



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**RAPHAEL ALVES CARDEAL**

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO GLICEROL COM  
TiO<sub>2</sub> MODIFICADO COM PLATINA**

**Maracanaú – CE  
Outubro / 2019**



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**RAPHAEL ALVES CARDEAL**

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO GLICEROL COM  $TiO_2$   
MODIFICADO COM PLATINA**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado

**Maracanaú – CE  
Outubro / 2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário  
Luiz Carlos Silveira de Sousa - CRB-3/492

C266 Cardeal, Raphael Alves.  
Estudo da oxidação fotocatalítica do glicerol  
com TiO<sub>2</sub> modificado com platina / Raphael Alves  
Cardeal -- 2019.  
80 f.

Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis)  
-- Instituto Federal de Educação Ciência e  
Tecnologia do Ceará, *campus* Maracanaú, 2019.  
Orientador: Prof. Dr. Bruno César Barroso  
Salgado.

1. BIOCOMBUSTÍVEL. 2. GLICEROL - OXIDAÇÃO.  
3. FOTOCATÁLISE. I. Título.

541.395

RAPHAEL ALVES CARDEAL

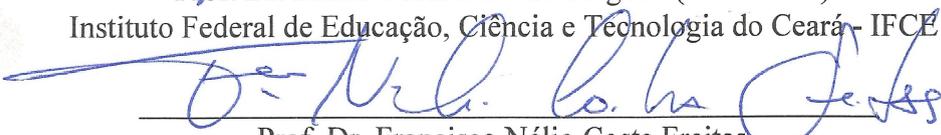
ESTUDO DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO GLICEROL COM TIO<sub>2</sub>  
MODIFICADO COM PLATINA

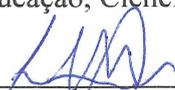
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 11 / 11 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado (Orientador)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ismael Kestley Carloto Lopes  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

## DEDICATÓRIA

A Deus.  
À minha esposa Sarah Cardeal.  
Aos meus pais e irmão.  
Aos meus familiares e amigos.  
Aos professores do IFCE.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, porque dele por ele e para ele são todas as coisas.

À minha esposa, Sarah Cardeal, por toda compreensão, apoio e carinho durante os momentos de dificuldades durante todo esse período.

Ao meu pai, Francisco Ângelo, por ser um exemplo de empenho e luta.

À minha mãe, Alzerina, por todos os conselhos que me levaram a chegar até aqui.

Ao meu irmão, Israel, por acreditar em mim e me apoiar.

Aos meus familiares e amigos, por todos os incentivos e por me proporcionar momentos de refrigério.

Ao meu orientador, professor Bruno César, por todos os ensinamentos e conselhos que me fizeram crescer academicamente.

Aos professores do IFCE – Maracanaú, por toda minha formação acadêmica.

À Funcap, pelo aporte financeiro à pesquisa.

## RESUMO

O biodiesel é um possível substituto do diesel comum. Além de poder ser utilizado em motores de diesel comum com pouca ou até nenhuma modificação, esse biocombustível pode ser produzido de forma sustentável a partir de matéria prima renovável. Embora seja uma alternativa que viabilize a substituição de um combustível fóssil, o biodiesel possui um valor comercial superior quando comparado ao diesel comum, o que prejudica sua consolidação no mercado. Nesse contexto, o glicerol, que é um coproduto do biodiesel, surge como possível opção para tornar esse biocombustível mais competitivo, pois esse composto pode ser convertido em compostos de maior valor agregado. Deste modo, no trabalho foi estudada a conversão fotocatalítica do glicerol por via oxidativa a partir da aplicação do dióxido de titânio dopado com platina como fotocatalisador. Os ensaios foram organizados por planejamento experimental  $2^3$  com pontos centrais e axiais, sendo as variáveis: concentração do fotocatalisador, porcentagem de massa de platina em relação a massa de  $\text{TiO}_2$  e concentração inicial do glicerol. Os ensaios foram realizados em um reator fotocatalítico com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W e 100 mL de solução do glicerol sob constante aeração. O tempo reacional dos ensaios fotocatalíticos foi de 7h, sendo o desempenho reportado em termos de conversão do glicerol, rendimento de compostos de maior valor agregado e nível de mineralização. O material sintetizado foi caracterizado quanto às suas propriedades texturais (área superficial e volume do poro) e espectroscópica (DSR), fase cristalina (DRX) e morfologia (MEV). Adicionalmente foram realizados experimentos com  $\text{ZnO}$  dopado com platina. Os materiais apresentaram perfil mesoporoso, com deposição de Pt preferencialmente nos poros do  $\text{TiO}_2$  e de forma uniforme na superfície do catalisador. A presença de Pt alterou a propriedade espectroscópica da titânia mostrando deslocamento de absorção de luz para regiões de maior comprimento de onda no espectro do visível. Os ensaios fotocatalíticos demonstraram o efeito positivo da platina na atividade fotocatalítica, um efeito negativo da concentração inicial do glicerol, sendo esse o único fator significativo, e a concentração do catalisador apresentou pouca influência na resposta. Além disso, foi identificado a formação de compostos de maior valor agregado. A dopagem com platina também apresentou efeito positivo no  $\text{ZnO}$ , aumentando sua atividade fotocatalítica.

**Palavras-Chave:** Fotocatálise. Glicerol.  $\text{TiO}_2$ . Fotodeposição. Platina.

## ABSTRACT

Biodiesel is a possible substitute for common diesel. In addition to being usable in diesel engines with little or no modification, this biofuel can be produced sustainably from renewable feedstock. Although it is an alternative that enables the replacement of a fossil fuel, biodiesel has a higher commercial value when compared to ordinary diesel, which impairs its consolidation in the market. In this context, glycerol, which is a biodiesel by-product, emerges as a possible option to make this biofuel more competitive, as this compound can be converted to higher value added compounds. Thus, in this work, the photocatalytic oxidation of glycerol in higher value added compounds using titanium dioxide doped with platinum by photodeposition. The experiments were organized by  $2^3$  factorial design with axial, and center points with the following variables: photocatalyst concentration, percentage of platinum mass in relation to  $\text{TiO}_2$  mass, and initial glycerol concentration. The tests were performed in a photocatalytic reactor with a high pressure mercury vapor lamp of 125W and 100 mL of glycerol solution that were constantly aerated. The glycerol solution was photocatalyzed for 7h where the conversion of glycerol, yield of value added compounds and the level of mineralization were analyzed. The synthesized material was characterized by its textural (surface area and pore volume) and spectroscopic (DSR) properties, crystalline phase (XRD) and morphology (SEM). Additionally, experiments with ZnO were performed. The materials presented mesoporous profile, with deposition of Pt preferentially in the  $\text{TiO}_2$  pores and evenly in the catalyst surface. The presence of Pt altered the spectral property of titania, showing light absorption displacement to higher wavelength regions in the visible spectrum. The photocatalytic assays demonstrated the positive effect of platinum on the photocatalytic activity, a negative effect of the initial glycerol concentration, being the only significant factor, and the catalyst concentration had little influence on the response. In addition, the formation of higher added value compounds was identified. Platinum doping also had a positive effect on ZnO, increasing its photocatalytic activity.

**Key-Words:** Photocatalysis. Glycerol.  $\text{TiO}_2$ . Photodeposition. Platinum.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Consumo de energia no mundo por fonte de energia.....	12
<b>Figura 2.</b> Produção de Biodiesel no Brasil. ....	13
<b>Figura 3.</b> Rotas de produção do glicerol. ....	14
<b>Figura 4.</b> Aplicações do glicerol. ....	15
<b>Figura 5.</b> Rotas de conversão do glicerol.....	16
<b>Figura 6.</b> Aplicações da fotocatalise heterogênea.....	19
<b>Figura 7.</b> Diagrama de bandas de energia dos condutores, semicondutores e isolantes.....	20
<b>Figura 8.</b> Processo de fotocatalise heterogênea. ....	20
<b>Figura 9.</b> Band-gaps e potenciais redox de vários semicondutores. ....	21
<b>Figura 10.</b> Estruturas cristalinas da anatase e do rutilo.....	22
<b>Figura 11.</b> Mecanismo de degradação do alaranjado de metila. ....	23
<b>Figura 12.</b> Imagens da microscopia de transmissão eletrônica dos catalisadores. ....	24
<b>Figura 13.</b> Degradação fotosensibilizada do $\text{CCl}_4$ na presença de $\text{TiO}_2$ sensibilizado.....	25
<b>Figura 14.</b> Mecanismo de degradação do corante com $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ .....	25
<b>Figura 15.</b> Reator fotocatalítico. ....	33
<b>Figura 16.</b> Cromatógrafo gasoso.....	35
<b>Figura 17.</b> Analisador de COT.....	36
<b>Figura 18.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ sobre os catalisadores sintetizados e suas curvas de distribuição de poros.....	37
<b>Figura 19.</b> Espectro de reflectância difusa do $\text{TiO}_2$ dopado com platina. ....	39
<b>Figura 20.</b> Band-gap dos materiais dopados com platina. ....	40
<b>Figura 21.</b> DRX do P25 (preto) em diferentes dopagens de Pt: 0,1% (vermelho), 0,2% (verde), 0,4% (azul) e 0,5% (rosa).....	41
<b>Figura 22.</b> Imagens da MEV e mapeamento elementar por EDS das nanopartículas. ....	42
<b>Figura 23.</b> Distribuição espectral da lâmpada utilizada no experimento.....	44

<b>Figura 24.</b> Gráfico de Pareto para conversão.....	47
<b>Figura 25.</b> Gráfico valores observados x previstos.....	48
<b>Figura 26.</b> Gráfico de desejabilidade para conversão.....	50
<b>Figura 27.</b> Superfície de resposta da função de desejabilidade para conversão.....	51
<b>Figura 28.</b> Ensaio com diferentes concentrações de platina glicerol a 20mM e concentração do catalisador a 1g/L.....	52
<b>Figura 29.</b> Superfície de resposta para conversão em função da platina x concentração do catalisador (a) e da platina x concentração inicial do glicerol (b). ....	53
<b>Figura 30.</b> Superfície de resposta para rendimento em função da platina x concentração do catalisador (a) e da platina x concentração inicial do glicerol (b). ....	54
<b>Figura 31.</b> Ensaio com diferentes concentrações de catalisador com glicerol a 20mM e concentração de platina a 0,275%.....	55
<b>Figura 32.</b> Superfície de resposta para conversão em função da platina x concentração do catalisador (a) e da concentração do catalisador x concentração inicial do glicerol (b).....	56
<b>Figura 33.</b> Ensaio com diferentes concentrações iniciais de glicerol com concentração de platina a 0,275% e de catalisado a 1g/L.....	57
<b>Figura 34.</b> Superfície de resposta para conversão em função do glicerol x concentração do catalisador (a) e da platina x concentração inicial do glicerol (b). ....	58
<b>Figura 35.</b> Gráfico de Pareto para rendimento.....	60
<b>Figura 36.</b> Gráfico de Pareto para mineralização. ....	61
<b>Figura 37.</b> Comparação entre os ensaios com diferentes concentrações de platina no ZnO e o P25. ....	62
<b>Figura 38.</b> Comparação de cor entre ZnO e TiO <sub>2</sub> dopados com 0,569% de Pt. ....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Preços dos produtos de conversão do glicerol. ....	17
<b>Tabela 2.</b> Oxidação seletiva do glicerol por TiO <sub>2</sub> . ....	26
<b>Tabela 3.</b> Variáveis do planejamento experimental. ....	33
<b>Tabela 4.</b> Ensaios para comparação ZnO e TiO <sub>2</sub> . ....	35
<b>Tabela 5.</b> Valores de área superficial e volume de poros dos catalisadores sintetizados. ....	38
<b>Tabela 6.</b> Resumos dos resultados dos ensaios. ....	45
<b>Tabela 7.</b> Teste ANOVA para conversão do glicerol. ....	46
<b>Tabela 8.</b> Valores observados x previstos de conversão. ....	48
<b>Tabela 9.</b> Análise de Variância do Modelo de Regressão. ....	49
<b>Tabela 10.</b> ANOVA para rendimento de produtos. ....	59
<b>Tabela 11.</b> ANOVA para mineralização. ....	60

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1. A produção de biodiesel e a coprodução de glicerol.....	12
2.2. Glicerol.....	14
2.3. Sistemas empregados na oxidação do glicerol.....	18
2.4. Fotocatálise heterogênea .....	19
2.5. Dióxido de titânio .....	21
2.6. Óxido de Zinco .....	27
2.7. Planejamento Fatorial.....	28
3. OBJETIVOS .....	30
3.1. Geral.....	30
3.2. Específicos .....	30
4. METODOLOGIA.....	31
4.1. Fotodeposição .....	31
4.2. Caracterização do material .....	31
4.3. Ensaios fotocatalíticos .....	32
4.4. Análises .....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
5.1. Caracterização do material .....	37
5.1.3. DRX.....	41
5.2. Atividade Fotocatalítica .....	44
5.3. Luz.....	44
5.4. Ensaios fotocatalíticos .....	44
5.5. Teste Anova para conversão.....	46
5.6. Efeito da platina .....	51
5.7. Efeito da concentração do catalisador.....	55
5.8. Efeito da concentração inicial do glicerol.....	57
5.9. Rendimento .....	59
5.10. Mineralização.....	60
5.11. Ensaios com ZnO .....	61
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	64
7. CONCLUSÕES.....	65

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia, bem como a preocupação com a disponibilidade do petróleo, tem contribuído para o desenvolvimento do campo das energias sustentáveis. Dentre as fontes alternativas de energia, o biodiesel tem se destacado por ser uma fonte renovável e que pode substituir ou ser adicionado ao diesel comum (ALPTEKIN, 2017). Esse biocombustível é produzido por transesterificação de óleos ou gorduras com metanol ou etanol, gerando também o glicerol, sendo este último o principal coproduto correspondente a aproximadamente 10% da massa do combustível produzido (BEHR et al., 2008). Com a crescente produção de biodiesel, esse coproduto se tornou excedente no mercado e passou a ser tratado como resíduo (TALEBIAN-KIAKALAEH et al., 2018). O glicerol é um composto bastante versátil e pode ser convertido via oxidação seletiva em diferentes compostos de maior valor agregado, como por exemplo dihidroxiacetona, gliceraldeído, ácido glicólico, ácido fórmico e ácido glicérico (WU et al., 2015). Alguns métodos têm sido bastante investigados nos últimos anos, tais como: conversão por eletrocatalise (ZHOU; SHEN, 2018), reforma via termocatalise (DAHDAH et al., 2018), fermentação biológica (HE; MCNUTT; YANG, 2017), oxidação em meio básico (CARRETTIN et al., 2002) e oxidação por fotocatalise heterogênea (JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017). Dentre esses métodos, a fotocatalise heterogênea tem se destacado por ocorrer em condições mais brandas de pressão atmosférica e temperatura ambiente. Além disso, utiliza-se um catalisador na fase sólida, o que facilita a sua separação após o processo. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem sido bastante utilizado na fotocatalise por ter uma elevada atividade fotocatalítica, baixo custo, ser química e termicamente estável, e possuir baixa toxicidade (FEILIZADEH et al., 2014, 2015). Embora o dióxido de titânio possua várias vantagens, algumas de suas características ainda são limitantes para um método reacional mais eficiente, pois ele apresenta baixa atividade fotocatalítica na radiação visível. Deste modo, algumas pesquisas foram realizadas modificando o catalisador a fim de se obter um material mais ativo sob radiação menos energética (LIU et al., 2014; GIANNAKAS et al., 2017; JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017). Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo a aplicação do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  como fotocatalisadores na reação de conversão do glicerol em compostos de maior valor agregado. Para isso, o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  serão modificados com diferentes concentrações de platina por fotodeposição. Posteriormente serão aplicados em ensaios de conversão do glicerol, onde serão analisadas a conversão do substrato, rendimento de compostos de maior valor agregado e nível de mineralização. Os ensaios com  $\text{TiO}_2$  foram definidos por planejamento experimental com pontos centrais e axiais, a fim de obter-se condições ótimas. Adicionalmente foram realizados ensaios com  $\text{ZnO}$  dopado com Pt.

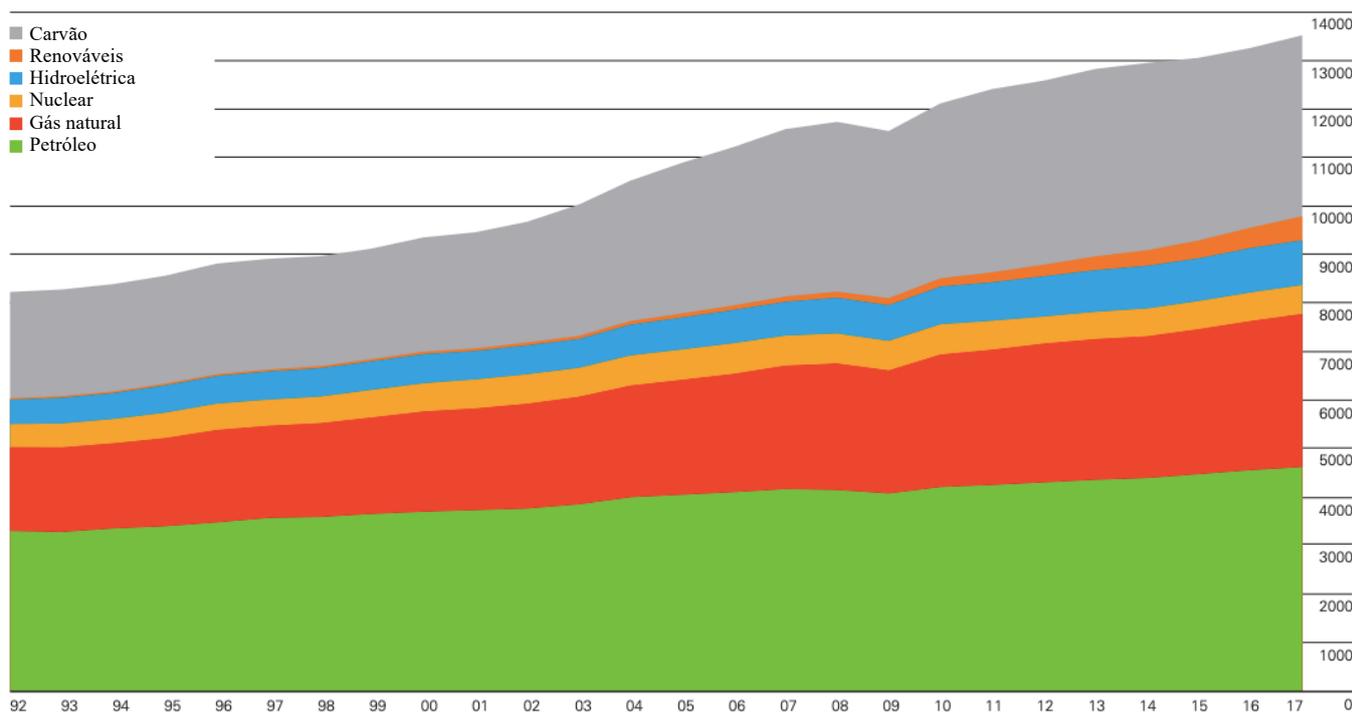
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A produção de biodiesel e a coprodução de glicerol

A demanda energética tem sido cada vez mais incrementada em virtude da constante evolução industrial. O carvão já foi a principal fonte de energia e atualmente o petróleo assume posição de destaque na matriz energética. Entretanto, por não ser uma fonte de energia renovável, o petróleo tende a se tornar escasso com o passar do tempo. Além disso, a queima de combustíveis fósseis está relacionada com a emissão de gases que causam o efeito estufa e a poluição atmosférica (BESSOU et al., 2011; BRIDGES et al., 2015).

Na Figura 1 é apresentado o consumo de diferentes fontes de energias de 1992 a 2017. Através dos dados nela apresentados, percebe-se que até 1992 as fontes renováveis eram pouco utilizadas. Entretanto, observa-se que esse tipo de energia tem recebido mais atenção recentemente.

**Figura 1.** Consumo de energia no mundo por fonte de energia.

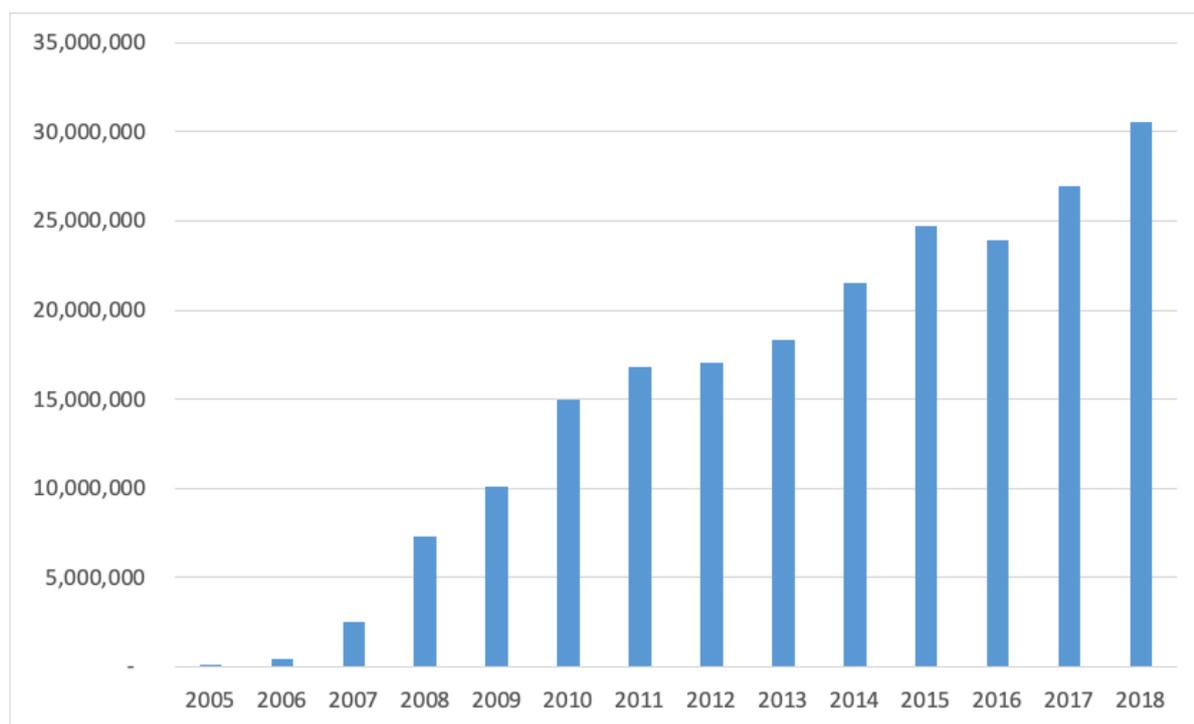


Devido às incertezas sobre a disponibilidade do petróleo e de seus impactos sociais, econômicos e ambientais, o campo de energias renováveis tem ganhado considerável atenção (AMRI, 2017). Dentre as fontes renováveis de energia, o biodiesel tem se destacado por ser biodegradável e não-tóxico (LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Além disso, estudos

demonstram que o biodiesel pode ser utilizado em motores a diesel convencionais, entretanto é necessário um aprofundamento nos estudos relacionados a essa aplicação (ALPTEKIN, 2017).

Desde 2005 o Brasil vem se destacando com uma produção crescente de biodiesel, estando atualmente entre os principais produtores do mundo (Agência Nacional de Petróleo, 2019). A Figura 2 ilustra o crescimento dessa produção nos últimos anos.

