pode-se notar o aumento progressivo nas quantidades de pastilhas com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, o que mostra que é nesta etapa que as estruturas de ZnO são efetivamente formadas, uma vez que nenhuma pastilha pode ser observada em $t = 0$ h. Além disso, pode ser observado que a quantidade de precursor diminui enquanto a quantidade de discos aumenta conforme o tempo de síntese aumenta.

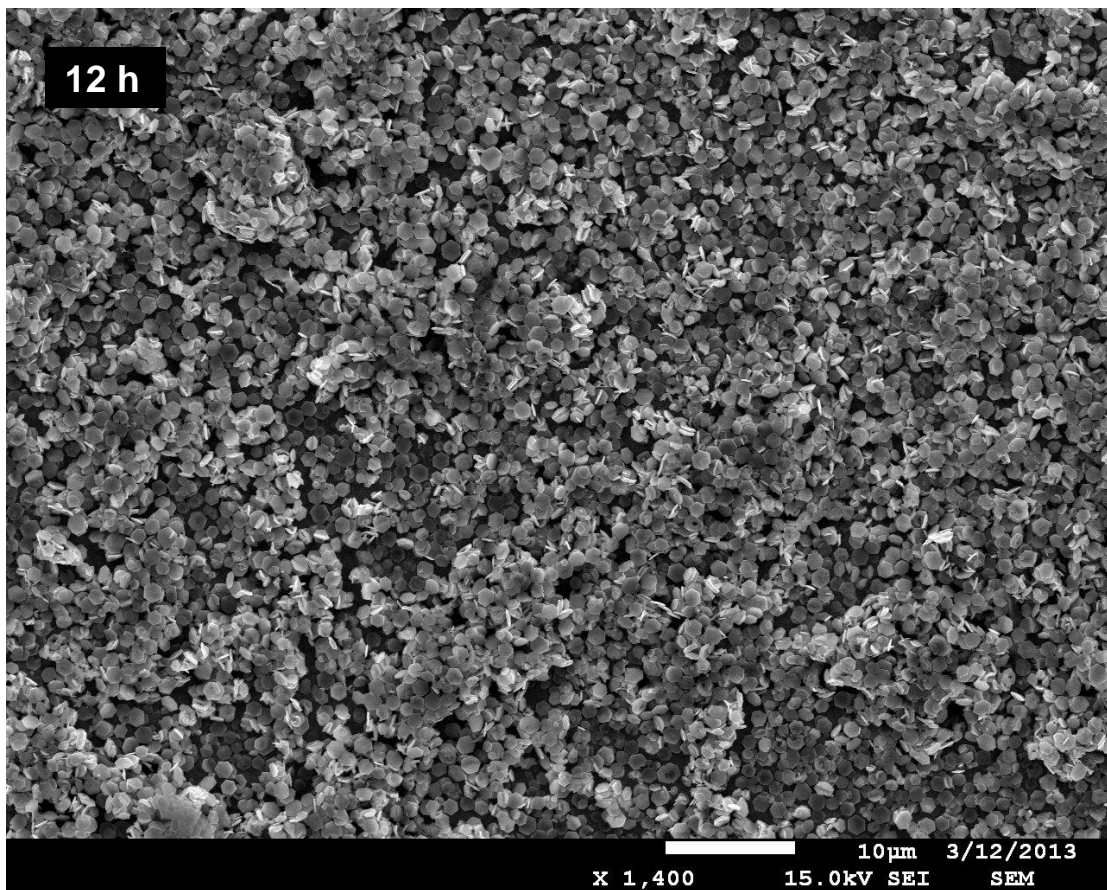
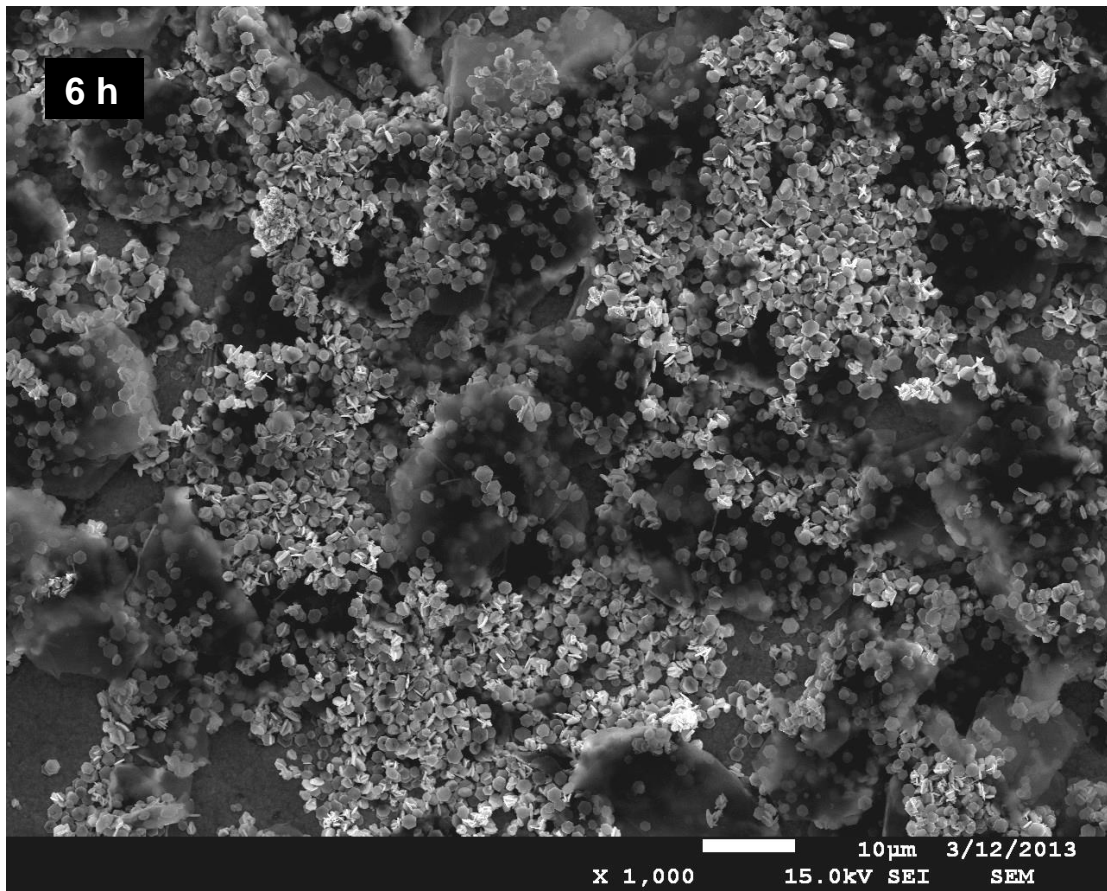
Através desse teste, pôde-se determinar o tempo ótimo para o tratamento hidrotérmico, que foi de 12 h, tempo em que foi observada a maior quantidade de discos,

não sendo observado praticamente nenhum resquício de material precursor. Entretanto, observou-se que para tempos maiores que 12 h, as estruturas hexagonais achatadas começam a ser destruídas, como pode ser observado na imagem para 14 h. Em 18 h o colapso é total, não sendo observada mais nenhuma pastilha ou disco.

Outra verificação importante é que os discos não parecem ser formados a partir de um crescimento radial, como suposto por CHOI *et al.* (2012), pois não são observados discos de diferentes tamanhos. Deveras, estes parecem ser formados já com o tamanho e forma definidas, como se destacassem ou “descamassem” do material precursor.