**Figura 2.** Produção de Biodiesel no Brasil.



Fonte: (Agência Nacional de Petróleo, 2019)

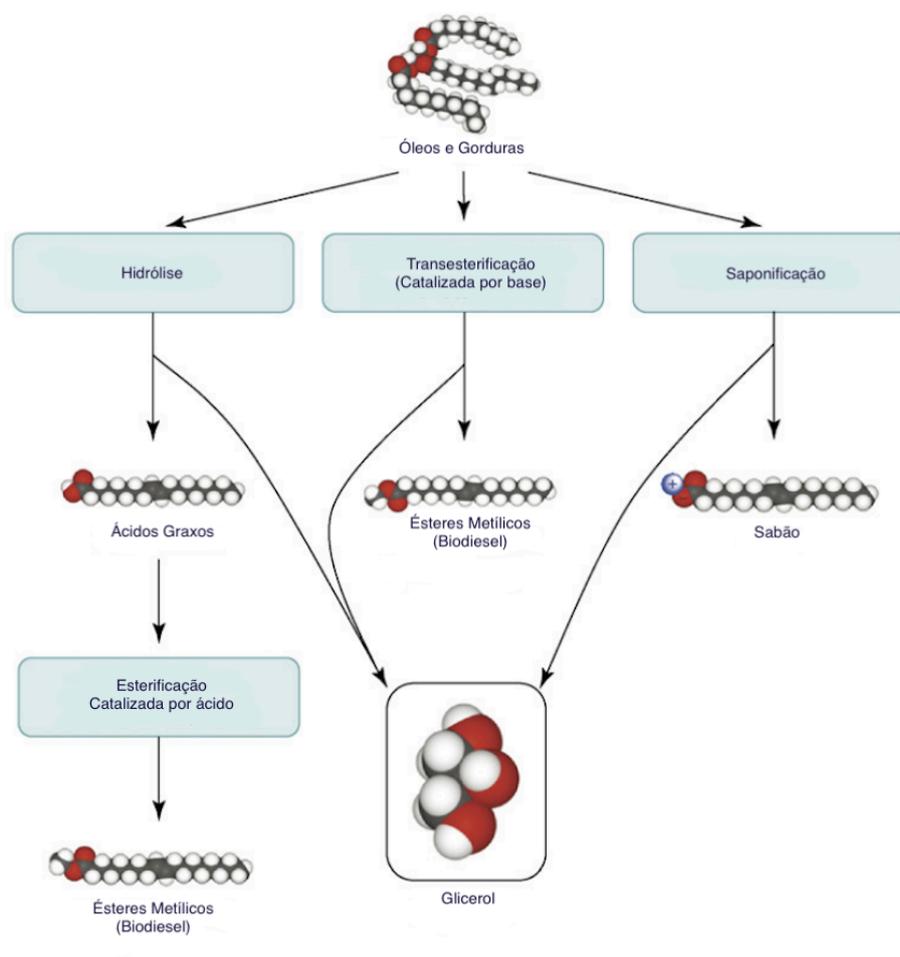
Seguindo a orientação da Agência Nacional de Petróleo, no Brasil é obrigatório a mistura de 10% de biodiesel ao diesel, porcentagem que vem crescendo nos últimos anos, contribuindo para o aumento do consumo desse combustível (Agência Nacional de Petróleo, 2018). Juntamente com o crescimento da produção do biodiesel tem crescido a coprodução do glicerol. A cada 100 Kg de biodiesel produzidos, 10 Kg de glicerol são coproduzidos. Isso tem contribuído para a queda no preço desse composto. Alguns produtores de biodiesel têm considerado o glicerol como um subproduto sem valor, ou rejeito (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

## 2.2. Glicerol

O Glicerol foi descoberto em 1779 por Carl Wilhelm Scheele, que o extraiu em um processo de saponificação do óleo de azeitona (BEHR *et al.*, 2008). Esse composto é transparente, inodoro, apresenta sabor adocicado e não é tóxico (PAGLIARO; ROSSI, 2010). Essa molécula orgânica, bastante importante nas indústrias de cosméticos e farmacêuticas, pode ser utilizada em xaropes, cremes dentais, hidratantes e sabões e sabonetes (J. A. MOTA; X. A. DA SILVA; L. C. GONÇALVES, 2009).

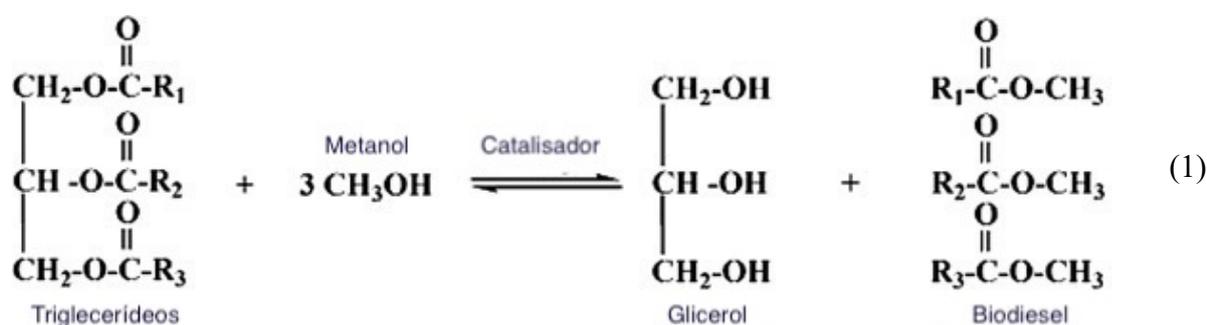
A Figura 3 ilustra algumas das rotas de produção do glicerol: a hidrólise, a transesterificação e a saponificação (YAZDANI; GONZALEZ, 2007).

**Figura 3.** Rotas de produção do glicerol.



Fonte: (YAZDANI; GONZALEZ, 2007).

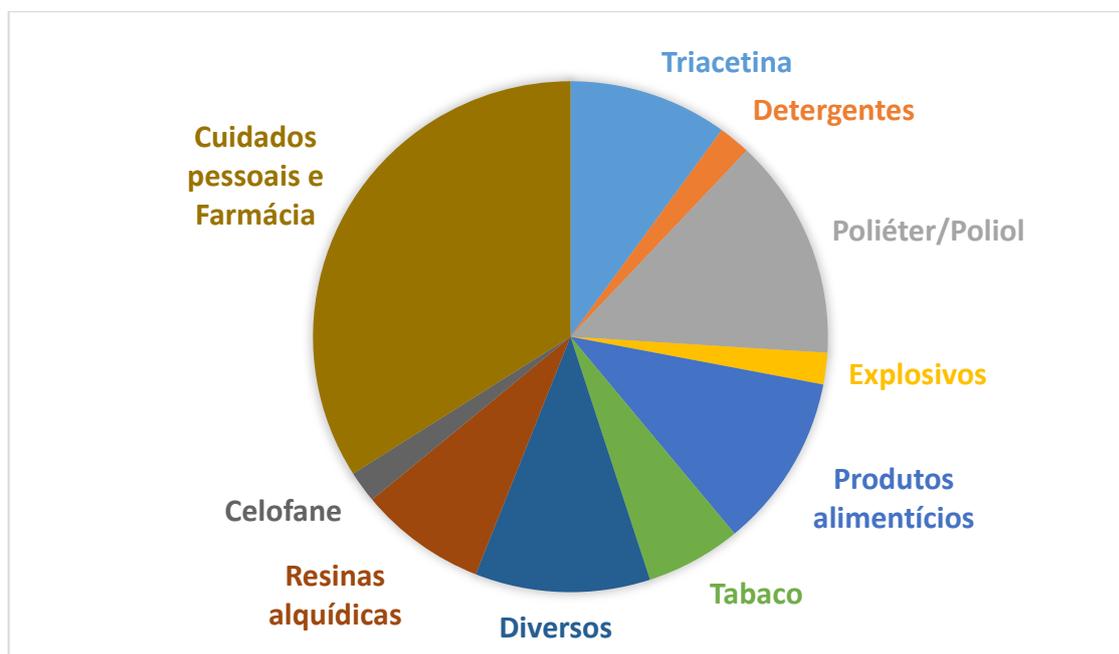
Dentre os métodos de obtenção do glicerol citados acima, destaca-se a transesterificação, processo utilizado para produção de biodiesel. A transesterificação pode ser representada mais detalhadamente pela equação 1:



Fonte: (SHAN et al., 2018).

Apesar das várias aplicações do glicerol, como podemos observar na Figura 4, a quantidade deste composto produzido é excedente no mercado. Desta forma, a conversão do glicerol em compostos de maior valor agregado tem surgido como uma alternativa para a disposição e aproveitamento desse subproduto, o que pode contribuir para um biodiesel mais competitivo.

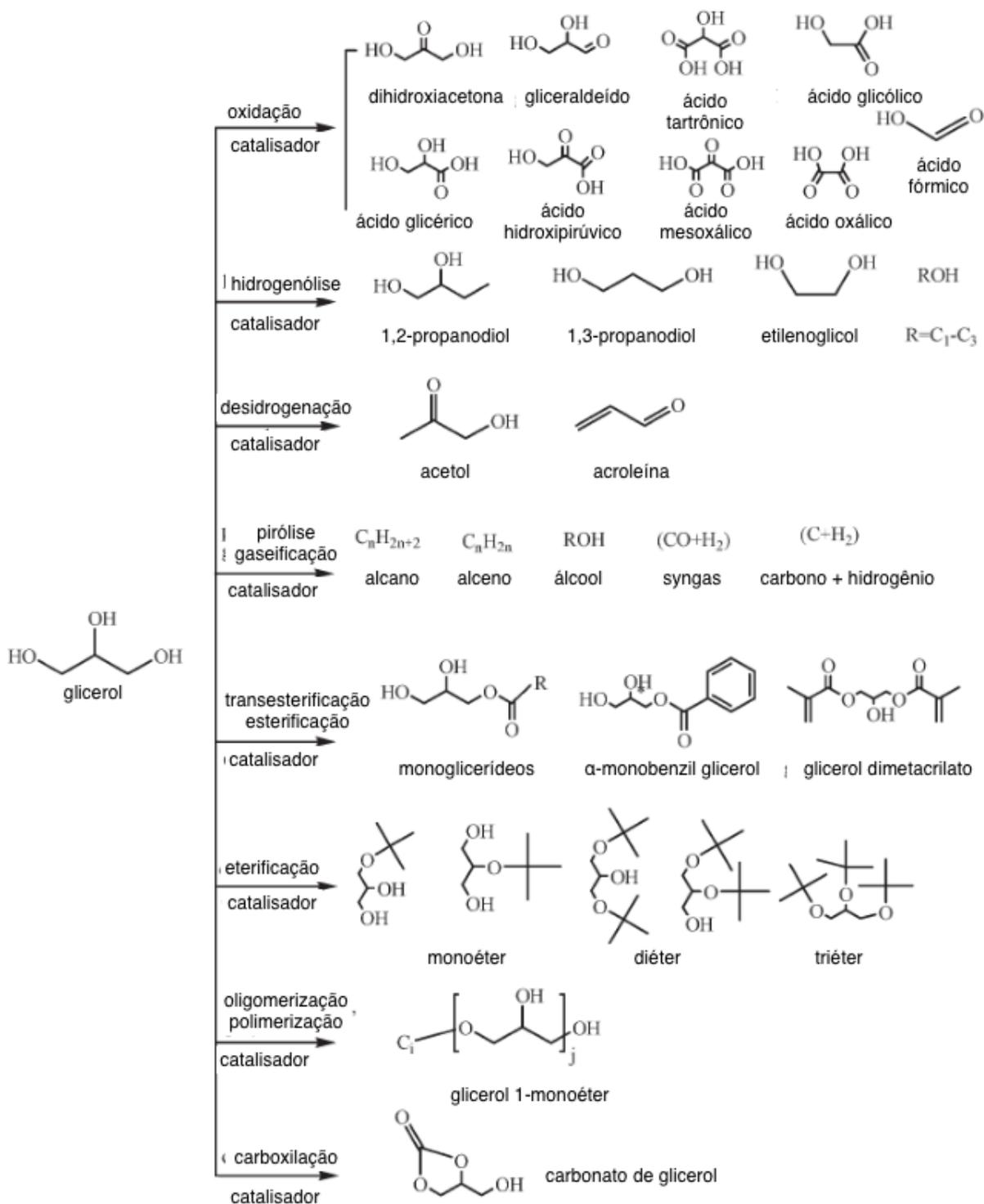
**Figura 4.** Aplicações do glicerol.



Fonte: Adaptado de AYOUB; ABDULLAH, 2012.

O glicerol, por possuir uma estrutura molecular altamente funcionalizável com três grupos hidroxilas, pode ser convertido em diferentes compostos de maior valor agregado através de reforma a vapor, hidrogenólise, desidrogenação, cloração, esterificação, carboxilação e oxidação, dentre outras rotas conforme pode ser observado na Figura 5.

**Figura 5.** Rotas de conversão do glicerol.



Fonte: (ZHOU et al., 2008).

É evidente que esses processos de conversão do glicerol podem contribuir tanto para substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, como também para a obtenção de compostos de maior valor agregado. Muitos dos métodos utilizados nesse tipo de conversão são realizados sob elevadas temperaturas e pressões, além de demandarem a utilização de ácidos ou bases como catalisadores, como a hidrogenólise (BALARAJU et al.,

2008), desidratação (KATRYNIOK; PAUL; DUMEIGNIL, 2013), pirólise (MANARA; ZABANIOTOU, 2013), transesterificação ou esterificação (ZHOU et al., 2008).

A oxidação é um método de conversão que pode ser realizado tanto por via biológica como química. A oxidação biológica, por exemplo, não necessita de catalisadores ácidos ou básicos nem de temperaturas elevadas, o que seria uma vantagem quando comparado com métodos químicos. Entretanto, a via biológica necessita de um certo controle das condições de manutenção dos microrganismos (SZYMANOWSKA-POWAŁOWSKA, 2014). Com o desenvolvimento dos métodos químicos, tornou-se possível a oxidação do glicerol em processos realizados em condições mais brandas (AUGUGLIARO et al., 2010; JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017). A oxidação do glicerol possibilita a formação de dihidroxiacetona, gliceraldeído, ácido tartrônico, ácido fórmico, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido hidropirúvico, ácido mesoxálico e ácido oxálico. A Tabela 1 reporta os valores dos possíveis produtos e do glicerol.

**Tabela 1.** Preços dos produtos de conversão do glicerol.

Compostos	Preço (R\$)/Quantidade	Fornecedores
Glicerol	20,6/L	Meta Química
Dihidroxiacetona	6316/kg	Sigma
Gliceraldeído	823/g	Sigma
Ácido tartrônico	51/g	Sigma
Ácido fórmico	30/L	Meta Química
Ácido glicérico	2008/g	Sigma
Ácido glicólico	8035,5/kg	Meta Química
Ácido hidropirúvico	193,8/mg	Sigma

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse contexto, o baixo preço do glicerol, o elevado preço dos possíveis produtos de oxidação e a importância de tornar o biodiesel mais competitivo têm motivado a realização de pesquisas relacionadas a conversão desse subproduto em compostos de maior valor agregado por vários pesquisadores (SHEN et al., 2010; FARNETTI; CROTTI, 2016; BENIPAL et al., 2017; JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017).

### 2.3. Sistemas empregados na oxidação do glicerol

Alguns métodos têm sido empregados a fim de converterem o glicerol em compostos mais valiosos. Ainda há muitos desafios a serem superados na conversão desse composto, pois os produtos de oxidação parcial possuem maior instabilidade termodinâmica do que os produtos de oxidação completa ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) (GUO et al., 2014). Deste modo, muitos pesquisadores têm realizado estudos a fim de desenvolver processos mais seletivos.

Garcia, Besson e Gallezot (1995) realizaram um estudo de oxidação aeróbica do glicerol em dihidroxiacetona (DHA) e ácido glicérico (AGC). Nesse experimento foram utilizados catalizadores contendo paládio e um catalisador bimetálico contendo platina e bismuto. O estudo foi importante para a demonstração da influência dos diferentes metais na seletividade. Ao utilizar catalisadores de paládio as reações foram mais seletivas ao ácido glicérico, apresentando uma seletividade de 77% com conversão de 90%. Já com o catalisador bimetálico, obteve-se uma conversão de 70% com 37% de seletividade para DHA. O trabalho confirmou o aumento da seletividade para DHA com os catalisadores bimetálicos a base de bismuto e platina. Os resultados obtidos por Kimura (1993) demonstraram esse aumento da seletividade, porém obtendo 20% de seletividade e 30 % de conversão.

Hekmat, Bauer e Neff (2007) realizaram um estudo de conversão do glicerol em dihidroxiacetona por via microbiológica. Para isso, utilizaram *Gluconobacter Oxydans* em um meio controlado com pH 5,3 e temperatura de 30°C. Nessas condições, o processo resultou em um rendimento de 0,87 kg de dihidroxiacetona por 1 kg de glicerol em 18 dias. Para essa conversão, é necessário um rigoroso controle do ambiente, pois suaves alterações podem causar a morte dos microrganismos responsáveis pela oxidação.

Xu et al. (2014) reportaram conversões próximas a 100% em cerca de 1,5 h com rendimento de mais de 50% de ácido fórmico, apresentando conversão de 90% e cerca de 40% de rendimento em apenas 30 minutos, indicando uma rápida oxidação do glicerol sob essas condições. Nesse experimento foi utilizado o óxido de grafeno modificado com  $\text{Ru}(\text{OH})_4$  como catalisador na presença de  $\text{FeCl}_3$ . Para alcançar taxas elevadas de conversão e rendimento foi necessário utilizar temperaturas acima de 150°C.

Esses sistemas de oxidação são realizados sob condições de temperaturas ou pressões elevadas, utilizam ácidos ou bases para controle de pH, ou ainda, envolvem a utilização de microrganismos. Essas características oneram o processo, fazendo com que os sistemas consumam mais energia ou trabalhem sob condições básicas ou ácidas. Nesse contexto, a fotocatalise surge como alternativa para se trabalhar sob condições mais brandas, podendo ser realizada sob temperatura ambiente, pressão atmosférica e sob diferentes faixas de pH.

Maurino et al. (2008) realizaram um estudo que demonstrou a possibilidade de oxidação seletiva de glicerol em DHA e GAD por fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  P25 modificado com fluoreto, onde obteve-se uma conversão de 30% do glicerol e uma seletividade de 100% para DHA + GAD. Nesse trabalho, a seletividade para DHA e GAD foram reportados juntos devido a coeluição dos compostos no método cromatográfico utilizado.

## 2.4. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea (FH) tem sua origem em 1972 com Fujishima e Honda (1972). Os pesquisadores descreveram a oxidação da água, gerando hidrogênio e oxigênio, catalisada por dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em suspensão excitado por via fotoeletroquímica. A FH está entre os processos oxidativos avançados, e possui várias aplicações como observado na Figura 6.

**Figura 6.** Aplicações da fotocatalise heterogênea.

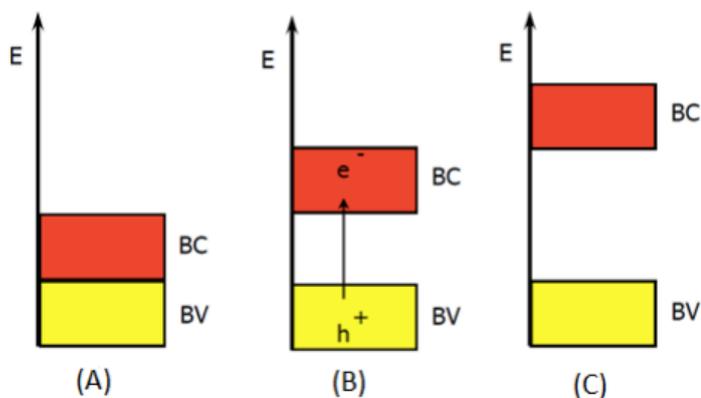


Fonte: Adaptado de (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

A FH se baseia na ativação de um semicondutor por energia luminosa. Os semicondutores são sólidos que permitem a excitação eletrônica da banda de valência (BV)

para banda de condução (BC). A energia necessária para essa excitação é denominada de *band-gap*. Como podemos observar na Figura 7, os elétrons podem se mover livremente entre a BC e BV. Já nos não-condutores os elétrons não podem ser excitados.

**Figura 7.** Diagrama de bandas de energia dos condutores, semicondutores e isolantes.

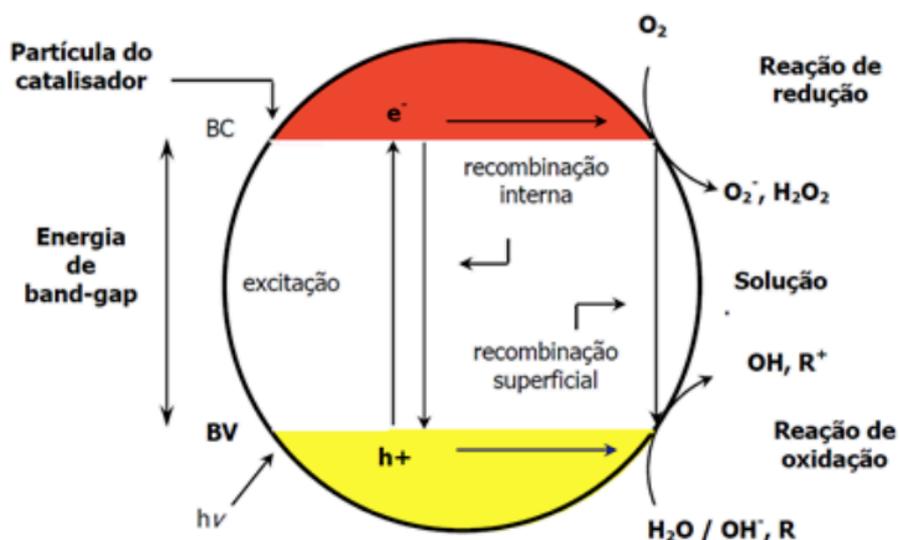


**Legenda:** a) material condutor; b) material semiconductor; c) material não condutor.

Fonte: (TEXEIRA; JARDIM, 2004).

A fotocatalise pode ser definida pela excitação dos elétrons da BV para a BC de um semiconductor por radiação ultravioleta ou visível, levando a formação do par elétron/lacuna ( $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ ) que participa das reações de oxi-redução na superfície do fotocatalisador (BOUCHY; ZAHRAA, 2003). Quando os elétrons são promovidos à BC eles podem sofrer recombinação interna, retornando à BV, ou externa, promovendo as reações de oxirredução. A Figura 8 representa o processo de FH.

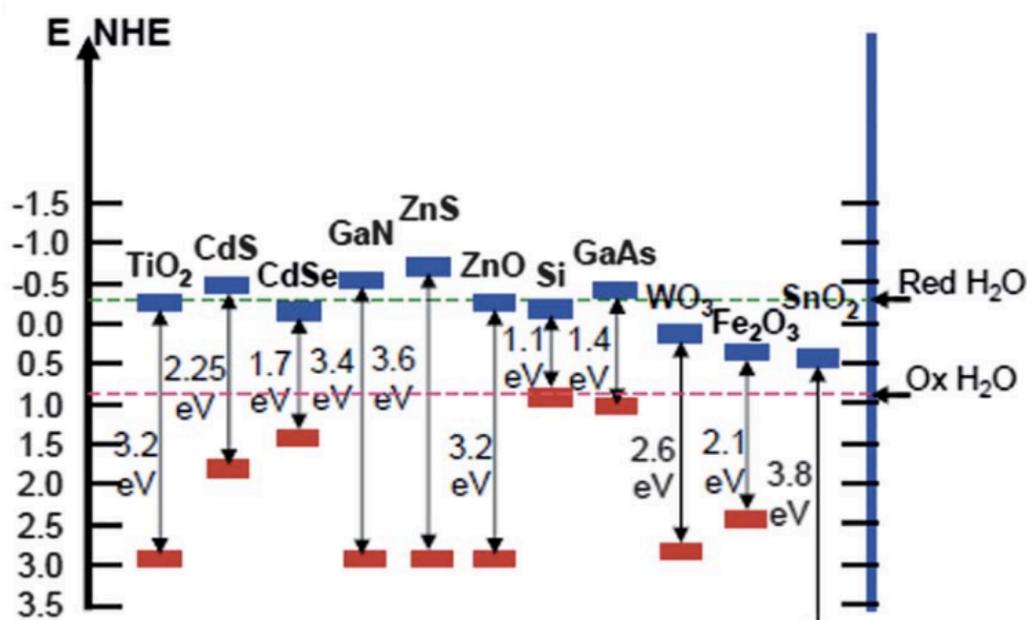
**Figura 8.** Processo de fotocatalise heterogênea.



Fonte: (TEXEIRA; JARDIM, 2004).

Vários catalisadores podem ser utilizados no processo de FH, por exemplo o  $\text{TiO}_2$  (SALGADO; VALENTINI, 2015),  $\text{ZnO}$  (HERNÁNDEZ-CARRILLO et al., 2018),  $\text{CdS}$  (WANG et al., 2017),  $\text{ZnS}$  (GAIKWAD et al., 2018),  $\text{WO}_3$  (YANG et al., 2018),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006), dentre outros. Na Figura 9 são representadas as diferentes energias de band-gaps de alguns fotocatalisadores.

**Figura 9.** Band-gaps e potenciais redox de vários semicondutores.



Fonte: (ZHOU et al., 2012).

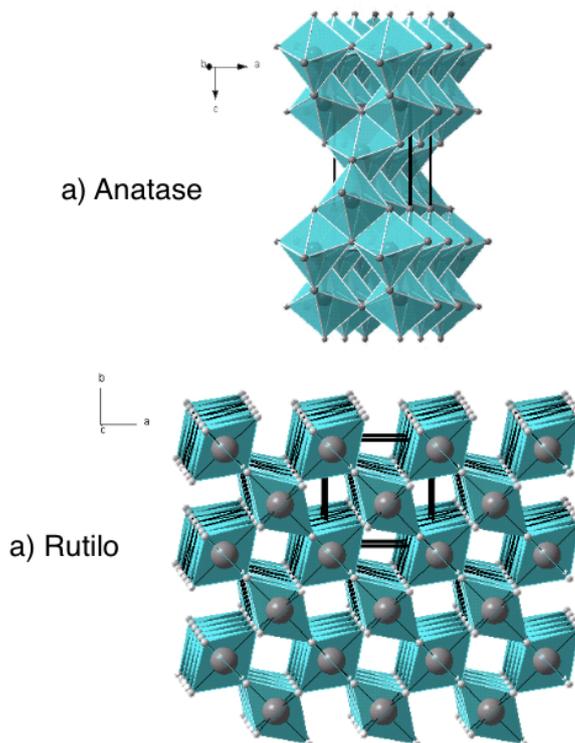
## 2.5. Dióxido de titânio

Dentre os fotocatalisadores utilizados, o  $\text{TiO}_2$  é o mais ativo e tem sido o mais extensivamente estudado devido à suas características como a não toxicidade, fotoestabilidade, quimioestabilidade em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), a possibilidade de imobilização sobre sólidos (SALGADO; VALENTINI, 2015) e a ativação por luz solar (TEXEIRA; JARDIM, 2004). Embora o  $\text{TiO}_2$  possa ser ativado por luz solar, sua energia de band-gap é de 3,2 eV, o que corresponde a energia de uma radiação com comprimento de onda inferior a 385 nm (radiação ultra violeta), que representa apenas cerca de 3% da radiação solar disponível na superfície terrestre (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O  $\text{TiO}_2$  comercialmente disponível é um pó ultrafino com partículas de tamanho entre 50 e 100 nm. Esse fotocatalisador se apresenta em três formas cristalinas distintas: anatase,

rutilo e brookite, sendo a anatase e rutilo as mais comuns. O dióxido de titânio P25 é um material comercial (Evonik®) formado por 80% de anatase e 20% de rutilo. O P25 é bastante utilizado como material de referência em diversos estudos e conhecido por sua alta atividade fotocatalítica (BICKLEY et al., 1991). As duas principais formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  estão representadas na Figura 10.

**Figura 10.** Estruturas cristalinas da anatase e do rutilo.



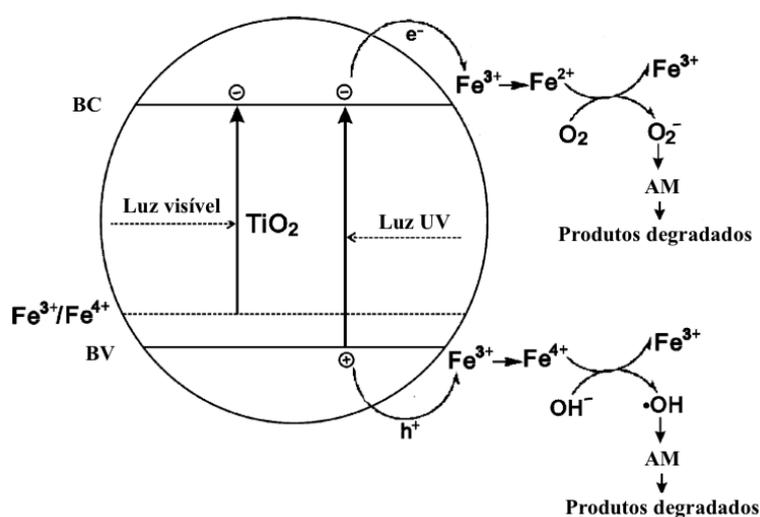
Fonte: (CANDAL; BILMES, 2001).

O  $\text{TiO}_2$  vem sendo aplicado em suspensão em vários trabalhos (OHTANI; OGAWA; NISHIMOTO, 1997; HUNG et al., 2008), entretanto esse tipo de aplicação, em situações práticas, não é vantajosa por formar uma mistura coloidal. Diversos trabalhos reportam a aplicação desse material em conjunto com um meio suporte (MOUNIR et al., 2007; SALGADO; VALENTINI, 2015; COLMENARES et al., 2016; ZIELIŃSKA-JUREK; KLEIN; HUPKA, 2017).

Além das pesquisas realizadas a fim de sintetizarem um material com características físicas que contribuíssem com a separação de fases, muitos trabalhos foram desenvolvidos com objetivo de se obter um fotocatalisador com uma maior atividade fotocatalítica com radiação visível. Alguns métodos de modificação do catalisador são: dopagem com íons metálicos, sensibilização por corantes e compósitos fotocatalíticos.

Diferentes íons metálicos podem ser utilizados para dopagem do dióxido de titânio, como por exemplo: prata (HE et al., 2002), ferro (TONG et al., 2008), cobre (YIN et al., 2018), dentre outros. Tong et al. (2008) sintetizaram  $\text{TiO}_2$  dopado com diferentes relações mássicas de  $\text{Fe}^{3+}$  em relação ao  $\text{TiO}_2$ , sendo as relações 0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40%. Nesse experimento o catalisador sintetizado foi aplicado na degradação do corante alaranjado de metila sob radiação visível. O material contendo 0,20% apresentou a melhor taxa de degradação do composto orgânico, degradando cerca de 70% em 6 h enquanto o  $\text{TiO}_2$  puro degradou cerca de 53%. A Figura 11 ilustra o mecanismo de degradação do corante sob radiação visível com o material dopado.

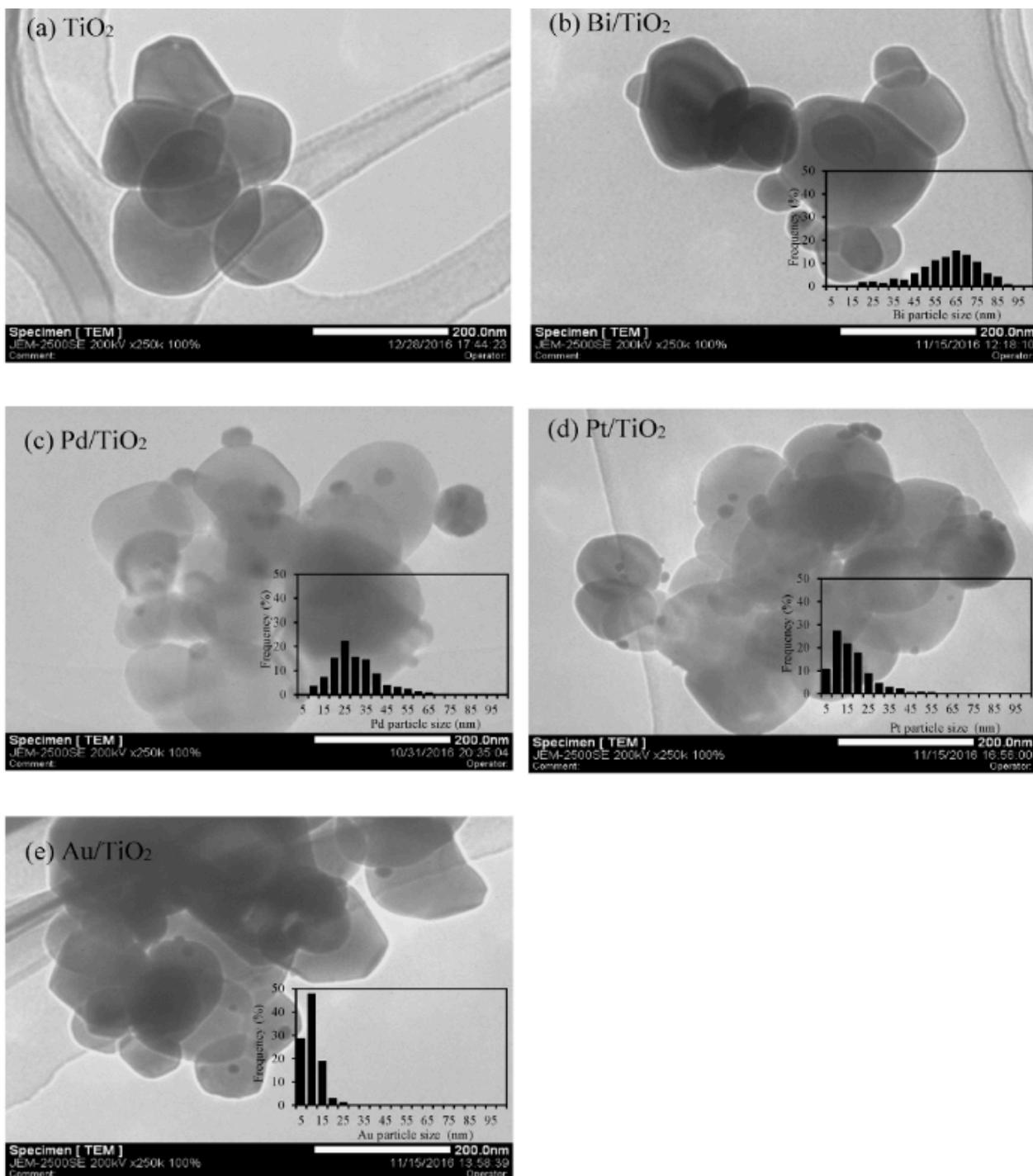
**Figura 11.** Mecanismo de degradação do alaranjado de metila.



Fonte: (TONG et al., 2008).

Jedsukontorn, Saito e Hunsom (2017) doparam o  $\text{TiO}_2$  com diferentes metais (Bi, Pt, Pd e Au) a uma relação mássica de 3% (Figura 12) e os aplicou na conversão de glicerol em compostos de maior valor agregado. O ouro apresentou a melhor atividade fotocatalítica na conversão do glicerol. Porém não foi explorado o efeito de diferentes relações mássicas dos dopantes.

**Figura 12.** Imagens da microscopia de transmissão eletrônica dos catalisadores.

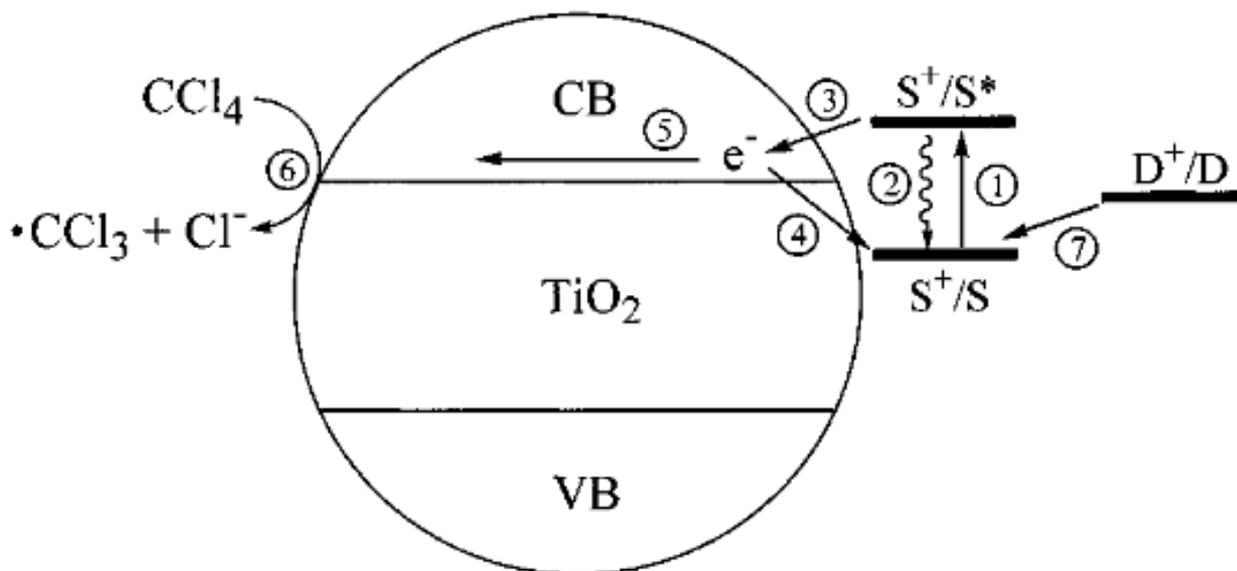


Fonte: (JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017).

Outro exemplo de modificação feita nos fotocatalisadores é a sensibilização por corantes orgânicos contendo Ru (II), Zn (II), Mg (II), ou Al (III). Os corantes se ligam à superfície do  $\text{TiO}_2$  aumentando sua atividade fotocatalítica sob radiação visível (CHEN; MAO, 2007). Dentre as aplicações do  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com corantes destacam-se as células solares (NAKADE et al., 2002) e a degradação de poluentes (QIN et al., 2011). Cho et al. (2001) utilizaram um corante contendo Ru para a degradação de tetracloreto de carbono sob radiação

visível. Nesse trabalho, o  $\text{TiO}_2$  puro não apresentou atividade fotocatalítica sob radiação visível, enquanto que o material sensibilizado pelo corante foi capaz de degradar o poluente (Figura 13).

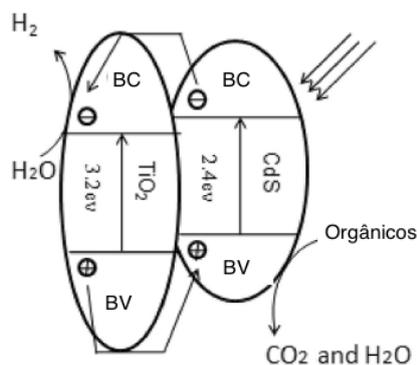
**Figura 13.** Degradação fotosensibilizada do  $\text{CCl}_4$  na presença de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado.



Fonte: (CHO et al., 2001)

Os compósitos são materiais que unificam dois semicondutores. Nesse tipo de modificação, dois fotocatalisadores apresentam diferentes níveis de energia referentes às suas bandas de condução e banda de valência, promovendo uma separação de cargas mais eficiente, formação de um par elétron/lacuna mais duradouro e favorecendo a transferência interfacial de cargas aos substratos adsorvidos (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Zhou *et al.* (2017) sintetizaram compósitos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CdS}$ , representados na Figura 14 com diferentes relações mássicas de  $\text{CdS}$  em relação ao  $\text{TiO}_2$ . O material sintetizado foi aplicado na degradação de alaranjado de metila sob radiação simulando a luz solar. Os ensaios demonstraram que o compósito contendo 2% de  $\text{CdS}$  apresentou uma atividade fotocatalítica superior aos demais.

**Figura 14.** Mecanismo de degradação do corante com  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ .



Fonte: (ZHOU *et al.*, (2017).

Nessa conjuntura, pesquisadores têm buscado aprofundar a influência dessas modificações para aplicações na síntese orgânica, dentre elas a conversão de glicerol em compostos de maior valor agregado. Entretanto a conversão do glicerol por FH ainda é pouco explorada. A Tabela 2 apresenta alguns trabalhos realizados.

**Tabela 2.** Oxidação seletiva do glicerol por TiO<sub>2</sub>.

Catalisador	Radiação	Tempo	Glicerol	Conversão	Seletividade	Autor
A-TiO <sub>2</sub> 3 g/L	120 W UV/V	8 H	0,3 M	19,03%	68,21% GAD 23,63% DHA	(JEDSUKONTORN et al., 2015)
<b>A-TiO<sub>2</sub> 3 g/L + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>120 W UV/V</b>	<b>8 H</b>	<b>0,3 M</b>	<b>71,42%</b>	<b>71,75% AGC</b>	(JEDSUKONTORN et al., 2015)
TiO <sub>2</sub> P25 0,091 g/L	125 W UV	10 H	0,1 M	35%	10% GAD	(AUGUGLIARO et al., 2010)
<b>TiO<sub>2</sub> P25 0,091 g/L</b>	<b>125 W UV</b>	<b>5,2 H</b>	<b>0,055 M</b>	<b>35%</b>	<b>12% GAD</b>	(AUGUGLIARO et al., 2010)
TiO 3 g/L	120 W UV/V	20 H	0,3 M	47,84%	15,08% GAD	(JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017)
Pd/ TiO <sub>2</sub> 3 g/L	120 W UV/V	20 H	0,3 M	79,22%	33,22% GAD 20,36% FAD	(JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017)
Pt/ TiO <sub>2</sub> 3 g/L	120 W UV/V	20 H	0,3 M	92,67%	36,87% FAD 25,47% AGC	(JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017)
<b>Au/ TiO<sub>2</sub> 3g/L</b>	<b>120 W UV/V</b>	<b>20 H</b>	<b>0,3 M</b>	<b>100%</b>	<b>35,23% FAD</b> <b>30,38% AGC</b>	(JEDSUKONTORN; SAITO; HUNSOM, 2017)
<b>PMo<sub>12</sub>/TiO<sub>2</sub> 1g/L</b>	<b>4x8 W UV</b>	<b>1,1 H</b>	<b>4 M</b>	<b>92%</b>	<b>45% ACR</b>	(MARCÌ et al., 2017)
PW <sub>12</sub> /TiO <sub>2</sub> 1g/L	4x8 W UV	1,1 H	4 M	80%	11% ACR	(MARCÌ et al., 2017)
TiO <sub>2</sub> 1g/L	4x8 W UV	1,1 H	4 M	27%	2% ACR	(MARCÌ et al., 2017)

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o trabalho realizado por Jedsukontorn *et al.* (2015), a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> torna a reação muito oxidativa, sendo seletiva principalmente para formação de ácido glicérico (AGC). Já na presença apenas de dióxido de titânio na forma cristalina anatase, expressa na tabela como A-TiO<sub>2</sub>, a reação apresentou uma seletividade de 68,21% para DHA, porém apresentou uma conversão do glicerol de apenas 19,03%.

Augugliaro et al. (2010) relataram em seu trabalho a influência da concentração inicial do glicerol para a reação com TiO<sub>2</sub> P25 (80% anatase, 20% rutilo). Ao reduzir a concentração do composto para aproximadamente a metade, observou-se uma maior eficiência de conversão, bem como um leve aumento na seletividade para formação de GAD.

Jedsukontorn, Saito e Hunsom (2017) promoveram a dopagem do TiO<sub>2</sub> com diferentes metais. O catalisador foi dopado com Pd, Pt e Au. A ordem de influência de dopagens dos

metais para conversão de glicerol foi  $Au > Pt > Pd$ . As maiores seletividades foram para formação de formaldeído (FAD) tanto com Pt como com Au.

Marcì *et al.* (2017) impregnaram o  $TiO_2$  P25 com os heteropoliácidos  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  e  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , denotados por  $PW_{12}$ ,  $PMo_{12}$  e  $SiW_{12}$ , respectivamente. Esses fotocatalisadores apresentaram uma alta atividade comparado com os apresentados nessa revisão, alcançando conversão de 92% em aproximadamente 1,1 h na presença de 4 lâmpadas de 8 W que emitem radiação ultravioleta (UV). O principal produto formado foi a acroleína, sendo a reação com  $SiW_{12}/TiO_2$  a mais seletiva.

Os trabalhos relatados indicam uma relevante influência da dopagem tanto na conversão do glicerol como na seletividade dos produtos. Porém os trabalhos não alteram a concentração dos dopantes no catalisador. López-Tenllado *et al.* (2017) alteraram a concentração da massa dos metais em relação a massa do catalisador, entretanto, analisaram apenas a produção de hidrogênio. Como pode-se observar na Tabela 1, foram utilizadas fontes luminosas que emitem apenas radiação ultravioleta, expressada como UV na tabela, ou radiação ultravioleta juntamente com radiação visível, expressada como UV/V.

## 2.6. Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um catalisador que vem sendo estudado como uma alternativa ao  $TiO_2$ . Os catalisadores são bastante similares, ambos apresentam energia de band-gap de 3,2 eV e têm um baixo custo. Apesar de o  $TiO_2$  ser amplamente mais utilizado em estudos fotocatalíticos, em alguns casos o ZnO já apresentou uma maior eficiência. Han *et al.* (2012) realizaram um estudo de comparação da atividade fotocatalítica do ZnO com o  $TiO_2$  na degradação de estrona, um tipo de hormônio. Nesse estudo o ZnO apresentou uma atividade fotocatalítica superior ao  $TiO_2$ .

Similarmente ao  $TiO_2$ , o ZnO também tem suas limitações tanto quanto às características físicas, como às fotocatalíticas. Por ser um pó fino, o uso desse catalisador em larga escala é inviável, pois dificulta a recuperação do catalisador. Nesse contexto, alguns trabalhos foram realizados objetivando analisar a eficiência do catalisador suportado em materiais inertes, como anéis de Raschig (CRISTINA YEBER *et al.*, 2000), zeólitos (NEZAMZADEH-EJHIEH; KHORSANDI, 2014), dentre outros materiais. A fim de aumentar a atividade sob radiação visível, o ZnO pode ser dopado com metais, como prata (XIE *et al.*, 2010), cobre (FU *et al.*, 2011) e alumínio (AHMAD *et al.*, 2013).

Recentemente a produção de hidrogênio por fotocatalise a partir do glicerol tem sido bastante explorada. Nessa conjuntura, o ZnO têm sido um dos catalisadores utilizados,

inclusive juntamente com outros catalisadores (SANG *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2013). Embora apresente muitas semelhanças com o  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{ZnO}$  têm sido pouco estudado para a conversão seletiva de glicerol em compostos de maior valor agregado (HERMES; CORSETTI; LANSARIN, 2014; HERMES *et al.*, 2015).

## 2.7. Planejamento Fatorial

Experimentos que envolvem a determinação da influência de determinados fatores, bem como a influência da interação desses fatores na resposta, podem ser auxiliados por uma ferramenta estatística da quimiometria conhecida por planejamento fatorial (NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2001). Essa ferramenta vem sendo bastante utilizada para otimização de condições reacionais (WRÓBLEWSKA, 2006) e da composição dos catalisadores (RAO *et al.*, 2008).

O método comumente utilizado para avaliar o efeito de fatores na resposta consiste geralmente em variar um fator por vez. Esse método, no entanto, desconsidera o efeito de interação dos fatores.

Em relação à síntese de químicos orgânicos, o planejamento fatorial é utilizado principalmente para estudar o efeito dos fatores na conversão e na seletividade para determinado composto. Além disso, o planejamento auxilia na definição das condições dos ensaios a serem realizados, selecionando-os de forma que os resultados possam ser utilizados para expressar o efeito dos fatores e de suas iterações.

Os planejamentos realizados em dois níveis, valores máximos e mínimos para cada fator, podem ser expressos por  $2^k$ , onde  $k$  é o número de variáveis presente no planejamento.

Jedsukontorn *et al.* (2015) utilizaram o planejamento fatorial para explorar o efeito de dosagem do catalisador  $\text{TiO}_2$ , concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , intensidade luminosa e tempo de irradiação na conversão de glicerol em compostos de maior valor agregado. Os resultados demonstraram que o tempo de irradiação é o fator de maior ponderação tanto na conversão como na seletividade. Os tempos adotados no planejamento foram de 4 e 8 h. O gliceraldeído apresentou sua maior seletividade em 4 h de irradiação. Já o ácido glicólico apresentou sua maior seletividade em 8 h.

Deste modo, o planejamento fatorial é uma ferramenta útil para definição dos experimentos e para avaliação do efeito dos fatores, podendo ser utilizado também para avaliação do efeito de íons metálicos dopantes na conversão do glicerol e seletividade para compostos desejados.

O planejamento fatorial composto com ponto central foi desenvolvido por Box e Wilson (1951). Nesse modelo de planejamento os fatores são estudados em 5 níveis, sendo um nível mínimo, um máximo, um central e dois axiais. A utilização de pontos centrais e axiais possibilita a definição de condições ótimas de operação.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Geral**

Promover a conversão fotocatalítica do glicerol por reações de oxidação seletiva a compostos de maior valor agregado aplicando o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  dopados com platina visando melhoria de performance e aproveitamento de radiação no visível.

#### **3.2. Específicos**

- Modificar o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  com diferentes teores de platina (Pt) por fotodeposição;
- Realizar um planejamento fatorial para execução dos ensaios fotocatalíticos;
- Avaliar influências dos parâmetros reacionais na performance do material sintetizado quanto aos níveis de conversão e rendimento de compostos de maior valor agregado;
- Comparar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ;
- Propor condições ideais de reação através do planejamento fatorial;
- Levantar dados cinéticos da atividade fotocatalítica;

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Fotodeposição**

A fotodeposição foi realizada baseada na metodologia utilizada por Yoshida et al. (2016). Deste modo, foram adicionadas diferentes massas de ácido cloroplátinico hexa hidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em béqueres contendo 50 mL de água ultrapura, 10 mL de metanol e 2g de  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa P25), obtendo-se catalisadores contendo uma concentração nominal de 0; 0,1; 0,275; 0,45 e 0,569% de massa de Pt em relação a massa de  $\text{TiO}_2$  (g/g). Após a mistura dos reagentes, as soluções foram submetidas por 30 minutos a ultrassom sob fluxo de  $\text{N}_2$ . Posteriormente, as soluções permaneceram por 4 h sob radiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W. O sólido foi então filtrado e lavado com água ultrapura e metanol até que o teste de cloro com  $\text{AgNO}_3$  fosse negativo. Por fim, os catalisadores foram secos a  $80^\circ\text{C}$  por 12h.

O ZnO (Isofar) foi dopado com platina seguindo a mesma metodologia, porém sendo dopado apenas em duas concentrações: 0,1 e 0,569%.

### **4.2. Caracterização do material**

#### **4.2.1. Isotermas de adsorção/desorção de $\text{N}_2$**

A caracterização textural é de fundamental importância para a compreensão das propriedades difusionais do catalisador. Características como área superficial específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros podem ser determinadas via adsorção de um gás inerte ( $\text{N}_2$ ) na superfície do catalisador sob temperatura constante.

As medidas de área superficial específica e porosidades foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, em um equipamento Autosorb-1C, Quantachrome Instruments, com as amostras sendo previamente degaseificadas sob pressão reduzida a  $200^\circ\text{C}$  por 2 horas e adotando-se os modelos propostos por BET (Brunauer – Emmett – Teller) e BJH (Barret–Joyner–Halenda).

#### **4.2.2. Difração de raios-x (DRX)**

A difração de raios-x é uma técnica utilizada para explorar as propriedades das estruturas cristalinas do catalisador. Tendo em vista que a fase cristalina é determinante nas propriedades do catalisador, essa análise fornece informações importantes para compreensão de como o catalisador se porta no processo de fotocatalise.

As análises de DRX foram executadas em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD. As medidas foram obtidas em um intervalo angular de 10-90° (2 $\theta$ ) usando fonte radiante de Cu K $\alpha$  (40 kV e 45 mA).

#### 4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A fim de analisar a morfologia do material sintetizado, os catalisadores foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Essa análise permite a visualização de imagem com elevada ampliação (até 300.000 x) e resolução. A utilização desta ferramenta acoplada a um detector de difração de elétrons retroespalhados (EBDS) possibilita a determinação de qualquer plano ou direção cristalográfica, fornecendo dados importantes quanto a composição e distribuição dos átomos na região analisada.