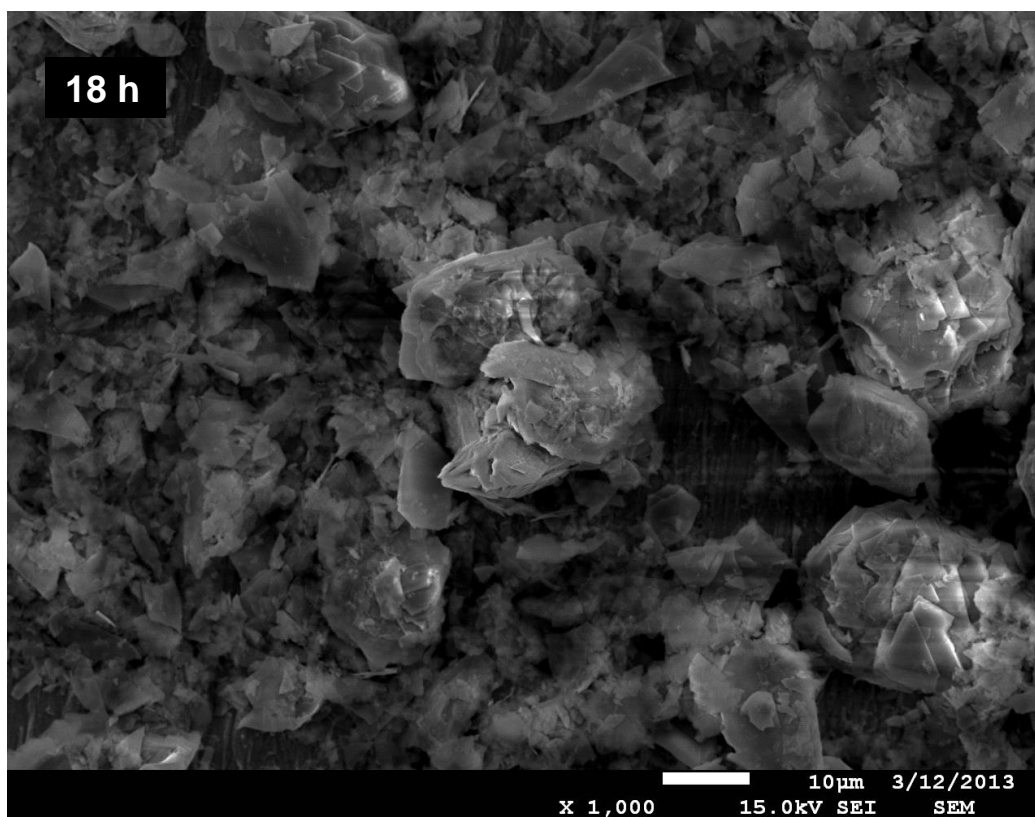
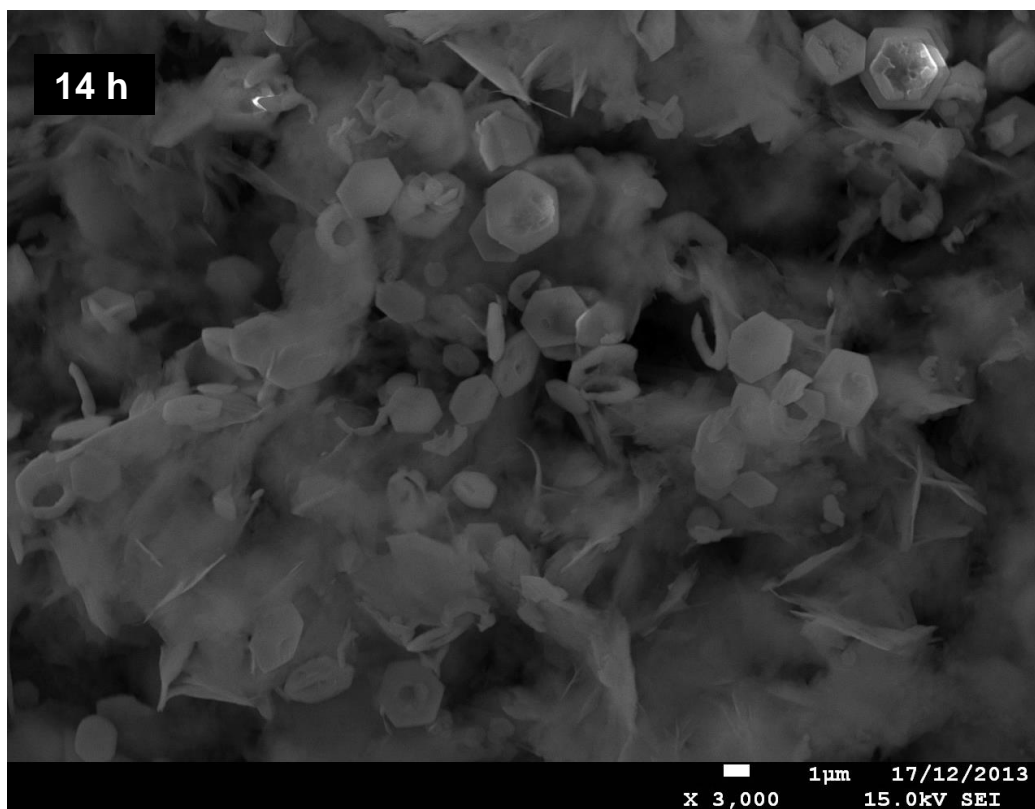


Figura A2.3: Série de microscopias mostrando o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na formação e destruição dos discos. Condições: ZnCl_2 (0,1 M), NaOH (0,1 M), H_2O (120 mL), isobutanol (2 mL), dodecil sulfato de sódio (3 g), tratamento hidrotérmico a 120 °C.

O mesmo tipo de estudo de tempo de síntese também foi aplicado para a obtenção de estruturas do tipo bastão e o resultado foi semelhante, também observando que as estruturas “destacam-se” do material precursor. Particularmente, verificou-se que os bastões são formados em “cachos”, dos quais se destacam após “amadurecidos”. Para ilustrar, selecionou-se uma imagem do tempo relativo a 6h de tratamento hidrotérmico, onde pode ser observado, na mesma imagem, diferentes estágios da formação dos bastões (Figura A2.4). A estrutura em (1) parece ser o material precursor; em (2), se pode perceber uma organização diferente, já na direção da delineação dos bastões; em (3), já se pode identificar os bastões e as formas hexagonais dos mesmos, com num estágio intermediário; em (4) tem-se o “cacho” completamente formado, com os bastões já bem nítidos, sendo após são destacados, como em (5). Pode-se concluir também, que o comprimento dos bastões é definido pelo raio do seu cacho de origem.