As medidas de MEV foram realizadas em um equipamento FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBDS operando a 10 kV e 2,27 x 10<sup>-7</sup> Pa. As amostras foram dispostas em fita de carbono dupla face sobre suporte de alumínio e metalizadas com ouro em atmosfera de argônio a baixa pressão.

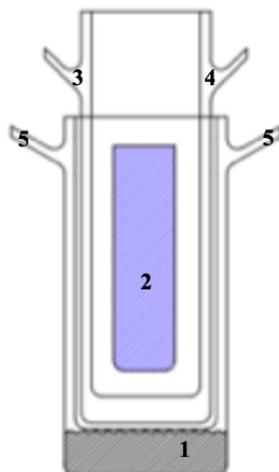
#### 4.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa é um método de análise que permite a obtenção do espectro do material sintetizado na região do UV-visível. Os dados obtidos podem então serem aplicados na função matemática Kubelka-Munk, a partir da qual obtém-se a energia de *band-gap* do catalisador. Deste modo, com a determinação da *band-gap*, auxilia na previsão da energia necessária para excitação do semicondutor, o que facilita a escolha da fonte de radiação que será utilizada no processo fotocatalítico.

O espectro de reflectância difusa dos materiais sintetizados foi obtido com a utilização de um equipamento Thermo Evolution 300, realizando-se varredura espectral de 300 a 800 nm.

### 4.3. Ensaio fotocatalíticos

Os ensaios foram realizados em um reator cilíndrico de vidro (Figura 15) contendo 100 mL de solução aquosa de glicerol (1). Uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W (Osram®)(2), da qual foi removido o bulbo externo contendo composto esbranquiçado que bloqueia a radiação UV, foi utilizada como fonte de radiação.

**Figura 15.** Reator fotocatalítico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de manter a reação em temperatura ambiente, foram utilizados um cilindro de dupla camada de vidro com recirculação de água resfriada, o número 3 representa a entrada e 4 a saída, e um cooler de ventilação, removendo calor do compartimento que continha a lâmpada. Uma bomba de aeração foi utilizada durante todo o ensaio para fins de saturação de  $O_2$  no meio reacional. Os 30 minutos iniciais de cada ensaio foram destinados ao equilíbrio de adsorção do substrato na superfície do catalisador, ocorrendo sem exposição à radiação. As coletas eram realizadas pelos orifícios (5).

A Tabela 3 apresenta os detalhes dos ensaios definidos pelo planejamento fatorial  $2^3$  com pontos centrais e axiais. O planejamento foi realizado utilizando-se o software *Statistica*®.

**Tabela 3.** Variáveis do planejamento fatorial.

Ensaio	Pt (g/g)	Cat (g/L)	Gly (mM)
1	0,1	0,5	10
2	0,1	0,5	30
3	0,1	1,5	10
4	0,1	1,5	30
5	0,45	0,5	10
6	0,45	0,5	30
7	0,45	1,5	10
8	0,45	1,5	30
9	0	1	20
10	0,569	1	20
11	0,275	0,16	20
12	0,275	1,84	20
13	0,275	1	3,18
14	0,275	1	36,82
15	0,275	1	20
16	0,275	1	20

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para cada um desses ensaios foram analisadas a conversão do glicerol, o carbono orgânico total e a concentração dos produtos. Os ensaios foram realizados em um período total de 7,5 horas sob agitação, sendo 30 minutos de adsorção. Após esse tempo, a lâmpada foi ligada e o ensaio fotocatalítico durou 7 horas, sendo realizada coletas de 1 mL a cada hora de ensaio. As alíquotas coletadas foram centrifugadas e a fase líquida utilizada para quantificação dos compostos orgânicos e determinação da conversão. Para a determinação da mineralização foram analisadas apenas as alíquotas inicial e final de cada ensaio. A partir dos dados de conversão e de mineralização foi determinada a porcentagem de glicerol convertida em diversos produtos de maior valor agregado, podendo ser dihidroxiacetona, gliceraldeído, ácido glicólico, ácido fórmico e ácido glicérico, por exemplo. Os cálculos utilizados para determinação da conversão, mineralização e rendimento estão expressos nas equações 2, 3 e 4 abaixo por C(%), R(%), e M(%) respectivamente.

$$C(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad (2)$$

$$M(\%) = \frac{COT_0 - COT_f}{COT_0} \quad (3)$$

$$R(\%) = (C(\%) - M(\%)) \quad (4)$$

Onde  $C_0$  e  $C_f$  são as concentrações inicial e final de glicerol em mM, respectivamente, C(%) a porcentagem de glicerol convertido,  $COT_0$  e  $COT_f$  o carbono orgânico total inicial e final em ppm, respectivamente.

Adicionalmente foram realizados experimentos para comparação de atividade fotocatalítica na conversão do glicerol dos catalisadores de ZnO e TiO<sub>2</sub>. Esses ensaios foram realizados com glicerol 20 mM e com os catalisadores a uma concentração de 1g/L. A Tabela 4 apresenta os ensaios realizados e as condições, onde os catalisadores foram denominados por ZnO-xPt e TiO<sub>2</sub>-xPt, sendo x a porcentagem de Pt.

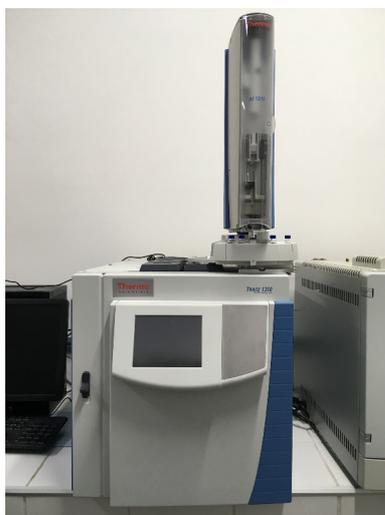
**Tabela 4.** Ensaio para comparação ZnO e TiO<sub>2</sub>.

Ensaio	Cat
1	TiO <sub>2</sub> -0,1Pt
2	ZnO-0,1Pt
3	ZnO-0,569Pt
4	ZnO-0Pt

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4. Análises

As determinações de conversão de glicerol foram realizadas por um cromatógrafo gasoso *Trace 1310* (Thermo Scientific®) (Figura 16) equipado com uma coluna NST-05 e um detector de ionização por chama. As temperaturas do injetor e do detector foram programadas para 310 °C e o fluxo do gás de arraste (N<sub>2</sub>) foi configurado em 1mL/min. A rampa do forno iniciou a 35 °C por 3 min depois sendo elevada a 260 °C a uma taxa de 25 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 2 minutos.

**Figura 16.** Cromatógrafo gasoso.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A mineralização do glicerol foi monitorada pela análise de carbono orgânico total (COT), utilizando um analisador de COT Sievers InnovOx (General Eletrics®) (Figura 17).

**Figura 17.** Analisador de COT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

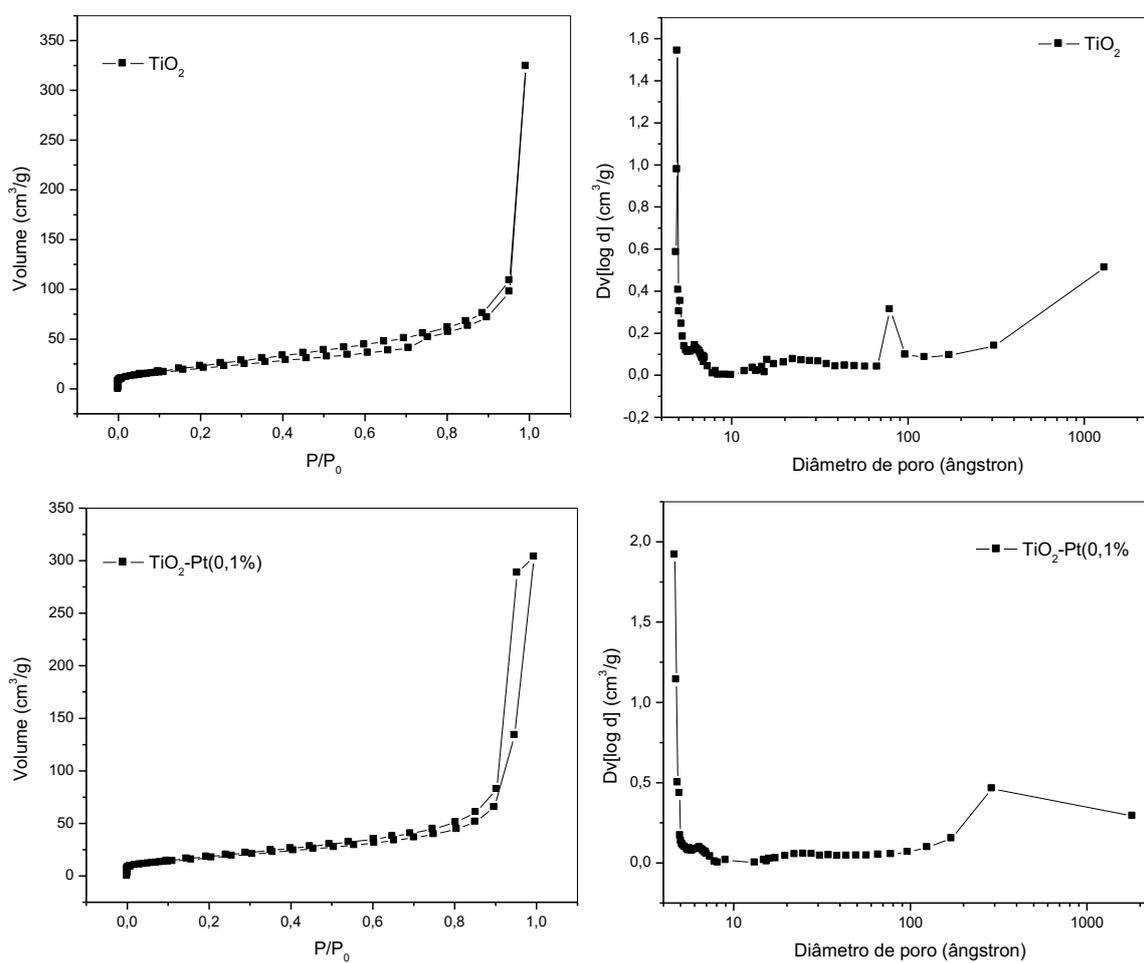
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

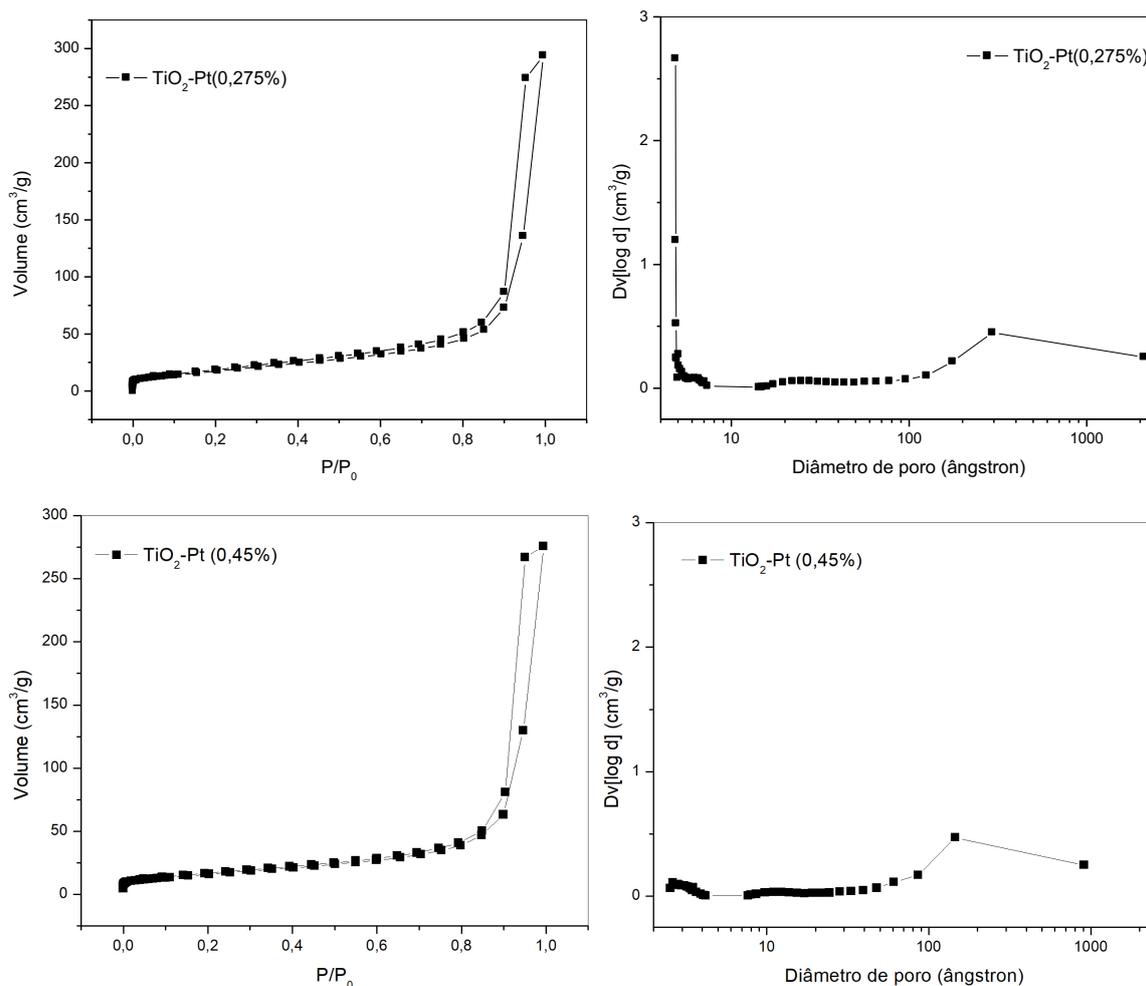
### 5.1. Caracterização do material

#### 5.1.1. Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

A Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> sobre os materiais sintetizados, bem como distribuição dos seus tamanhos de poros. Os dados da Tabela 4 sumarizam a análise das isotermas.

**Figura 18.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> sobre os catalisadores sintetizados e suas curvas de distribuição de poros.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Os perfis das isothermas apresentados na Figura 18 e os dados constantes na Tabela 5 denotam pouca influência do dopante (Pt) nas propriedades texturais dos materiais sintetizados, observando-se uma suave redução dos valores de área superficial e volume de poros. Este fato indica que a platina foi fotodepositada preferencialmente nos poros do TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 5.** Valores de área superficial e volume de poros dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)*
TiO <sub>2</sub>	78,7	0,502
TiO <sub>2</sub> -Pt(0,1%)	65,2	0,470
TiO <sub>2</sub> -Pt(0,275%)	66,8	0,454
TiO <sub>2</sub> -Pt(0,45%)	58,3	0,426

\* Volume de poro obtido em P/P<sub>0</sub> = 0,995.

Fonte: Elaborado pelo autor.

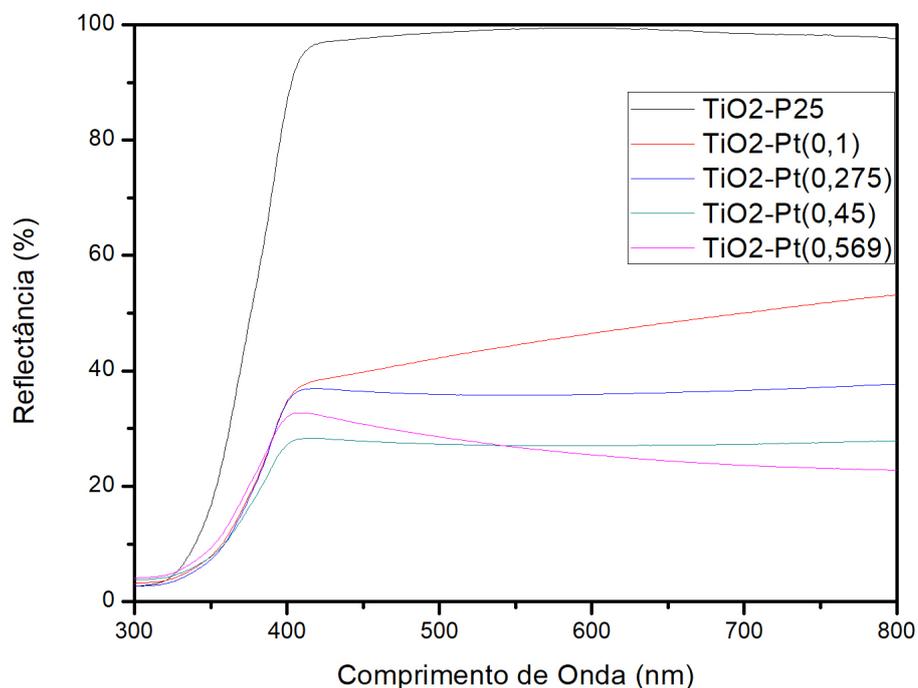
Adicionalmente, pode-se inferir uma característica mesoporosa (20 Å < diâmetro < 500 Å) de todos os catalisadores, conforme presença da histerese em todos os casos. Os perfis ainda

indicam isothermas do tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, com histerese modificando de H4 no TiO<sub>2</sub>, indicando poros em formato de fendas incluindo poros na região dos microporos, para histerese do tipo H3 quando da fotodeposição da Pt, indicando agregados não-rígidos no formato de placas (poros em formato de fenda). Além disto, percebe-se um leve deslocamento do diâmetro dos poros para região de valor superior, porém que não foi suficiente para incrementar a porosidade do material. Os materiais contendo Pt também demonstraram presença de macroporos.

### 5.1.2. Reflectância

A Figura 19 apresenta o perfil espectral de reflectância difusa dos materiais sintetizados. Observa-se que a dopagem do TiO<sub>2</sub> com Pt acarreta em mudança significativa da característica espectroscópica, levando a diminuição da reflectância e o conseqüente aumento da absorção de luz na região do visível. Essa característica corrobora com a aparência do material, o qual apresenta coloração branca no TiO<sub>2</sub> e tons gradualmente acinzentados com o aumento do teor de Pt.

**Figura 19.** Espectro de reflectância difusa do TiO<sub>2</sub> dopado com platina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

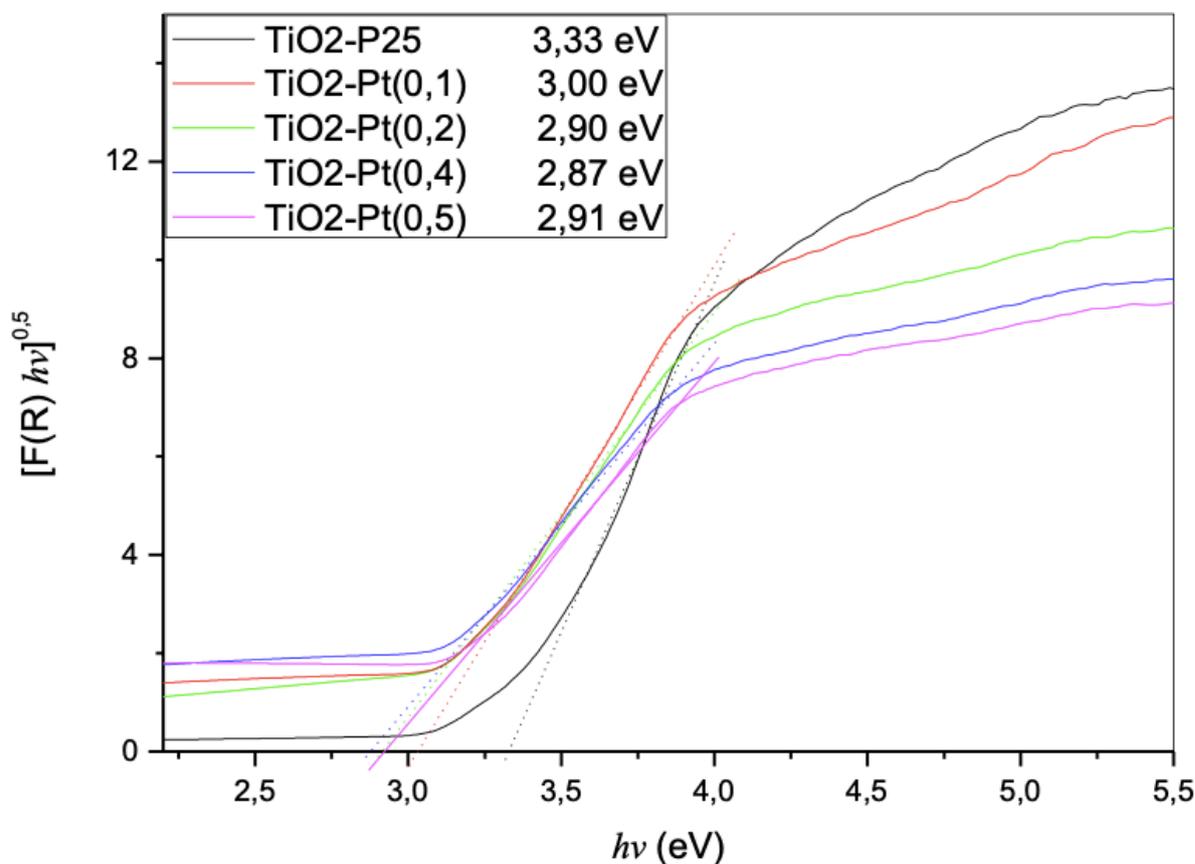
A Figura 20 apresenta as curvas do cálculo de band-gap para os materiais dopado com platina, que foi definida a partir da função matemática de Kubelka-Munk  $[F(R)]$ , que está expressa na equação 4 abaixo:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

Sendo  $F(R)$  uma função da reflectância do material. Assim, aplicando-se a relação  $[F(R)=hv]^2$  vs  $hv$  pode ser obtido o valor da energia de band-gap, onde  $h$  é a constante de Plank e  $v$  a frequência da irradiação. Esse valor é obtido pela extrapolação da reta que tangencia a curva, que indica a band-gap ao interceptar o eixa das abcissas.

Observa-se a redução da band-gap com o aumento concentração de platina, o que significa que o material pode ser excitado por fontes de radiação menos energéticas.

**Figura 20.** Band-gap dos materiais dopados com platina.

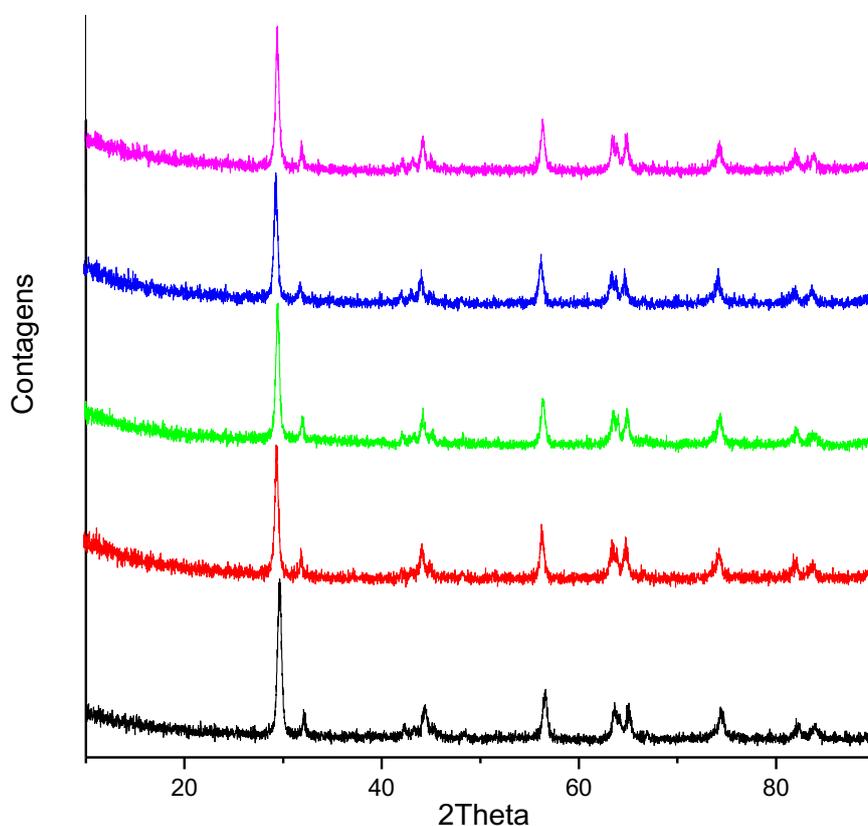


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.3. DRX

Os perfis dos difratogramas apresentados na Figura 21 indicam que os materiais empregados neste trabalho possuem cristalinidade bem definida, com picos estreitos indicando tamanho de partícula elevado. A dopagem com Pt nos níveis empregados não levou a alterações da cristalinidade do  $\text{TiO}_2$ , não sendo detectado nenhum pico referente à presença de Pt. Como era de se esperar, os perfis indicam a presença das fases cristalinas anatase (80%) e rutilo (20%) do  $\text{TiO}_2$ , representadas pelos picos majoritários em 2Theta de  $29^\circ$  e  $32^\circ$ , respectivamente.

**Figura 21.** DRX do P25 (preto) em diferentes dopagens de Pt: 0,1% (vermelho), 0,2% (verde), 0,4% (azul) e 0,5% (rosa).



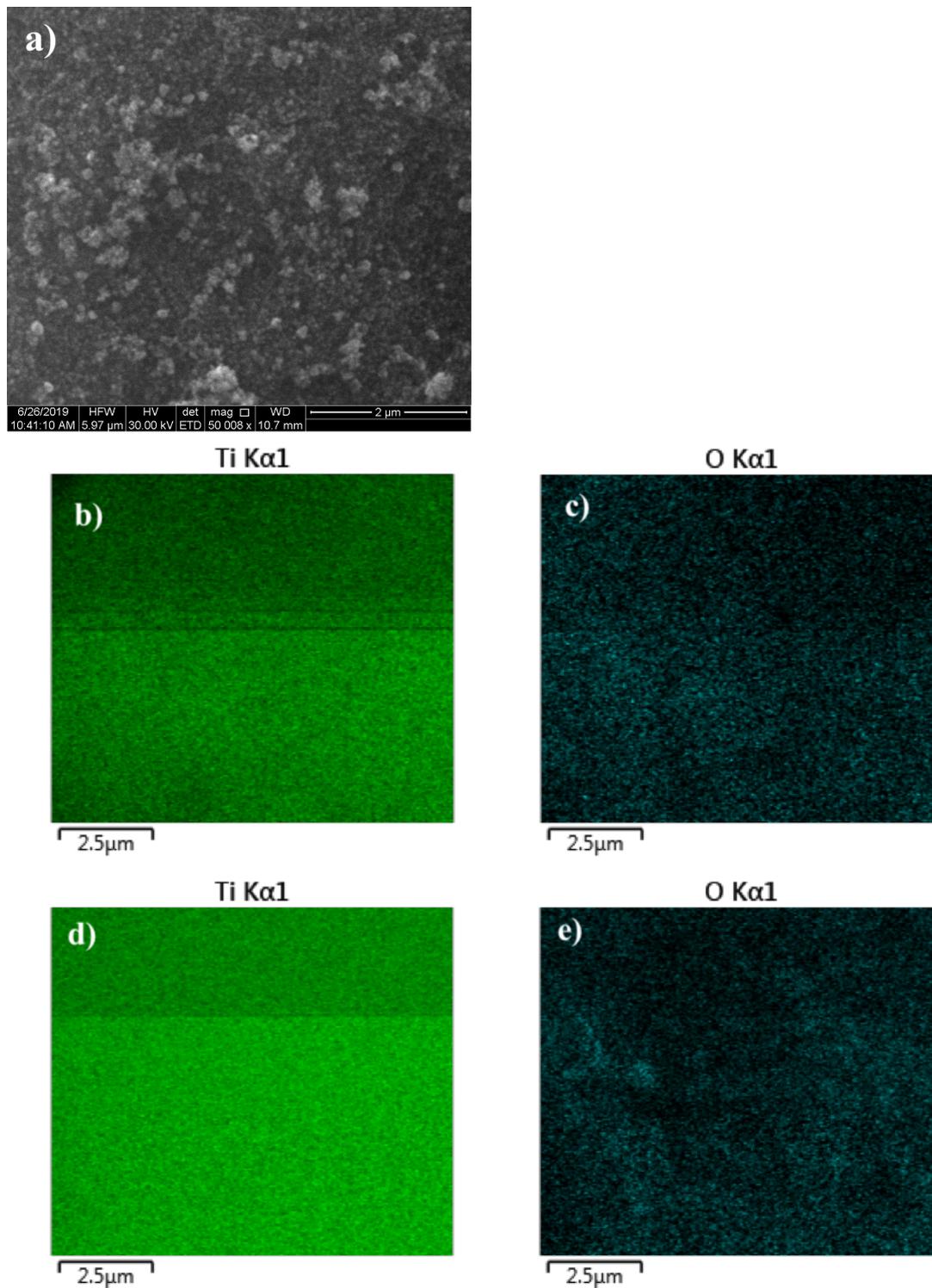
Fonte: Elaborado pelo autor.

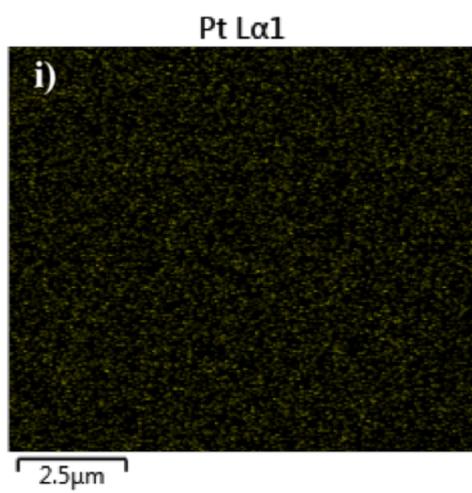
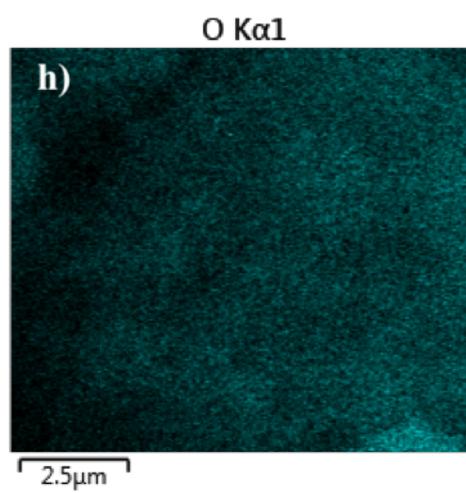
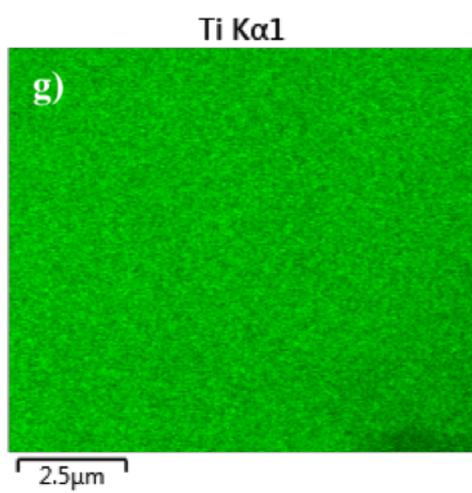
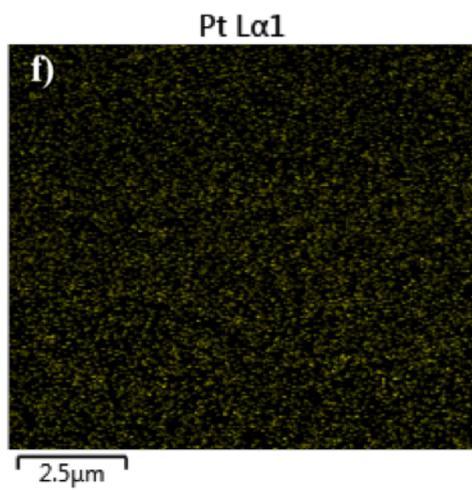
### 5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 22 apresenta uma imagem da MEV do  $\text{TiO}_2$  0,45Pt e o mapeamento elementar do Ti, O e Pt que constituem os materiais. Os Resultados do mapeamento elementar por EDS mostram que a platina foi fotodepositada de forma homogênea na superfície do catalisador. Os resultados corroboram com os dados das isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , que indicaram que a platina não alterou as características texturais dos catalisadores. A Figura 22

a) é uma imagem MEV da superfície do TiO<sub>2</sub> e as imagens b) – i) apresentam o mapeamento elementar.

**Figura 22.** Imagens da MEV e mapeamento elementar por EDS das nanopartículas.





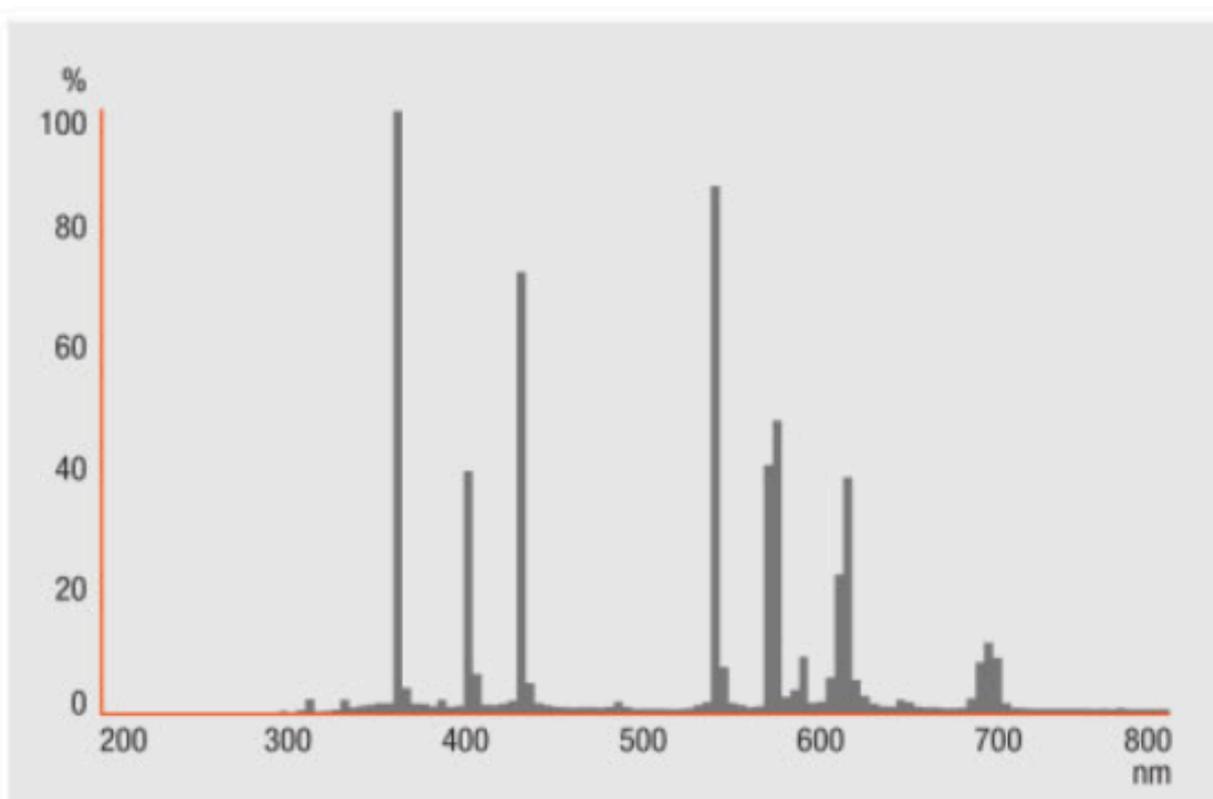
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2. Atividade Fotocatalítica

### 5.3. Luz

O gráfico, Figura 23, apresenta a distribuição espectral da lâmpada utilizada nos experimentos. Deste modo parte da radiação utilizada era UVA, com comprimento de onda aproximado de 360 nm, sendo essa faixa responsável pela ativação do TiO<sub>2</sub> e do ZnO puros. Entre 400 e 700 nm encontram-se as emissões de radiação visível, sendo esse intervalo aplicável para excitação do material dopado com Pt.

**Figura 23.** Distribuição espectral da lâmpada utilizada no experimento.



Fonte: (Product datasheet, 2018)

### 5.4. Ensaios fotocatalíticos

Inicialmente foram realizados os ensaios em branco, sem a presença dos catalisadores, o que demonstrou que a radiação empregada não levou a conversão do glicerol. Ensaios apenas na presença do catalisador, sem radiação, também não levaram à diminuição da concentração do glicerol, indicando que a etapa de adsorção não assume papel relevante quanto ao decaimento de concentração do glicerol.

Os ensaios foram realizados em um reator fotocatalítico sob radiação predominantemente visível. Os experimentos foram organizados em um planejamento fatorial  $2^3$  com pontos centrais e axiais totalizando 16 ensaios. O foco do planejamento é obter dados da influência dos diferentes fatores na resposta dos experimentos bem como a interferência entre os fatores.

A Tabela 6 Expressa o resumo dos resultados de conversão, rendimento e mineralização dos ensaios ao fim das 7h de experimento.

**Tabela 6.** Resumos dos resultados dos ensaios.

Ensaio	Conversão (%)	Rendimento (%)	Mineralização (%)
E1	70,9	45,29	25,61
E2	73,49	55,57	17,92
E3	91,56	51,03	40,53
E4	57,21	11,64	45,57
E5	80,24	58,55	21,69
E6	35,36	23,5	11,86
E7	>99	38,02	61,98
E8	59,46	43,4	16,06
E9	30	30	0
E10	87,83	52,7	40
E11	56,64	51,49	5,15
E12	60,61	47,67	12,94
E13	>99	36,07	63,93
E14	53,52	38,42	15,11
E15	84,55	57,58	26,98
E16	70,53	42,52	28

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando-se os ensaios 9 e 10 (E9 e E10), o material dopado com platina promoveu uma conversão de aproximadamente 88% e uma mineralização de 40% do glicerol em 7h de reação. O P25 promoveu uma conversão de 30%, não levando à mineralização perceptível no mesmo período. Deste modo pode ser observado que o material sintetizado apresenta uma atividade fotocatalítica superior ao catalisador comercial. O rendimento de produtos do material modificado com metal também apresentou um desempenho superior, com rendimento de 52,7%, enquanto que o P25 apresentou rendimento de 30%. Essa diferença na fotoatividade dos catalisadores pode ser explicada tanto pela capacidade de absorção de radiação visível, como pela recombinação do par elétron/lacuna ( $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ ).

Jedsukontorn *et al.* (2017) realizou em ensaio semelhante, avaliando a conversão de glicerol em diferentes compostos, incluindo DHA e GAD. Para isso, os autores modificaram  $TiO_2$  com 3% em porcentagem de massa do dopante em relação ao catalisador com diferentes

metais (Bi, Pd, Pt e Au). Embora os autores tenham utilizado o glicerol 300 mM, observou-se o efeito positivo dos metais tanto na conversão como na seletividade de compostos desejados. 47,84% do glicerol foi convertido em 20 h de reação utilizando-se o TiO<sub>2</sub> não modificado, enquanto que o emprego do material dopado com platina apresentou 92,67% de conversão. Entretanto, só foram reportados os valores de seletividade também para 20h de reação, sendo 47,62% para DHA + GAD com o catalisador não dopado, 48,56% com o catalisador dopado com bismuto e 27% com o material com platina.

### 5.5. Teste Anova para conversão

A Tabela 7 apresenta os resultados do teste ANOVA para a conversão do glicerol. O p-valor indica a chance de erro ao adotar um fator como significativo, deste modo foi adotado como significativo os fatores que apresentaram p-valor inferior à 0,05. Pelos valores do p-valor, observa-se que apenas a concentração inicial de glicerol apresenta significância na resposta do ensaio.

**Tabela 7.** Teste ANOVA para conversão do glicerol.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
Pt (L)	453.917	1	453.917	1.421736	0.278132
Pt (Q)	152.091	1	152.091	0.476371	0.515866
Cat (L)	220.911	1	220.911	0.691925	0.437357
Cat (Q)	193.802	1	193.802	0.607017	0.465523
<b>Gly (L)</b>	<b>2794.599</b>	<b>1</b>	<b>2794.599</b>	<b>8.753097</b>	<b>0.025330</b>
Gly(Q)	32.859	1	32.859	0.102918	0.759235
Pt (L) x Cat (L)	194.735	1	194.735	0.609939	0.464500
Pt (L) x Gly (L)	359.790	1	359.790	1.126917	0.329283
Cat (L) x Gly (L)	132.927	1	132.927	0.416346	0.542637
Erro	1915.618	6	319.270		
SQ Total	6521.772	15			

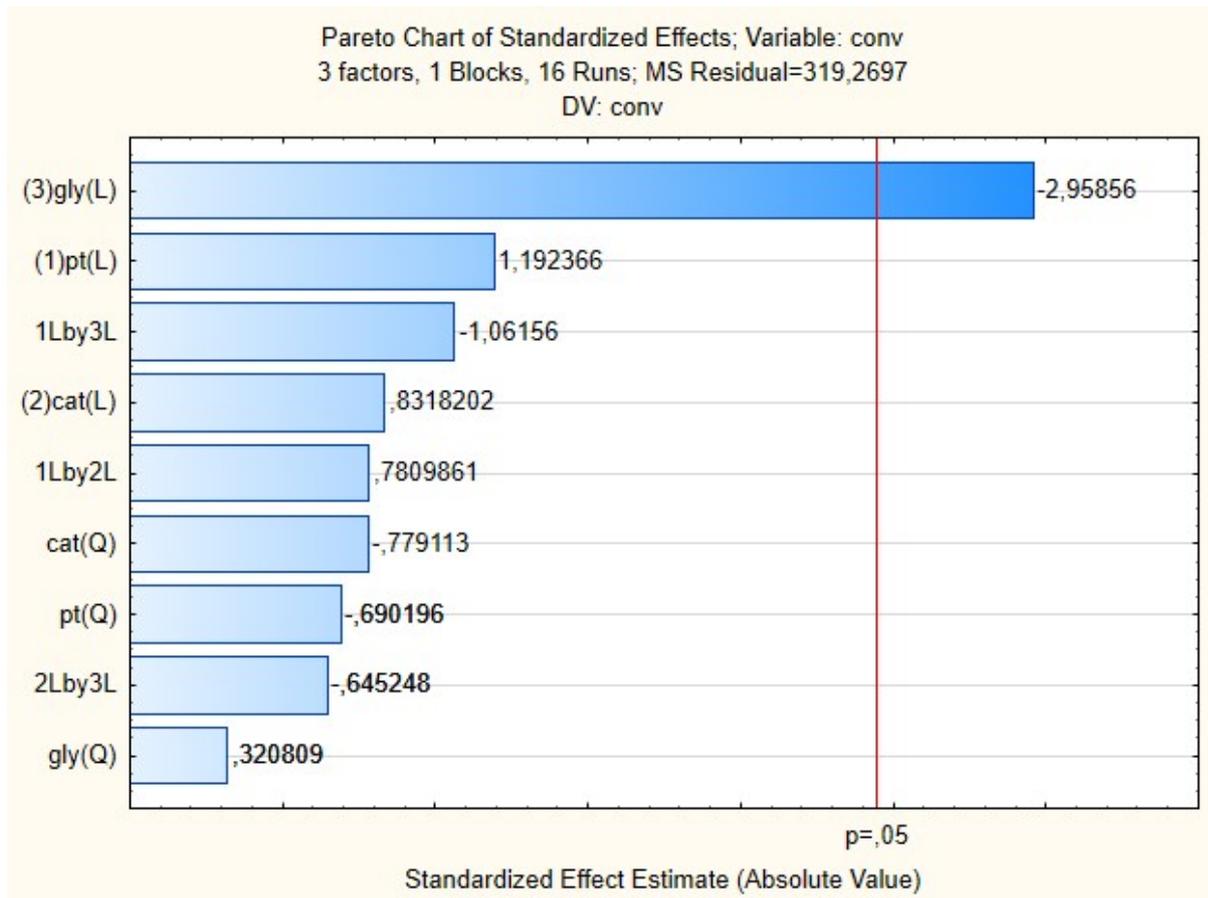
Fonte: Elaborado pelo autor.

GL-Grau de liberdade, SQ-Soma dos quadrados, QM-Quadrado médio.

O Gráfico de Pareto (Figura 24) apresenta o efeito das variáveis na resposta do experimento. O gráfico confirma a significância da concentração inicial de glicerol, sendo a única variável cujo a barra extrapola a linha de  $p = 0,05$ . O valor negativo desse fator indica um efeito antagônico, ou seja, quanto maior a concentração inicial de glicerol menor a conversão. O gráfico também apresenta o efeito das interações. Embora não seja significativa,

a interação entre a concentração de platina e a concentração inicial de glicerol aparece como o terceiro fator em influência na resposta.

**Figura 24.** Gráfico de Pareto para conversão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados de conversão apresentados na Tabela 8 permitem a obtenção de um modelo matemático que permita prever a conversão do glicerol em diferentes condições reacionais, conforme apresentado na equação polinomial de segunda ordem definida abaixo:

$$Y = 43,5741 + 130,0350X_1 - 138,7513X_1^2 + 45,1757X_2 - 18,1665X_2^2 - 0,3094X_3 + 0,019X_3^2 + 56,3857X_1X_2 - 3,8321X_1X_3 - 0,8153X_2X_3$$

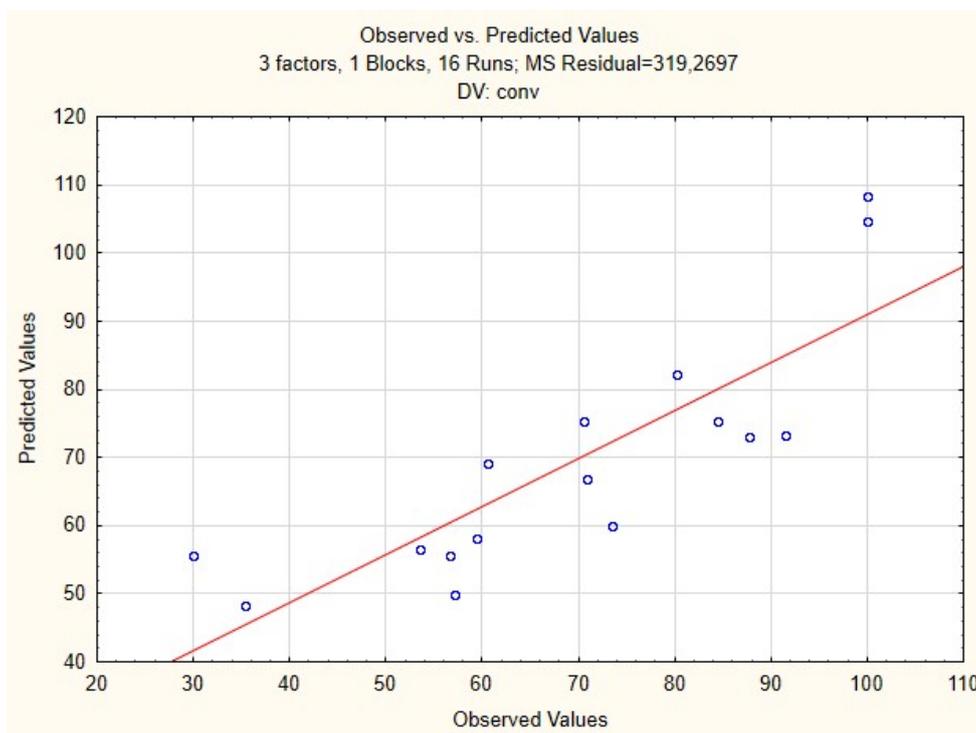
Sendo  $X_1$  a concentração de Pt,  $X_2$  a concentração de catalisador e  $X_3$  a concentração inicial de glicerol.

**Tabela 8.** Valores observados x previstos de conversão.

Ensaio	Observado	Previsto
1	70,9	66,92
2	73,49	59,88
3	91,57	73,25
4	57,21	49,90
5	80,24	82,18
6	35,36	48,31
7	100	108,24
8	59,46	58,07
9	30	55,57
10	87,83	73,1
11	56,64	55,66
12	60,61	69,18
13	100	104,61
14	53,52	56,50
15	84,55	75,27
16	70,53	75,27

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do gráfico de valores preditos versus observados, Figura 25, também pode-se avaliar o modelo. A reta vermelha representas os valores preditos pelo modelo, e os círculos azuis os valores observados nos experimentos.

**Figura 25.** Gráfico valores observados x previstos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A síntese dos resultados da análise do modelo de regressão proposto é apresentado na Tabela 9. O modelo que mais se adequou ao experimento foi o quadrático com um coeficiente de correlação de 0,7065, o que significa que o modelo consegue explicar aproximadamente 70% da variação, enquanto o modelo linear apresentou um coeficiente de 0,63. A análise demonstra que o modelo não apresenta significância estatística, não apresentando um bom ajuste aos resultados, uma vez que o F calculado (F<sub>calc.</sub>) é menor que o F tabelado (4.10).