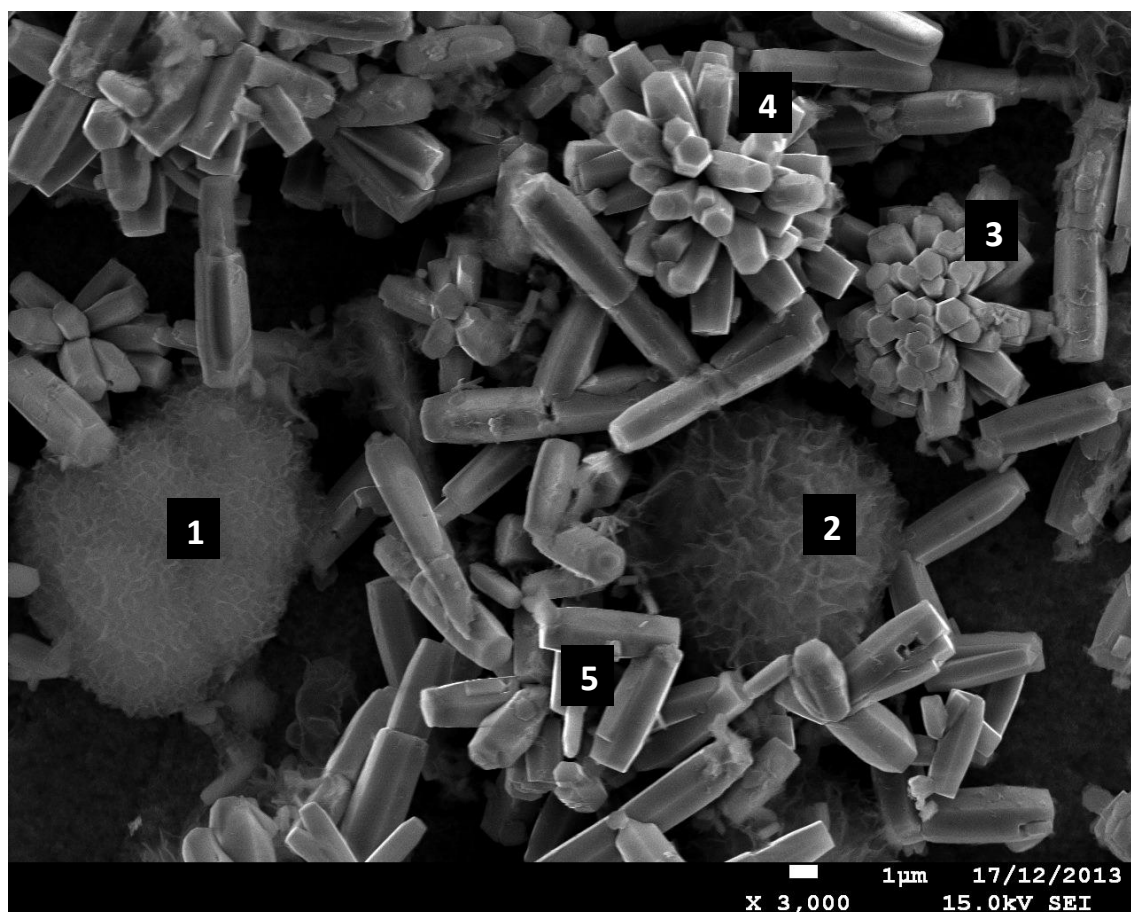


Figura A2.4: Microscopias mostrando os diferentes estágios na formação dos bastões de ZnO. Condições: ZnCl₂ (0,1 M), NaOH (0,1 M), H₂O (120 mL), tratamento hidrotérmico a 120 °C por 6 h.

Anexo A3 – Artigos originados da tese

Foram escritos dois artigos científicos a partir da presente tese, um já publicado e outro submetido.

Artigo Publicado na revista *Chemistry Letters*

HERMES, N. A., CORSETTI, A., LANSARIN, M. A. **Comparative Study on the Photocatalytic Oxidation of Glycerol Using ZnO and TiO₂**. *Chemistry Letters*, v. 43, n. 1, p. 143-145, 2014.

Artigo Submetido para a revista *Chemosphere*

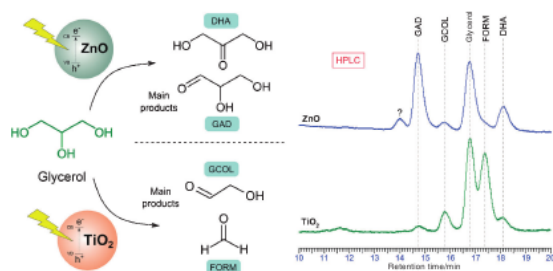
HERMES, N. A., CORSETTI, A., PACHECO, A. S., LANSARIN, M. A. **Photocatalytic oxidation of glycerol over ZnO: systematic evaluation of reaction parameters**. *Chemosphere*, submetido em 5 de setembro de 2014.

Comparative Study on the Photocatalytic Oxidation of Glycerol Using ZnO and TiO₂

Natanael A. Hermes, André Corsetti, and Marla A. Lansarin*

Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Rua Luiz Englert s/Nº,
90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil

(E-mail: marla@enq.ufrgs.br)



Scheme illustrating the different selectivity of ZnO and TiO₂ on the photocatalytic oxidation of glycerol. Abbreviations: glyceraldehyde (GAD), dihydroxyacetone (DHA), glycolaldehyde (GCOL), and formaldehyde (FORM).

REPRINTED FROM

**Chemistry
Letters**

Vol.43 No.1 2014 p.143–145

CMLTAG
January 5, 2014

The Chemical Society of Japan

Received: August 28, 2013 | Accepted: October 11, 2013 | Web Released: January 5, 2014

CL-130798

Comparative Study on the Photocatalytic Oxidation of Glycerol Using ZnO and TiO₂

Natanael A. Hermes, André Corsetti, and Marla A. Lansarin*

Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Rua Luiz Englert s/Nº, 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil

(E-mail: marla@enq.ufrgs.br)

Herein, we have compared the behavior of ZnO and TiO₂ in the photocatalytic oxidation of glycerol through detection of the main products. ZnO showed higher selectivity for the products where the carbon chain was preserved, such as glyceraldehyde (GAD) and dihydroxyacetone (DHA). TiO₂ generated more products from the cleavage of the glycerol molecule, such as formaldehyde (FORM) and glycolaldehyde (GCOL). ZnO yielded about 16 times more GAD and 2.5 times more DHA than did TiO₂.

Glycerol is the main by-product of the biodiesel production process. Typically, for each ton of biodiesel, 100 kg of glycerol is obtained as the by-product.¹ As the role of biodiesel has progressively gained importance in the world energy matrix, there has also been a significant increase in the glycerol supply, causing a saturation of this product on the market,² thus necessitating efforts to find new applications for glycerol. Thus, the chemical transformation of glycerol into organic compounds with higher added value is an alternative that comes up naturally.

Oxidation is an attractive process for glycerol chemical transformation because it can generate a large variety of products, most notably slightly oxidized products. The main routes to glycerol oxidation are catalytic oxidation and microbiological processes. The former is still at laboratory scale and involves the use of noble metal catalysts such as Au, Pt, and Pd,^{3,4} which are fairly expensive. Commercial applications already exist for the latter, mainly for the production of dihydroxyacetone (DHA),⁵ but it is a process with high operating costs and relatively low productivity.^{6,7} Further, the increased concentration of this product causes inhibition of bacterial growth.⁸

The oxidation of glycerol by photocatalysis has recently emerged as a potential alternative to these processes, and it is worthy of investigation. However, in the scientific literature, information on this subject is very scarce, since no more than five papers have been found.^{6,9–12} Moreover, none of these have discussed the performance of ZnO in this reaction.

Therefore, the objective of this work was to fulfill part of the gap on this subject, investigating the behavior of ZnO in the photocatalytic oxidation of glycerol (POG) by identifying the main products and their selectivity and comparing these results with those obtained with TiO₂.

The catalysts used in this work were commercial samples of ZnO (Merck) and TiO₂ (P25-Degussa). The glycerol used in the photocatalytic tests was of analytical grade, and the water was ultrapurified. Product identification was performed by comparing commercial samples.

The POG experiments were carried out in a batch slurry reactor placed in a water-cooled bath. The reaction volume was

30 mL, consisting of an aqueous solution of 1 mM glycerol with 1 g L⁻¹ catalyst. UV irradiation (3 mW cm⁻², 365 nm) was performed by an adapted Hg lamp (Philips, 125 W). The reaction medium was aerated using a 15-W compressor, magnetically stirred, and maintained at 30 °C. The period for adsorption equilibrium was 30 min. The samples (1 mL) were centrifuged and filtered to remove the catalyst.

Identification and quantification of the products in the reaction samples were carried out by high-performance liquid chromatography (HPLC) using a Perkin-Elmer Series 200 chromatograph, using an ion-exchange column (Phenomenex Rezex RHM, 300 × 7.8 mm) at 40 °C. The mobile phase was ultrapurified water only (18.2 MΩ cm), and the flow rate was 0.5 mL min⁻¹. Detection was performed by a refractive index detector. The areas of partially overlapped peaks were determined by peak deconvolution using the software Fityk, version 0.9.8.¹³

Figure 1 shows a comparison between the chromatograms from the reaction runs using ZnO and TiO₂. It is clear that ZnO and TiO₂ are selective to different products. ZnO exhibited higher selectivity to primary oxidation products such as DHA

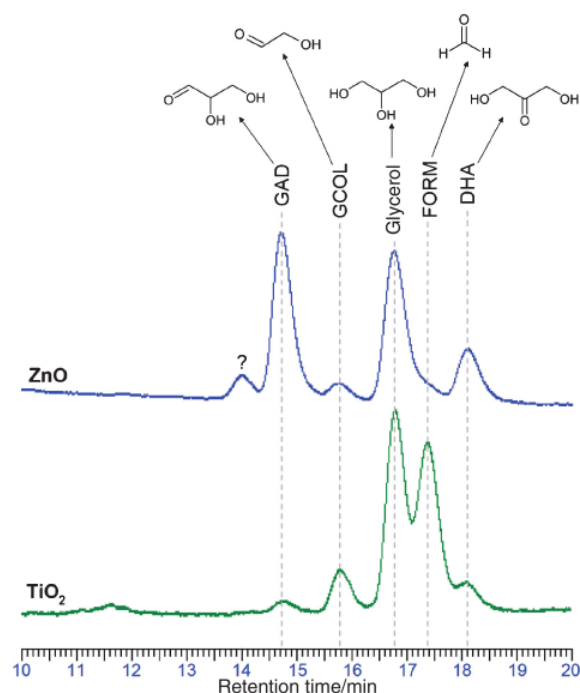


Figure 1. Chromatograms of photocatalytic oxidation glycerol runs (2 h).

and glyceraldehyde (GAD), where the carbon chain is preserved. On the other hand, TiO₂ exhibited higher selectivity for the carbon-chain-cleaved products such as glycolaldehyde (GCOL) and especially, formaldehyde (FORM). The results for TiO₂ are quite similar to those found by Minero et al.¹⁰ In that study, the authors performed additional tests with inhibition of glycerol adsorption on TiO₂ by adding NaF to the reaction media. It resulted in an increase in the production GAD and DHA and a decrease in the production of GCOL and FORM. From these results, the authors concluded that the products formed from the carbon chain cleavage were associated to the reaction with vacancies on the surface (direct photocatalysis) and that the products in which the chain was preserved were associated with oxidation by [•]OH radicals (indirect photocatalysis). Therefore, as the results obtained here for ZnO are similar to those obtained in the tests with adsorption inhibition on TiO₂ by Minero et al.,¹⁰ it can be inferred that when using ZnO, photocatalysis occurs mostly by the indirect mechanism (at least for this specific case of glycerol as a reactant).

As adsorption seems to play an important role in favoring one mechanism or another, the different behaviors of these semiconductors may be partly related to the specific surface areas of these commercial samples (5 m² g⁻¹ for ZnO and 50 m² g⁻¹ for TiO₂). The high surface area of TiO₂ contributes to higher adsorption of glycerol molecules, thus being more susceptible to direct photocatalysis. On the other hand, the ZnO surface area is considerably smaller; hence, this phenomenon is greatly diminished.

Figure 2 shows the time course of the product yield for both semiconductors. Here, each yield represents the percentage of a specific product on the basis of the amount of glycerol initially added. This variable also gives an idea of the relative concentration of each product inside the reactor. For ZnO, the maximum yield of GAD was 23 molecules of GAD for every 100 molecules of glycerol fed. In the case of TiO₂, this number did not reach 2 molecules. As a result, ZnO yields about 16 times more GAD and 2.5 times more DHA than does TiO₂.

In addition, for ZnO, it was observed that for up to 1 h, the formation rates for the C3 products were higher than the consumption rates of these products. After this period, the scenario was reversed and the disappearance of these products occurred more often than their production. Obviously, the products are also susceptible to photocatalytic oxidation, becoming even more susceptible as the number of glycerol molecules decreases. This product consumption is undesirable, and it would demand disruption of the process (in case of future implementation) when the maximum concentration of the target product is reached.

Figure 3 shows the conversion and kinetics for both semiconductors tested. ZnO showed higher conversion than did TiO₂ during most of the time (2 h). A similar behavior was previously reported in the literature,^{14,15} in which the photocatalytic activity of ZnO was observed to be higher in comparison with that of TiO₂ for specific systems. Glycerol oxidation when using ZnO, for a traditional empiric model ($-r_{\text{Glycerol}} = kC_{\text{Glycerol}}^n$), followed pseudo-first-order kinetics ($R^2 > 0.99$). Such a behavior was not observed for TiO₂, and a reaction order of 0.4 was found. The respective kinetic constant k was 0.792 min⁻¹ for ZnO and 0.468 mol^{0.59} L^{-0.59} min⁻¹ for TiO₂.

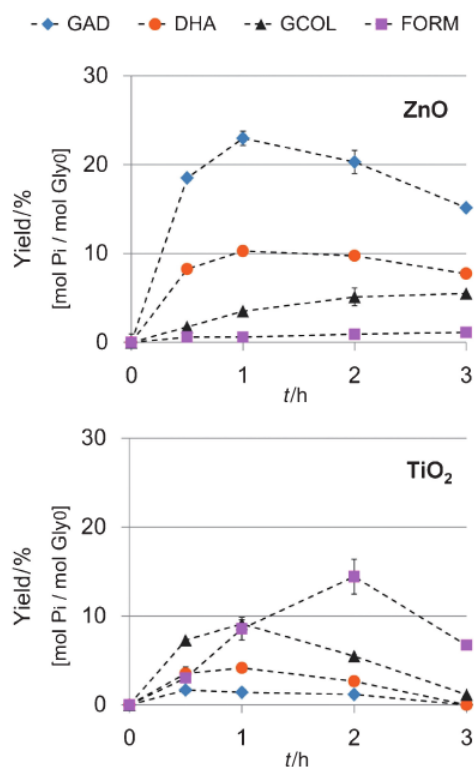


Figure 2. Products yield in the POG for ZnO and TiO₂.

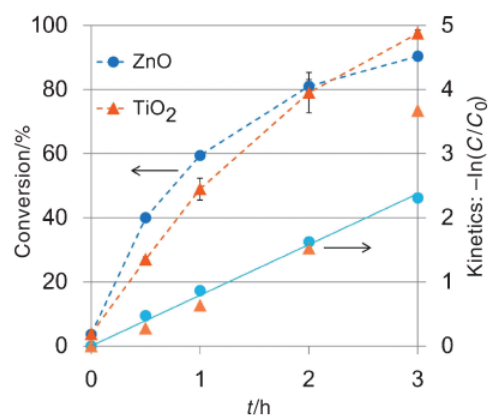


Figure 3. Conversion and kinetics in the POG for ZnO and TiO₂.

In conclusion, significant differences were observed in the product selectivity for ZnO- and TiO₂-catalyzed processes, which further motivates us to study the detailed behaviors of such ZnO-catalyzed processes in order to improve their photocatalytic performances.

This work was supported by Brazilian's National Council of Technological and Scientific Development (CNPq).