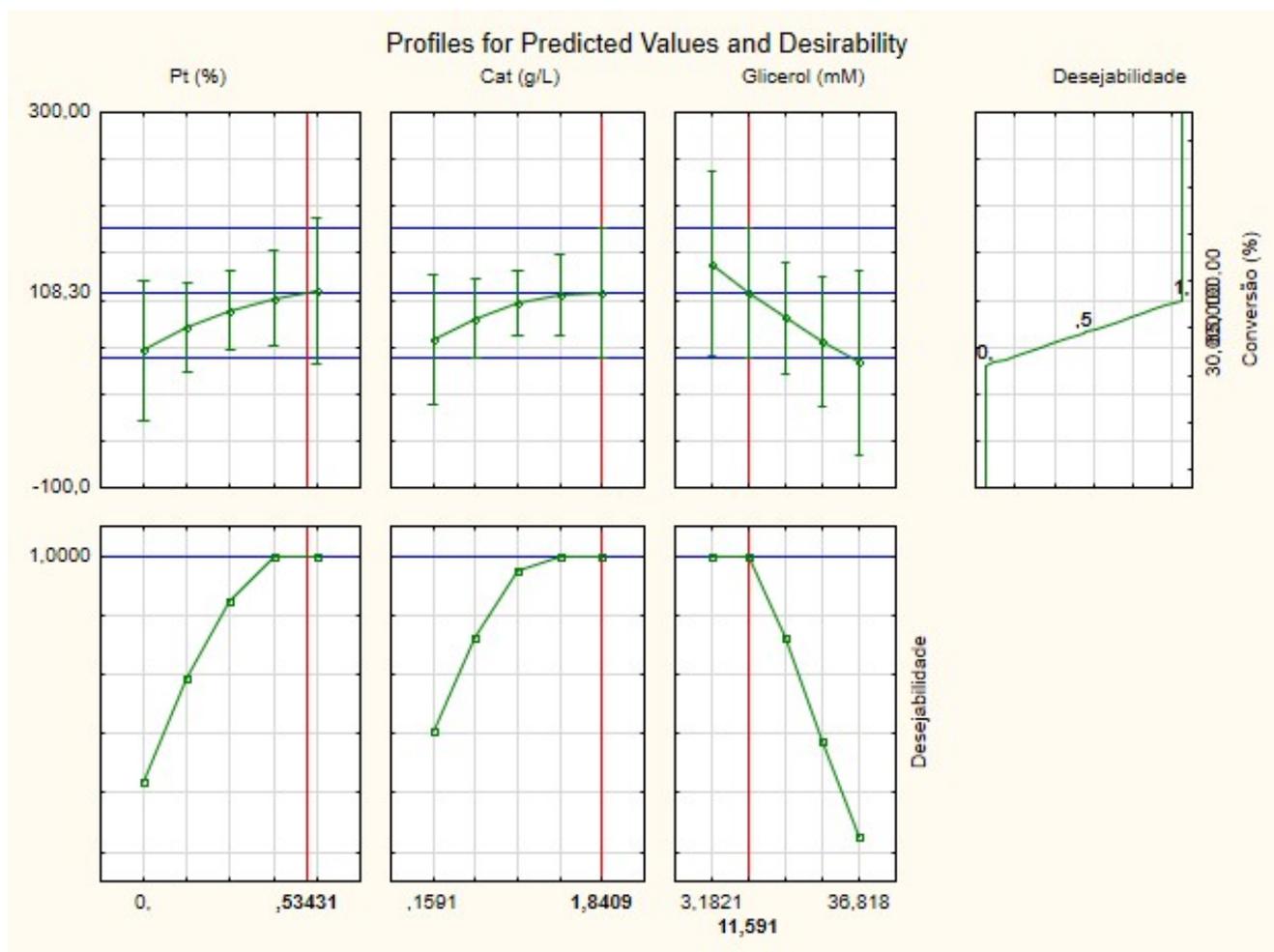
**Tabela 9.** Análise de Variância do Modelo de Regressão.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F <sub>calc.</sub>
Regressão	4606.15382	9	511.7949	1.6046
Resíduos	1913.768852	6	318.9615	
F. Ajuste	1817.338	5	363.4676	3.6983
Erro Puro	98.28	1	98.28	
Total	6519.922668	15		
% variação explicada	0.70647			
% máx de variação explicável	0.9849			

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir do planejamento fatorial também foram definidos os valores ótimos para conversão do glicerol para cada um dos fatores estudados. A Figura 26 apresenta o gráfico dos perfis de valores otimizados dos três fatores, que foram obtidos a partir da função de desejabilidade do programa *Statistica*®. Deste modo, para a concentração de platina no catalisador o valor ótimo foi 0,53%, para a concentração de catalisador 1,84 g/L e para a concentração inicial de glicerol 11,59 mM. Observa-se que os perfis de porcentagem de platina e concentração do catalisador maximizam a resposta, ou seja, quanto maior os valores desses fatores, maior a conversão, enquanto que a concentração inicial de glicerol minimiza a resposta, ou seja, reduz a conversão com seu aumento.

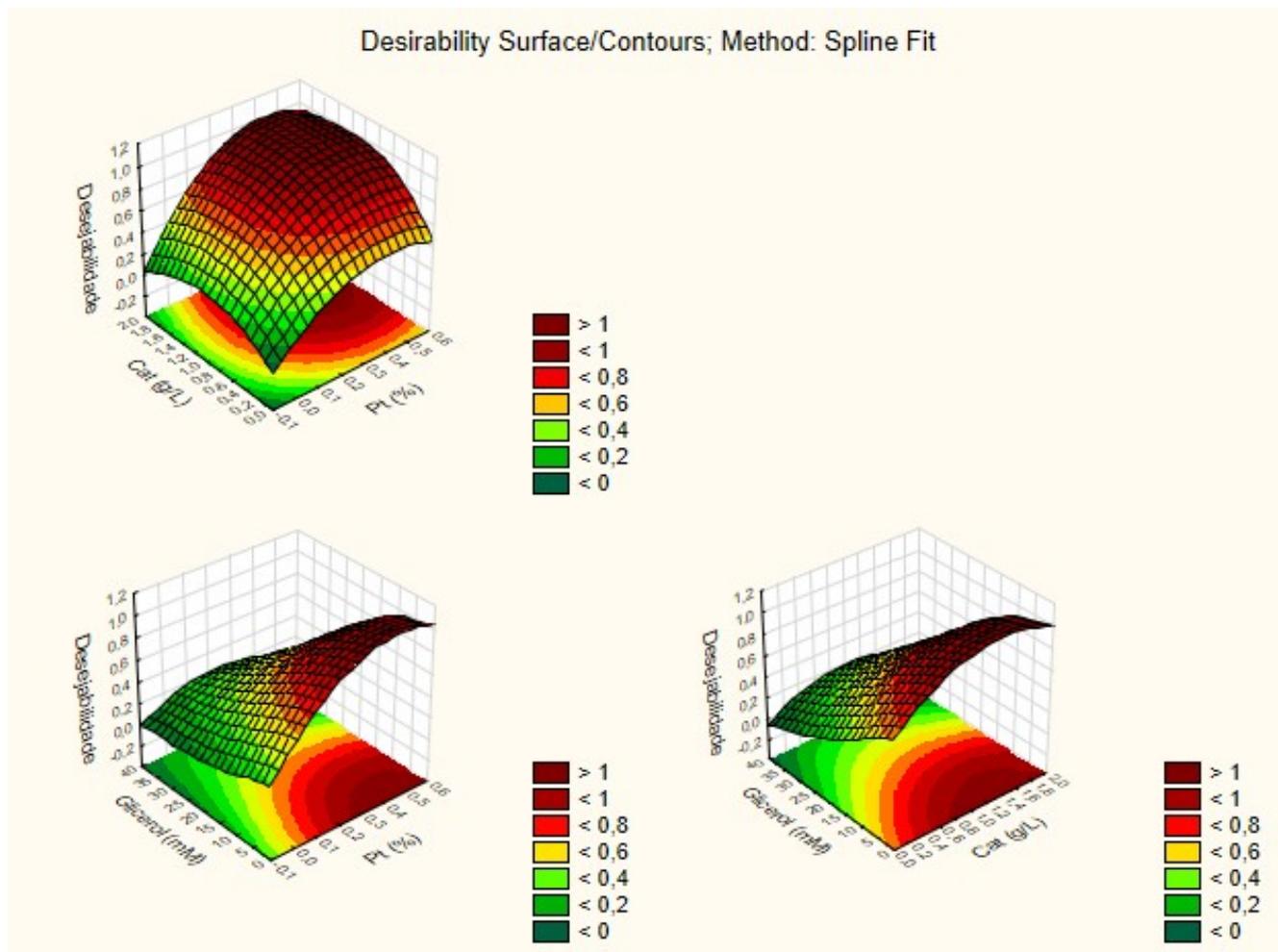
**Figura 26.** Gráfico de desejabilidade para conversão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 apresenta o gráfico de superfície da função de desejabilidade e as combinações das três variáveis investigadas. Observa-se a resposta maximizada na região vermelha do gráfico que corresponde aos valores ótimos obtidos para cada um dos fatores.

**Figura 27.** Superfície de resposta da função de desejabilidade para conversão.



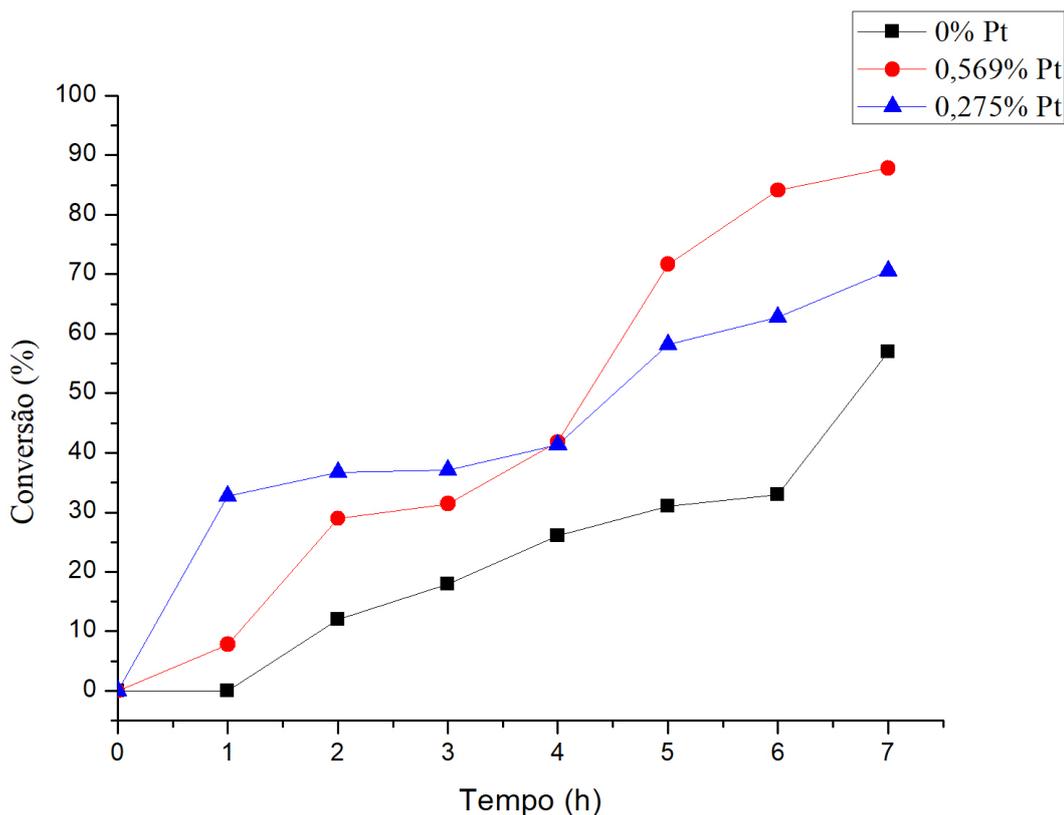
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.6. Efeito da platina

A Platina apresentou um efeito favorável à conversão do glicerol. O gráfico, Figura 28, apresenta os ensaios 9, 10 e 16 realizados com 1g/L de catalisador e concentração inicial de glicerol de 20 mM. Os valores de Band-Gap para os catalisadores 0% Pt-TiO<sub>2</sub>, 0,275% Pt-TiO<sub>2</sub> e 0,569% Pt-TiO<sub>2</sub> foram 3,33, 2,9 e 2,9 eV respectivamente. Isso indica que mais radiação visível pode ser absorvida pelos materiais modificados com a platina. Diversos estudos foram realizados para avaliar o efeito da platina como co-catalisador, como na degradação de compostos orgânicos (HUFSCMIDT et al., 2002; EMILIO et al., 2006), produção de hidrogênio (GUAYAQUIL-SOSA et al., 2017; ZHANG et al., 2017), dentre outras aplicações. O aumento da atividade fotocatalítica dos materiais modificados com platina era esperado, tendo em vista que a presença desse metal promove uma melhor distribuição do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, limitando a recombinação de cargas (ESCOBEDO SALAS; SERRANO ROSALES;

DE LASA, 2013). O sequestro de elétrons pela platina depositada na superfície do  $\text{TiO}_2$  favorece a separação de cargas e em seguida transfere o elétron ao  $\text{O}_2$  adsorvido, que atua como um aceptor de elétrons, podendo ser esse o mecanismo seguido nos experimentos (RAVICHANDRAN et al., 2009).

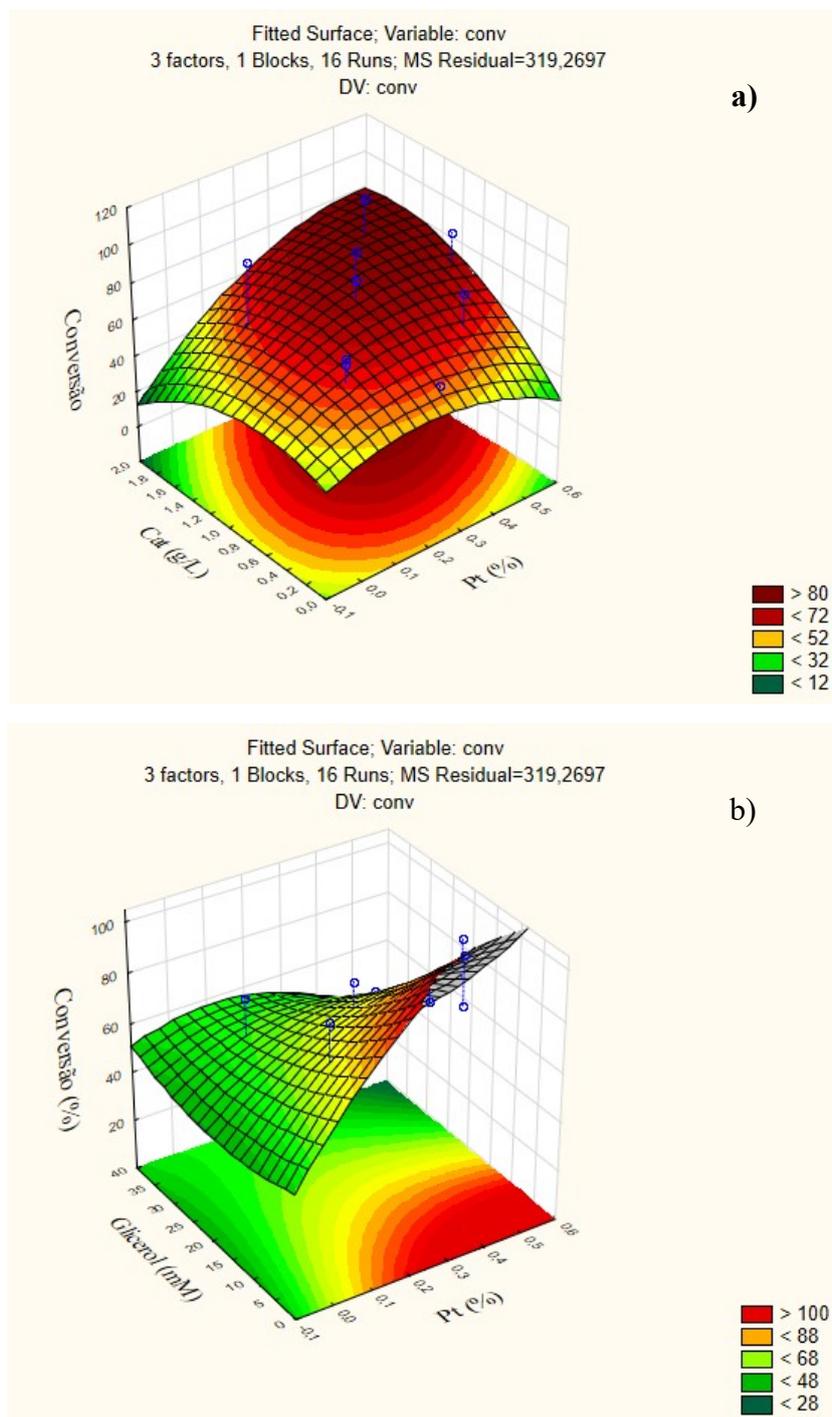
**Figura 28.** Ensaios com diferentes concentrações de platina glicerol a 20mM e concentração do catalisador a 1g/L.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos de superfície de resposta, Figura 29, ilustram o efeito da platina em relação à concentração de catalisador, onde a concentração inicial de glicerol foi fixada em 20mM e a concentração de catalisador foi fixada em 1g/L. Em geral, observa-se pela superfície de resposta (Cat x Pt) que a platina tem um efeito positivo para todas as concentrações do catalisador, entretanto, o efeito é maior quando a concentração do catalisador é maior. Já na superfície de resposta (Glicerol x Pt) observa-se um maior efeito positivo e maior da platina quando o glicerol é utilizado em menor concentração.

**Figura 29.** Superfície de resposta para conversão em função da platina x concentração do catalisador (a) e da platina x concentração inicial do glicerol (b).

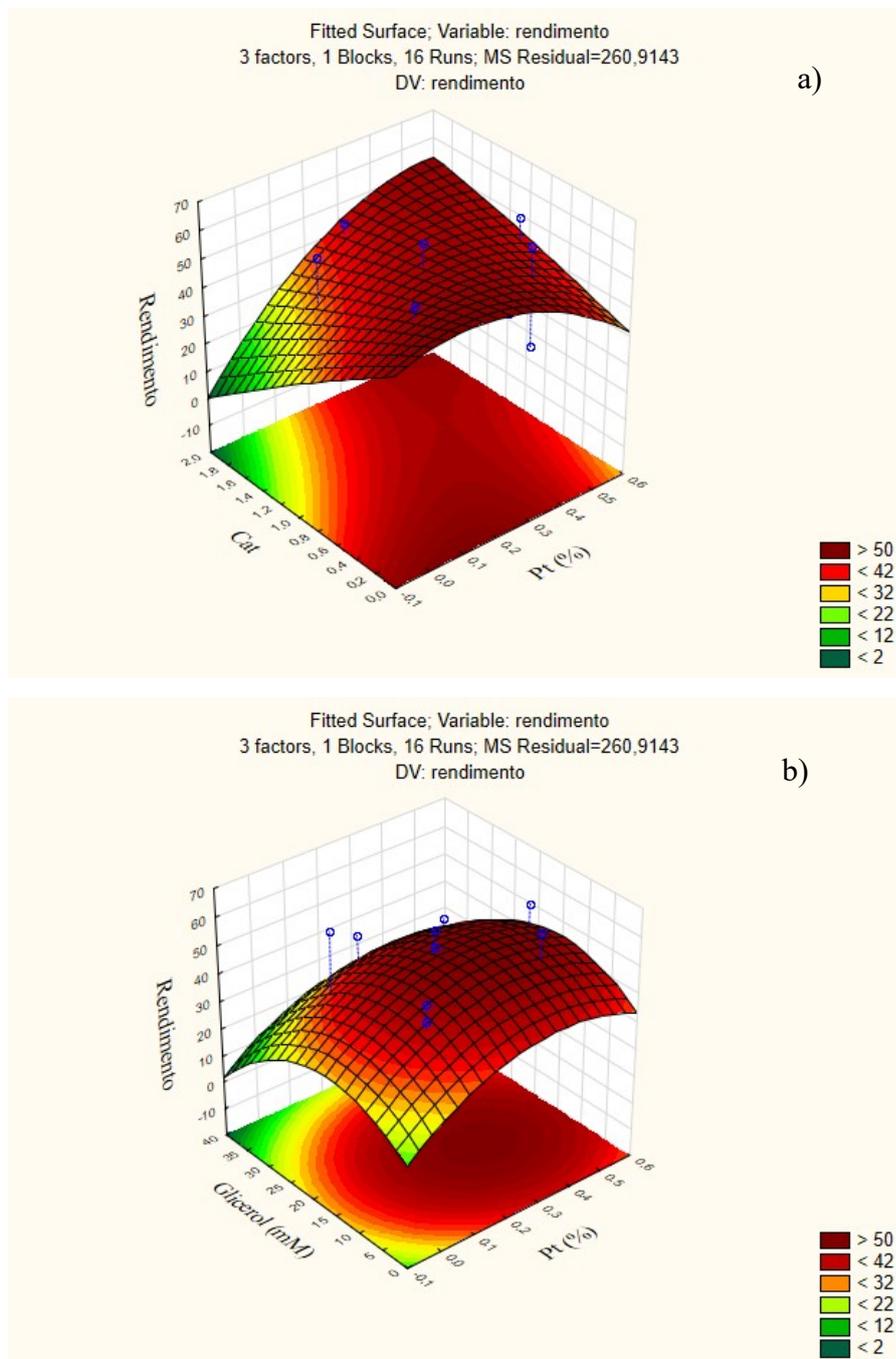


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos, Figura 30, foram gerados semelhantemente aos gráficos de superfícies de resposta para conversão, sendo os valores de glicerol e catalisador fixados em 20 mM e 1g/L respectivamente. Observa-se pela superfície de resposta (Cat x Pt) que a platina tem uma maior influência no rendimento quando a concentração do catalisador é maior. Pela superfície de

resposta (Glicerol x Pt) observa-se um aumento do rendimento, porém quando a concentração de platina é superior à 0,4% ocorre uma redução.

**Figura 30.** Superfície de resposta para rendimento em função da platina x concentração do catalisador (a) e da platina x concentração inicial do glicerol (b).

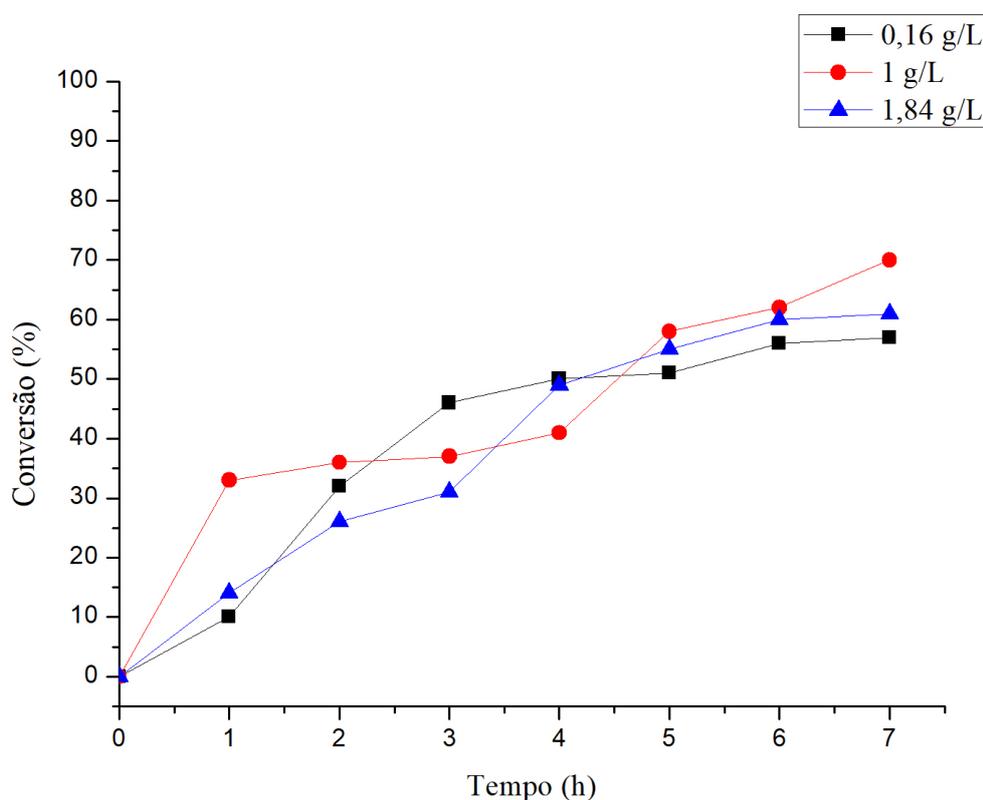


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.7. Efeito da concentração do catalisador

O gráfico, Figura 30, apresenta os resultados dos experimentos 11, 12 e 16, onde variou-se a concentração de catalisador e manteve-se fixa a concentração de glicerol e platina, sendo 20 mM e 0,275% respectivamente. Para as concentrações exploradas, observou-se que a concentração do catalisador não influi de maneira significativa na conversão, sendo a conversão, ao longo dos experimentos, bem próxima para as três concentrações consideradas. Porém, um maior aumento dessa concentração pode levar à uma redução da atividade fotocatalítica, pois um excesso de partículas do catalisador limita a transmitância de radiação que alcança a superfície do material (TSENG; HUANG, 1990; HERRMANN, 2005). Os resultados demonstram também uma alta atividade fotocatalítica do material, promovendo 57% de conversão com apenas 0,16 g/L de catalisador.