References

- 1 H. Habe, Y. Shimada, T. Yakushi, H. Hattori, Y. Ano, T. Fukuoka, D. Kitamoto, M. Itagaki, K. Watanabe, H. Yanagishita, K. Matsushita, K. Sakaki, *Appl. Environ. Microbiol.* **2009**, *75*, 7760.
- 2 W. Hu, D. Knight, B. Lowry, A. Varma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 10876.
- 3 W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *J. Catal.* **2007**, *250*, 264.
- 4 Y. Kwon, Y. Birdja, I. Spanos, P. Rodriguez, M. T. M. Koper, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 759.
- 5 E. G. Rodrigues, M. F. R. Pereira, J. J. Delgado, X. Chen, J. J. M. Órfão, *Catal. Commun.* **2011**, *16*, 64.
- 6 V. Maurino, A. Bedini, M. Minella, F. Rubertelli, E. Pelizzetti, C. Minero, *J. Adv. Oxid. Technol.* **2008**, *11*, 184.
- 7 E. G. Rodrigues, S. A. C. Carabineiro, X. Chen, J. J. Delgado, J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 420.
- 8 C. Gätgens, U. Degner, S. Bringer-Meyer, U. Herrmann, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *76*, 553.
- 9 V. Augugliaro, H. A. H. El Nazer, V. Loddo, A. Mele, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, *Catal. Today* **2010**, *151*, 21.
- 10 C. Minero, A. Bedini, V. Maurino, *Appl. Catal., B* **2012**, *128*, 135.
- 11 A. Molinari, A. Maldotti, A. Bratovcic, G. Magnacca, *Catal. Today* **2013**, *206*, 46.
- 12 Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1820.
- 13 M. Wojdyr, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1126.
- 14 N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 317.
- 15 A. A. Khodja, T. Sehili, J.-F. Pilichowski, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *141*, 231.

Photocatalytic oxidation of glycerol over ZnO: systematic evaluation of reaction parameters

Natanael A. Hermes, André Corsetti, Amise S. Pacheco, Marla A. Lansarin*

Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Rua Luiz Englert s/ N°, CEP 90040-040, Porto Alegre – Brazil.

* Corresponding author: Tel.: +55 51 3308 3952; Fax.: +55 51 3308 3277; marla@enq.ufrgs.br

Abstract

Photocatalytic oxidation of glycerol emerges as a potential alternative to contribute to the utilization of surplus glycerol from biodiesel production. In this work, we studied the main reaction parameters for ZnO, i.e. catalyst concentration (C_{cat}), initial pH and temperature (T), evaluating their influence on the conversion, selectivity and yield of the main C3 products (glyceraldehyde - GAD and dihydroxyacetone - DHA). The tests were carried out in a batch reactor (slurry) under UV radiation. The oxidation products were analyzed by HPLC. When the parameters were varied individually, glycerol conversion and C3 yield increased with the increase in C_{cat} , pH and T , but C3 selectivity remained practically unchanged. When the parameters were varied simultaneously in a design of experiments, again the conversion increased as the parameters increased, whereby pH was the most significant variable for conversion and T for the selectivity of both GAD and DHA. The optimum result for conversion after 1h was 65 %, achieved at $C_{cat} = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11 and $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

1. Introduction

Photocatalytic processes have progressed in the last decade, having been explored in applications other than pollutant degradation, such as hydrogen production by photoreforming [1], organic reduction [2] and oxidation reactions [3], dehalogenation [4] and coupling reactions [5]. Among these, production of fine chemicals by mild oxidation appears as a promising way to use biomass and waste/by-products such as glycerol, which has presently become a large waste product, since it is the main by-product of the biodiesel production process (typically 10%_{wt}) [6].

Oxidation is an attractive alternative for glycerol chemical transformation, because it can generate a large product variety, which is especially valuable in the case of slightly oxidized products. For example, dihydroxyacetone (1,3-dihydroxy-2-propanone) is used as the main active component in self-tanning lotions [7], and glyceraldehyde (2,3-Dihydroxypropanal) has applications in chemical synthesis, such as the building block of antibiotics and anti-cancer drugs [8]. These products result from the oxidation of the middle chain carbon and edge carbons, respectively.

Publications on the photocatalytic oxidation of glycerol are still scarce and they focus mainly on the use of TiO₂ [9-13]. However, since ZnO is also an important photocatalyst, our research group has been studying this semiconductor in this reaction and, in our previous paper [14], we demonstrated that ZnO has some advantages over TiO₂, such as higher conversion and much higher selectivity of GAD and DHA.

Therefore, the objective of this work is to further investigate the ZnO behavior on the photocatalytic oxidation of glycerol, scanning some important reaction parameters such as catalyst concentration, pH and

temperature, evaluating their influence on the conversion, selectivity and yield of the main C3 products (glyceraldehyde - GAD and dihydroxyacetone - DHA).

2. Experimental

2.1. Materials

The ZnO catalyst used in this work was a commercial sample from Merck AG (surface area $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The glycerol used in the photocatalytic tests was of analytical grade, and the water was distilled and deionized. The identification of products and their calibration curves were made with commercial samples purchased from Sigma-Aldrich.

2.2. Photocatalytic tests

The photocatalytic oxidation of glycerol experiments were carried out in a 100 mL batch slurry reactor placed in a water-cooled bath. The reaction volume was 30 mL, consisting of an aqueous solution of 3 mM of glycerol. The initial pH was adjusted with stock solutions of H₂SO₄ and NaOH prior to the addition of the catalyst. UV irradiation was performed by an adapted mercury lamp (Philips 125 W), and the radiation power was adjusted to 3 mW cm^{-2} (at $\approx 356 \text{ nm}$), using a Cole-Parmer 9811 series radiometer. Aeration was performed by a 15 W compressor, and the reaction medium was magnetically stirred. The reaction temperature was monitored by a thermocouple and maintained at the desired temperature by an external thermostatic bath. Once set, the reaction system was protected from UV radiation during 30 min in order to reach the adsorption equilibrium. After this period, the reactor was exposed to radiation and, after 60 min, the photoreaction was stopped. A single sample of 1 mL was collected after this period. In order to remove the catalyst from the sample, it was centrifuged (10 min @ 4000 rpm) and filtered through a $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ membrane.

2.3. Sample Analysis

The identification and quantification of the products in the reaction samples were made by high performance liquid chromatography (HPLC), using a Perkin-Elmer Series 200 chromatograph equipped with an ion exchange column (Phenomenex Rezex RHM - 300 x 7.8 mm), maintained at 40 °C. The mobile phase consisted of ultra-purified water only (18.2 MΩ cm) at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹. The sample volume injected was 20 μL. The detection was made by a refractive index detector (RID). The areas of partially overlapped peaks were determined by peak deconvolution, using the software *Fityk* version 0.9.8 [15].

2.4. Design of Experiments

The design of experiments applied to this work was a factorial 2³. Details are shown in Table 1. For error estimation, a triplicate was made on the central point (2.5 g L⁻¹, pH 7 and 40 °C). The statistical treatment was made using the software *Statistica* version 8. Prior to the design of experiments, a set of tests was conducted varying the parameters individually and keeping the others constant. Therefore, when not varied, catalyst concentration (Ccat) was kept at 1 g L⁻¹, initial pH at 5 and temperature (T) at 30 °C.

Table 1: Details of the design of experiments

Level	Catalyst concentration - Ccat (g L ⁻¹)	Initial pH	Temperature - T (°C)
-1	1	3	30
0	2.5	7	40
+1	4	11	50

2.5. Formulae

Conversion, selectivity and yield were calculated in terms of the following expressions [16].

Conversion (X):

$$X = \frac{\text{GLY reacted moles}}{\text{GLY initial moles}} = \frac{C_{gly0} - C_{gly}}{C_{gly0}} \quad (1)$$

Selectivity (S):

$$S_i = \frac{P_i \text{ generated moles}}{\text{GLY reacted moles}} = \frac{C_i}{C_{gly0} - C_{gly}} \quad (2)$$

Yield (Y):

$$Y_i = \frac{P_i \text{ generated moles}}{\text{GLY initial moles}} = \frac{C_i}{C_{gly0}} = X \cdot S_i \quad (3)$$

where, *C* represents the concentration (mM), *P_i* indicates any product and *0* means "initial".

3. Results and discussion

An example of the chromatograms obtained from the reactions of photocatalytic oxidation of glycerol (POG) is shown in Fig. 1.

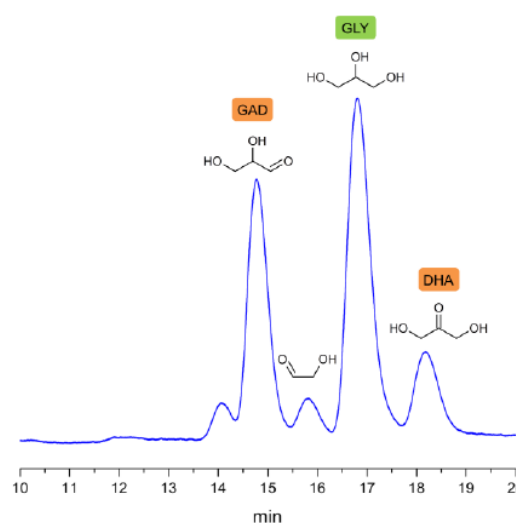


Figure 1: Example of a chromatogram from one of the reactions (Ccat = 4 g L⁻¹, pH = 11, T = 50 °C, after 60 min).

As a first approach, in order to observe a general effect of the variables, and to determine a suitable range for the design of experiments, the parameters Ccat, initial pH and T were varied individually, keeping the others constant, and the results are shown in Fig. 2. The discussion will focus more on the conversion and selectivity, as yield is a direct consequence of these ($Y = X \cdot S$).

As expected, glycerol conversion increases asymptotically with Ccat due to limitations of light penetration caused by higher catalyst concentration [17]. However, the increase in the catalyst load did not change the C3 selectivity, and therefore, the yield behaviour was the same as in the conversion. This could be expected since selectivity is a feature related to the nature and properties of a catalyst and not to its quantity.

A stronger effect was noticed at higher values of initial pH, mainly on the conversion. According to Hariharan (2006) [18], higher pH and, therefore, higher OH⁻ concentration increases the capture of electron holes (h⁺), producing more •OH radicals which, in turn, are responsible for the higher oxidation (and conversion). They are probably also responsible for the higher oxidation of the target products, reflecting on the selectivity drop, observed at pH 11. However, in a final analysis, they did not reflect on the yield drop from pH 10 to 11, because the drop in the selectivity was compensated by the significant increase in the conversion. Therefore, in future applications, pH 10 seems to be more suitable, since it implies in lower reagent consumption.

Temperature is known for not being very significant in photocatalytic processes [19, 20]. In this reaction, we observed a 15% increase in conversion for every 10 °C, which is not very significant if we consider the well-known "rule of thumb" which states that the reaction rate should double with an increase of 10 °C (obviously depending on the temperature range of the activation energy) [21]. In terms of selectivity, the temperature caused a negative impact, resulting particularly in a drop in the GAD selectivity. Finally, we used these temperature

variation tests to estimate the activation energy, which was calculated as $12.96 \text{ kJ mol}^{-1}$. This value is in accordance with the range reported in the literature for other systems ($5\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$) [19].

It was also observed that the selectivity to GAD was almost always roughly twice as high as the selectivity to

DHA. It appears to be a probabilistic issue, since GAD can be generated from the oxidation of either of the two end carbons in a glycerol molecule, while DHA comes just from the oxidation of the middle carbon. So, it is a 2/3 to 1/3 probability.

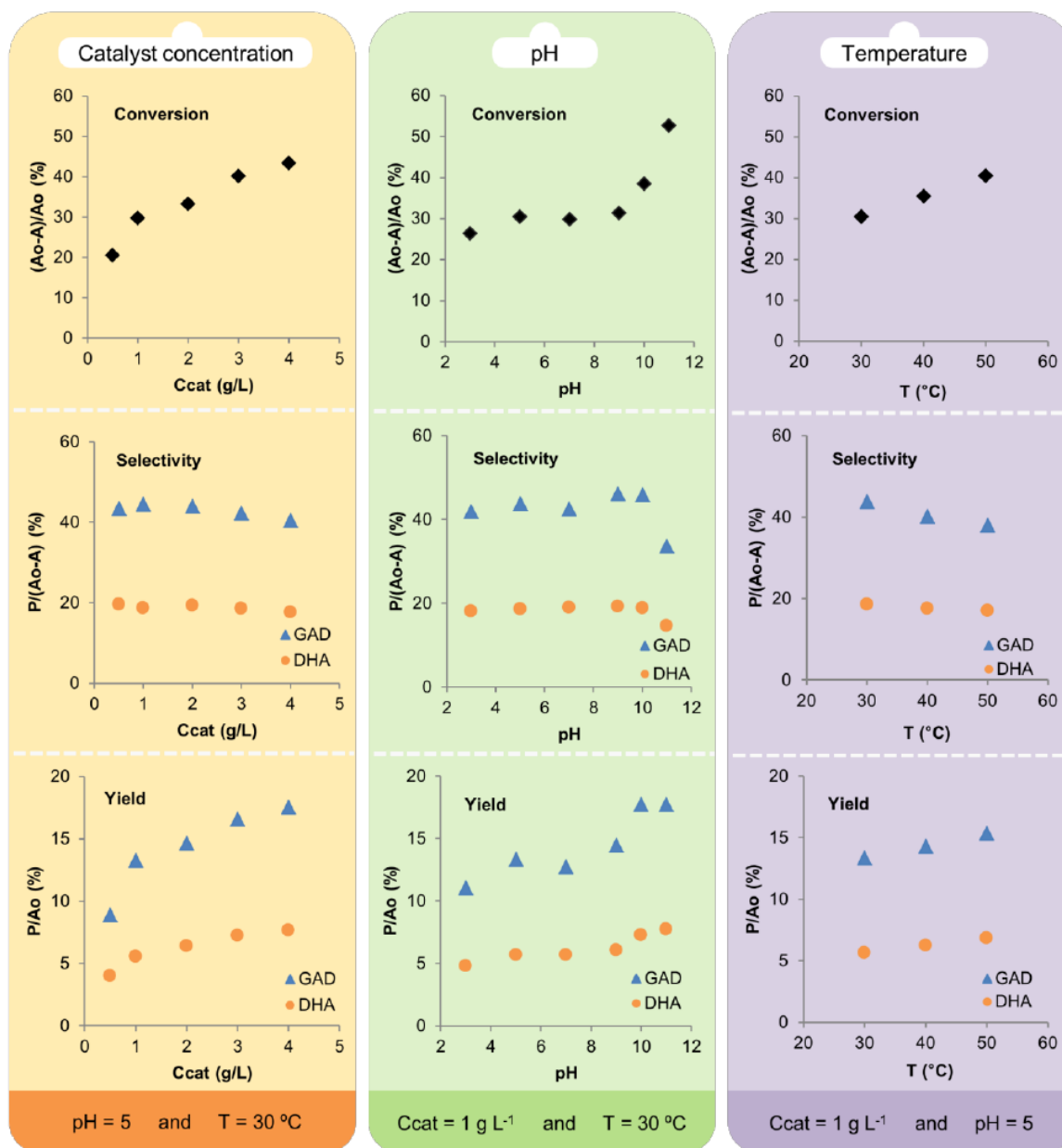


Figure 2: Conversion, selectivity and yield behavior with Ccat, initial pH and T varied separately. A₀: [glycerol] at 0 min, A: [glycerol] at 60 min, and P: [product] at 60 min.