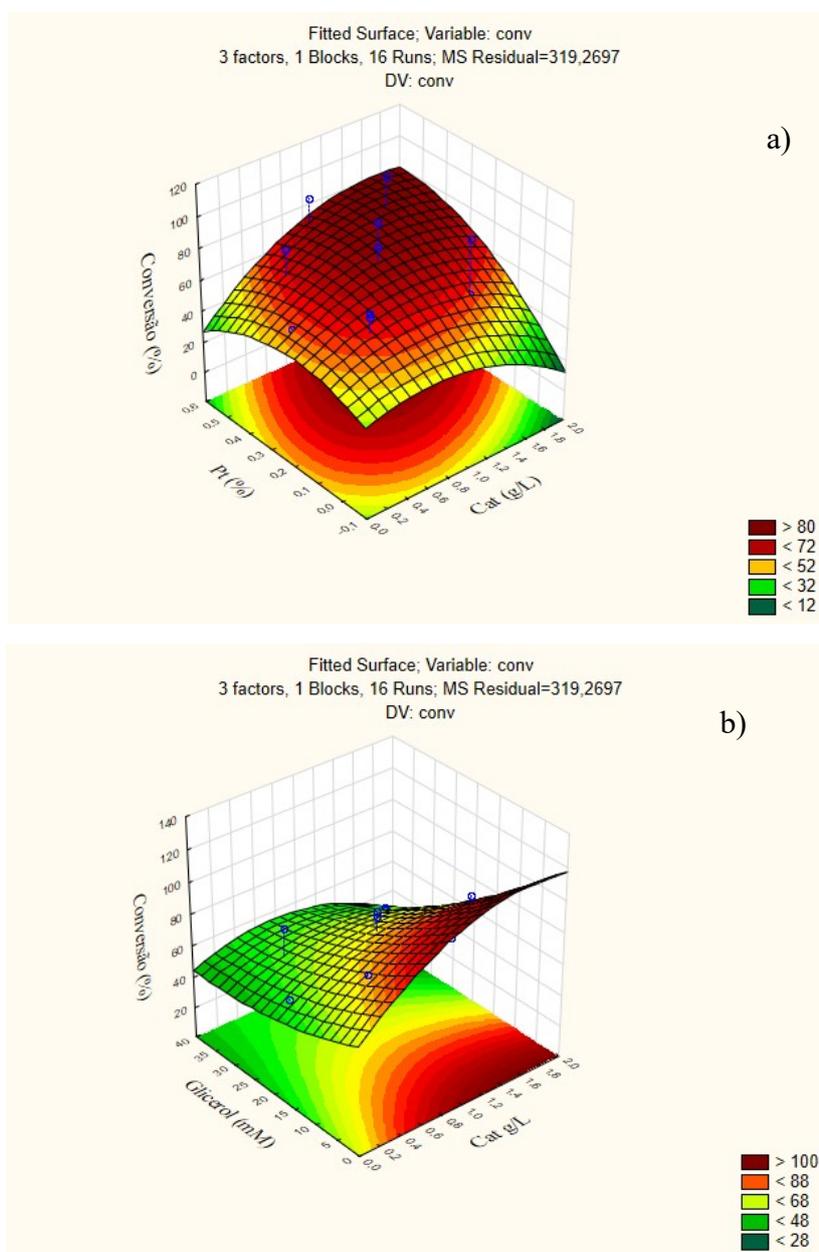
**Figura 31.** Ensaio com diferentes concentrações de catalisador com glicerol a 20mM e concentração de platina a 0,275%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos, Figura 32, ilustram a interação de concentração do catalisador com a porcentagem de platina dopada e concentração inicial de glicerol. As concentrações de glicerol e de platina foram fixadas em 20 mM e 0,275%, respectivamente. Observa-se um aumento da conversão em faixas de maiores concentrações de platina e de menores concentrações de glicerol. Uma possível razão para esse aumento é uma maior absorção de fótons a medida que se aumenta a concentração do catalisador até o ponto em que maiores concentrações do catalisador não mais promovem maior absorção de energia (MORADI et al., 2015).

**Figura 32.** Superfície de resposta para conversão em função da platina x concentração do catalisador (a) e da concentração do catalisador x concentração inicial do glicerol (b).

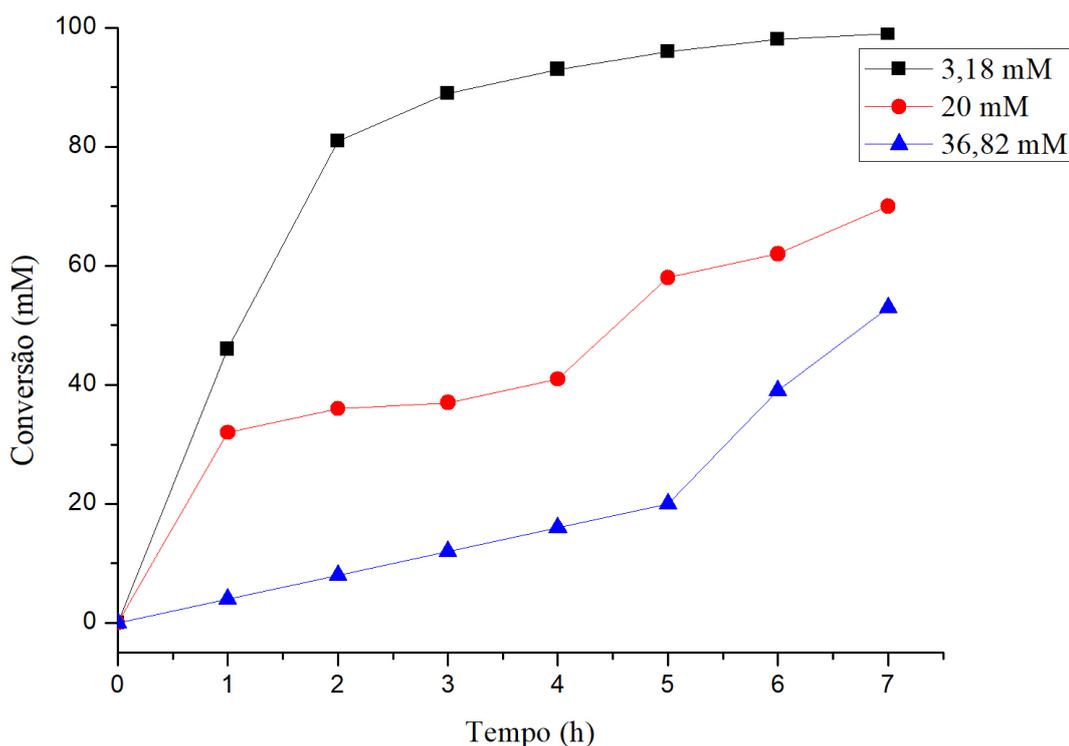


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.8. Efeito da concentração inicial do glicerol

O gráfico, Figura 33, apresenta uma comparação da eficiência da conversão em diferentes concentrações do glicerol, sendo mantida fixa a concentração de catalisador e de platina em 1g/L e 0,275%, respectivamente. Observa-se uma maior eficiência de conversão em menores concentrações de glicerol, sendo este fato previsto, uma vez que a quantidade de moléculas de glicerol a serem convertidas em mesmo tempo reacional é inferior aos ensaios com maior concentração do substrato. Outra justificativa para essa observação é a possível absorção de radiação pelo composto orgânico, levando a uma menor transmitância da radiação em fase líquida e dificultando a etapa de excitação do fotocatalisador (MORADI et al., 2015).

**Figura 33.** Ensaios com diferentes concentrações iniciais de glicerol com concentração de platina a 0,275% e de catalisado a 1g/L.

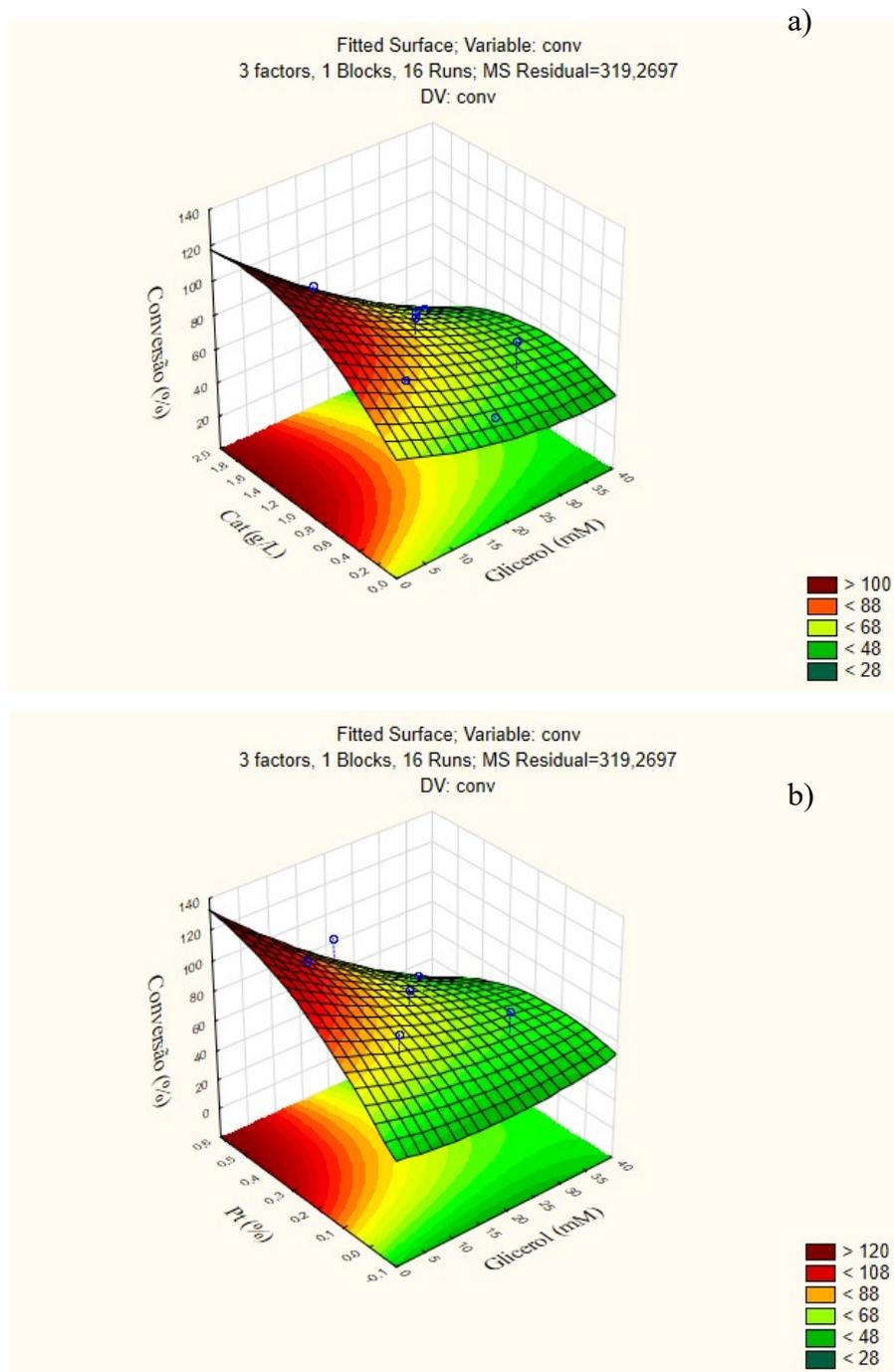


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos abaixo, Figura 34, apresentam o efeito do glicerol em diferentes concentrações de catalisador e de platina, respectivamente. Observa-se a confirmação da

predominância do efeito do glicerol, pois a conversão se comporta de maneira semelhante com a variação dos fatores nos dois gráficos.

**Figura 34.** Superfície de resposta para conversão em função do glicerol x concentração do catalisador (a) e da platina x concentração inicial do glicerol (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.9. Rendimento

O rendimento de produtos foi definido pela diferença entre os níveis de conversão e mineralização, considerando que os produtos da reação configuram derivados da oxidação do glicerol. Deste modo, obteve-se um conjunto de produtos, podendo ser dihidroxiacetona, gliceraldeído, ácido glicólico, ácido glicérico, entre outros.

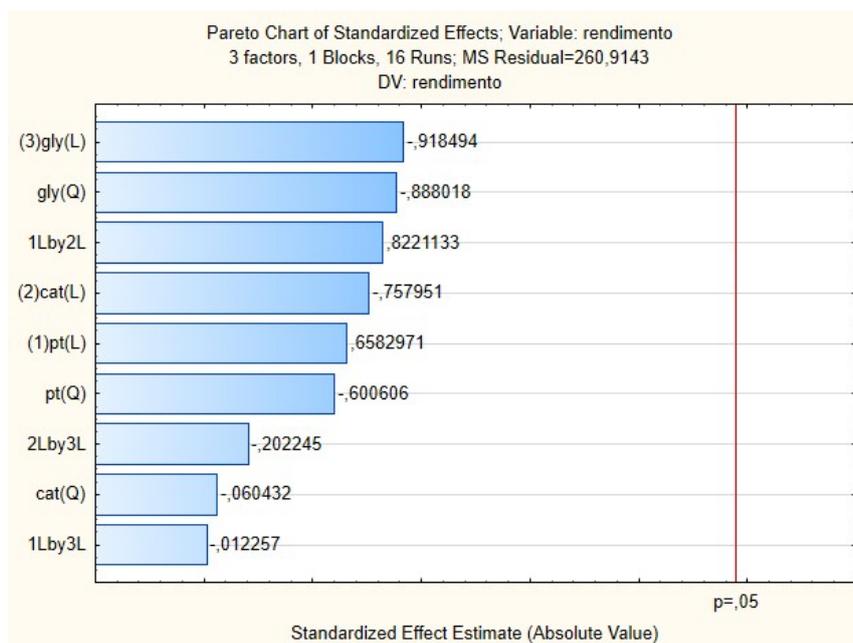
A Tabela 10 abaixo apresenta os resultados ANOVA para o rendimento dos produtos. Observa-se pelo p-valor que nenhuma das variáveis foram significativas na resposta, ou seja, nenhuma variável apresentou um p-valor inferior a 0,05.

**Tabela 10.** ANOVA para rendimento de produtos.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
Pt (L)	113,069	1	113,0685	0,43355	0,53
Pt (Q)	94,119	1	94,1191	0,360728	0,57
Cat (L)	149,893	1	149,8925	0,574490	0,48
Cat (Q)	0,953	1	0,9529	0,003652	0,95
Gly (L)	220,16	1	220,116	0,843632	0,39
Gly(Q)	205,751	1	205,751	0,788576	0,41
Pt (L) x Cat (L)	176,344	1	176,344	0,675870	0,44
Pt (L) x Gly (L)	0,039	1	0,039	0,000150	0,99
Cat (L) x Gly (L)	10,672	1	10,672	0,040903	0,84
Erro	1565,486	6	260,9143		
SQ Total	2495,686	15			

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de Pareto, Figura 35, ilustra os efeitos dos fatores. Pelo gráfico confirma-se a que as variáveis consideradas não foram significantes, entretanto pode-se observar que, semelhantemente à conversão, a concentração inicial de glicerol também apresenta um efeito antagônico no rendimento.

**Figura 35.** Gráfico de Pareto para rendimento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.10. Mineralização

A Tabela 11 apresenta os resultados da ANOVA para mineralização. Semelhantemente aos resultados de rendimento, nenhuma das variáveis apresentou significância estatística. Entretanto, o p-valor para a concentração inicial de glicerol foi de 0,0577, valor bem próximo ao adotado como significativo.

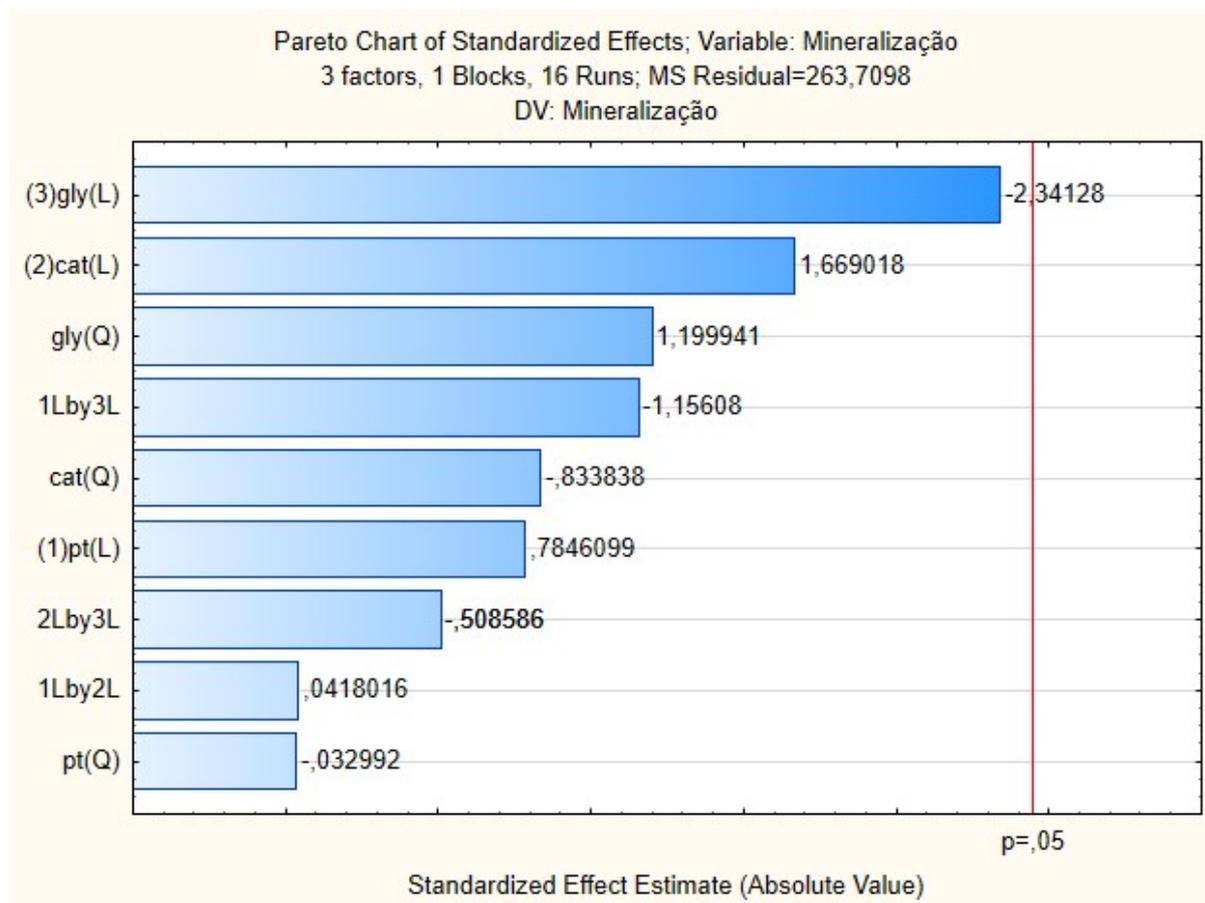
**Tabela 11.** ANOVA para mineralização.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
Pt (L)	162,343	1	162,343	0,6156	0,4625
Pt (Q)	0,287	1	0,287	0,0011	0,9748
Cat (L)	734,595	1	734,595	2,7856	0,1462
Cat (Q)	183,354	1	183,354	0,6953	0,4363
Gly (L)	1445,552	1	1445,552	5,4816	0,0577
Gly(Q)	379,705	1	379,705	1,4399	0,2754
Pt (L) x Cat (L)	0,461	1	0,461	0,0017	0,9680
Pt (L) x Gly (L)	352,451	1	352,451	1,3365	0,2916
Cat (L) x Gly (L)	68,211	1	68,211	0,2587	0,6292
Erro	1582,259	6	263,71		
SQ Total	5292,177	15			

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de Pareto, Figura 36, demonstra a proximidade da barra referente ao glicerol à linha de  $p = 0,05$ . Observa-se também o efeito antagônico do glicerol no rendimento e dos efeitos favoráveis da concentração de catalisador e concentração de platina.

**Figura 36.** Gráfico de Pareto para mineralização.



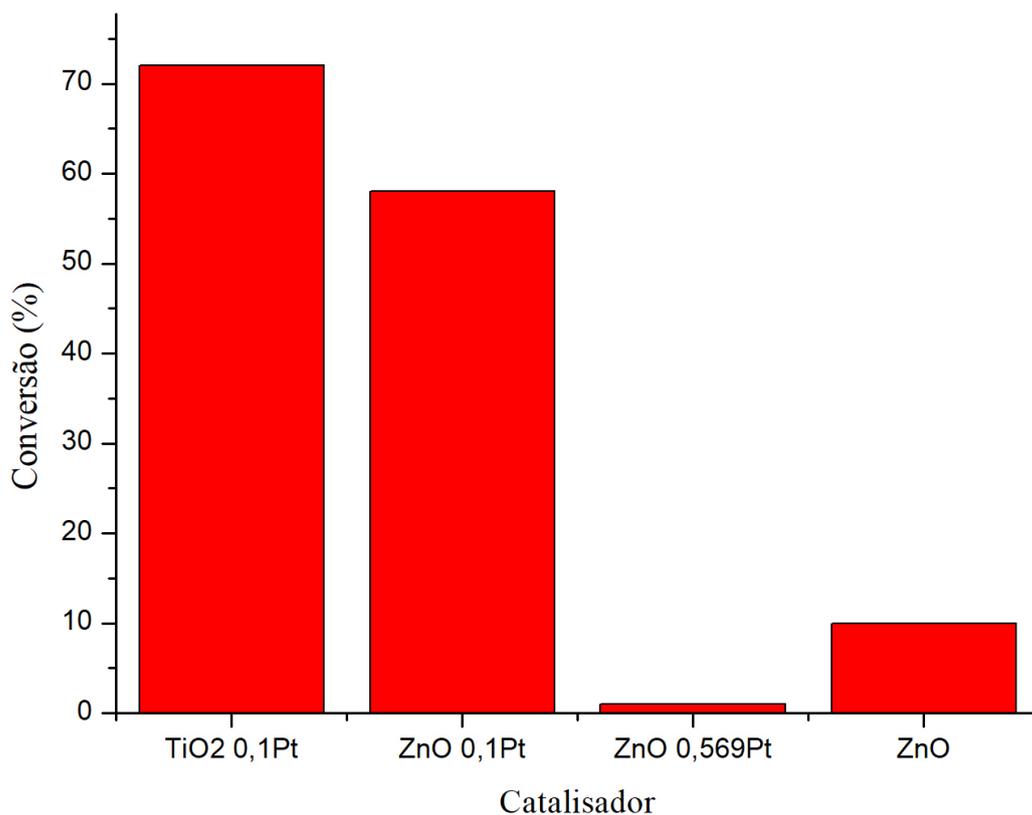
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.11. Ensaios com ZnO

Adicionalmente, foram realizados ensaios com ZnO à uma concentração 1 g/L e glicerol 20 mM. O gráfico, Figura 37, apresenta os resultados dos ensaios efeito da dopagem da platina sobre o ZnO, bem como a comparação entre os catalisadores de Ti e Zn. Observou-se uma maior atividade fotocatalítica do ZnO 0,1Pt em relação ao ZnO puro, sendo 6 vezes maior a quantidade de glicerol convertido em 7 h. O catalisador de ZnO dopado com 0,569% de Pt apresentou uma baixa conversão, cerca de 1% em 7 h. A redução da atividade fotocatalítica com o aumento da porcentagem de platina fotodepositada no catalisador com zinco pode ocorrer devido a formação de aglomerados de platina na superfície do material,

favorecendo a recombinação de par e-/h<sup>+</sup>, o que reduziria a formação de •OH (NÚÑEZ et al., 2016), entretanto é necessário uma caracterização do material para confirmação dessa hipótese. O TiO<sub>2</sub> dopado com 0,1% de platina apresentou uma conversão 24% maior que a do ZnO dopado com mesma porcentagem do metal.

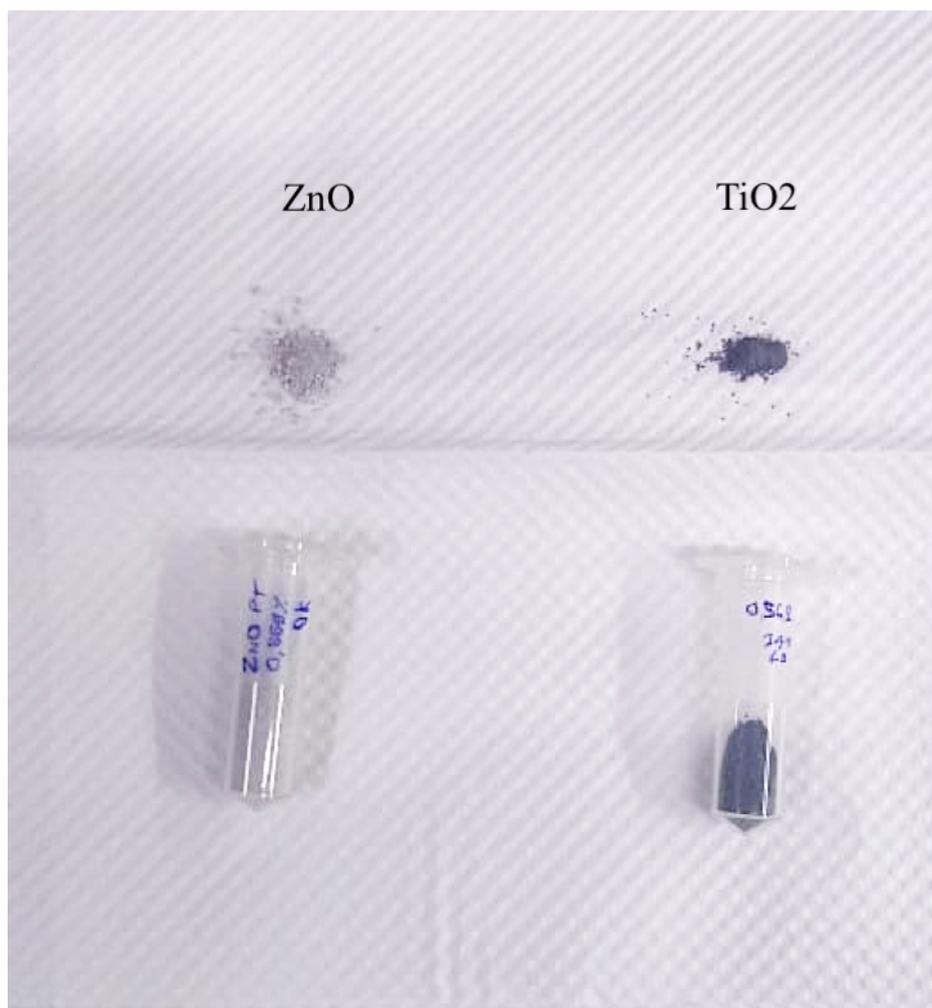
**Figura 37.** Comparação entre os ensaios com diferentes concentrações de platina no ZnO e o P25.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 38 apresenta imagem das amostras dos materiais dopados com 0,569% de platina. Observa-se a clara diferença de tonalidade dos catalisadores. Embora tenha sido observado uma maior atividade fotocatalítica do dióxido de titânio, uma caracterização mais detalhada do ZnO seria necessária para a melhor compreensão da diferença da dopagem nos dois materiais e de suas respectivas atividades fotocatalíticas.