To study the variables by changing each parameter individually (as in the Fig. 2) would not allow observing the effect of one parameter on the others. However, this can be addressed by a design of experiments, where the parameters are changed simultaneously. Thus, Table 2 summarizes the results of the factorial 2^3 design of experiments, together with some additional details. The parameters' behaviour and its effect will be discussed

further when the response surfaces are presented. The highest conversion was 65%, achieved in run P8 (Ccat = 4 g L^{-1} , pH = 11 e T = 50 °C). This point was also where the highest yield for GAD was achieved (22.8%). The error determined by the triplicate run on the central point was 2.3% (related to the conversion).

Another issue that is necessary to point out is the pH values at the end of the reaction. They are quite different from the initial values (especially in the case of the extreme values). We observed that ZnO tends to “buffer” the glycerol solution, bringing the pH to about 7.5 (which is the natural pH of a ZnO solution). Further tests were made in an attempt to investigate this issue. In these tests, we adjusted the pH of a glycerol solution (1

mM, 30 mL) to a desired value and then added 0.03 g of ZnO (1 g L⁻¹). After 45 min, the initial pH of 10 dropped to 7.8 and the initial pH of 6 rose to 7.5. However, the reaction produces acids such as formic and oxalic acids, and they also had some impact on the final pH, probably being responsible for the pH being lower than 7 in the central points.

Table 2: Results of the design of experiments.

Run	Ccat (g L ⁻¹)	pH	T (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%)		Yield (%)		S _{GAD} /S _{DHA} [◊]	pH _i [‡]	pH _f [§]
					GAD	DHA	GAD	DHA			
P1	1	3	30	26.4	41.9	18.1	11.1	4.8	2.3	3.2	6.2
P2	4	3	30	38.8	42.7	18.7	16.6	7.3	2.3	3.0	6.4
P3	1	11	30	52.7	33.7	14.7	17.8	7.7	2.3	11.0	8.2
P4	4	11	30	46.3	38.4	16.9	17.8	7.8	2.3	11.1	8.0
P5	1	3	50	33.7	34.9	16.0	11.8	5.4	2.2	3.1	6.5
P6	4	3	50	54.7	31.9	14.9	17.4	8.1	2.1	2.9	6.5
P7	1	11	50	55.6	26.8	14.9	14.9	8.3	1.8	11.0	8.7
P8	4	11	50	64.6	35.3	14.0	22.8	9.0	2.5	11.0	8.6
CP1	2.5	7	40	36.2	39.3	17.7	14.3	6.4	2.2	7.1	6.7
CP2	2.5	7	40	35.8	39.2	17.5	14.0	6.3	2.2	7.0	6.8
CP3	2.5	7	40	37.9	36.8	16.8	14.0	6.4	2.2	7.0	6.3

[◊] Ratio between GAD and DHA selectivities.

[‡] pH_i: Adjusted pH before the reaction's start (even before the addition of the catalyst).

[§] pH_f: Measured pH after the reaction's end.

Fig. 3 shows the response surface of the glycerol conversion for the design of experiments. First and foremost, it is clear that the reaction parameters affected the conversion in the same manner as when they were varied individually. On the surface T vs. Ccat (Fig. 3B), the effect of both parameters were more significant at the highest value of the other parameter, i.e., the temperature showed its effect mostly at higher catalyst concentration and vice versa. On the last surface (Fig. 3C) the influence of initial pH is much lower when the catalyst concentration is higher, which is probably due to the already mentioned “buffer effect” observed for ZnO. Therefore, the higher Ccat, the higher this buffer effect and the lower the initial pH influence on the conversion.

Fig. 4 shows the response surface for the selectivity of GAD. The temperature confirmed its negative effect on the selectivity, as observed on the tests where the parameters were varied independently, and its behaviour was not changed by the initial pH or Ccat variations (Fig. 4A and B). Furthermore, on the surface pH vs. Ccat (Fig. 4C), it can be noticed that the initial pH influences the catalyst concentration effect. At the highest pH value, the selectivity of GAD increased significantly with Ccat, which did not happen when the parameters were varied individually. And again, the initial pH has influence only when the catalyst concentration is low, similar to the case of conversion.

Now, however, it is possible to determine which one has more influence. As it can be seen in the Pareto

chart showed in the Fig. 5, the effect of pH was the most significant for glycerol conversion, followed by T and Ccat. For a confidence level of 0.95, the effects that were statistically significant were all three main effects (Ccat, pH and T) together with two interaction effects (Ccat*pH and Ccat*T). Quadratic effects were not included in the model. All parameters showed a positive effect (meaning that an increase in the parameter implies in an increase in the conversion).

Fig. 6 shows the Pareto chart of the effects on the GAD selectivity. For this response variable, the most important effect was the temperature, while the initial pH was also statistically significant. For DHA, both the response surfaces and the Pareto chart were omitted because the parameters' behaviour were quite similar to the GAD's. Temperature and initial pH were also the significant effects for DHA.

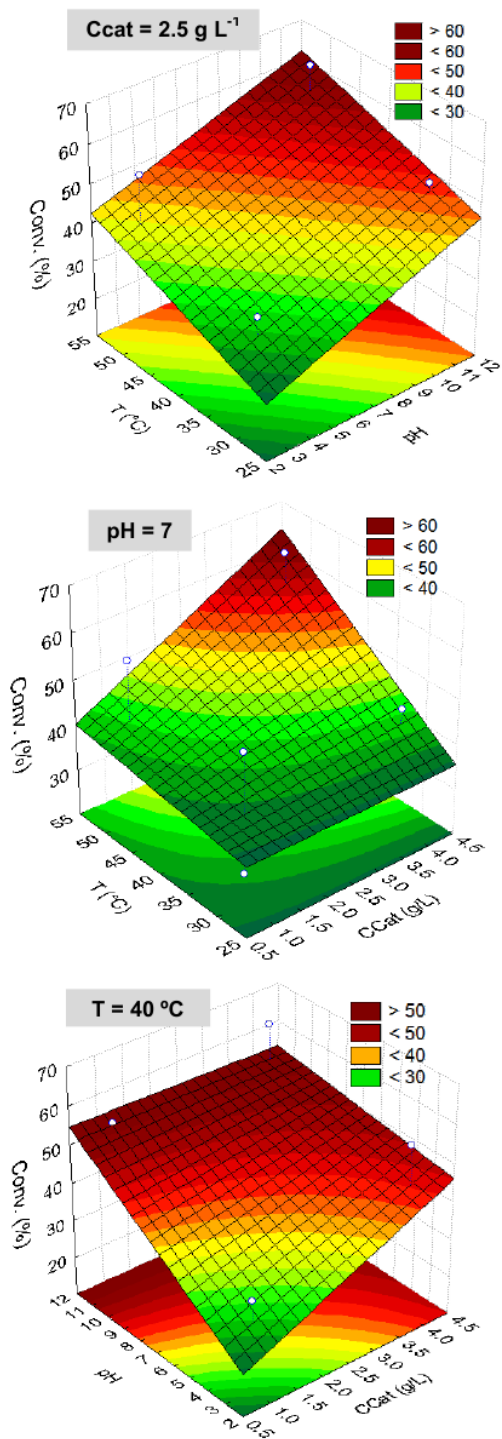


Figure 3: Response surfaces for the glycerol conversion.

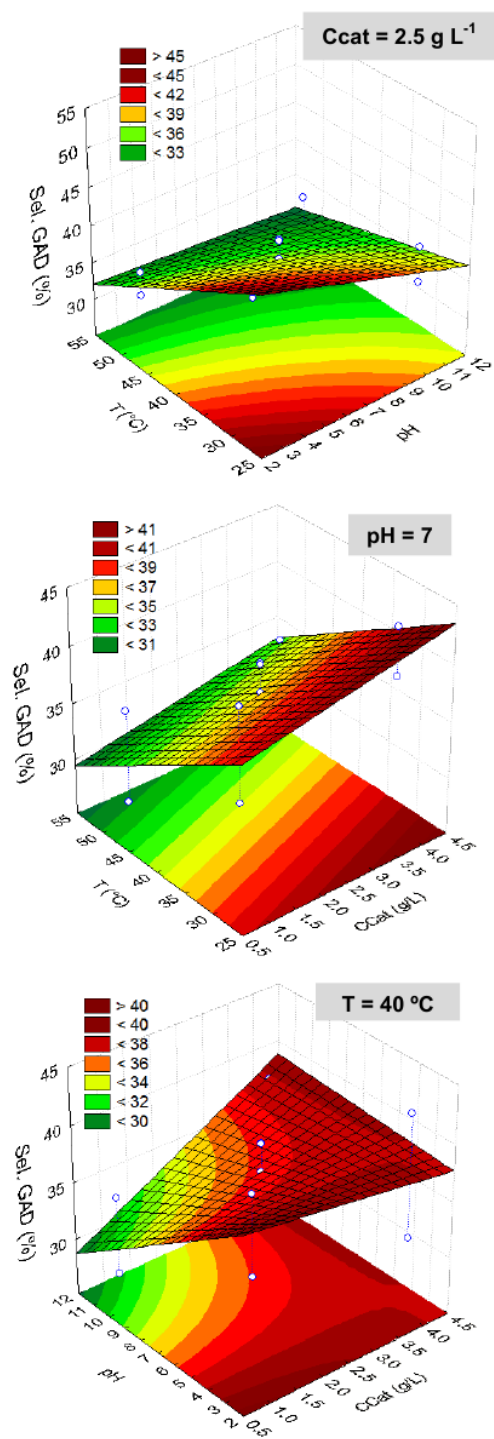


Figure 4: Response surfaces for the GAD selectivity.

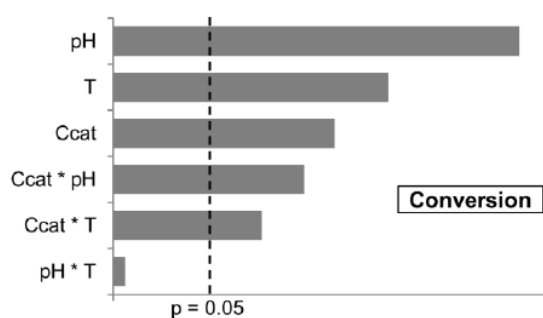


Figure 5: Pareto chart of the effects on the conversion.

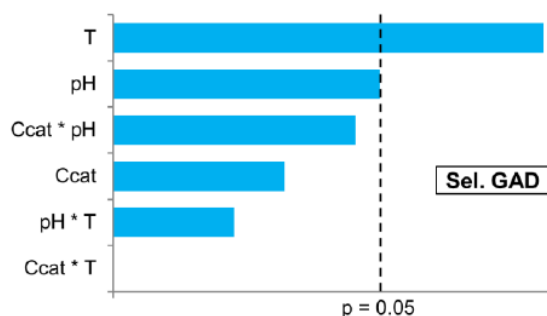


Figure 6: Pareto chart of the effects on the selectivity to GAD.

4. Conclusions

For photocatalytic oxidation of glycerol using ZnO, we determined that the higher the catalyst concentration, pH and temperature, the higher the conversion and product yield. However, these parameters did not affect the difference between the selectivity to glyceraldehyde and dihydroxyacetone, and the ratio between them remained at approximately 2:1, respectively.

In the design of experiments, the effect of pH was determined as being the most significant for glycerol conversion, having a positive effect, and the temperature was the most significant parameter for selectivity, having a negative effect. The highest conversion was 65%, achieved in the run P8 ($C_{cat} = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$ e $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

5. Acknowledgements

The authors thank the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the financial support.

6. References

- [1] J. Zhang, W. Wang, X. Liu, Ag-ZnO hybrid nanopyramids for high visible-light photocatalytic hydrogen production performance, *Materials Letters* 110 (2013) 204-207.
- [2] K. Urkude, S.R. Thakare, S. Gawande, An energy efficient photocatalytic reduction of 4-nitrophenol, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 759-764.

- [3] D. Tsukamoto, M. Ikeda, Y. Shiraishi, T. Hara, N. Ichikuni, S. Tanaka, T. Hirai, Selective Photocatalytic Oxidation of Alcohols to Aldehydes in Water by TiO_2 Partially Coated with WO_3 , *Chemistry – A European Journal* 17 (2011) 9816-9824.

- [4] Y. Shiraishi, Y. Takeda, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, Highly efficient photocatalytic dehalogenation of organic halides on TiO_2 loaded with bimetallic Pd-Pt alloy nanoparticles, *Chemical Communications* 47 (2011) 7863-7865.

- [5] A. Mills, C. O'Rourke, Photocatalytic organic synthesis in an NMR tube: CC coupling of phenoxyacetic acid and acrylamide, *Catalysis Today* 230 (2014) 256-264.

- [6] C.A.G. Quispe, C.J.R. Coronado, J.A. Carvalho Jr, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 475-493.

- [7] P.A. Biondi, E. Passero, S. Soncin, C. Bernardi, L.M. Chiesa, Selective determination of dihydroxyacetone in self-tanning creams by HPLC as pentafluorobenzoyloxime derivative, *Chromatographia* 65 (2007) 65-68.

- [8] N. Richter, M. Neumann, A. Liese, R. Wohlgenuth, A. Weckbecker, T. Eggert, W. Hummel, Characterization of a whole-cell catalyst co-expressing glycerol dehydrogenase and glucose dehydrogenase and its application in the synthesis of L-glyceraldehyde, *Biotechnology and Bioengineering* 106 (2010) 541-552.

- [9] P. Panagiotopoulou, E.E. Karamerou, D.I. Kondarides, Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO_2 and Pt/ TiO_2 suspensions, *Catalysis Today* 209 (2013) 91-98.

- [10] V. Maurino, A. Bedini, M. Minella, F. Rubertelli, E. Pelizzetti, C. Minero, Glycerol transformation through photocatalysis: A possible route to value added chemicals, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11 (2008) 184-192.

- [11] C. Minero, A. Bedini, V. Maurino, Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 128 (2012) 135-143.

- [12] V. Augugliaro, H.A.H. El Nazer, V. Loddo, A. Mele, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO_2 water suspensions, *Catalysis Today* 151 (2010) 21-28.

- [13] R. Chong, J. Li, X. Zhou, Y. Ma, J. Yang, L. Huang, H. Han, F. Zhang, C. Li, Selective photocatalytic conversion of glycerol to hydroxyacetaldehyde in

aqueous solution on facet tuned TiO₂-based catalysts, *Chemical Communications* 50 (2014) 165-167.

[14] N.A. Hermes, A. Corsetti, M.A. Lansarin, Comparative Study on the Photocatalytic Oxidation of Glycerol Using ZnO and TiO₂, *Chemistry Letters* 43 (2014) 143-145.

[15] M. Wojdyr, Fityk: A general-purpose peak fitting program, *Journal of Applied Crystallography* 43 (2010) 1126-1128.

[16] R.W. Missen, C.A. Mims, B.A. Saville, Introduction to chemical reaction engineering and kinetics, 1st Edition ed., John Wiley & Sons, Inc, Toronto, 1998.

[17] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Topics in Catalysis* 34 (2005) 49-65.

[18] C. Hariharan, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 55-61.

[19] A. Mills, S.L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* 108 (1997) 1-35.

[20] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.

[21] H.S. Fogler, Elements of chemical reaction engineering, 3rd Ed ed., Prentice-Hall Books 1999.