**Figura 38.** Comparação de cor entre ZnO e TiO<sub>2</sub> dopados com 0,569% de Pt.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se para futuros estudos que darão continuidade a estes estudos:

- Verificar a atividade fotocatalítica após determinados ciclos de reutilização dos catalisadores.
- Acompanhar a formação de produtos por cromatografia líquida de forma individual (gliceraldeído, dihidroxiacetona, ácido glicólico, ácido glicérico, etc) ao longo da reação.
- Realizar a dopagem dos catalisadores de Ti e Zn com outros metais, como Pd, Ag e Ni.
- Realizar ensaios com o glicerol bruto como coproduto do biodiesel.
- Realizar ensaios em um sistema com radiação solar.

## 7. CONCLUSÕES

O  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  foram dopados com diferentes concentrações de platina por um método simples de fotodeposição. Os semicondutores com concentrações nominais de 0; 0,1; 0,275; 0,45 e 0,569% de massa de Pt em relação ao  $\text{TiO}_2$  e de 0; 0,1 e 0,569% em relação ao  $\text{ZnO}$  foram aplicadas em ensaios fotocatalíticos para conversão de glicerol em compostos de maior valor agregado.

As análises de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  sobre os catalisadores indicam que a platina apresentou pouca influência nas propriedades texturais do dióxido de titânio. A suave redução de área superficial e volumes de poros indicam que a platina se depositou preferencialmente nos poros dos catalisadores. Além disso, a análise permite caracterizar os materiais como mesoporosos, isto é, apresentam diâmetro dos poros entre 20 e 500 Å.

O perfil espectral de reflectância difusa dos semicondutores indicaram que fotodeposição da platina causaram uma mudança significativa nas suas características espectroscópica, uma vez que com o aumento da porcentagem da platina no catalisador, as respectivas reflectâncias diminuíram. A partir dos perfis espectrais foram geradas curvas para o cálculo da band-gap, o que demonstraram que o  $\text{TiO}_2$ -0,4%Pt apresentou menor valor, 2,87 eV.

Os difratogramas gerados pela análise de difração de Raios-X indicam que não houve alteração nas estruturas cristalinas dos catalisadores, o que era esperado uma vez que o material não foi submetido a tratamento térmico.

A microscopia de varredura eletrônica e o mapeamento elementar indicaram uma distribuição uniforme da platina na superfície dos catalisadores, sem a formação de aglomerados de platina.

Tanto os fotocatalisadores de Zn como os de Ti dopados com platina apresentaram uma atividade fotocatalítica superior aos dos materiais comerciais. A comparação entre os ensaios 9 e 10 demonstraram uma atividade fotocatalítica superior do  $\text{TiO}_2$ -0,569%Pt, apresentando uma conversão de 87,83% contra 30% do material comercial e um rendimento de 52,7% contra 30%. Já os ensaios com  $\text{ZnO}$  demonstraram que a dopagem com 0,1% de Pt elevou a conversão de 10,28% ( $\text{ZnO}$  sem platina) para 57,91%.

A análise de variância ANOVA para conversão indicou que apenas a concentração inicial do glicerol foi uma variável significativa na resposta, com p-valor inferior a 0,05. Pelo gráfico de Pareto, observou-se que o glicerol apresentou um efeito antagônico na resposta, enquanto a porcentagem de platina e concentração do catalisador apresentaram um efeito favorável.

O modelo encontrado para conversão não apresentou significância estatística, com F calculado inferior ao tabelado. O modelo foi capaz de explicar apenas 70% das variações. Os valores ótimos obtidos para concentração de platina no catalisador, concentração de catalisador e concentração inicial de glicerol foram 0,53%, 1,84 g/L e 11,59 mM, respectivamente.

Os ensaios com ZnO demonstraram que a platina causa um efeito positivo em sua fotoatividade. Entretanto, os ensaios com catalisadores de titânio apresentaram uma atividade superior quando modificado com platina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agência Nacional de Petróleo, 2018. [Acesso em: 15 de fevereiro de 2019]; <http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>.
- Agência Nacional de Petróleo, 2019. [Acesso em: 15 de fevereiro de 2019]; <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>.
- BP Statistical Review of World Energy, 2018. [Acesso em: 15 de fevereiro de 2019]; <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>
- AHMAD, M.; AHMED, E.; ZHANG, Y.; KHALID, N. R.; XU, J.; ULLAH, M.; HONG, Z. Preparation of Highly Efficient Al-Doped ZnO Photocatalyst by Combustion Synthesis. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 4, p. 697–704, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.008>>.
- ALPTEKIN, E. Emission, Injection and Combustion Characteristics of Biodiesel and Oxygenated Fuel Blends in a Common Rail Diesel Engine. **Energy**, v. 119, p. 44–52, Jan. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.069>>.
- AMRI, F. The Relationship amongst Energy Consumption (Renewable and Non-Renewable), and GDP in Algeria. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 62–71, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.029>>.
- AUGUGLIARO, V.; EL NAZER, H. A. H.; LODDO, V.; MELE, A.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Partial Photocatalytic Oxidation of Glycerol in TiO<sub>2</sub> Water Suspensions. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1–2, p. 21–28, 2010.
- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical Review on the Current Scenario and Significance of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Industry towards More Sustainable Renewable Energy Industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>>.
- BALARAJU, M.; REKHA, V.; SAI PRASAD, P. S.; PRASAD, R. B. N.; LINGAIAH, N. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol over Cu-ZnO Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 126, n. 1–2, p. 119–124, 2008.
- BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved Utilisation of Renewable Resources: New Important Derivatives of Glycerol. **Green Chem.**, v. 10, n. 1, p. 13–30, 2008. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B710561D>>.

BENIPAL, N.; QI, J.; LIU, Q.; LI, W. Carbon Nanotube Supported PdAg Nanoparticles for Electrocatalytic Oxidation of Glycerol in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 121–130, 2017.

BESSOU, C.; FERCHAUD, F.; GABRIELLE, B.; MARY, B. Biofuels, Greenhouse Gases and Climate Change. A Review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 31, n. 1, p. 1–79, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1051/agro/2009039>>.

BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 178–190, 1991.

BOUCHY, M.; ZAHRAA, O. Photocatalytic Reactors. **International Journal of Photoenergy**, v. 5, n. 3, p. 191–197, 2003.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. ON THE EXPERIMENTAL ATTAINMENT OF OPTIMUM CONDITION. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**, v. 13, n. 1, p. 1–45, 1951.

BRIDGES, A.; FELDER, F. A.; MCKELVEY, K.; NIYOGI, I. Uncertainty in Energy Planning: Estimating the Health Impacts of Air Pollution from Fossil Fuel Electricity Generation. **Energy Research and Social Science**, v. 6, p. 74–77, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.erss.2014.12.002>>.

CANDAL, R. J.; BILMES, S. A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. In: BLESA, E. M. A. (Ed.). **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. [s.l.: s.n.]p. 143–163.

CARP, O.; HUISMAN, C.; RELLER, A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

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, 21 Mar. 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B201112N>>.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

CHO, Y.; CHOI, W.; LEE, C. H.; HYEON, T.; LEE, H. I. Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 5, p. 966–970, 2001.

COLMENARES, J. C.; OUYANG, W.; OJEDA, M.; KUNA, E.; CHERNYAYEVA, O.; LISOVYTSKIY, D.; DE, S.; LUQUE, R.; BALU, A. M. Mild Ultrasound-Assisted Synthesis of TiO<sub>2</sub> Supported on Magnetic Nanocomposites for Selective Photo-Oxidation of Benzyl Alcohol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 107–112, Apr. 2016. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.034>>.

CRISTINA YEBER, M.; RODRÍGUEZ, J.; FREER, J.; DURÁN, N.; D. MANSILLA, H. Photocatalytic Degradation of Cellulose Bleaching Effluent by Supported TiO<sub>2</sub> and ZnO. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1193–1197, 2000.

DAHDAH, E.; AOUAD, S.; GENNEQUIN, C.; ESTEPHANE, J.; NSOULI, B.; ABOUKAÏS, A.; ABI-AAD, E. Glycerol Steam Reforming over Ru-Mg-Al Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Role of the Preparation Method in Catalytic Activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–9, Oct. 2018. Disponible em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031991832888X>>.

EMILIO, C. A.; LITTER, M. I.; KUNST, M.; BOUCHARD, M.; COLBEAU-JUSTIN, C. Phenol Photodegradation on Platinized-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Related to Charge-Carrier Dynamics. **Langmuir**, v. 22, n. 8, p. 3606–3613, 2006.

ESCOBEDO SALAS, S.; SERRANO ROSALES, B.; DE LASA, H. Quantum Yield with Platinum Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Hydrogen Production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140–141, p. 523–536, 2013. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.016>>.

FARNETTI, E.; CROTTI, C. Selective Oxidation of Glycerol to Formic Acid Catalyzed by Iron Salts. **Catalysis Communications**, v. 84, p. 1–4, 2016. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.014>>.

FEILIZADEH, M.; DELPARISH, A.; TOUFIGH BARARPOUR, S.; ABEDINI NAJAFABADI, H.; MOHAMMAD ESMAEIL ZAKERI, S.; VOSSOUGH, M. Photocatalytic Removal of 2-Nitrophenol Using Silver and Sulfur Co-Doped TiO<sub>2</sub> under Natural Solar Light. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 3, p. 339–346, Aug. 2015. Disponible em: <<https://iwaponline.com/wst/article/72/3/339/18975/Photocatalytic-removal->

of-2nitrophenol-using>.

FEILIZADEH, M.; VOSSOUGH, M.; ZAKERI, S. M. E.; RAHIMI, M. Enhancement of Efficient Ag–S/TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst for Photocatalytic Degradation under Visible Light. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 23, p. 9578–9586, 11 Jun. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie403720h>>.

FU, M.; LI, Y.; WU, S.; LU, P.; LIU, J.; DONG, F. Sol-Gel Preparation and Enhanced Photocatalytic Performance of Cu-Doped ZnO Nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 4, p. 1587–1591, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.003>>.

FUJISHIMA, a; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GAIKWAD, A. P.; BETTY, C. A.; JAGANNATH; KUMAR, A.; SASIKALA, R. Microflowers of Pd Doped ZnS for Visible Light Photocatalytic and Photoelectrochemical Applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 86, n. July, p. 139–145, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.05.020>>.

GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Air on Platinum Metals. **Science**, v. 127, p. 165–176, 1995.

GIANNAKAS, A. E.; ANTONOPOULOU, M.; PAPAVALIIOU, J.; DELIGIANNAKIS, Y.; KONSTANTINO, I. Photocatalytic Performance of Pt-TiO<sub>2</sub>, Pt-N-TiO<sub>2</sub> and Pt-N/F-TiO<sub>2</sub> towards Simultaneous Cr(VI) Reduction/Benzoic Acid Oxidation: Insights into Photogenerated Charge Carrier Dynamics and Catalyst Properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 349, p. 25–35, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.066>>.

GUAYAQUIL-SOSA, J. F.; CALZADA, A.; SERRANO, B.; ESCOBEDO, S.; DE LASA, H. Hydrogen Production via Water Dissociation Using Pt–TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: An Oxidation–Reduction Network. **Catalysts**, v. 7, n. 11, 2017.

GUO, Z.; LIU, B.; ZHANG, Q.; DENG, W.; WANG, Y.; YANG, Y. Recent Advances in Heterogeneous Selective Oxidation Catalysis for Sustainable Chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 10, p. 3480–3524, 2014.

HAN, J.; LIU, Y.; SINGHAL, N.; WANG, L.; GAO, W. Comparative Photocatalytic Degradation of Estrone in Water by ZnO and TiO<sub>2</sub> under Artificial UVA and Solar Irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 150–162, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.066>>.

HE, C.; YU, Y.; HU, X.; LARBOT, A. Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films. **Applied Surface Science**, v. 200, n. 1–4, p. 239–247, Nov. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433202009273>>.

HE, Q. (Sophia); MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the Residual Glycerol from Biodiesel Production for Renewable Energy Generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. November 2016, p. 63–76, May 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.110>>.

HEKMAT, D.; BAUER, R.; NEFF, V. Optimization of the Microbial Synthesis of Dihydroxyacetone in a Semi-Continuous Repeated-Fed-Batch Process by in Situ Immobilization of *Gluconobacter Oxydans*. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 1, p. 71–76, 2007.

HERMES, N. A.; CORSETTI, A.; LANSARIN, M. A. Comparative Study on the Photocatalytic Oxidation of Glycerol Using ZnO and TiO<sub>2</sub>. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 1, p. 143–145, 2014.

HERMES, N. A.; CORSETTI, A. R.; PACHECO, A. S.; LANSARIN, M. A. Photocatalytic Oxidation of Glycerol over ZnO: Systematic Evaluation of Reaction Parameters. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 18, n. 2, p. 315–321, 2015.

HERNÁNDEZ-CARRILLO, M. A.; TORRES-RICÁRDEZ, R.; GARCÍA-MENDOZA, M. F.; RAMÍREZ-MORALES, E.; ROJAS-BLANCO, L.; DÍAZ-FLORES, L. L.; SEPÚLVEDA-PALACIOS, G. E.; PARAGUAY-DELGADO, F.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, G. Eu-Modified ZnO Nanoparticles for Applications in Photocatalysis. **Catalysis Today**, n. April, 2018.

HERRMANN, J. Heterogeneous Photocatalysis : State of the Art and Present Applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. May, p. 49–65, 2005.

HUFSCHMIDT, D.; BAHNEMANN, D.; TESTA, J. J.; EMILIO, C. A.; LITTER, M. I. Enhancement of the Photocatalytic Activity of Various TiO<sub>2</sub> Materials by Platinisation.

**Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1–3, p. 223–231, May 2002. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603002000485>>.

HUNG, W.-C.; CHEN, Y.-C.; CHU, H.; TSENG, T.-K. Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> and Fe/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Performance for Photocatalytic Degradation of 1,2-Dichloroethane. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2205–2213, Dec. 2008.

Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433208016620>>.

J. A. MOTA, C.; X. A. DA SILVA, C.; L. C. GONÇALVES, V. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. [s.l.: s.n.]v. 32

JEDSUKONTORN, T.; MEEYOO, V.; SAITO, N.; HUNSOM, M. Route of Glycerol Conversion and Product Generation via TiO<sub>2</sub>-Induced Photocatalytic Oxidation in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 252–264, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.078>>.

JEDSUKONTORN, T.; SAITO, N.; HUNSOM, M. Photocatalytic Behavior of Metal-Decorated TiO<sub>2</sub> and Their Catalytic Activity for Transformation of Glycerol to Value Added Compounds. **Molecular Catalysis**, v. 432, p. 160–171, 2017. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468823117301116>>.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Photocatalysis with Sunlight and UV Light: Oxidation of Aniline. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 95–101, 2006.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819–1834, 2013.

KIMURA, H. Selective Oxidation of Glycerol on a Platinum-Bismuth Catalyst by Using a Fixed Bed Reactor. **Applied Catalysis A, General**, v. 105, n. 2, p. 147–158, 1993.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500–518, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>>.

LEDVANCE GMBH. **Product datasheet:** HQL 125 W E27, 2018.

LIU, R.; YOSHIDA, H.; FUJITA, S. ichiro; ARAI, M. Photocatalytic Hydrogen Production from Glycerol and Water with NiOx/TiO<sub>2</sub> Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 1, p. 47–45, 2014.

LIU, S.; WANG, X.; WANG, K.; LV, R.; XU, Y. ZnO/ZnS-PdS Core/Shell Nanorods: Synthesis, Characterization and Application for Photocatalytic Hydrogen Production from a Glycerol/Water Solution. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 732–739, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.009>>.

LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MONTES, V.; MARINAS, A.; URBANO, F. J.; MARINAS, J. M.; ILIEVA, L.; TABAKOVA, T.; REID, F. A Comparative Study of Hydrogen Photocatalytic Production from Glycerol and Propan-2-ol on M/TiO<sub>2</sub> Systems (M=Au, Pt, Pd). **Catalysis Today**, v. 280, p. 58–64, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.009>>.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Co-Pyrolysis of Biodiesel-Derived Glycerol with Greek Lignite: A Laboratory Study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 166–172, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.013>>.

MARCI, G.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; VAIANO, V.; SARNO, G.; SANNINO, D.; PALMISANO, L. Keggin Heteropolyacids Supported on TiO<sub>2</sub> used in Gas-Solid (Photo)Catalytic Propene Hydration and in Liquid-Solid Photocatalytic Glycerol Dehydration. **Catalysis Today**, v. 281, p. 60–70, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.037>>.

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.

MORADI, S.; VOSSOUGH, M.; FEILIZADEH, M.; ZAKERI, S. M. E.; MOHAMMADI, M. M.; RASHTCHIAN, D.; YOOSEFI BOOSHEHRI, A. Photocatalytic Degradation of Dibenzothiophene Using La/PEG-Modified TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 7, p. 4151–4167, 14 Jul. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11164-013-1519-z>>.

- MOUNIR, B.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A. Discoloration of a Red Cationic Dye by Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 513–520, 2007.
- NAKADE, S.; MATSUDA, M.; KAMBE, S.; SAITO, Y.; KITAMURA, T.; SAKATA, T.; WADA, Y.; MORI, H.; YANAGIDA, S. Dependence of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Preparation Methods and Annealing Temperature on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 39, p. 10004–10010, 2002.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.
- NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; ROY EDWARD BRUNS. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; KHORSANDI, S. Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol with ZnO Supported Nano-Clinoptilolite Zeolite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 937–946, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.026>>.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 26 Feb. 1998. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1368430299021006>>.
- NÚÑEZ, J.; FRESNO, F.; PLATERO-PRATS, A. E.; JANA, P.; FIERRO, J. L. G.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P.; DE LA PEÑA O'SHEA, V. A. Ga-Promoted Photocatalytic H<sub>2</sub> Production over Pt/ZnO Nanostructures. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 36, p. 23729–23738, 2016.
- OHTANI, B.; OGAWA, Y.; NISHIMOTO, S. Photocatalytic Activity of Amorphous–Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, n. 19, p. 3746–3752, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp962702+>>.
- PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol**. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2010.

QIN, G.; SUN, Z.; WU, Q.; LIN, L.; LIANG, M.; XUE, S. Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> film with Bifunctionalized Zones for Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 2, p. 599–604, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.059>>.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol : Production , Consumption , Prices , Characterization and New Trends in Combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>>.

RAO, T. V. M.; VICO-RUIZ, E.; BAÑARES, M. A.; DEO, G. Obtaining the Best Composition of Supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – MoO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> Catalyst for Propane ODH Reaction. **Journal of Catalysis**, v. 258, p. 324–333, 2008.

RAVICHANDRAN, L.; SELVAM, K.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Photovalorisation of Pentafluorobenzoic Acid with Platinum Doped TiO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 763–769, 2009.

SALGADO, B. C. B.; VALENTINI, A. Síntese e Desempenho Fotocatalítico de Esferas Macroporosas de Sílica Revestidas Com Dióxido de Titânio. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2291–2310, 2015.

SANG, H. X.; WANG, X. T.; FAN, C. C.; WANG, F. Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production from Glycerol Solution over ZnO/ZnS Core/Shell Nanorods Prepared by a Low Temperature Route. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1348–1355, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.129>>.

SHAN, R.; LU, L.; SHI, Y.; YUAN, H.; SHI, J. Catalysts from Renewable Resources for Biodiesel Production. **Energy Conversion and Management**, v. 178, n. July, p. 277–289, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.032>>.

SHEN, Y.; ZHANG, S.; LI, H.; REN, Y.; LIU, H. Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 25, p. 7368–7371, 2010.

SZYMANOWSKA-POWAŁOWSKA, D. 1,3-Propanediol Production from Crude Glycerol by Clostridium Butyricum DSP1 in Repeated Batch. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 6, p. 322–328, 2014.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; RAJAEI, K.; TARIGHI, S. Oxidation of Bio-Renewable Glycerol to Value-Added Chemicals through Catalytic and Electro-Chemical Processes. **Applied Energy**, v. 230, n. August, p. 1347–1379, Nov. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.006>>.

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. Campinas: UNICAMP, 2004. v. 3. (Caderno Temático). v. 03, 2004. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:CADERNO+TEMÁTICO#6>>.

TONG, T.; ZHANG, J.; TIAN, B.; CHEN, F.; HE, D. Preparation of Fe<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> catalysts by Controlled Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Study on Their Photocatalytic Activity for Methyl Orange Degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 572–579, 2008.

TSENG, J.; HUANG, C. P. Mechanistic Aspects of the Photocatalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions. In: [s.l: s.n.]p. 12–39.

WANG, Q.; LIAN, J.; MA, Q.; ZHANG, S.; HE, J.; ZHONG, J.; LI, J.; HUANG, H.; SU, B. Preparation of Carbon Spheres Supported CdS Photocatalyst for Enhancement Its Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. **Catalysis Today**, v. 281, p. 662–668, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.013>>.

WRÓBLEWSKA, A. Optimization of the Reaction Parameters of Epoxidation of Allyl Alcohol with Hydrogen Peroxide over TS-2 Catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 309, p. 192–200, 2006.

WU, G.; WANG, X.; JIANG, T.; LIN, Q. Selective Oxidation of Glycerol with 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by LDH-Hosted Cr(III) Complex. **Catalysts**, v. 5, n. 4, p. 2039–2051, 27 Nov. 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4344/5/4/2039>>.

XIE, W.; LI, Y.; SUN, W.; HUANG, J.; XIE, H.; ZHAO, X. Surface Modification of ZnO with Ag Improves Its Photocatalytic Efficiency and Photostability. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 149–155, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.06.032>>.

XU, J.; ZHAO, Y.; XU, H.; ZHANG, H.; YU, B.; HAO, L.; LIU, Z. Selective Oxidation of

Glycerol to Formic Acid Catalyzed by Ru(OH)<sub>4</sub>/r-GO in the Presence of FeCl<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154–155, p. 267–273, Jul. 2014. Disponible em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314001271>>.

YANG, J.; XIAO, J.; CAO, H.; GUO, Z.; RABEAH, J.; BRÜCKNER, A.; XIE, Y. The Role of Ozone and Influence of Band Structure in WO<sub>3</sub> photocatalysis and Ozone Integrated Process for Pharmaceutical Wastewater Treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, n. July, p. 481–489, 2018. Disponible em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.033>>.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic Fermentation of Glycerol: A Path to Economic Viability for the Biofuels Industry. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 213–219, Jun. 2007. Disponible em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166907000584>>.

YIN, R.; LING, L.; XIANG, Y.; YANG, Y.; BOKARE, A. D.; SHANG, C. Enhanced Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) by Cu-Doped TiO<sub>2</sub> under UV-A Irradiation. **Separation and Purification Technology**, v. 190, n. December 2016, p. 53–59, 2018. Disponible em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586616326272>>.

YOSHIDA, T.; MINOURA, Y.; NAKANO, Y.; YAMAMOTO, M.; YAGI, S.; YOSHIDA, H. XAFS Study on a Photodeposition Process of Pt Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 712, p. 012076, May 2016. Disponible em: <<http://stacks.iop.org/1742-6596/712/i=1/a=012076?key=crossref.be92db7575ab8e7f28bd71c39358699e>>.

ZHANG, J.; YU, Z.; GAO, Z.; GE, H.; ZHAO, S.; CHEN, C.; CHEN, S.; TONG, X.; WANG, M.; ZHENG, Z.; QIN, Y. Porous TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Spatially Separated Platinum and CoO<sub>x</sub> Cocatalysts Produced by Atomic Layer Deposition for Photocatalytic Hydrogen Production. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 3, p. 816–820, 2017.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.

ZHOU, H.; QU, Y.; ZEID, T.; DUAN, X. Towards Highly Efficient Photocatalysts Using Semiconductor Nanoarchitectures. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6732,

2012.

ZHOU, P.; LE, Z.; XIE, Y.; FANG, J.; XU, J. Studies on Facile Synthesis and Properties of Mesoporous CdS/TiO<sub>2</sub> composite for Photocatalysis Applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 692, p. 170–177, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.039>>.

ZHOU, Y.; SHEN, Y. Selective Electro-Oxidation of Glycerol over Pd and Pt@Pd Nanocubes. **Electrochemistry Communications**, v. 90, n. April, p. 106–110, May 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.04.012>>.

ZIELIŃSKA-JUREK, A.; KLEIN, M.; HUPKA, J. Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Pt/I-TiO<sub>2</sub> in a Slurry System and Supported on Glass Packing. **Separation and Purification Technology**, v. 189, n. July, p. 246–252, 2017.